

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE MINAS GERAIS
ESCOLA DE ENGENHARIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA**

KENIA BARROS BATISTA

**DESENVOLVIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADO COM
LIGNINA COMO ADITIVO ANTIENVELHECIMENTO**

**Orientadora: Profa Vanessa de Freitas Cunha Lins
Coorientadora: Maria de Fátima Amazonas de Sá Araújo**

Belo Horizonte
2017

KENIA BARROS BATISTA

**DESENVOLVIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADO COM
LIGNINA COMO ADITIVO ANTIENVELHECIMENTO**

**Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica
Universidade Federal Minas Gerais**

**Orientadora: Profa Vanessa de Freitas Cunha Lins
Coorientadora: Maria de Fátima Amazonas de Sá Araújo**

Belo Horizonte
2017

AGRADECIMENTOS

Diversas pessoas contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho. No entanto, gostaria de particularizar alguns dos meus sinceros agradecimentos:

Inicialmente a Deus, por toda paz, fé, força e orientação que me concede em cada momento de minha vida.

A minha família que sempre me apoiou. Meu marido que muito me ajudou com conhecimentos de informática.

A minha orientadora, pelo direcionamento, o apoio, a atenção, a compreensão, o incentivo e o tempo que me dedicou.

Aos Professores Vinícius Caliman, Irene Yoshida, Vanya Pasa, Getúlio Manoel, Paulo Brandão e sua assistente Isabel, Laura Motta e seu assistente Carlos Correia, Leni Mathias e Maria de Fátima Amazonas. Todos vocês foram fundamentais para a execução deste projeto.

À empresa Suzano, que confiou em nosso trabalho. A empresa Solocap que auxiliou a desenvolver esse projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, pela bolsa de estudo concedida.

Ao Programa de Engenharia Mecânica, em especial a secretaria Marina que sempre me ajudou muito.

Aos colegas do Laboratório de Corrosão e Engenharia de Superfície, sempre dispostos a ajudar.

TRABALHOS PUBLICADOS

Publicações em congressos:

- Desenvolvimento de ligante asfáltico modificado com lignina. Apresentado na 14^a Conferência sobre Tecnologia de Equipamentos-(2017).
- Estudo fotodegradativo de ligante asfáltico modificado com lignina. Apresentado no XIX Congresso dos Estudantes de Ciência e Engenharia de Materiais do Mercosul-(2017).

Artigos Submetidos:

- High-temperature, low-temperature and weathering aging performance of lignin modified asphalt binders. Aceito para publicação no periódico Industrial Crops and Products-2017, Qualis A1.

LISTA DE EQUAÇÕES

$DMT = \frac{100}{\frac{\%a}{Ga} + \frac{\%Ag}{Gag} + \frac{\%Am}{Gam} + \frac{\%f}{Gf}}$	(Equação 1)..... 16
$Gmb = \frac{Ms}{Ms - Msub}$	(Equação 2) 17
$Vv = \frac{DMT - Gmb}{DMT}$	(Equação 3)..... 19
$VAM = Vv + VCB$	(Equação 4)..... 19
$VCB = \frac{Gmb \cdot \%a}{Ga}$	(Equação 5)..... 19
$RBV = \frac{VCB}{VAM}$	(Equação 6)..... 20
$I_{c=O} = (\text{área do pico } C=O \text{ centrada em } 1700 \text{ cm}^{-1}) / (\text{área do pico } (CH_2 + CH_3) \text{ centrada em } 1375 \text{ cm}^{-1} \text{ e } 1465 \text{ cm}^{-1})$	Equação 7 47
$\sigma r = (2F) / (\pi DH)$	Equação 8 56

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1: Composição média em massa de alguns petróleos (Manoel, 2008).</i>	9
<i>Tabela 2. Característica das frações do SARA. (Swiertz, 2010)</i>	10
<i>Tabela 3. Forças de interação no CAP, segundo programa SHRP</i>	12
<i>Tabela 4: Caracterização do CAP50/70 fornecido pela Refinaria Gabriel Passos</i>	43
<i>Tabela 5: Parâmetros da Lignina</i>	44
<i>Tabela 6. Classificação dos agregados e tamanhos utilizados.</i>	50
<i>Tabela 7. Quantidade de agregado utilizada para confecção dos corpos de prova.</i>	52
<i>Tabela 8. Composição dos corpos de prova.</i>	53
<i>Tabela 9: Parâmetros volumétricos obtidos para determinação do teor ótimo da mistura asfáltica.</i>	54
<i>Tabela 10. Limites de Vv e RBV para a faixa granulométrica C.</i>	54

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Representação simplificada do processo de destilação do petróleo (Adaptado de Bernucci et al., 2006).	5
Figura 2: Desenho esquemático de uma estrutura de pavimento flexível (Adaptado de Hamlat, 2007).	6
Figura 3: Separação química do ligante asfáltico, adaptado de Corbett (1978).	10
Figura 4: Estrutura hipotética de uma molécula de asfalteno segundo Yen (Yen, 1991).	11
Figura 5: Estrutura do CAP proposta por Yen. (Adaptado de Yen, 1991).	12
Figura 6: Envelhecimento do ligante durante as fases de utilização (Whiteoak, 1990).	21
Figura 7: Funções químicas presentes ou formadas decorrentes do envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos (Petersen, 1984).	24
Figura 8: Monolignóis lignina.	30
Figura 9: Base estrutural da lignina Hardwood com as suas respectivas unidades básicas (Fernandes, 2005).	31
Figura 10: Reação potencial entre DPPH e compostos derivados da lignina. (Azadfar, 2015)	32
Figura 11: Diagrama do fluxo de ar e ilustração da estufa de RTFOT	33
Figura 12: Ilustração da câmara utilizada para realizar testes de intemperismo.	34
Figura 13: Modelo de equipamento utilizado para ensaio de vaso de envelhecimento sob pressão – PAV	34
Figura 14: Exemplo de equipamento manual de medida da penetração e esquema do ensaio.	35
Figura 15: Equipamento automático para medida do ponto de amolecimento do asfalto e esquema do ensaio com equipamento mais simples (Leite, 2003; Silva, 2005)	36
Figura 16: Equipamento Brookfield para medida de viscosidade de asfaltos e esquemas associados ao extensor.	36
Figura 17: Exemplo de reômetro de cisalhamento (DSR)	37
Figura 18: Exemplo de equipamento para o ensaio de estabilidade de Marshall.	38
Figura 19: Ensaio de Compressão Diametral de corpo de prova cilíndrico.	39

Figura 20: Aparelhagem para determinação do módulo de resiliência de misturas asfálticas. _____	40
Figura 21: Fluxograma do processo do ligante asfáltico. _____	49
Figura 22: Curva granulométrica adotada com base na faixa C. _____	51
Figura 23: Fluxograma da metodologia de caracterização da mistura asfáltica. ____	57
Figura 24: Ponto de amolecimento e penetração de ligantes de asfalto convencional e modificado com lignina. _____	58
Figura 25: Viscosidade Brookfield de ligantes convencional e modificados com lignina. _____	59
Figura 26: Curva termogravimétrica (a) e curva termogravimétrica derivada (b) para o ligante convencional, ligante modificado com lignina e lignina pura em atmosfera de nitrogênio antes do envelhecimento no RTFOT. _____	61
Figura 27: Curva termogravimétrica (a) e curva termogravimétrica derivada (b) para o ligante convencional, ligante modificado com lignina em atmosfera de nitrogênio e envelhecidas no RTFOT. _____	63
Figura 28: Curva termogravimétrica (a) e curva termogravimétrica derivada (b) para o ligante convencional, ligante modificado com teor de 6% de lignina e lignina pura em atmosfera de oxigênio. _____	65
Figura 29: Valores de $ G ^{*}/\text{sen}(\delta)$ versus temperatura para ligante convencional e modificado com lignina em três estágios: (a) antes do envelhecimento, (b) envelhecidos usando-se RTFOT e (c) envelhecidos usando-se PAV. _____	67
Figura 30: (a) Módulo de rigidez e a (b) parâmetro de relaxação (valor m) para o ligante convencional e ligante modificados com lignina. _____	69
Figura 31: Índice de Carbonila para o ligante convencional e ligante modificados com lignina. _____	71
Figura 32: Reações de Oxidação Lenta (Petersen & Glaser, 2011). _____	72
Figura 33: Reação potencial entre DPPH e compostos derivados da lignina. Fonte: Azadfar et al. (2015) _____	73
Figura 34: Estabilidade Marshall do ligante convencional e do ligante modificado com lignina. _____	75
Figura 35: Fluência Marshall do ligante convencional e do ligante modificado com lignina. _____	77

Figura 36: <i>Coeficiente Marshall para a amostra de ligante convencional e modificado com lignina.</i>	78
Figura 37: <i>Resistência à tração por compressão diametral do ligante convencional e do ligante modificado com lignina.</i>	79
Figura 38: <i>Módulo de Resiliência do ligante convencional e do ligante modificado com lignina</i>	80

SÍMBOLOS, SIGLAS E ABREVIATURAS

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ASTM - American Society for Testing and Materials

ATR - Refletância Total Atenuada

BBR - Reômetro de Fluência em Viga

CAP - Cimento Asfáltico de Petróleo

DNER - Departamento Nacional de Estradas de Rodagem

DNIT - Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes

DSR - Reômetro de Cisalhamento Dinâmico

DTG - Termogravimetria Derivada

DTM- Densidade máxima teórica da mistura

FTIR - Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier

G* - Módulo Complexo

G_m - Densidade aparente da mistura:

IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo

PAV - Pressure Aging Vessel

RBV - Relação betume-vazios

RTFOT - Rolling Thin Film Oven Test

VAM - Percentagem de vazios do agregado mineral

VCB - Vazios com betume

V_v - Percentagem de vazios da mistura compactada

δ - Ângulo de Fase

η - Viscosidade

RESUMO

A degradação do asfalto é um problema importante e pesquisas com aditivos antienvelhecimento vêm sendo realizadas para mitigar a degradação pelo efeito da radiação solar. A lignina foi selecionada como aditivo antienvelhecimento pelo seu poder antioxidante ainda pouco explorado como modificador em ligantes asfálticos. As propriedades dos ligantes e agregados determinam o desempenho do pavimento asfáltico. Este trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da radiação solar, chuva e temperatura no envelhecimento de ligantes asfálticos modificados com diversos teores de lignina através de testes de intemperismo. Os ensaios foram realizados usando uma câmara de intemperismo com ciclo de radiação de xenônio, umidade e temperatura para simular o envelhecimento “in situ” do ligante asfáltico. Este foi caracterizado utilizando-se as técnicas de viscosidade Brookfield, ponto de amolecimento e penetração. As amostras foram envelhecidas por intemperismo com radiação de xenônio, e usando-se o “*Rolling Thin Film Oven Test*”, RTFOT, e “*Pressure Aging Vessel*” (PAV). Para avaliar a degradação, foram utilizadas as técnicas de análises térmica e reológica (reômetro de cisalhamento dinâmico e reômetro de fluência em viga), e a espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier – FTIR. Foram realizados o ensaio Marshall, a determinação da resistência à tração e módulo de resiliência das misturas asfálticas confeccionadas com os ligantes modificados com lignina. A lignina aumentou a viscosidade Brookfield dos ligantes que apresentaram um índice de carbonila inferior e, portanto, uma maior resistência ao envelhecimento em relação ao ligante convencional, com exceção do ligante com teor de 4% de lignina após 200 horas de teste de intemperismo, este ligante aumentou sua estabilidade térmica após o “*Rolling Thin Film Oven Test*” (RTFOT). A análise reológica via reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) mostrou que à medida que o teor de lignina no ligante aumentou, a amostra se tornou mais rígida. A lignina melhorou significativamente a resistência do asfalto ao craqueamento térmico a temperaturas até -12 °C. Para os testes em mistura asfáltica, os resultados mostraram que praticamente não houve alteração na estabilidade e fluência Marshall assim como na resistência a tração, porém, no ensaio do módulo de resiliência, as amostras modificadas com lignina, especialmente com teor de 6%, mostraram maior resistência à deformação plástica.

ABSTRACT

Asphalt aging is an important problem, and research on anti-aging additives has been carried out to mitigate degradation by the effect of solar radiation. Lignin was selected as an anti-aging additive because of its antioxidant power. The properties of the binders and aggregates determine the performance of the asphalt pavement. This work aims to evaluate the effect of solar radiation, rainfall and temperature on the aging of modified asphalt binders with different lignin contents through weathering tests. The tests were performed using a weathering chamber with a xenon radiation cycle, moisture and temperature to simulate the “in situ” aging of the asphalt binder. To characterize the modified binder, Brookfield viscosity, softening point and penetration tests were performed. The samples were aged in a xenon radiation weathering chamber, and using the *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT), and *Pressure Aging Vessel* (PAV). The techniques of thermal analysis, rheological analysis with dynamic shear rheometer (DSR) and bending beam rheometer (BBR), and the Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technique were used to evaluate the asphalt degradation. In addition, the Marshall test was used to determine the tensile strength and modulus of resilience of the asphalt mixtures made with the lignin modified binders. Lignin increased the Brookfield viscosity of the binders. The lignin-modified asphaltic binder showed a lower carbonyl content and therefore a higher aging resistance than the conventional binder except for the binder with 4 wt.% lignin content after 200 hours of weathering test. The modified binder sample with 4% lignin content increased its thermal stability after the *Rolling Thin Film Oven Test* (RTFOT). Rheological analysis using the dynamic shear rheometer (DSR) showed that as the lignin content in the binder increased, the sample became stiffer. Lignin significantly improved the asphalt's resistance to thermal cracking at temperatures up to -12 ° C. For the asphalt mix tests, the results showed that there was practically no change in Marshall's stability and creep as well as in tensile strength, but in the test of the resiliency modulus, the samples modified with lignin, especially with 6 wt.% content, showed greater resistance to plastic deformation.

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	1
2. OBJETIVOS.....	4
2.1. OBJETIVOS GERAIS	4
2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS	4
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	5
3.1. LIGANTE ASFÁLTICO/ CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO- CAP.....	5
3.1.1. CLASSIFICAÇÃO DO CAP	8
3.1.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA	8
3.2. AGREGADO	13
3.3. MISTURAS ASFÁLTICAS	13
3.3.1. DOSAGENS DE MISTURAS PELO MÉTODO MARSHALL	14
3.3.2 DENSIDADE MÁXIMA TEÓRICA (DMT).....	16
3.3.3. DENSIDADE APARENTE (GMB)	17
3.3.4. VOLUME DE VAZIOS VERSUS TEOR DE LIGANTE DE PROJETO	18
3.3.5 VAZIOS DO AGREGADO MINERAL (VAM).....	19
3.3.6.RELAÇÃO BETUME VAZIOS (RBV)	20
3.4. ENVELHECIMENTO DO ASFALTO	21
3.4.1 OXIDAÇÃO	23
3.4.2 ENDURECIMENTO ESTÉRICO	25
3.5 ADITIVOS	25
3.5.1. LIGNINA.....	29
3.6. RTFOT - ROLLING THIN FILM OVEN TEST E TESTE DE INTEMPERISMO	32
3.7. ENSAIOS FÍSICOS, QUÍMICOS, MECÂNICOS E REOLÓGICOS.	35
4. EXPERIMENTAL	43
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS	43
4.2. PROCEDIMENTOS.....	44
4.2.1. ADIÇÃO DA LIGNINA AO CAP 50/70.....	44
4.3. CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ADITIVADO.....	44
4.3.1. ENSAIO DE PENETRAÇÃO	44
4.3.2. ENSAIO DE PONTO DE AMOLECIMENTO	45

4.3.3. ENSAIO DE VISCOSIDADE BROOKFIELD OU VISCOSIDADE ROTACIONAL	45
4.3.4. REÔMETRO DE CISALHAMENTO DINÂMICO (DSR)	45
4.3.5. ANÁLISE TÉRMICA – TG/ DTG	45
4.3.6. ENVELHECIMENTO DOS LIGANTES ASFÁLTICOS COM ADIÇÃO DA LIGNINA	46
4.3.7. ENVELHECIMENTO NA CÂMARA DE ÍNTEMPERISMO	46
4.3.8. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER -FTIR	47
4.3.9. PRESSURE AGING VESSEL (PAV)	47
4.3.10. REÔMETRO DE FLUÊNCIA EM VIGA (BBR)	48
4.4. MISTURA ASFÁLTICA.	50
4.4.1. PROCEDIMENTO PARA A ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE AGREGADOS MIÚDOS E GRAÚDOS, POR PENEIRAMENTO. DNER-ME 083/98.....	50
4.4.2. DOSAGEM MARSHALL.....	52
4.4.3. ENSAIO MARSHALL	54
4.4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL.....	55
4.4.5. ENSAIO DE MÓDULO DE RESILIÊNCIA	56
5. <i>RESULTADOS E DISCUSSÕES</i>	58
5.1. LIGANTE ASFÁLTICO	58
5.1.1. CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL.	58
5.1.2. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA.	60
5.1.3. DESEMPENHO MECÂNICO.	66
5.1.4. ENVELHECIMENTO.	70
5.2. MISTURA ASFÁLTICA.....	75
5.2.1. ESTABILIDADE E FLUÊNCIA MARSHALL	75
5.2.3 ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL	79
5.2.3 MÓDULO DE RESILIÊNCIA	80
6. <i>CONCLUSÕES</i>	84
7. <i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	85

1. INTRODUÇÃO

O asfalto é um dos mais antigos e versáteis materiais de construção utilizados. No Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, além de ser também utilizado em grande parte das ruas das cidades brasileiras (Bernucci et al., 2008).

A deterioração da pavimentação asfáltica, quando está associada ao ligante, está diretamente relacionada com o envelhecimento do ligante asfáltico, um importante material aglutinante utilizado em revestimentos de pavimentos rodoviários e aeroportuários. O ligante asfáltico é oriundo do processo de refino do petróleo e é basicamente composto por hidrocarbonetos de fórmulas variadas sendo chamado de cimento asfáltico de petróleo (CAP) pela especificação brasileira, mas também conhecido no meio técnico em geral como ligante ou ligante betuminoso (Araujo et al., 2013; Bernucci et al., 2008).

A presença de compostos orgânicos voláteis em ligantes asfálticos constitui um sério problema tecnológico e ambiental, ocorrendo a partir do momento da formação deste, durante a produção até respectiva utilização em pavimentação de rodovias e outras aplicações. O processo de oxidação (envelhecimento) do ligante asfáltico pode ser dividido em três estágios principais: usinagem, aplicação e vida útil. Essa oxidação tem como principal consequência o enrijecimento do ligante asfáltico que reduz a vida útil do revestimento. A partir de 1996, os EUA e Canadá implementaram novas especificações de ligantes, visando melhorar as especificações do asfalto para atender as condições particulares das diferentes regiões do país. Essa nova sistemática, denominada *Superpave*, vincula o tipo de asfalto às temperaturas máxima e mínima da região, ao nível de tráfego e à velocidade de tráfego da rodovia. Foram introduzidos ensaios visando caracterizar melhor o desempenho do ligante asfáltico. Esses ensaios incluem o RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test* – ASTM D2872), que simula a usinagem asfáltica em amostra virgem e o PAV (*Pressure Aging Vessel*- ASTM D6521), que consiste no envelhecimento em estufa de pressão e simula o endurecimento oxidativo ao longo da vida útil do pavimento (Cortizo, 2004).

Pavimentos asfálticos são degradados ao longo do tempo sob ação cíclica e mecânica pelo tráfego de veículos. Desta forma, o dano estrutural nos pavimentos sob a

forma de trincas tem origem a partir de uma carga mecânica de uma estrutura que possa estar debilitada pelas causas referidas acima (Nahar e Schmets, 2014).

O conhecimento detalhado sobre a iniciação e mecanismos de crescimento de trincas no asfalto contribuiria para a compreensão e previsão de desempenho do material em escala macroscópica. Inúmeros esforços de pesquisa vêm sendo realizados a fim de compreender o crescimento da trinca e limites de fadiga de compostos asfálticos (Nahar e Schmets, 2014).

O desempenho do ligante frente ao envelhecimento e as medidas preventivas associadas têm atraído cada vez mais a atenção de pesquisadores em todo o mundo, pois envelhecimento do ligante é considerado como um dos principais fatores na deterioração do desempenho do pavimento. Sabe-se que o envelhecimento do ligante consiste em dois aspectos: envelhecimento térmico-oxidativo que é causado pelo calor e oxigênio e o envelhecimento foto-oxidativo que é provocado pela luz ultravioleta (UV) e pelo oxigênio. Embora tanto o calor como a luz UV possam degradar as propriedades do ligante, os efeitos destes sobre o envelhecimento do ligante não são os mesmos. Entretanto, o envelhecimento do ligante é significativamente mais acentuado se o calor e irradiação UV são combinados (Kuang et al., 2014).

Portanto, durante a vida útil do asfalto, a ação dos raios ultravioleta é um fator que acelera o envelhecimento do asfalto e esse fato tem fomentado diversos estudos que utilizam aditivos para aumentar a resistência ao envelhecimento (Cong et al., 2012). Atualmente, diversos materiais estão sendo testados para melhorar as propriedades das misturas asfálticas como, por exemplo, asfaltos naturais, polímeros naturais e artificiais (Mouillet et al, 2008; Giuliani et al., 2009; Xiao et al., 2014), cal hidratada (Araujo et al., 2013), lignina (Pan, 2012), ácido polifosfórico (Araujo et al., 2013; Xiao et al., 2014), absorvedores de radiação UV e antioxidantes (Cong et al., 2012; Pan, 2012; Apeguei, 2011). Outras variáveis que estão sendo exploradas são a granulometria, quantidade adicionada e formas de adição destes compostos.

A lignina é um componente da madeira que pode representar de 19 a 33% da massa seca, se a madeira é conífera, ou de 13 a 31% se a madeira é folhosa (Vidal e Hora, 2010). A lignina é um composto fenólico altamente complexo que só é menos abundante em plantas do que a celulose. A estrutura da lignina ainda não é completamente conhecida, mas a presença da mesma é fundamental para a rigidez das células e tecidos (Raes et al., 2003; Cabané et al., 2004; Taiz e Zeiger, 2009). É um

biopolímero aromático amorfo, tridimensional, formado via polimerização oxidativa. Este biopolímero ocorre na parede celular de plantas superiores em diferentes composições, como, por exemplo: em madeiras duras, de 25 a 35%, em madeiras macias, de 18 a 25%; em gramíneas, de 10 a 30% (Bonona, 1999; Lars et al., 2000).

A indústria de papel e celulose vem buscando alternativas para comercialização da lignina e a sua utilização como aditivo antioxidante em ligantes asfálticos é uma alternativa promissora, além disso, atualmente não existe nenhum potenciador em uso generalizado atuando como antioxidante que retarde o envelhecimento oxidativo do ligante. Com o passar dos anos, a oxidação enrijece o pavimento, tornando-o mais suscetível a falhas de carga e tensão térmica. Retardar o envelhecimento oxidativo do pavimento manteria suas propriedades elásticas e retardaria problemas de envelhecimento. A lignina é conhecida como antioxidante e poderia intensificar tal desempenho ajudando a retardar o envelhecimento oxidativo

O objetivo desse trabalho é avaliar o efeito da adição de lignina em diversas porcentagens ao ligante asfáltico visando aumentar a resistência à fotodegradação. E também determinar a quantidade de lignina necessária para se obter uma resistência máxima à fotodegradação, sem prejuízo das propriedades do ligante e da mistura asfáltica.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVOS GERAIS

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito do envelhecimento acelerado, que simula a incidência da radiação solar, chuva e temperatura, no envelhecimento de ligantes asfálticos modificados com diversos teores de lignina.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Determinar a concentração ótima de lignina no ligante asfáltico (adição de teores de 1% a 6% em massa) considerando a resistência do ligante ao envelhecimento por radiação solar.

- Comparar os ligantes com e sem adição de lignina em relação à viscosidade, ponto de amolecimento, penetração.

- Estudar o envelhecimento dos ligantes sem e com adição de lignina usando o teste RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) para simular o processo de usinagem.

- Estudar o envelhecimento dos ligantes sem e com adição de lignina em câmara de intemperismo com exposição à radiação de lâmpada de xenônio, temperatura e umidade.

- Utilizar a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier e análise térmica para avaliar a degradação do ligante após envelhecimento.

- Estudar o comportamento reológico dos ligantes sem e com adição de lignina em diversas porcentagens antes e após os testes de envelhecimento de RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) e PAV (*Pressure Aging Vessel*).

- Avaliar as misturas asfálticas com ligante modificado com lignina por meio de ensaio Marshall, módulo de resiliência e tração por compressão diametral.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. LIGANTE ASFÁLTICO/ CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO- CAP

O ligante asfáltico largamente utilizado em pavimentação é um ligante betuminoso que provém do processo de destilação do petróleo (Figura 1). No Brasil, utiliza-se a denominação CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo) para designar esse produto que é sólido a temperaturas baixas, semi-sólido ou pastoso (viscoelástico) à temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas (Bernucci *et al.*, 2006).

Os cimentos asfálticos são obtidos pelo processo de destilação do petróleo cru, através de diferentes técnicas de refino. À temperatura ambiente, o cimento asfáltico é um semi-sólido escuro, pegajoso e um material altamente viscoso. É durável e tem excelentes características impermeáveis e de adesividade (Roberts *et al.*, 1991).

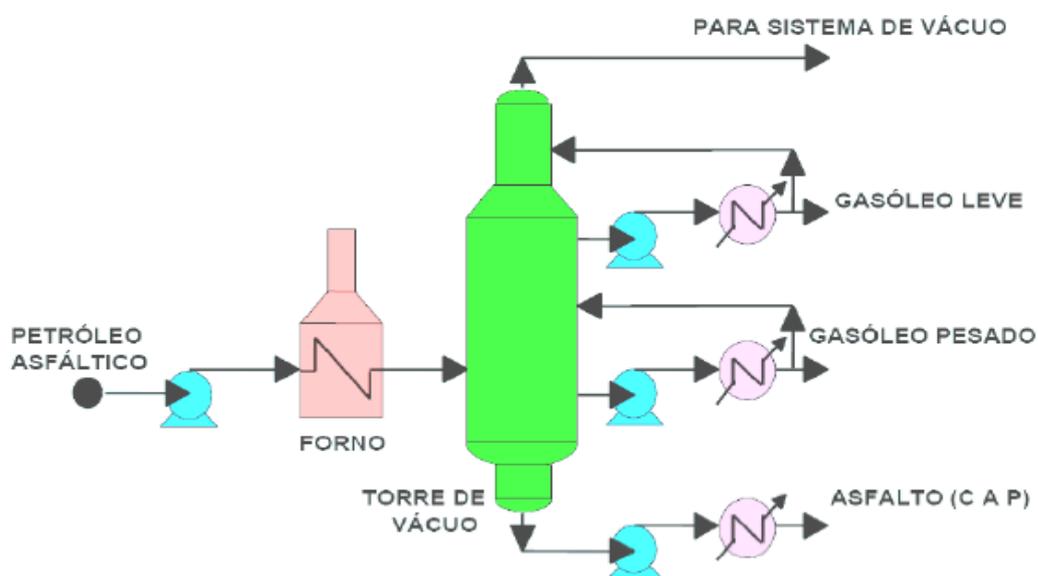


Figura 1: Representação simplificada do processo de destilação do petróleo (Adaptado de Bernucci *et al.*, 2006).

O asfalto é um material utilizado em diversas aplicações, destacando-se pavimentação, impermeabilização, proteção contra corrosão e usos elétricos. O uso em pavimentação é um dos mais importantes entre todos e também um dos mais antigos.

Na maioria dos países, a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento. O propósito básico da construção de um revestimento asfáltico é proteger a infraestrutura do pavimento através de sua impermeabilização, bem como oferecer conforto ao usuário através de uma superfície lisa, resistente à derrapagem e à deterioração pelas intempéries e pelos produtos químicos descongelantes (Araújo, et al., 2012).

O pavimento é a composição final do projeto civil da construção de estrada que se compõe das camadas de subleito, sub-base, base e a camada de revestimento que representa a pista de rolagem conforme ilustrado na Figura 2. Nesta camada superior é colocada a mistura asfáltica final dando um acabamento ao pavimento. Sobre este revestimento pode-se ainda ser aplicada uma camada ou revestimento drenante para evitar o efeito de aquaplanagem e efeito *spray-launch* de jatos de água nos vidros de veículos durante períodos chuvosos (Balbo, 2007).

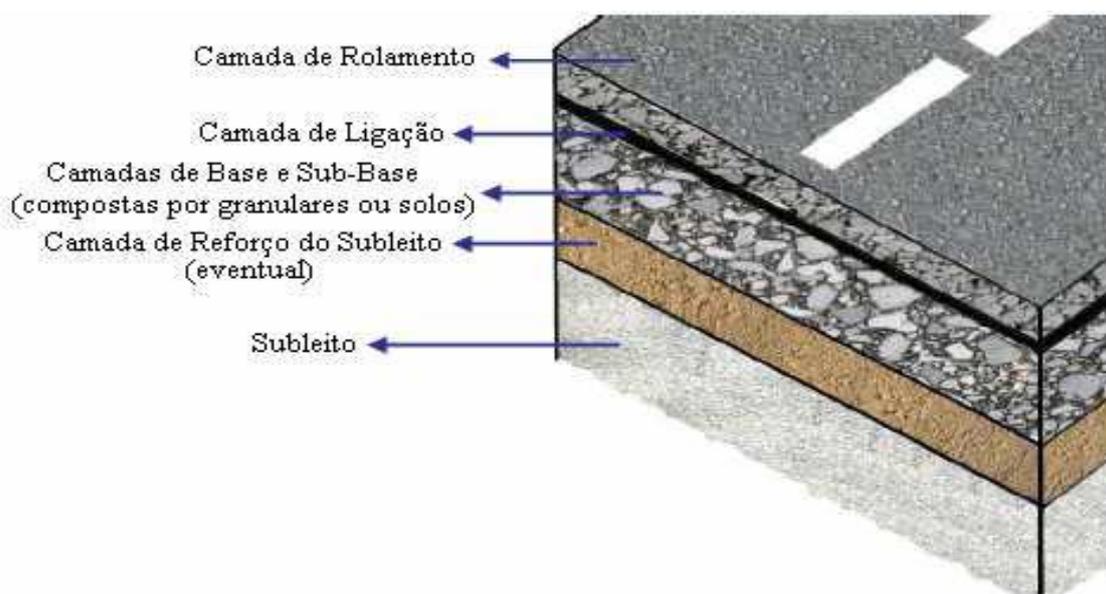


Figura 2: Desenho esquemático de uma estrutura de pavimento flexível (Adaptado de Hamlat, 2007).

Existem várias razões para o uso intensivo do asfalto em pavimentação, sendo as principais: proporciona forte união dos agregados, agindo como um ligante que permite flexibilidade controlável; é impermeabilizante, é durável e resistente à ação da maioria dos ácidos, dos álcalis e dos sais, podendo ser utilizado aquecido ou emulsionado, em amplas combinações de esqueleto mineral, com ou sem aditivos (Bernucci et al., 2008).

Apesar da pouca reatividade, o asfalto sofre um processo de oxidação lento pelo contato com as radiações ultravioleta, água e ar.

O ligante asfáltico pode ser originário de várias fontes, sendo a principal delas o petróleo.

Os termos “mistura betuminosa” e “mistura asfáltica” são comumente empregados pelos construtores de pavimentação para designar uma mistura de CAP com os agregados minerais que compõem o pavimento. De acordo com a norma ABNT NBR 9935/2005, que determina a terminologia dos agregados, o termo agregado é definido como material sem forma ou volume definido, geralmente inerte, de dimensões e propriedades adequadas para produção de argamassas e de concreto (Bernucci et al., 2008).

O ligante asfáltico tem na viscoelasticidade a base do comportamento mecânico que exerce sobre a estrutura da pavimentação. Com essa propriedade, o CAP combina dois comportamentos distintos: o elástico sob aplicação de carga rápida e leve, e o viscoso, sob aplicação de carga lenta e pesada. Como um material viscoelástico típico, tanto o desempenho a altas temperaturas quanto o desempenho a baixas temperaturas dos asfaltos estão relacionados com as características viscoelásticas dos ligantes (Li et al., 2015).

Em todos os casos, o CAP deve apresentar adesividade satisfatória com os agregados, e resistência quanto ao envelhecimento (Santana e Salathé, 1990).

O ligante asfáltico é o elemento que rege o comportamento da mistura asfáltica após a usinagem, já que se trata de uma estrutura termoplástica, e sofre grandes alterações de suas propriedades com variações de temperatura e de umidade. Cabe ressaltar que aproximadamente 5% da mistura asfáltica é composta de ligante asfáltico, e que grande parcela da resistência da capa asfáltica é devida à estrutura formada pela malha constituída pelo ligante-agregado, e não menos importante, o resultado da intensidade dessa interação caracteriza as forças de adesão e coesão, responsáveis por propriedades importantes, como a resistência à compressão e a flexibilidade do pavimento (Bernucci et al., 2008).

3.1.1. CLASSIFICAÇÃO DO CAP

O CAP é classificado de acordo com a sua consistência, medida pela viscosidade absoluta ou pela penetração. Segundo a norma DNIT 095/2006 - Especificação de Material, o CAP é caracterizado pelos seguintes ensaios:

- Penetração - Método de ensaio ASTM D5 – ABNT NBR 6576/98
- Ponto de Amolecimento – Método de Ensaio ASTM D36
- Viscosidade Saybolt Furol– Método de ensaio ASTM E 102
- 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
- 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 D 2872

Em 2005, no Brasil, foi implantada uma nova especificação do CAP com base nos valores de penetração (norma ABNT NBR 6576). Segundo essa especificação, atualmente vigente, o CAP é classificado em quatro grupos: CAP30/45, CAP50/70, CAP85/100 e CAP150/200.

O primeiro número indica o valor mínimo do ensaio de penetração a 25°C (décimo de mm), e o segundo número, o valor máximo de penetração a 25°C (décimo de mm) permitida para aquele tipo de CAP.

3.1.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA

Asfalto é um material viscoelástico que é derivado do petróleo bruto ou de depósitos naturais; sua composição química é complexa, composta principalmente de carbono (80-88%) e átomos de hidrogênio (8-12%). Outros elementos, tais como o enxofre (0-9%), oxigênio (0-2%) e nitrogênio (0-2%) podem também estar presentes, assim como vestígios de vanádio, níquel e manganês. Dada tal complexidade química, deve-se mencionar que o asfalto possui composição química dependente de sua fonte e do processo de produção (Lesueur, 2009; Petersen et al., 1994; Speight, 2007).

Na Tabela 1 estão ilustrados alguns tipos de petróleos e suas composições médias evidenciando as variações de sua composição.

Tabela 1: Composição média em massa de alguns petróleos (Manoel, 2008).

Origem	Mexicano	Boscan	Califórnia	Bacia de Campos	Bacia de Campos	Árabe Leve
Refinaria	-	RLAM	-	REGAP	REPLAN	REDUC
Carbono %	83,8	82,9	86,8	86,5	85,4	83,9
Hidrogênio %	9,9	10,4	11,1	11,5	10,9	9,8
Nitrogênio %	0,3	0,8	1,1	0,9	0,9	0,5
Enxofre %	5,2	5,4	1,0	0,9	2,1	4,4
Vanádio ppm	180	1380	4	38	210	78
Níquel ppm	22	109	6	32	66	24

Diante da complexidade de sua composição química, alguns pesquisadores elaboraram métodos de separação dos ligantes asfálticos segundo sua solubilidade em solventes específicos (Corbert,1969). Dentre estes, a metodologia mais utilizada, e também a mais citada na literatura, é aquela do químico Corbett, (1978), a qual diz que o ligante asfáltico é um material formado basicamente por quatro famílias genéricas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, chamadas de frações SARA. As três primeiras frações constituem a porção maltênica, solúvel em *n*-heptano, e a última denomina-se porção asfaltênica, insolúvel em *n*-heptano. Os saturados e aromáticos funcionam como plastificantes das frações de resinas e asfaltenos, as quais possuem maior massa molar. Na Figura 3, mostra-se a separação química das frações do ligante asfáltico idealizada por Corbett (1969). Os asfaltenos, sólidos de coloração preta, possuem massa molar que pode variar de 1.000 a 100.000 g/mol, as resinas de 500 a 50.000 g/mol e os compostos aromáticos e saturados de 300 a 2.000 g/mol (Silva, 2004). O teor de cada fração, assim como sua massa molar, depende da origem do petróleo e de seu processo de refino.

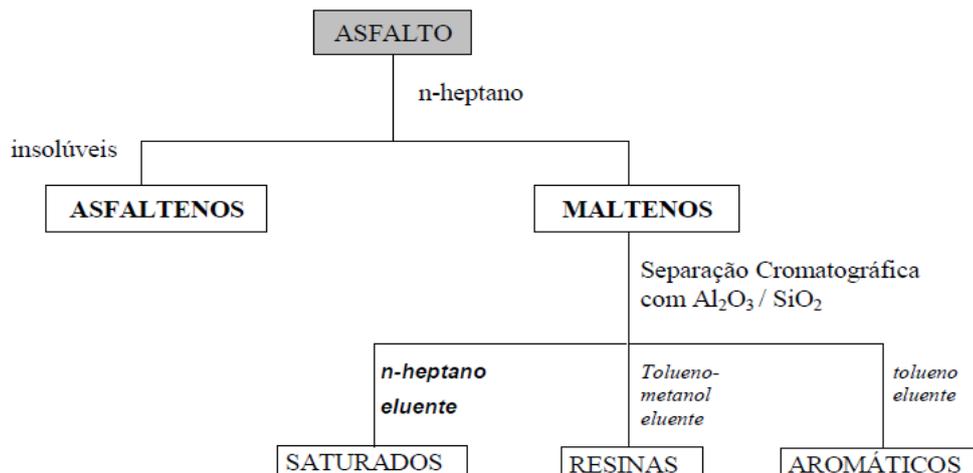


Figura 3: Separação química do ligante asfáltico, adaptado de Corbett (1978).

Na Tabela 2 são mostradas as características das frações do SARA.

Tabela 2. Característica das frações do SARA. (Swiertz, 2010)

Fração	Polaridade	Massa molar do asfalto (%)	Características	Cor
Saturados	Apolar	5-20	Óleo viscoso	Transparente
Aromáticos	Apolar	40-65	Líquido viscoso	Amarelo
Resinas	Polar	+/- 20	Sólido ou semi-sólido	Marrom escuro
Asfaltenos	Polar	5-25	Sólido	Preto ou marrom

Frações de asfalto são as partículas sólidas responsáveis pela adesão, os saturados e aromáticos concedem fluidez; combinando, assim, saturados, aromáticos e asfaltenos produzem as condições de fluidez do asfalto (Lesueur, 2009). Em contraste, as resinas fornecem a ductilidade do ligante asfáltico.

Considerado um fator importante no que diz respeito às propriedades do ligante asfáltico, sobretudo reológicas, os asfaltenos foram objeto de vários estudos, desde sua solubilidade em diferentes solventes e sob diferentes condições, até sua composição química e massa molar. Segundo Yen (1991), a molécula hipotética de asfalto, apresentada na Figura 4, é constituída de anéis aromáticos condensados e substituídos por heterociclos, grupamentos funcionais, metilas e cadeias alquilas. São considerados os componentes de maior responsabilidade pelo comportamento reológico do ligante asfáltico, constituindo cerca de 5 a 25% (Whiteoak, 1990). São aglomerados de

compostos polares e polarizáveis, formados em consequência de associações intermoleculares. Eles são insolúveis em n-heptano e solúveis em tolueno. São considerados responsáveis pelo comportamento viscoso do CAP. Asfaltenos são surfactantes (tensoativos) naturais do petróleo formados predominantemente por anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais, ocorrendo, em menor proporção, grupos funcionais ácidos e metais complexos. A Figura 4 mostra uma molécula hipotética de asfalteno.

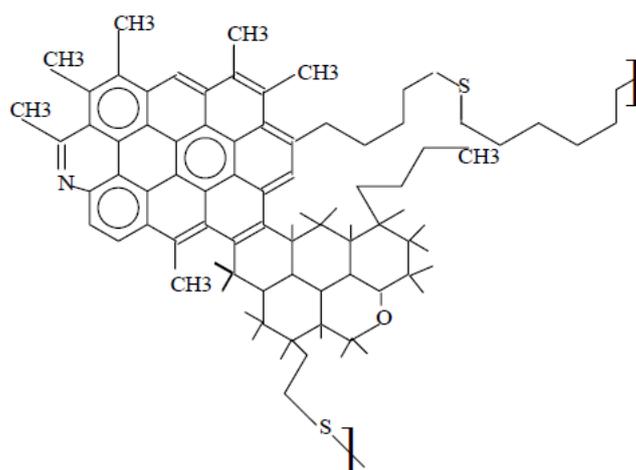


Figura 4: Estrutura hipotética de uma molécula de asfalteno segundo Yen (Yen, 1991).

A variação na proporção entre as frações químicas do ligante asfáltico origina asfaltos com diferentes composições químicas e estruturação. A estruturação ou organização das frações químicas SARA foram estudadas através da elaboração de alguns modelos. O modelo mais conhecido e utilizado é o de Yen (1991), proposto nos anos 60 após a visualização das moléculas de asfalteno por difração de raios X. Segundo Yen (1991), o CAP pode ser considerado uma dispersão coloidal de asfaltenos em óleos saturados e aromáticos, circundados por resinas que agem como agentes peptizantes, as quais adsorvem nas moléculas de asfaltenos a fim de permitir a dispersão destas no meio de óleos saturados e aromáticos. Sendo assim, o ligante asfáltico é definido como um meio coloidal complexo no qual moléculas isoladas constituem a fase contínua e as micelas e os aglomerados de micelas constituem a fase dispersa, criando-se assim um equilíbrio: moléculas \Leftrightarrow micelas \Leftrightarrow aglomerados. A Figura 5 mostra o modelo de Yen para a estrutura coloidal do ligante asfáltico.

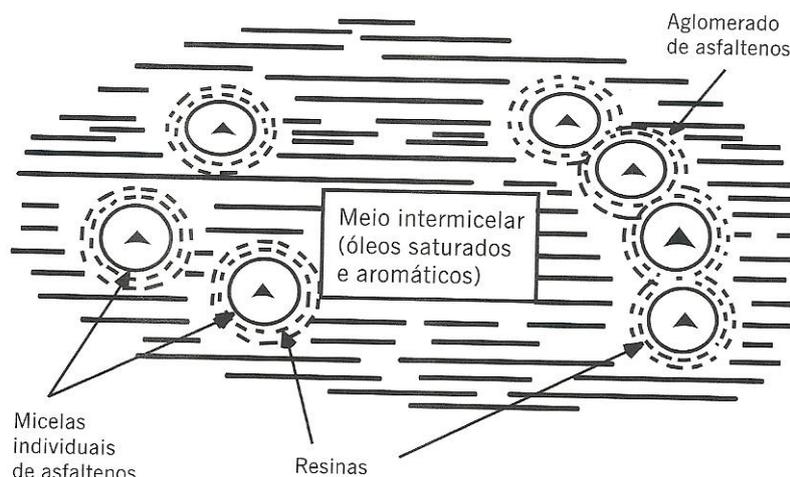


Figura 5: Estrutura do CAP proposta por Yen. (Adaptado de Yen, 1991).

Porém segundo pesquisadores do *Strategic Highway Research Program* – SHRP, programa americano de pesquisas que investiu milhões de dólares por ano para aprofundar estudos sobre a qualidade de ligantes asfálticos rodoviários (Bahia et al., 2001), o modelo estrutural coloidal de Yen (1991) não explica o comportamento reológico do ligante asfáltico em função da temperatura, tampouco seu envelhecimento e seu desempenho em serviço. O modelo estrutural do programa SHRP (Jones *apud* Leite, 1992) não considera válido o conceito de asfaltenos e maltenos, classificando as frações asfálticas em polares e não polares. O modelo SHRP propõe que as forças intra e intermoleculares são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características elásticas e viscosas. Com o aumento da temperatura, ou ação de forças cisalhantes, ocorre destruição destas interações e conseqüente redução da elasticidade e aumento de suas características viscosas (Bahia et al., 2001).

Tais interações e compostos envolvidos, propostos pelo SHRP, estão listados na Tabela 3.

Tabela 3. Forças de interação no CAP, segundo programa SHRP

Forças Intra e Intermoleculares	Compostos que se aglomeram
Van der Waals	Longas cadeias alifáticas
Ligações de hidrogênio	Polares / heteroátomos
Atração π - π	Aromáticos

3.2. AGREGADO

O agregado pode ser classificado em natural, artificial e reciclado. Os agregados naturais incluem todas as fontes de ocorrência natural e são obtidos por processos convencionais de desmonte, escavação e dragagem em depósitos continentais, marinhos, estuários e rios. Alguns exemplos de agregados naturais são os pedregulhos, as britas, os seixos e as areias. Os agregados artificiais são resíduos de processos industriais, tais com a escória de alto-forno e de aciaria, ou fabricados especificamente com o objetivo de alto desempenho, como a argila calcinada e a argila expandida. Os agregados reciclados são provenientes de reuso de diversos materiais. Um exemplo de agregado reciclado é o resíduo de construção civil (Bernucci, et al., 2008).

Para o parâmetro tamanho, o agregado pode ser classificado em gráudo, miúdo e material de enchimento ou filler (DNIT 031/2004 – ES). O agregado gráudo apresenta dimensões maiores do que 2,0 mm, ou seja, retido na peneira n°10. O agregado miúdo apresenta dimensões maiores que 0,075 mm e menores que 2,0 mm. É o material retido na peneira de n°200, mas que passa na de abertura n°10. O agregado do tipo filler é o material onde pelo menos 65% das partículas é menor que 0,075 mm, correspondente a peneira n°200 (Bernucci et al., 2008).

3.3. MISTURAS ASFÁLTICAS

A mistura asfáltica a quente (CBUQ) consiste na combinação de agregados uniformemente misturados e recobertos com asfalto. O concreto asfáltico é um tipo de mistura que deve satisfazer a requisitos rigorosos, apresentar massa densa, uniforme e de alta qualidade (IA, 2001).

Segundo o *Road Research Laboratory apud Coelho* (1992), o bom desempenho mecânico e a durabilidade de uma mistura asfáltica dependem da dosagem certa da quantidade de ligante. O excesso de ligante pode produzir misturas com tendência à instabilidade e baixa resistência à deformação, pois o atrito interno das partículas granulares é reduzido devido à superlubrificação das mesmas. Por outro lado, as misturas com ligante insuficiente podem diminuir a estabilidade, durabilidade e flexibilidade por causa da desagregação granular.

Bonet (2002) comentou a importância dos agregados em uma mistura asfáltica, pois os mesmos representam aproximadamente 90% a 95%, em peso, dos seus materiais constituintes. Além disso, suas características influenciam diretamente as propriedades volumétricas e, conseqüentemente, as propriedades de rigidez e resistência ao cisalhamento. Devido a isso, devem ser escolhidos materiais capazes de suportar as pressões aplicadas pelo tráfego sem sofrerem fratura. Eles também devem ser resistentes às ações do intemperismo.

O objetivo final é a determinação de uma combinação e graduação de agregados econômica (dentro dos limites especificados) e do teor de asfalto correspondente, de modo a obter uma mistura com as seguintes características (Manual de Asfalto, 1989):

- Ligante asfáltico suficiente para assegurar um pavimento durável;
- Estabilidade suficiente que satisfaça a demanda de tráfego sem distorções ou deslocamentos;
- Vazios em quantidade suficiente na mistura compactada total de modo a permitir a expansão térmica do asfalto e agregado nas temperaturas de verão, contudo, em pequena quantidade de forma a evitar efeitos danosos do ar e umidade;
- Trabalhabilidade suficiente que permita a colocação adequada da mistura sem segregação.

Segundo Bernucci et al. (2006), na maioria dos pavimentos brasileiros, usa-se revestimentos com misturas asfálticas, que ao serem processados de forma adequada, proporcionam impermeabilidade, flexibilidade, estabilidade, durabilidade, resistência à derrapagem, resistência à fadiga e ao trincamento térmico, de acordo com o clima e tráfego previstos em projeto.

3.3.1. DOSAGENS DE MISTURAS PELO MÉTODO MARSHALL

A dosagem de uma mistura asfáltica constitui um processo de formulação na qual se busca uma granulometria de agregados com naturezas específicas juntamente com a adição de CAP, de forma que, após a mistura, à temperatura adequada e subsequente compactação, formem um material que ofereça condições mecânicas adequadas para suportar cargas que solicitam a um dado pavimento, e cujo material não apresente deterioração precoce quando submetido às variações climáticas e de tráfego (Balbo, 2007).

Segundo Bernucci et al. (2006), o método de dosagem mais utilizado no Brasil, foi desenvolvido na década de 40 por Bruce Marshall durante a 2ª Guerra Mundial, de forma a descobrir uma proporção ligante-agregado que resistisse às cargas de roda e pressão de pneus das aeronaves militares.

Originalmente, o método utilizava compactação de 25 golpes com o soquete Proctor, seguido de aplicação de uma carga estática de 5000 libras (2268kgf) durante dois minutos, visando nivelar a superfície do corpo de prova (cp), pois o soquete tinha um diâmetro menor que o molde. Com o passar do tempo, verificou-se que o pavimento dosado com o método apresentava exsudação devido a pós compactação causada pelo tráfego. Com base nisso, houve estudos que modificaram o método, que passou a utilizar peso de 10 libras (4,54kgf), 50 golpes e diâmetro de 3 7/8" (Bernucci et al., 2006).

Este método considera os seguintes parâmetros (Bertollo, 2002, apud Patriota, 2004):

- Granulometria: a granulometria adotada deve ter a densidade máxima possível para garantir a máxima estabilidade;
- Densidade aparente da mistura: calculada com os corpos de prova da mistura compactada;
- Densidade máxima teórica da mistura: densidade da mistura supostamente sem vazios;
- Percentagem de vazios da mistura compactada (Vv): volume de ar existente entre cada partícula de agregado recoberto com CAP na mistura compactada em relação ao volume total do corpo de prova;
- Percentagem de vazios do agregado mineral (VAM): percentagem do volume de espaço intergranular de uma mistura asfáltica compactada, que inclui o volume de ar e de asfalto, em relação ao volume total do corpo de prova;
- Relação betume-vazios (RBV): percentagem de VAM que é preenchido com CAP;
- Estabilidade (N): carga máxima a qual o corpo de prova resiste antes da ruptura, definida como um deslocamento ou quebra de agregado de modo a causar diminuição na carga necessária para manter o prato da prensa se deslocando a uma taxa constante (0,8 mm/s)

- Fluência (mm): deslocamento na vertical apresentado pelo corpo de prova correspondente à aplicação da carga máxima.

O método de dosagem Marshall ainda é o mais utilizado no país, tendo a norma DNER 043/95 estabelecendo como deve ser realizado seu procedimento. A norma indica que uma das formas de determinar o teor ótimo de ligante de uma determinada mistura seria através do cálculo da estabilidade e da fluência da mistura.

A Estabilidade Marshall é definida como a “resistência máxima à compressão radial, apresentada pelo corpo de prova, quando moldado e ensaiado”, enquanto que a Fluência Marshall é a “deformação total apresentada pelo corpo-de-prova, desde a aplicação da carga inicial nula até a aplicação da carga máxima, expressa em décimos de milímetros” (Bernucci et al., 2006).

3.3.2 DENSIDADE MÁXIMA TEÓRICA (DMT)

Segundo Vasconcelos (2005), a densidade máxima teórica (DMT) é um dos parâmetros de grande relevância na determinação do teor de projeto das misturas asfálticas, visto que no Brasil o teor de projeto é geralmente baseado em parâmetros volumétricos. Apesar de existir uma definição já estabelecida de DMT, conforme mencionado por Roberts et al. (1996), existem diferentes procedimentos para o cálculo e/ou determinação desse parâmetro.

A determinação da DMT é realizada através de uma ponderação das massas específicas reais dos materiais que compõem a mistura asfáltica, segundo a norma NBR15619 de 08/2016. A partir dos dados das massas específicas reais de todos os materiais e suas respectivas proporções, faz-se uma ponderação para a determinação da DMT da mistura para os diferentes percentuais de ligante (Bernucci et al., 2006).

Segundo Bernucci et al. (2006), o ensaio de densidade nesses agregados é feito segundo o DNER: para agregado graúdo, segundo a norma DNER- ME 81/98 e para agregado miúdo, segundo a norma DNER-ME 84/95. A equação 1 apresenta a fórmula adotada para o cálculo da DMT.

$$DMT = \frac{100}{\frac{\%a}{Ga} + \frac{\%Ag}{Gag} + \frac{\%Am}{Gam} + \frac{\%f}{Gf}} \quad (\text{Equação 1})$$

Em que:

DMT = densidade máxima teórica (g/cm³);

%a = porcentagem de asfalto;

%Ag, %Am, %f = porcentagem de agregado graúdo, agregado miúdo e filler, respectivamente, expressas em relação à massa total da mistura asfáltica.

Ga, Gag, Gam, Gf = massas específicas reais do asfalto, do agregado graúdo, do agregado miúdo e do filler, respectivamente.

As massas específicas reais do asfalto e do agregado miúdo são determinadas pelo picnômetro. Já as do agregado graúdo e do filler são determinadas através do cesto metálico e do Frasco de Le Chatelier. A densidade real dos agregados é numericamente igual a razão entre a massa da parte sólida e a soma do volume de agregados e vazios impermeáveis. A densidade do ligante asfáltico considera apenas o volume da parte sólida (NBR15619. 2016).

3.3.3. DENSIDADE APARENTE (GMB)

Além da obtenção da DMT, deve-se determinar também a densidade aparente (Gmb) das amostras compactadas conforme equação 2, para a determinação do volume de vazios:

$$G_{mb} = \frac{M_s}{M_s - M_{sub}} \quad (\text{Equação 2})$$

Em que:

Gmb = densidade aparente da mistura asfáltica (g/cm³)

Ms = massa do corpo de prova ao ar, g.

Msub = massa de corpo de prova imerso em água, g;

3.3.4. VOLUME DE VAZIOS VERSUS TEOR DE LIGANTE DE PROJETO

Segundo Soares et al. (2000), a dosagem de uma mistura asfáltica tipo concreto betuminoso usinado à quente (CBUQ) tem consistido até hoje na escolha, através de procedimentos experimentais, de um teor dito “ótimo” de ligante, embora a definição do que vem a ser um teor ótimo não seja simples. No caso das misturas asfálticas, são vários os aspectos a serem considerados, e o teor "ótimo" varia conforme o critério de avaliação. A determinação do teor ótimo, denominado teor de projeto, de CAP em misturas asfálticas é convencionalmente realizada no Brasil através do método de dosagem Marshall da NBR 15785.2010.

Neste método, são moldados cinco grupos de três corpos de prova com diferentes teores de ligante. A experiência do projetista pode sugerir um teor de CAP para o primeiro grupo de três corpos de prova com base na faixa granulométrica considerada. Os outros quatro teores são determinados com incrementos de 0,5% e 1,0% a partir do primeiro teor. Mesmo utilizando o procedimento Marshall para dosagem, existem diferentes métodos de escolha do teor ótimo, sendo que todos utilizam o volume de vazios da mistura para a sua determinação. O volume de vazios (V_v) é a propriedade volumétrica mais importante do concreto asfáltico. Vazios de ar são necessários dentro da mistura compactada para permitir a expansão térmica dos ligantes e suportar a leve compactação causada pelo tráfego (Bernucci et al., 2006).

Segundo Sheng et al. (2017), pequenas porções de vazios de ar em misturas betuminosas (V_v) provocam defeito da superfície da capa asfáltica de rolamento; em dias de chuva, tais superfícies tornam-se deslizantes pela perda de atrito do pneu com o pavimento e um valor de V_v elevado pode aumentar a permeabilidade do ar e de água resultando em problemas de durabilidade.

A escolha da metodologia Marshall propõe diferentes métodos de escolha do teor de ligante de projeto para os mesmos procedimentos de caracterização:

- Tomando como base somente o V_v . O teor de projeto é escolhido como aquele correspondente a um V_v de 4%, ou o V_v correspondente à média das especificações (Napa, 1982);

- Baseado na estabilidade Marshall, peso específico e V_v . Neste caso, o teor de projeto é uma média de três teores, correspondentes aos teores associados à máxima

estabilidade, ao peso específico máximo da amostra compactada e a um valor de V_v de 4% (ou média das especificações) (Roberts et al., 1996).

- Tomando como base um valor selecionado a partir dos teores obtidos para atender aos limites de V_v e RBV (Bernucci et al., 2006).

O V_v é um parâmetro comum aos mais diversos métodos de dosagem. Sua determinação depende da densidade máxima teórica da mistura (DMT) e da densidade aparente do corpo de prova compactado, como mostra a Equação 3. De acordo com desempenho dos pavimentos, o V_v do concreto asfáltico deve ficar entre 3% e 5%.

$$V_v = \frac{DMT - Gmb}{DMT} \quad (\text{Equação 3})$$

Em que:

DMT é a densidade máxima teórica da mistura;

Gmb é a densidade aparente do corpo de prova.

3.3.5 VAZIOS DO AGREGADO MINERAL (VAM)

É o volume de vazios entre as partículas dos agregados minerais da mistura compactada que incluem os vazios de ar e os vazios com betume, expresso em porcentagem do volume total da mistura, como indicado nas Equações 4 e 5 (Bernucci et al., 2006).

$$VAM = V_v + VCB \quad (\text{Equação 4})$$

$$VCB = \frac{Gmb \cdot \%a}{Ga} \quad (\text{Equação 5})$$

Em que:

VCB é o volume de vazios preenchidos com asfalto;

Gmb é a densidade aparente do corpo de prova;

%a é a porcentagem de asfalto usado na mistura;

Ga é a densidade real da massa do asfalto.

3.3.6. RELAÇÃO BETUME VAZIOS (RBV)

É a porção do volume de vazios entre as partículas de agregado (VAM) que são ocupados por asfalto. Ou seja, é o volume ocupado pelo material asfáltico da mistura, expresso, percentualmente, em relação ao volume de vazios dos agregados minerais. A Equação 6 apresenta esta relação (Bernucci et al., 2006).

$$RBV = \frac{VCB}{VAM} \quad (\text{Equação 6})$$

A RBV garante o nível ótimo de vazios intergranulares cheios com betume, onde a resistência é obtida pela imobilização do grão sem o efeito de lubrificação do betume. “As misturas asfálticas com RBV superiores a 90%, produzem camadas betuminosas instáveis”. (*Road Research Laboratory apud Coelho, 1992*)

3.4. ENVELHECIMENTO DO ASFALTO

O processo de envelhecimento nas várias fases de utilização: estocagem, usinagem, transporte, compactação e vida de serviço são ilustrados na Figura 6. O índice de envelhecimento utilizado nesse gráfico é dado pela relação da viscosidade a cada tempo (η_a) e a viscosidade inicial (η_0) do ligante recém-produzido (Whiteoak, 1990).

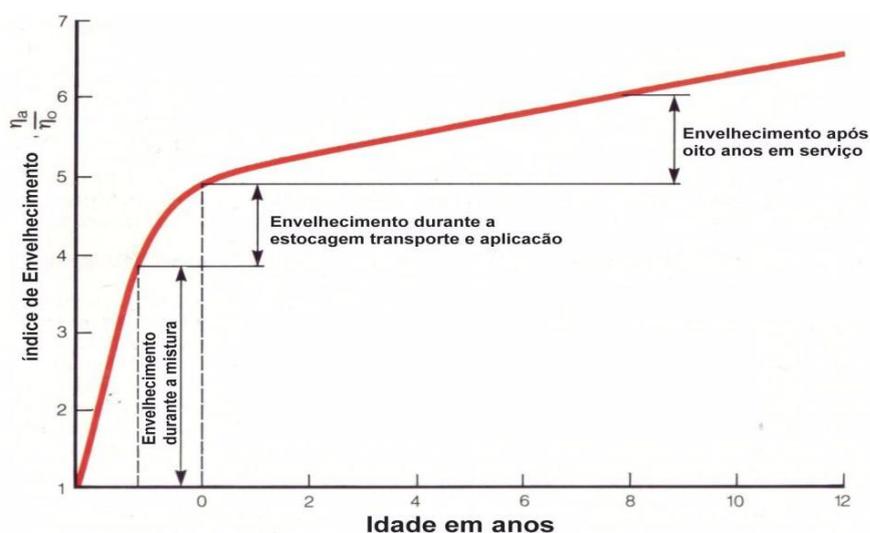


Figura 6: Envelhecimento do ligante durante as fases de utilização (Whiteoak, 1990).

Pela análise da Figura 6 percebe-se que cerca de 66% do envelhecimento pode ocorrer durante a realização da mistura, onde estão presentes os fatores responsáveis pela aceleração do envelhecimento: alta temperatura, aumento da relação área superficial de agregados e volume de ligante e exposição ao ar.

Durante o processamento e aplicação da mistura asfáltica, bem como ao longo de sua vida útil, os constituintes do asfalto estão em permanente mudança devido aos mais variados fatores, como a exposição ao ar, calor, luz e umidade. As variáveis intrínsecas que afetam o envelhecimento estão relacionadas ao ligante asfáltico, agregados (Fernández-Gómez, 2013). As variáveis extrínsecas são a temperatura de mistura no envelhecimento de curto prazo e a radiação ultravioleta, regime de chuvas e tempo no envelhecimento a longo prazo (Fernández-Gómez, 2013). Como consequência, ocorrem alterações químicas, mecânicas e reológicas no ligante que sofre um endurecimento (Fernández-Gómez, 2013).

O efeito físico do envelhecimento afeta a reologia do CAP aumentando o módulo de cisalhamento, o ponto de amolecimento e viscosidade, e ainda, reduzindo a penetração. Isto seria bom se não tivesse associado à perda de frações leves que afetam a adesividade dos agregados ao ligante, produzindo descolamento. O efeito químico do envelhecimento produz aumento do tamanho das moléculas, do teor de asfaltenos, carbonilas e sulfóxidos, diminuindo, conseqüentemente, a resposta elástica do CAP. O efeito mecânico produz aumento do módulo e da resistência à tração, e redução da vida associada à fadiga. A conseqüência destes efeitos combinados é a perda de flexibilidade, trincas por fadiga (perda de coesão) e percolação de água dentro das camadas, culminando na destruição do pavimento. (Fernández-Gómez, 2013).

O envelhecimento é produzido por três mecanismos: volatilização dos componentes do asfalto (Lesueur, 2009; Traxler, 1961), a oxidação durante a vida útil (Petersen, 2009) e endurecimento estérico. Volatilização e oxidação são irreversíveis (Lu e Isacsson, 2000); o endurecimento estérico, porém, pode ser revertido através de calor ou trabalho mecânico (Swiertz, 2010) que implica em reorganização estrutural da molécula produzida por alterações de temperatura (Petersen, 1984).

O aumento da temperatura durante a produção, o armazenamento, transporte e aplicação de asfalto leva à volatilização do ligante provocando envelhecimento de curto prazo da mistura de asfalto. As temperaturas alcançadas ultrapassam 150°C, temperatura em que as frações de asfalto começarão a evaporar. Um adicional de 10 a 12°C poderia duplicar as emissões voláteis (Read e Whiteoak, 2003).

O asfalto quente recobre os agregados com uma película fina durante a mistura asfáltica; esta espessura do filme varia de 6 a 19 µm embora tal espessura não seja constante (Kandhal e Chakraborty, 1996; Petersen, 1989). Quando a película fina de asfalto entra em contato com agregados a temperaturas de 150°C ou superiores a esta, frações aromáticas evaporam rapidamente e os asfaltenos geralmente aumentam entre 1 e 4% em massa (Farcas, 1996). Vapor e fumaça são produzidos como um resultado desta reação, dependendo da superfície de contato entre a película de asfalto e os agregados (Zupanick e Baselice, 1997). Embora a volatilização ocorra principalmente durante a mistura, também pode ocorrer durante o armazenamento, transporte e durante a aplicação. O principal efeito da volatilização é uma perda de massa do asfalto, por evaporação. A perda de massa, por sua vez, piora as propriedades de fluência do asfalto, ou seja, a viscosidade é afetada por volatilização, especialmente tendo em conta a

velocidade com que a volatilização ocorre. Os pesquisadores têm relatado que a viscosidade aumenta em 150-400% com a volatilização do ligante (Bell, 1989; Christensen e Anderson, 1992).

3.4.1 OXIDAÇÃO

Componentes orgânicos complexos de asfalto reagem com o oxigênio da atmosfera sob a radiação ultravioleta (UV). Como a superfície oxidada é mais dura, trincas podem aparecer; quando estas aparecem, o ar se infiltra nas camadas de asfalto provocando a oxidação (Araújo et al., 2012).

A oxidação penetra até 15 mm abaixo da camada superficial (Martínez e Caicedo, 2005). Ela progride da superfície para o interior do asfalto, a radiação UV aumenta os níveis de energia do material, levando ao rompimento de ligações químicas quando em contato com o oxigênio (oxidação); isto ocorre naturalmente durante a vida útil do pavimento.

A oxidação produz mudanças nas frações do ligante e pode ser observada pelo SARA. Corbett e Mertz (1975) estudaram pavimentos de 18 anos de idade, concluindo que não houve perda significativa de frações saturadas por oxidação, enquanto as outras três frações do SARA efetivamente apresentaram variações significativas. Os grupos funcionais com oxigênio são formados no asfalto, levando à diminuição da resina e frações aromáticas e aumento das frações de asfalteno (Lesueur, 2009). A oxidação do ligante pode ser explicada pela formação do radical carbonila e grupos sulfóxido e obedecem a reações cinéticas de primeira ordem (Herrington, 1998).

O envelhecimento oxidativo do asfalto contribui significativamente para a fragilização dos pavimentos asfálticos, e resulta em excesso de trincas no pavimento (Petersen, 2009). Moléculas apolares desempenham um papel importante no desempenho do pavimento, especialmente em baixas temperaturas. Pavimentos asfálticos finos com excesso de material polar irão sofrer fadiga, craqueamento térmico e fragilidade. Da mesma forma, asfaltos com muito material apolar ou asfaltos que possuem massa molar extremamente baixa de material apolar irão sofrer trincas, fadiga e sensibilidade à umidade (Jones IV e Kennedy, 1991).

Petersen (1984) identificou as diferentes funções químicas presentes ou formadas no envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos (Figura 7). Carbonilas e sulfóxidos são considerados os maiores produtos de oxidação formados durante o envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos (Figura 7). Combinados com o oxigênio atmosférico, os grupos funcionais transformam-se em frações ainda mais polares e susceptíveis a associações moleculares que contribuem para o seu endurecimento.

A oxidação é a mais importante causa do endurecimento do asfalto. Durante a usinagem, a alta temperatura empregada e a presença do ar tornam a oxidação violenta. Os grupos polares oxigenados tendem a associar-se, formando micelas de alta massa molar e maior viscosidade. Embora a estocagem do CAP se faça também a altas temperaturas, a oxidação do CAP em tanques é minimizada pela pequena superfície exposta ao ar (Tominal, 2011)

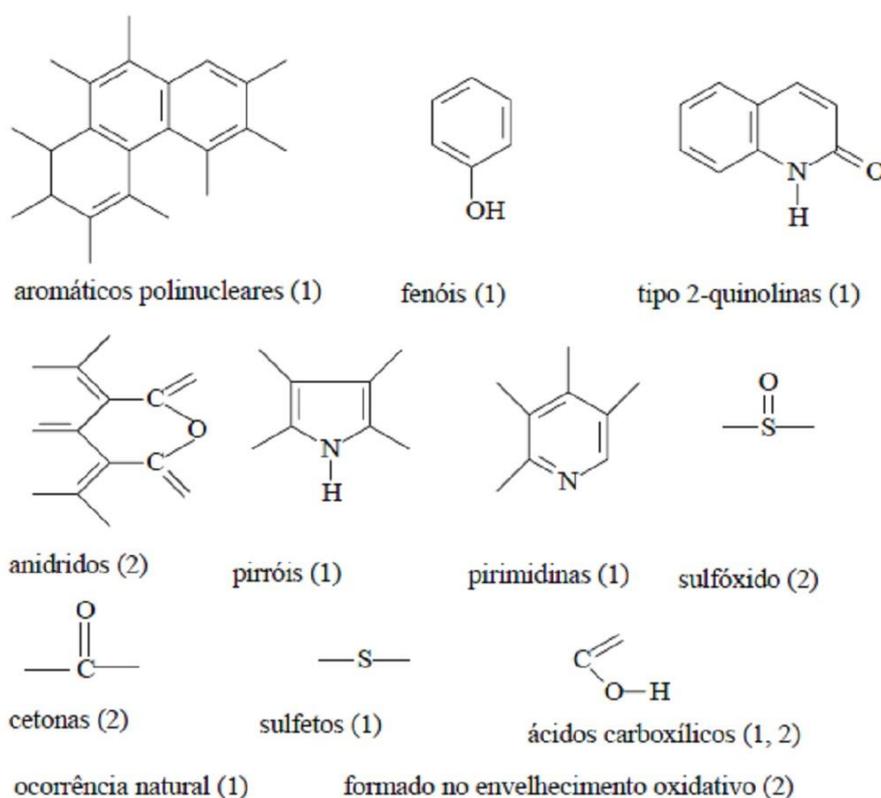


Figura 7: Funções químicas presentes ou formadas decorrentes do envelhecimento oxidativo dos cimentos asfálticos (Petersen, 1984).

3.4.2 ENDURECIMENTO ESTÉRICO

Endurecimento estérico refere-se ao endurecimento do asfalto a temperatura ambiente no decorrer do tempo. Este fenômeno envolve uma reorganização molecular do asfalto, que afeta as frações de asfalto (Masson et al., 2005); e pode ocorrer e ser reversível por causa das variações de temperatura em um mesmo dia. Os efeitos de endurecimento estérico incluem o aumento da viscosidade e uma leve contração de volume (Pechenyi e Kuznetsov, 1990; Traxler, 1961). O endurecimento estérico é principalmente atribuído à cristalização de alcanos lineares presentes nas frações de asfalto (Lesueur, 2009). Este mecanismo também tem sido chamado endurecimento físico.

3.5 ADITIVOS

O estudo e o desenvolvimento de misturas asfálticas densas que possuam melhor desempenho, principalmente com relação à durabilidade e manutenção de propriedades como a resistência do pavimento asfáltico quando submetido a carregamentos de tráfego a altas temperaturas, ou da flexibilidade quando submetido a baixas temperaturas, motivam a procura de materiais que possam ser usados como aditivos e modificadores do ligante.

Atualmente, diversos materiais estão sendo testados para melhorar as propriedades dos ligantes asfálticos e, conseqüentemente, das misturas asfálticas. Para os ligantes asfálticos são avaliadas propriedades como viscosidade, ponto de amolecimento, susceptibilidade térmica e resistência à oxidação. Para as misturas asfálticas são avaliadas as propriedades como resiliência, resistência ao *stripping*, resistência à fadiga, resistência à deformação permanente, resistência à tração, resistência ao trincamento. Na pesquisa por novos aditivos a serem adicionados ao ligante asfáltico, a granulometria, a concentração ótima e as formas de adição devem ser estudadas.

A adição de estireno-butadieno-estireno (SBS) e cinzas na mistura asfáltica foi discutido por Alataş e KİZİRGİL (2013). Foi constatado que a utilização individual de cinzas e SBS melhoraram a estabilidade das misturas, a resiliência em temperaturas normais, a resistência ao *stripping*, a resistência à fadiga e a resistência contra a deformação permanente. Nesse estudo, percebeu-se que a utilização de 3% de SBS em

massa de ligante forneceu resultados similares aos encontrados com a utilização de 6% em massa de cinzas (*filler*). A utilização combinada de SBS e cinzas forneceu resultados positivos. Foi observado que com o aumento do teor de SBS na mistura, a eficácia das propriedades provenientes da adição de cinzas diminuía.

Cravo (2016) afirma que a adição de antioxidantes de origem fenólica, lignina comercial e 2G, aumentam ligeiramente a rigidez da amostra virgem, mas não afetam a sua especificação, além disso, a utilização de compostos derivados de lignina oriundos da produção de etanol 2G, *in natura*, ou seja, sem beneficiamento, não prejudicou o atendimento da amostra na especificação para ligantes asfálticos, principalmente no que se refere ao ensaio de variação de massa. A lignina 2G mostrou resultados significativos como antioxidante para os processos degradativos do envelhecimento estudados neste trabalho. A exposição à radiação ultravioleta, mesmo que num curto espaço de tempo (120 horas) foi suficiente para causar alterações reológicas e físico-químicas relevantes em todas as amostras irradiadas deste estudo. A técnica de espectroscopia no Infravermelho é sensível às mudanças ocorridas durante o envelhecimento térmico e fotoquímico além de identificar a atuação das ligninas como antioxidante.

Willians (2008) afirma em seu estudo que a adição de co-produtos contendo lignina ao ligante asfáltico causa um ligeiro endurecimento da amostra dependendo da porcentagem e do tipo de lignina utilizada. As propriedades de alta temperatura foram positivamente afetadas. O aumento teor de lignina aumentou a performance grade em altas temperaturas, em temperaturas intermediárias e baixas, o aumento da rigidez teve um efeito negativo, mas esse efeito foi pequeno e não alterou desempenho grade real, isso significa que a lignina possui um efeito de alargamento da faixa de temperatura do ligante. A lignina proporciona um benefício geral para o ligante.

Dantas (2015) em seu trabalho explorou novas técnicas tais como adesão e rigidez por AFM e hidrogênio alfa e carbonos aromáticos por RMN e avaliou seu potencial para verificar os efeitos do envelhecimento nas condições deste estudo. Conclui-se que as técnicas utilizadas nem sempre forneceram resultados coerentes entre si. São técnicas novas e os resultados ainda carecem de melhor interpretação. São necessários mais estudos em ligantes virgens e envelhecidos, bem como em misturas asfálticas no laboratório e no campo para obtenção de correlação de resultados das técnicas em questão.

Pan (2012) utilizou um biopolímero (lignina álcool coniferílico) como antioxidante do asfalto. Foi realizada a simulação da adição da lignina para prever as reações químicas durante a oxidação do asfalto. Para verificar a validade do modelo utilizado na simulação foram utilizadas técnicas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).

No trabalho de Al et al. (2010), foi feita a adição de amido na mistura asfáltica com a utilização de 2,5; 5,0 e 7,5% em massa de asfalto. Nesse estudo foram constatadas melhorias nas seguintes propriedades: estabilidade da mistura asfáltica, resistência à tração, sensibilidade à água, resistência à trilha de roda - deformações causadas pela passagem das rodas dos veículos no pavimento-, resistência a trincas a baixas temperaturas, módulo de resiliência a altas temperaturas, resistência química a combustíveis e químicos comuns. Para o armazenamento do asfalto em alta temperatura, o SBS se separa do asfalto, o que prejudica a aplicação de asfaltos modificados por SBS na pavimentação, enquanto o asfalto modificado por amido não apresentou esse problema (Al et al., 2010).

Alataş e coautores (Alataş et al., 2012) estudaram a adição de SBS a três tipos de asfaltos como modificadores do ligante asfáltico. Foi realizado um comparativo das propriedades mecânicas e reológicas do ligante puro e dos ligantes modificados. Os resultados foram analisados e discutidos em função do aditivo utilizado e das seguintes propriedades: viscosidade, sensibilidade à água, resistência à tração, estabilidade Marshall, dureza e deformação permanente.

O trabalho de Zhang e coautores (Zhang, 2014) analisou a adição de SBS e enxofre ao ligante asfáltico. Antes do envelhecimento, a adição de enxofre no asfalto modificado com SBS melhorou significativamente a viscosidade dinâmica e a estabilidade térmica, devido à formação de uma rede estrutural vulcanizada com o SBS. Entretanto, após o envelhecimento, a adição do enxofre não apresentou resultados favoráveis à viscosidade dinâmica e à estabilidade térmica. Pelas análises de FTIR, foi observado que o asfalto modificado com SBS com enxofre apresentou maior suscetibilidade à oxidação, pois apresentou maior índice carbonila após o envelhecimento.

Peiliang et al. (2010) fizeram estudos sobre o envelhecimento do ligante asfáltico adicionando SBS (*Styrene-Butadiene-Styrene*) e retardantes de chama. Os ensaios utilizados para simular o envelhecimento foram o *Rolling Thin Film Oven Test*

(RTFOT) e o *Pressure Aging Vessel* (PAV). Nesse estudo foi observado que o ponto de amolecimento, a ductilidade e a viscosidade do ligante asfáltico diminuem com o aumento da concentração de retardante de chama, o que significa o aumento da resistência a termo-oxidação do ligante asfáltico.

Apeagyei (2010) realizou um estudo das propriedades reológicas do ligante asfáltico antes e depois do envelhecimento com a adição de cal hidratada, negro de fumo (*carbon black*), vitamina E, Irganox 1010, Irgafos P-EPQ e DLTDTP/furfural. Os ensaios utilizados para avaliar as propriedades reológicas foram feitos usando o reômetro de cisalhamento dinâmico e o reômetro de fluência em vigas. Os melhores resultados encontrados foram para o aditivo DLTDTP/Furfural que apresentou o menor índice de envelhecimento, assim como menor rigidez a baixas temperaturas e maior rigidez a altas temperaturas.

Wei et al. (2014b) investigaram a influência de poliolefina amorfa (APAO) sobre as propriedades dos asfaltos modificados. Foram selecionados dois tipos de APAOs com diferentes viscosidades. Verificou-se que a adição de APAO melhorou o desempenho à altas temperaturas e reduziu a susceptibilidade à temperatura do asfalto modificado. A estabilidade de armazenamento do asfalto modificado com poliolefina é dependente do nível de carga. E a adição de APAO no asfalto melhorou as características de envelhecimento de curto prazo. Para baixas concentrações de poliolefina, foi obtida boa dispersão no ligante asfáltico. As análises de FTIR indicaram que a mistura de APAO e a base de asfalto não têm qualquer reação química. No entanto, APAO tem efeito negativo sobre o desempenho à baixas temperaturas do ligante asfáltico modificado.

Pan et al. (2014) estudaram asfalto modificado com grafite e concluíram que a condutividade térmica e a difusividade aumentaram linearmente com o aumento do teor de grafite, enquanto o calor específico apresentou uma tendência descendente correspondente. Apesar de a estabilidade ao armazenamento de agentes ligantes de asfalto com grafite serem melhores do que a amostra de referência sem grafite, ligantes com adição de grafite apresentaram pior estabilidade quando armazenados à altas temperaturas. As diferenças entre as propriedades físicas e reológicas dos asfaltos originais e as amostras modificadas com grafite envelhecidas demonstraram que o grafite melhorou as propriedades antienvelhecimento de ligantes de asfalto.

No trabalho de Araújo e coautores (Araújo et al, 2012) foi avaliado o envelhecimento de ligantes asfálticos convencionais e modificados por estireno-butadieno-estireno (SBS), terpolímeroelastomérico reativo (RET), cal hidratada e ácido polifosfórico (PPA). Para simular o processo de envelhecimento durante a usinagem - produção da mistura asfáltica- do asfalto, utilizou-se o RTFOT e, para simular a exposição durante a vida útil do asfalto, utilizou-se a câmara de intemperismo com exposição à radiação de arco de xenônio, umidade e temperatura. A degradação das amostras foi avaliada utilizando-se técnicas de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier, ensaios reológicos e análise térmica. Os ligantes modificados por cal hidratada, ácido polifosfórico e SBS apresentaram maior resistência à fotodegradação do que o ligante convencional, medida através do índice de carbonila, para tempos de envelhecimento na câmara de intemperismo de até 200 horas.

3.5.1. LIGNINA

O uso crescente de combustíveis fósseis está associado a problemas globais como as alterações climáticas, a poluição ambiental, e segurança do abastecimento. Isto conduziu a um interesse na utilização de fontes renováveis, tais como sol, vento, energia hidrelétrica e biomassa para energia e materiais. A biomassa lignocelulósica pode ser usada como matéria-prima renovável para a coprodução de materiais, energia, produtos químicos, e (transporte) de combustíveis através de conceitos de biorefinaria integrais.

As poucas plantas piloto existentes concentram-se na produção de bioetanol, onde os fluxos residuais são eliminados e usados como carga em alimentação do gado ou queimados para geração de calor e energia (Wilda et al., 2012).

A lignina é um dos polímeros orgânicos mais abundantes na Terra, constituído de 30% de carbono orgânico e a partir de um quarto a um terço de massa seca de madeira (Azadfar, 2015).

A biomassa lignocelulósica é um biopolímero composto de entrelaçados de celulose (35-45% base seca), hemicelulose (25-30% base de massa seco) e lignina (20-35% base de massa seco).

A estrutura da lignina sofre alterações drásticas durante o processo de seu isolamento da madeira. A lignina está covalentemente ligada à celulose e outros

polissacarídeos da parede celular. A lignina é um polímero amorfo que consiste em unidades de fenilpropano, originárias de três precursores de álcool aromático (monolignóis), conferir, cumaril e sinapril (Fig. 8).

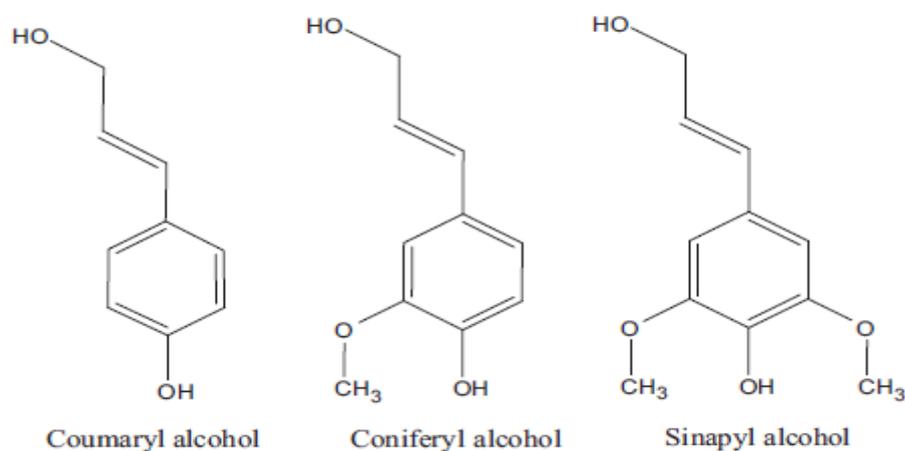


Figura 8: Monolignóis lignina.

O composto fenólico é altamente reticulado em subestruturas que se originam a partir desses monolignóis e são chamados p-hidroxifenil (H, a partir de álcool cumaril-), guaiacil (L, a partir do álcool coniferílico) e siringil (S, de álcool sinapílico) (Wilda et al., 2012).

A madeira lignocelulósica é macia principalmente por conter unidades de guaiacil, enquanto madeiras duras contêm guaiacil e podem conter unidades de siringil. Todos os três monolignóis H, L, e S ocorrem na lignina a partir de plantas herbáceas em quantidades significativas, como a lignina está associada com hemicelulose através de ligações covalentes. A hemicelulose presumivelmente proporciona a interligação entre a celulose e a lignina. Com base na sua estrutura química, a lignina é uma fonte potencialmente valiosa de produtos químicos aromáticos (Wilda et al., 2012).

A lignina como um dos principais componentes da madeira tem função biológica, protegendo o tecido vegetal contra a oxidação e a ação de micro-organismos. Assim como o ligante asfáltico, ela não é uma substância de estrutura química definida, mas sim um material composto em sua maior parte de carbono, hidrogênio e oxigênio em unidades moleculares de fenil-propano substituídos com vários grupos funcionais. (Wilda et al., 2012).

A Figura 9 apresenta uma representação esquemática em que estão as unidades fundamentais da lignina ligadas entre si pelos anéis aromáticos e pelas cadeias

alifáticas, formando estruturas tridimensionais extremamente complexas. Além das ligações entre monômeros, existe uma grande variedade de grupos funcionais, que influenciam igualmente nas características, na reatividade e nas propriedades das ligninas, que são os grupos metoxila, hidroxila, carbonila, éter, éster, além das insaturações presentes (Fernandes, 2005).

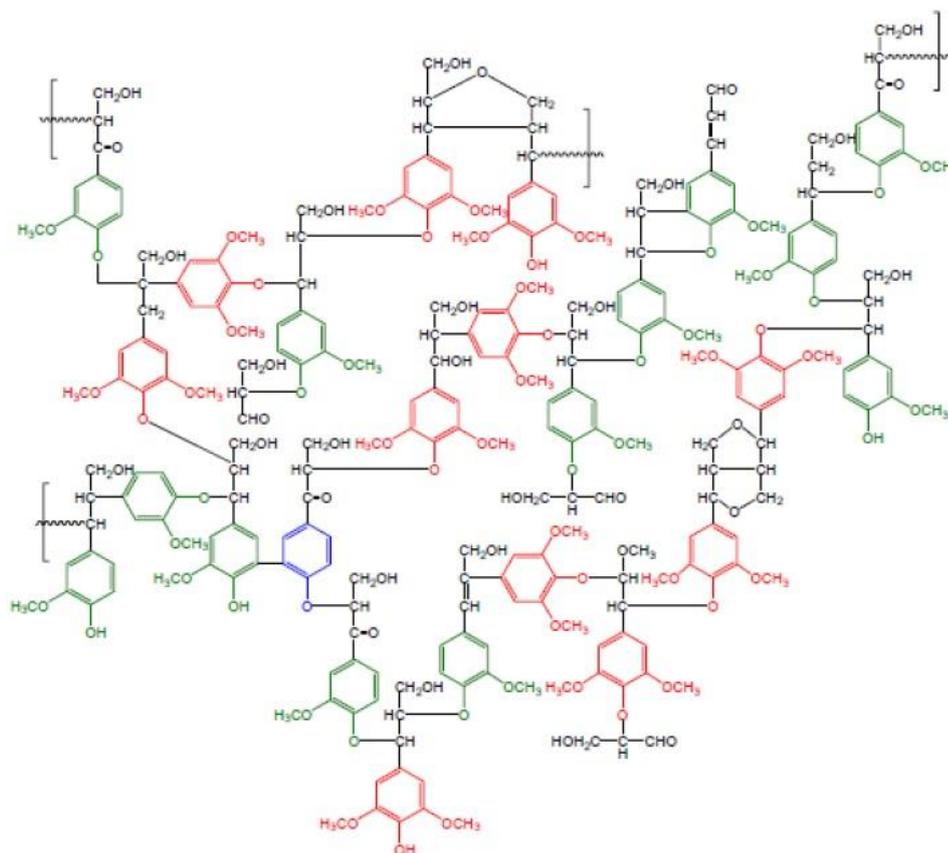


Figura 9: Base estrutural da lignina *Hardwood* com as suas respectivas unidades básicas (Fernandes, 2005).

Devido às suas propriedades antioxidantes, a lignina vem sendo estudada como aditivo ao ligante asfáltico com resultados promissores no que concerne ao aumento da resistência a deformações plásticas das misturas asfálticas (Wang & Derewecki, 2013).

Os antioxidantes são substâncias químicas que inibem o processo de oxidação do produto, oxidando-se preferencialmente. As reações de oxidação tipicamente seguem dois passos principais incluindo a iniciação, onde os radicais livres são produzidos, os radicais livres são criados através de uma reação em cadeia na etapa de propagação que envolve uma série de moléculas, e, finalmente, termina quando dois radicais livres

interagem um com o outro para terminar a reação. Quando atuam como um antioxidante, unidades derivadas de lignina têm a habilidade de inibir a reação de oxidação por meio de doação de hidrogênio para radicais livres que ocorre principalmente devido à presença de grupos hidroxila fenólicos, estabilizando os radicais livres do tipo peróxido. Compostos de lignina que contêm mais grupos hidroxila fenólicos, menos grupos hidroxila alifáticos, têm massa molecular baixa e polidispersividade estreita e são referidos como tendo atividade antioxidante mais elevada (Azafar, 2015).

A Figura 10 mostra um possível mecanismo de reação entre um composto derivado da lignina e DPPH.

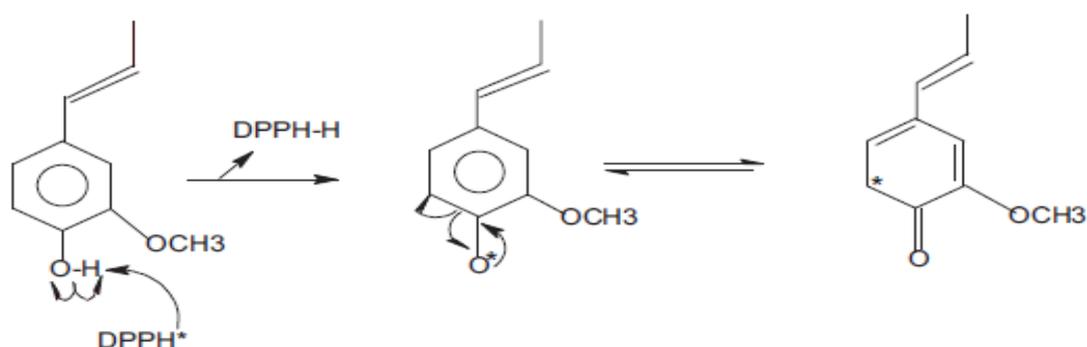


Figura 10: Reação potencial entre DPPH e compostos derivados da lignina. (Azadfar, 2015)

Anéis benzênicos são estruturas com 6 átomos de carbono onde cada carbono compartilha uma ligação covalente simples ou dupla com outro átomo de carbono. Num grupo fenólico, pode haver um ou mais grupos de hidroxila ligados ao anel benzênico. Pelo fato da lignina ter grandes quantidades de grupos fenólicos, esta é um poderoso antioxidante (Stewart, 2008).

3.6. RTFOT - ROLLING THIN FILM OVEN TEST E TESTE DE INTEMPERISMO

Um teste utilizado para simular o envelhecimento dos ligantes asfálticos durante o processo de usinagem é o RTFOT - *Rolling Thin Film Oven Test*. A metodologia ASTM D2872 - RTFOT (estufa de filme fino rotativo ou película delgada rotacional) tem o objetivo de medir o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação. O

método indica a mudança das propriedades do CAP durante a agitação convencional e produz um resíduo que se aproxima da condição do CAP quando incorporado a mistura asfáltica durante o processo de usinagem. Este método também determina a variação de massa que é uma medida da volatilidade e da oxidação do CAP. Os dois mecanismos principais envolvidos no envelhecimento do ligante asfáltico são a perda de voláteis (saturados e aromáticos) e a reação química do asfalto com o oxigênio do ar (Bernucci et al., 2008). A Figura 11 mostra uma estufa RTFOT empregada no ensaio de envelhecimento acelerado.

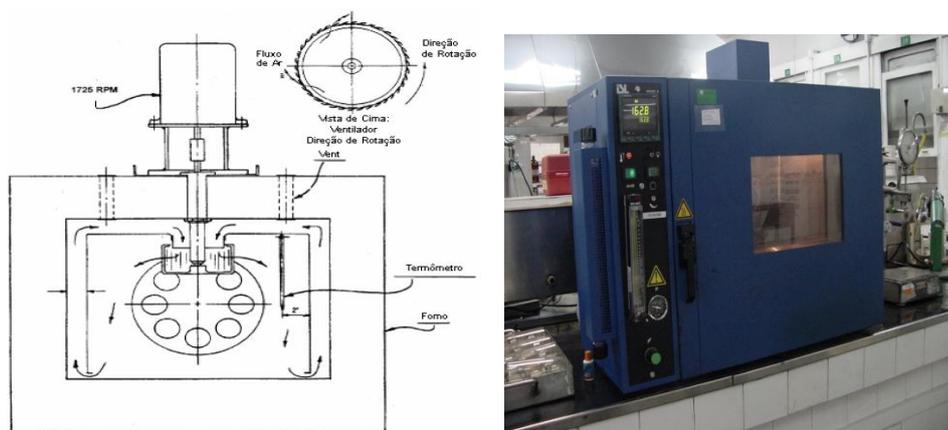


Figura 11: Diagrama do fluxo de ar e ilustração da estufa de RTFOT

As amostras são submetidas primeiramente ao RTFOT para depois serem submetidas à câmara de intemperismo e ao teste *Pressure Aging Vessel* (PAV) paralelamente, dessa forma ocorre a simulação do envelhecimento em serviço.

O aparelho de teste de intemperismo acelerado consiste em uma câmara de teste de radiação ultravioleta/condensação, que simula os efeitos de degradação na superfície de produtos causados pela luz solar, chuva e orvalho (Araújo et al., 2013). Os materiais são expostos a ciclos alternados de luz e umidade em temperaturas elevadas e controladas conforme a norma ASTM 4798. O efeito da luz solar é simulado com lâmpadas de arco xenônio cujo espectro mais se aproxima da luz solar, pois inclui raios ultravioleta, luz visível e infravermelho. Já o orvalho e chuva são simulados com condensação de umidade e aspersão de água. As condições podem ser variadas para simular os diversos ambientes. A câmara de intemperismo pode reproduzir de modo acelerado a degradação que acontece nas superfícies expostas, já que no ambiente natural, os objetos são expostos à luz solar por apenas algumas horas, e ainda assim as

condições mais severas seriam apenas durante o verão. A Figura 12 mostra uma ilustração da câmara utilizada para realizar testes de intemperismo.



Figura 12: Ilustração da câmara utilizada para realizar testes de intemperismo.

Já o *Pressure Aging Vessel* é um procedimento de envelhecimento proposto pelo *Strategic Highway Research Project* (SHRP) para simular o envelhecimento oxidativo do ligante asfáltico em serviço (cerca de 10 anos) conforme a norma AASHTO M320. A Figura 13 mostra um exemplo de modelo de equipamento utilizado para ensaio de vaso de envelhecimento sob pressão.

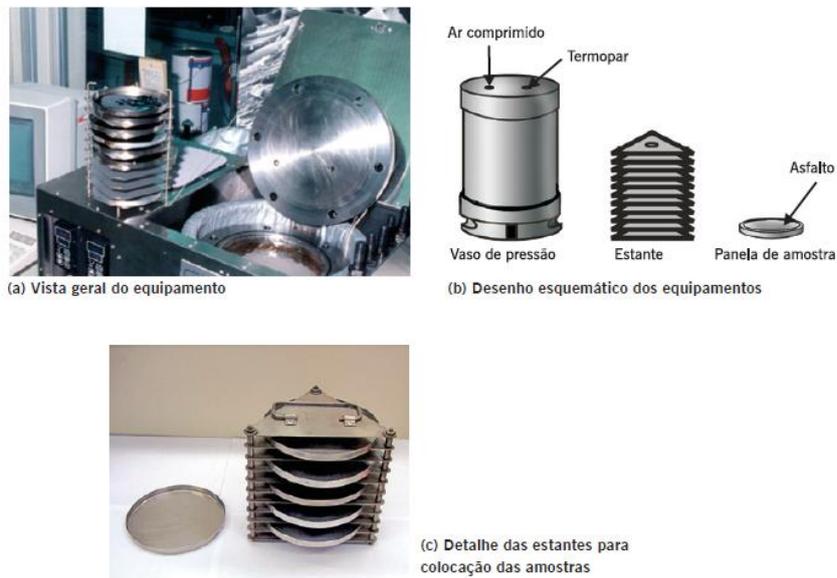


Figura 13: Modelo de equipamento utilizado para ensaio de vaso de envelhecimento sob pressão – PAV

3.7. ENSAIOS FÍSICOS, QUÍMICOS, MECÂNICOS E REOLÓGICOS.

Para se avaliar o envelhecimento dos ligantes asfálticos, podem-se utilizar ensaios físicos, químicos, mecânicos e reológicos.

A penetração é a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha de massa 100 gramas padrão penetra em uma amostra de volume padrão de ligante e serve para determinar a consistência desse ligante. Esse ensaio é padronizado pela norma NBR 6578/98. Quanto mais envelhecido o ligante, menor a penetração (Bernucci et al., 2008). A Figura 14 mostra o equipamento utilizado para realização desse ensaio e uma representação esquemática das leituras inicial e final de penetração da agulha.

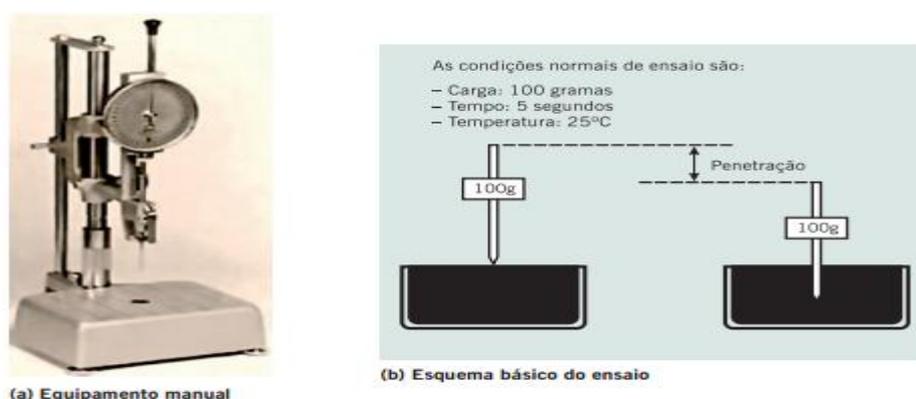


Figura 14: Exemplo de equipamento manual de medida da penetração e esquema do ensaio.

O ponto de amolecimento associa a temperatura em que o asfalto amolece quando aquecido sob determinadas condições e é regulamentado pela norma NBR 6560/2000. À medida que o ligante envelhece, maior é a temperatura do ponto de amolecimento (Bernucci et al., 2008). A Figura 15 ilustra o ensaio e o equipamento utilizado.



Figura 15: Equipamento automático para medida do ponto de amolecimento do asfalto e esquema do ensaio com equipamento mais simples (Leite, 2003; Silva, 2005)

A viscosidade dinâmica é a força necessária para vencer a resistência que a viscosidade de um material fluido oferece a um movimento rotacional com velocidade constante e uniforme. O viscosímetro Brookfield permite medir as propriedades de consistência relacionadas ao bombeamento e à estocagem, além de permitir a obtenção de gráfico de temperatura-viscosidade para projeto de mistura asfáltica. A norma usada é a ABNT NBR 15184 (Bernucci et al., 2008). A Figura 16 mostra o equipamento utilizado para medir a viscosidade Brookfield (dinâmica).

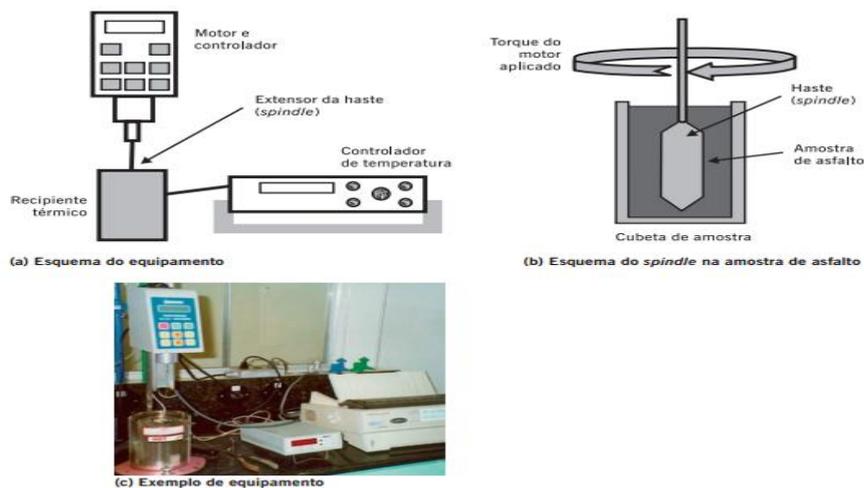


Figura 16: Equipamento Brookfield para medida de viscosidade de asfaltos e esquemas associados ao extensor.

A recuperação elástica utiliza o ductilômetro e mede-se ao final de 60 minutos, o quanto houve de retorno do ligante antes seccionado. A norma que regulamenta o ensaio

é a NBR 14756/2004. Esse ensaio mostra claramente a diferença de comportamento de um ligante modificado, ou envelhecido e um convencional (Bernucci et al., 2008).

Utilizando-se um reômetro, mede-se o módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ) ao submeter uma amostra do ligante a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas. O ângulo de fase avalia a razão entre a resposta elástica e a viscosa durante o processo de cisalhamento; e, quanto mais envelhecido é o ligante, menor o seu ângulo de fase e maior o seu módulo complexo. A Figura 17 mostra um exemplo de equipamento utilizado para realizar os ensaios de reômetro de cisalhamento

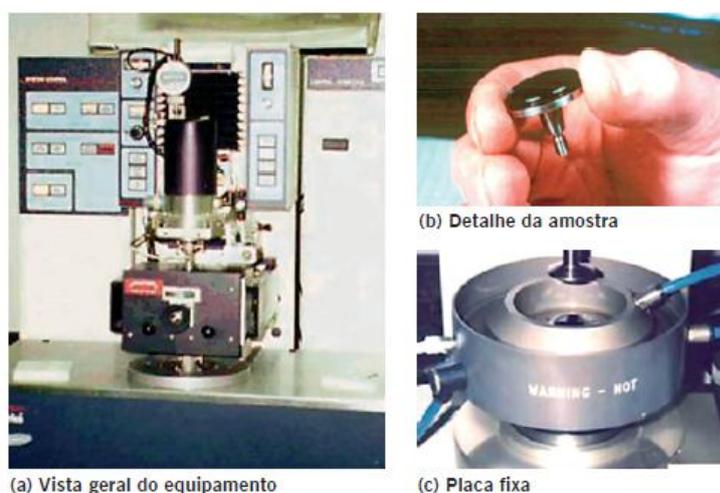


Figura 17: Exemplo de reômetro de cisalhamento (DSR)

O espectro infravermelho por transformada de Fourier de um composto químico é considerado uma de suas propriedades físico-químicas mais características e, por isto, a espectroscopia na região do infravermelho tem extensa aplicação na identificação dos compostos. A faixa de comprimentos de onda utilizada para o FTIR é de 4000 a 400 cm^{-1} . A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier fornece evidências da presença de vários grupos funcionais na estrutura orgânica devido à interação das moléculas ou átomos com a radiação eletromagnética em um processo de vibração molecular. Bandas por volta de 1700 cm^{-1} são associadas a $\text{C}=\text{O}$ de carboxilas, cetonas, aldeídos, ésteres ou amidas, sulfóxidos ($\text{S}=\text{O}$) apresentam picos a 1030 cm^{-1} e picos em torno de 1460 cm^{-1} e 1376 cm^{-1} são relacionados aos grupos alifáticos δCH_2 e δCH_3 . Determina-se o índice carbonila dividindo-se as áreas referentes ao pico carbonila pelas áreas dos picos δCH_2 e δCH_3 para se determinar o nível de oxidação do ligante e,

consequentemente, seu envelhecimento e, em processo análogo, o índice sulfóxido (Araújo et al., 2013).

Utiliza-se, ainda, a termogravimetria para se determinar a estabilidade térmica do ligante, antes e após o ensaio de envelhecimento.

Em se tratando da mistura asfáltica, através do ensaio Marshall, determina-se a estabilidade, que é a resistência máxima a compressão radial, e a fluência, a deformação total apresentada pelo corpo de prova desde a aplicação da carga inicial nula, até a aplicação da carga máxima, de misturas betuminosas usinadas a quente (Bernucci et al., 2008). A Figura 18 mostra um exemplo de equipamento para o ensaio de estabilidade de Marshall.



Figura 18: Exemplo de equipamento para o ensaio de estabilidade de Marshall.

O ensaio de resistência à tração por compressão diametral é efetuado em corpos de prova cilíndricos de acordo com a norma NBR 15087.2012 e consiste na aplicação de uma carga estática de compressão distribuída ao longo de duas geratrizes opostas, a fim de se obter tensões de tração ao longo do diâmetro horizontal, perpendicular à carga (Bernucci et al., 2008). A Figura 19 mostra o esquema de realização do ensaio de Compressão Diametral

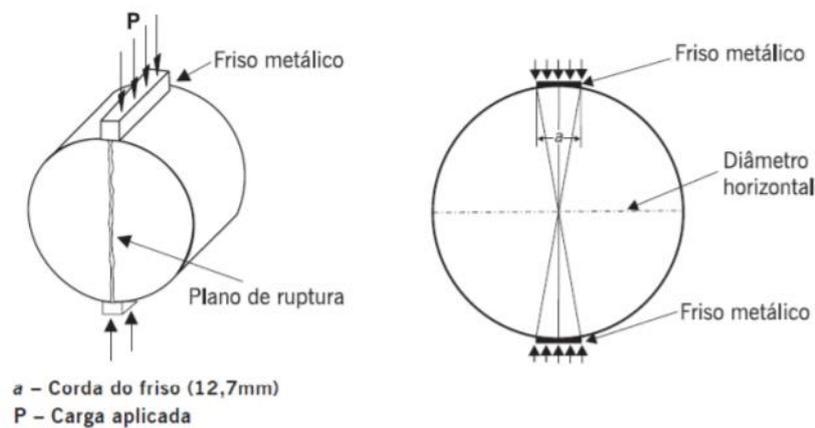


Figura 19: Ensaio de Compressão Diametral de corpo de prova cilíndrico.

O ensaio do módulo de resiliência, padronizado no Brasil pela norma NBR 16018.2011, consiste na relação entre a tensão de tração aplicada repetidamente no plano diametral vertical de uma amostra cilíndrica de mistura asfáltica e a deformação específica recuperável correspondente à tensão aplicada, numa dada temperatura para certa frequência de carga (Bernucci et al., 2008).

A Figura 20 mostra o aparelho usado para determinação do módulo de resiliência de misturas asfálticas.

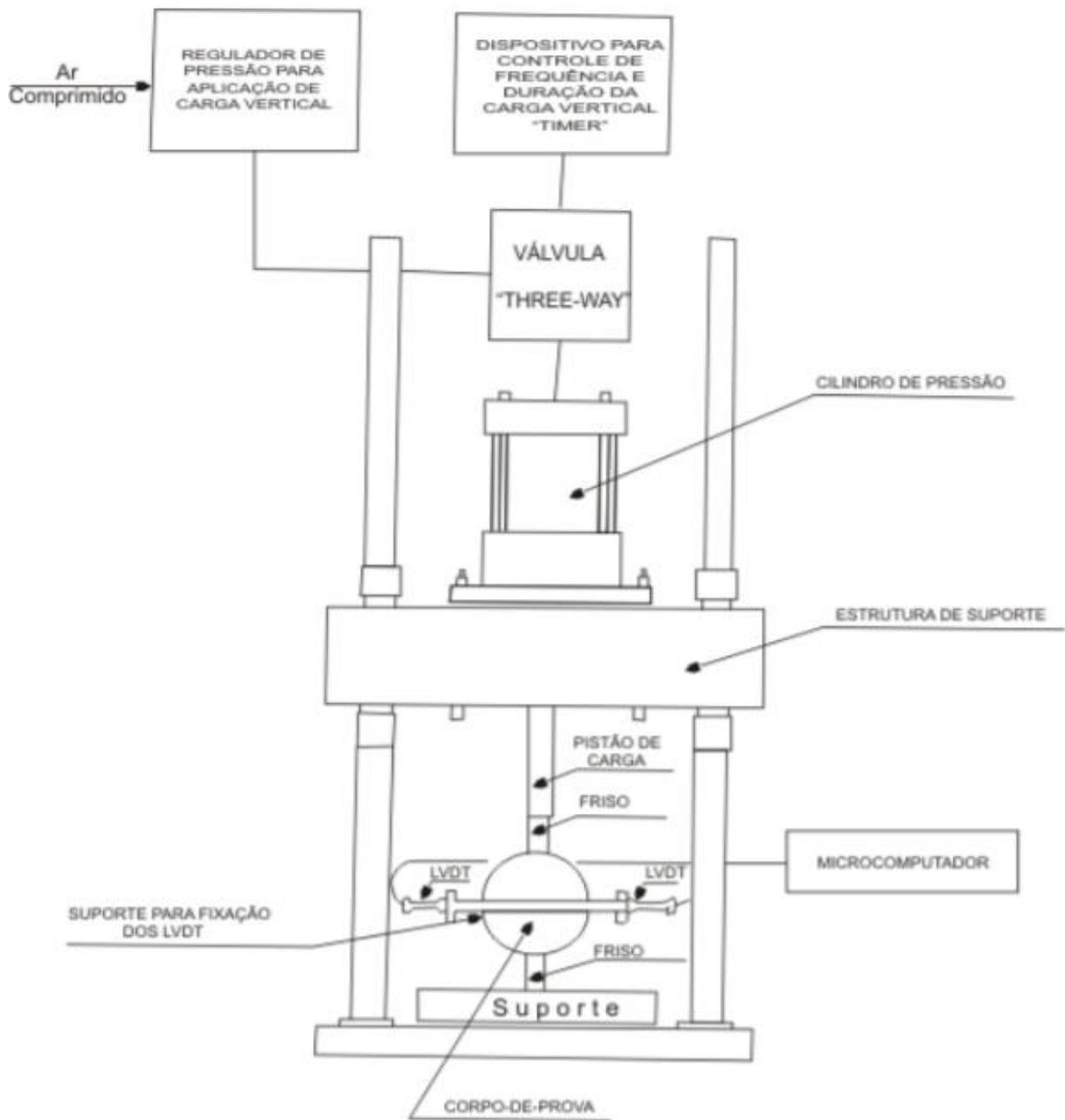


Figura 20: Aparelhagem para determinação do módulo de resiliência de misturas asfálticas.

Para a determinação da vida de fadiga, pode ser utilizado o mesmo equipamento de determinação do módulo de resiliência. Apesar de não ser normatizado, o ensaio é feito à compressão diametral sob tensão e temperatura controlada e para cada mistura determinam-se as relações entre o número de repetições à ruptura e o nível de tensões atuantes.

O ensaio físico de estabilidade à estocagem visa verificar se há separação de fases entre o ligante e a lignina. É regulamentado pela norma ABNT NBR 15166 e consiste em colocar o ligante modificado em um tubo metálico padronizado, na vertical, em repouso, durante 5 dias dentro de uma estufa a 163 °C e ao final desse período, colher uma amostra no topo e outra no fundo do tubo cuja diferença deve atender aos parâmetros das normas brasileiras pertinentes.

O teste de solubilidade deve ser feito imediatamente após a adição da lignina ao ligante, de acordo com a norma ASTM D 2042. Para ser aprovada, a amostra deve ter menos de 1% de insolubilidade.

Existem ainda novos métodos sendo desenvolvidos e em fase de homologação pelo DNIT são eles: dosagem Superpave, fadiga de misturas e flow number de misturas.

A metodologia Superpave, ainda em fase de testes no Brasil, vem sendo desenvolvida desde 1993 nas universidades e departamentos de transporte norte-americanos. Na pesquisa SHRP várias mudanças foram realizadas. Foi proposta uma metodologia distinta que consiste basicamente em estimar um teor provável de projeto através da fixação do volume de vazios e do conhecimento da granulometria dos agregados disponíveis. A maior diferença entre este novo procedimento e o Marshall é a forma de compactação. Enquanto na dosagem Marshall, a compactação é feita por impacto (golpes), na dosagem Superpave é realizada por amassamento (giros). Outra diferença que pode ser citada entre os dois processos é a forma de escolha da granulometria da mistura de agregados. A metodologia Superpave incluiu os conceitos de pontos de controle e zona de restrição. Teoricamente, pareceria razoável que a melhor graduação para os agregados nas misturas asfálticas fosse aquela que fornecesse a graduação mais densa. A graduação com maior densidade acarreta uma estabilidade superior através de maior contato entre as partículas e reduzidos vazios no agregado mineral. Porém, é necessária a existência de um espaço de vazios tal que permita que um volume suficiente de ligante seja incorporado. Isto garante durabilidade e ainda

permite algum volume de vazios na mistura para evitar exsudação (Bernucci et al., 2008).

O ensaio de Fadiga por Compressão Diametral a Tensão Controlada caracteriza o comportamento de misturas asfálticas quanto à fadiga sob um carregamento repetido, a tensão constante, usando o ensaio de compressão diametral de tração indireta. O carregamento vertical diametral pulsante gera uma tensão de tração perpendicular à direção da carga aplicada que provoca a ruptura do corpo de prova ao longo da parte central do plano diametral vertical. A vida de fadiga é definida como o número total de aplicações de carga que provoca a ruptura do corpo de prova a cada nível de tensão. Esta estimativa de laboratório é usada no dimensionamento de pavimentos asfálticos comparada ao tráfego real para prever a área trincada (DNIT, 2017).

O ensaio Flow Number consiste na determinação da resistência à deformação permanente de misturas asfálticas na fase de projeto e de construção, a partir do ensaio uniaxial de carga repetida em corpo de prova cilíndrico, utilizando o parâmetro denominado Número de Fluxo (DNIT, 2017).

4. EXPERIMENTAL

Este capítulo trata das características do ligante asfáltico utilizado, e da lignina selecionada para os ensaios laboratoriais, sendo apresentado todos os métodos e procedimentos laboratoriais empregados durante a pesquisa.

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS

Foi utilizado o cimento asfáltico de petróleo, CAP50/70, fornecido pela Refinaria Gabriel Passos (REGAP). As características do CAP utilizado são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4: Caracterização do CAP 50/70 fornecido pela Refinaria Gabriel Passos

CARACTERÍSTICA	MÉTODO	RESULTADO	UNIDADE
RTFOT VARIAÇÃO EM MASSA	D 2872	-0,182	%
RTFOT DUCTILIDADE A 25 GC	D113	> 150	Cm
INDICE DE SUSCETIBILIDADE TÉRMICA	X 018	-1,1	N/A
SOLUBILIDADE DO TRICLOROETILENO	D 2042	99,9	% massa
PONTO DE AMOLECIMENTO	D 36	49,8	°C
PENETRAÇÃO	D 5	54	0,1 mm
RTFOT AUMENTO DO PONTO DE AMOLECIMENTO	D 36	3,9	°C
PONTO DE FULGOR	D 92	328	°C
VISCOSIDADE BROOKFIELD 135 GC-SP21 RPM	D 4402	337,5	cp
RTFOT PENETRAÇÃO RETIDA	D 5	57	%
DUCTILIDADE A 25 GC	D 113	> 150	Cm
VISCOSIDADE BROOKFIELD 177 GC SP21	D 4402	62,64	cp
VISCOSIDADE BROOKFIELD 150 GC SP21	D 4402	168,6	cp
DENSIDADE	D 1298	1,0069	g/cm ³

A lignina foi fornecida pela empresa Suzano Papel e Celulose situada na cidade de Suzano -SP. As propriedades da lignina utilizada são apresentadas na Tabela 5.

Tabela 5: Parâmetros da Lignina

Parâmetros	Resultados	Unidade
Massa Molecular Médio Número (Mn)	2260±32	G/mol
Massa Molecular Médio (Mw)	3378±79	g/mol
Mw/Mn	1,49469	
Teor de cinzas em 800°C, 12 h	3,3	%
ph	3,5	
Teor de umidade	3,8	%

4.2. PROCEDIMENTOS

4.2.1. ADIÇÃO DA LIGNINA AO CAP 50/70

A lignina foi acrescentada nas concentrações pré-determinadas de 1, 4 e 6% ao ligante à temperatura de 155 °C com moinho girando a uma rotação de 5000 rpm por uma hora conforme a literatura (Williams & McCready, 2008). Antes do processo de mistura, a lignina foi seca em estufa á 110 °C durante 3 horas para eliminar a água.

4.3. CARACTERIZAÇÃO DO LIGANTE ADITIVADO

Após a adição da lignina, foram efetuados os testes de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade dinâmica, módulo complexo e análise térmica.

4.3.1. ENSAIO DE PENETRAÇÃO

A penetração foi determinada pela profundidade, em decímetros de milímetro, que uma agulha de massa padronizada (100 g) penetra numa amostra de volume padronizado de ligante asfáltico por 5 segundos, à temperatura de 25 °C. O ensaio seguiu a norma ASTM D 5.

4.3.2. ENSAIO DE PONTO DE AMOLECIMENTO

Neste ensaio uma bola de aço de dimensões e massa especificados foi colocada no centro de uma amostra de asfalto que está confinada dentro de um anel metálico padronizado. Todo o conjunto foi colocado dentro de um banho de água num béquer. O banho foi aquecido a uma taxa controlada de 5°C/min. Quando o asfalto amoleceu o suficiente para não mais suportar o peso da bola, a bola e o asfalto deslocaram-se em direção ao fundo do béquer. A temperatura foi marcada no instante em que a mistura amolecida tocou a placa do fundo do conjunto padrão de ensaio. O ensaio foi realizado de acordo com a norma ASTM D36.

4.3.3. ENSAIO DE VISCOSIDADE BROOKFIELD OU VISCOSIDADE ROTACIONAL

Neste ensaio, o aparelho gira um cilindro ou uma haste em velocidade constante e uniforme, mergulhado no fluido. O teste foi realizado a temperaturas de 135 °C, 155 °C e 177 °C de acordo com a norma ASTM D 4402/02.

4.3.4. REÔMETRO DE CISALHAMENTO DINÂMICO (DSR)

As propriedades de cisalhamento dinâmico foram medidas através de uma configuração de placas paralelas. Foram utilizadas placas de 25 mm de diâmetro para haver maior sensibilidade ao material mais mole bem como reduzir o gradiente térmico na amostra através da separação de 1 mm entre as placas. As medidas foram efetuadas nas temperaturas de 58 °C, 64 °C e 70 °C utilizando frequências com uma frequência angular de 10 rad/s. Esse teste foi realizado de acordo com a norma AASHTO T315.

As análises reológicas foram realizadas antes e após os testes RTFOT e após o PAV.

4.3.5. ANÁLISE TÉRMICA – TG/DTG

As análises termogravimétricas foram realizadas em um aparelho SHIMADZU – DTG60. As amostras de 5 mg foram aquecidas em um cadinho de alumina e os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio e oxigênio num fluxo de 100

ml/min e uma razão de aquecimento de 10 °C /min, a partir da temperatura ambiente até 700 °C.

4.3.6. ENVELHECIMENTO DOS LIGANTES ASFÁLTICOS COM ADIÇÃO DA LIGNINA

O primeiro passo utilizado para o envelhecimento das amostras é a realização do teste de RTFOT de acordo com a norma ASTM D2872 tanto para o ligante CAP 50/70 puro quanto para os ligantes com adição de lignina.

Nesse ensaio, uma fina película de asfalto de 35 g é continuamente girada dentro de um recipiente de vidro a 163 °C por 85 minutos, com uma injeção de ar a cada 3 a 4 segundos.

Após a realização do ensaio RTFOT, as amostras foram analisadas pelos ensaios DSR. Paralelamente a estes ensaios, as amostras foram envelhecidas na câmara de intemperismo e PAV.

4.3.7. ENVELHECIMENTO NA CÂMARA DE INTEMPERISMO

Após o teste de RTFOT, que simula o envelhecimento no processo de usinagem, placas de granito polido (15 cm x 8 cm x 2 cm) foram pintadas com um filme de ligante com 0,6 mm de espessura para simular a espessura de recobrimento dos agregados em uma mistura asfáltica e colocadas em uma câmara de intemperismo marca Q-Sun modelo XE-1. Foram confeccionadas quatro placas, sendo uma para o ligante convencional e as outras três para o ligante modificado com lignina nos teores de 1%, 4% e 6%.

As amostras foram expostas a ciclos alternados de radiação UV e umidade à temperatura controlada de 60°C. O efeito da radiação solar foi obtido usando-se lâmpada de arco xenônio, cujo espectro se aproxima da luz solar, incluindo as radiações ultravioleta, luz visível e infravermelha. O ponto de orvalho e o efeito da chuva foram simulados com spray de água. As condições de exposição na câmara seguiram a norma ASTM D-4798. Os ciclos duraram 80 minutos: 64 minutos de radiação de xenônio (340 nm = 0,35 W/m²) e 16 minutos de radiação e spray de água a uma temperatura de 60 °C. As amostras foram expostas por 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 e 250 horas na câmara de intemperismo.

4.3.8. ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER -FTIR

Após o teste de intemperismo, as amostras foram analisadas por FTIR no aparelho Bruker, modelo Alpha pelo método ATR (*Attenuated Total Reflectance*) sob uma atmosfera de nitrogênio. Os espectros foram obtidos em unidades de absorvância entre 2000 e 950 cm^{-1} com 32 acumulações e resolução de 4 cm^{-1} .

Neste trabalho, optou-se por utilizar o método (ATR) FTIR porque, segundo Ouyang et al. (2006), o método de dissolver o asfalto em solvente para se obter um espectro gera problemas como interferência da absorvância do solvente e também problemas na manutenção da célula. Além disso, o espectro torna-se independente da espessura do recobrimento na amostra uma vez que a espessura é maior que a profundidade de penetração do feixe de infravermelho em vários microns, o que elimina problemas de reprodutibilidade da espessura da amostra e permite que uma pequena quantidade de asfalto possa ser examinada no seu estado natural, sem preparações adicionais.

Para calcular a área dos picos foi utilizado o programa ORIGIN versão 8.0 e foram avaliadas as áreas dos picos centrados em 1375 cm^{-1} e 1465 cm^{-1} , correspondentes ao δCH_3 e δCH_2 respectivamente, onde δ é dobramento de ligação, além disso, foi também avaliada a área do pico centrado em 1700 cm^{-1} correspondente ao pico de C=O (carbonila). Desta forma foi então calculado o índice de carbonila através da equação 7.

$$I_{\text{c=O}} = (\text{área do pico C=O centrado em } 1700 \text{ cm}^{-1}) / (\text{área do pico } (\text{CH}_2 + \text{CH}_3) \text{ centrada em } 1375 \text{ cm}^{-1} \text{ e } 1465 \text{ cm}^{-1}) \quad \text{Equação 7}$$

4.3.9. PRESSURE AGING VESSEL (PAV)

Neste ensaio, o ligante asfáltico foi colocado em um vaso sob pressão de 21,0 bars, durante 20h, a 100°C. Depois do envelhecimento, a amostra é colocada numa

estufa a vácuo para desaerar. Este teste foi realizado de acordo com a norma ASTM D 6521.

Após a realização do ensaio de PAV as amostras foram analisadas pelos ensaios de DSR e BBR.

4.3.10. REÔMETRO DE FLUÊNCIA EM VIGA (BBR)

Este método de ensaio permite a determinação do módulo de rigidez (S) e parâmetro de relaxação (m) de ligantes asfáltico por meio de um reômetro de fluência em viga (BBR), e determina a resistência a trincas e fissuras. Essas propriedades são determinadas a partir da resposta ao carregamento estático (*creep*) sobre uma vigota de ligante a baixas temperaturas ($-36^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$), os testes foram realizados nas temperaturas de -6°C , -12°C , e -18°C . Devido ao conceito de superposição tempo-temperatura, o teste foi feito em 60 segundos. O parâmetro S é função da carga, distância entre suportes, dimensões da viga, e deflexão no tempo de 60 segundos; O ensaio foi realizado de acordo com a norma AASHTO T313.

A Figura 21 sintetiza o processo experimental do ligante asfáltico.

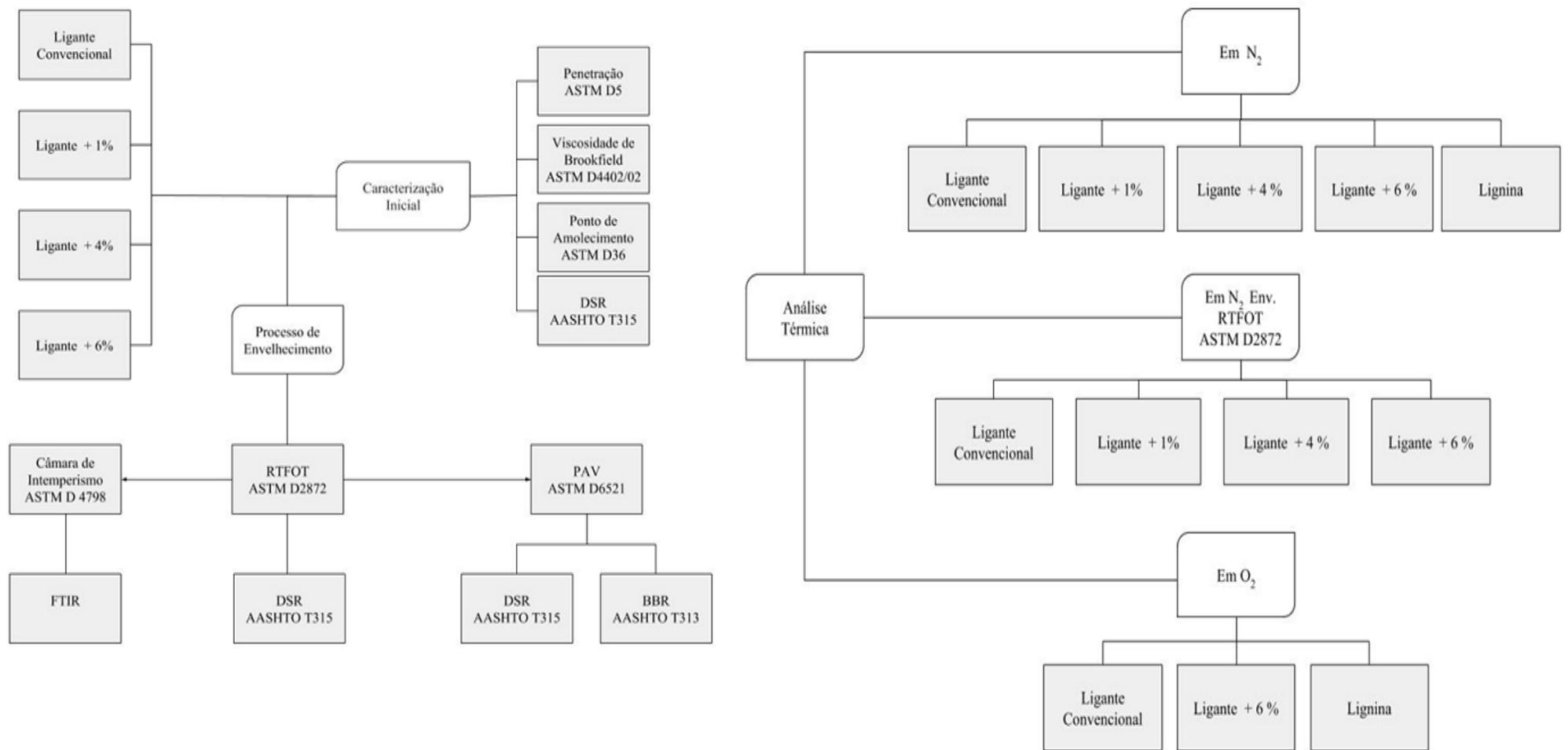


Figura 21: Fluxograma do processo do ligante asfáltico.

4.4. MISTURA ASFÁLTICA.

4.4.1. PROCEDIMENTO PARA A ANÁLISE GRANULOMÉTRICA DE AGREGADOS MIÚDOS E GRAÚDOS, POR PENEIRAMENTO. DNER-ME 083/98

A amostra classificada como gnaisse foi fornecida pela empresa Mineração Santiago, atendendo ao prescrito na norma DNER-PRO 120/97. Foi cuidadosamente misturada, para remessa ao laboratório após sua redução, conforme instruído na norma DNER-PRO 199/96. Foi feito o quarteamento da amostra e foram utilizados três tamanhos diferentes de agregados classificados como brita 1, brita 0 e pó de pedra conforme a Tabela 6.

Tabela 6. Classificação dos agregados e tamanhos utilizados.

Classificação do agregado	Dimensão (mm)
Brita 1	19,1; 12,7
Brita 0	9,5; 4,8
Pó de Pedra	2,0; 0,42; 0,18; 0,074

Todas as amostras foram secas em estufa (110 ± 5) °C, resfriadas a temperatura ambiente e pesadas.

Foi realizado o peneiramento manual, aplicado inicialmente na peneira de maior abertura, e, subsequentemente, nas demais da série (ordem decrescente). Com a massa retida em cada uma das peneiras, foi calculada a porcentagem em relação à massa da amostra total seca. Com base nas porcentagens, foi estimada a massa de brita 1, brita 0, e pó de pedra que foram utilizadas para a confecção dos corpos de prova, com base na norma DNIT-ES 031/2006. A Figura 22 mostra a curva granulométrica adotada nesse estudo com base na faixa granulométrica C.

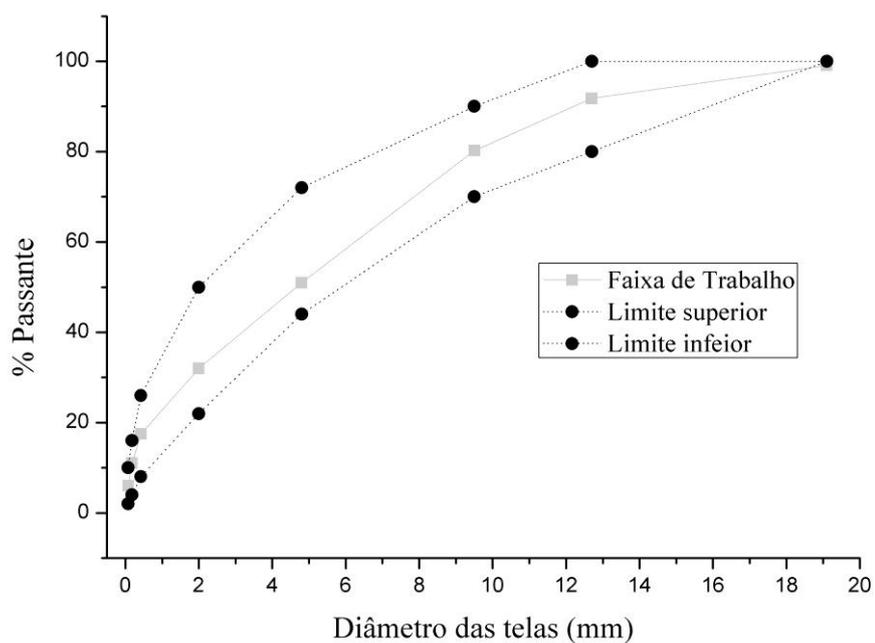


Figura 22: Curva granulométrica adotada com base na faixa C.

A Tabela 7 mostra a quantidade de agregado utilizada em gramas e porcentagens.

Tabela 7. Quantidade de agregado utilizada para confecção dos corpos de prova.

Peneiras		% Passante	% Retida	Massa por Cp (g)
(Poli)	(mm)			
2"	50,8	100	0	0
1 1/2"	38,1	100	0	0
1"	25,4	100	0	0
3/4"	19,1	91,1	0,9	10,8
1/2"	12,7	91,8	7,3	87,6
3/8"	9,5	80,2	11,6	139,2
4	4,8	51,0	29,2	350,4
10	2,0	32,0	19,0	228,0
40	0,42	14,5	14,5	174,0
80	0,18	11,0	6,5	78,0
200	0,074	6,0	5,0	60,0

4.4.2. DOSAGEM MARSHALL

O método de dosagem Marshall de misturas asfálticas seguiu a norma NBR 15785:2010.

O objetivo final do projeto de misturas asfálticas é determinar o teor de asfalto que resulte num balanço equilibrado de todas as propriedades desejadas. O comportamento do pavimento se relaciona com as seguintes características: textura, durabilidade, impermeabilidade, resistência, estabilidade, rigidez, flexibilidade, resistência à fadiga e trabalhabilidade.

Para a confecção dos corpos de prova e posterior determinação do teor ótimo de ligante a ser adicionado ao ligante, o ligante asfáltico foi aquecido a 140 °C, já os agregados foram aquecidos a 150 °C. Atingidas as temperaturas, o ligante foi misturado ao agregado por 20 minutos e, em seguida, colocado no molde de ferro. A compactação dos corpos de prova foi feita com energia de 75 golpes por face. Foram confeccionados cinco corpos de prova cuja composição é mostrada na Tabela 8.

Tabela 8. Composição dos corpos de prova.

Teor de Cap (%)	Massa de Cap (g)	Massa de agregado(g)	Massa para 1 cp (g)
4,53	57	1200	1257
4,76	60	1200	1260
4,99	63	1200	1263
5,21	66	1200	1266
5,44	69	1200	1269

Depois de confeccionados os corpos de prova, foram calculados parâmetros utilizados para definição da composição ótima.

A composição volumétrica entre o ligante asfáltico e os agregados é considerado um parâmetro fundamental para avaliar o comportamento das misturas asfálticas, pois influencia a estabilidade e a durabilidade do pavimento.

As propriedades volumétricas mais importantes de uma mistura compactada são: volume de vazios total (Vv), vazios do agregado mineral (VAM) e relação betume vazios (RBV). São estas propriedades fornecem uma ideia sobre o comportamento da mistura durante a vida de serviço. Portanto, é necessário entender as definições e procedimentos analíticos da avaliação das relações entre peso e volume, para selecionar a mistura adequada.

Para calcular os parâmetros foram utilizadas as equações descritas nos itens 3.3.1 a 3.3.6.

- ✓ Densidade Aparente: $G_{bm} = (M_s)/(M_s - M_{sub})$ Equação 2

- ✓ Volume de Vazios: $V_v = (DTM - G_{mb}) / (DTM)$ Equação 3, onde a
DTM foi obtida pelo método descrito no item 3.3.1 através da equação 1
- ✓ Vazios com Betume: $VCB = (G_{mb} \cdot \% a) / G_a$ Equação 5

- ✓ Vazios do agregado mineral: $VAM = V_v + VCB$ Equação 4

- ✓ Relação betume/vazios: $RBV = VCB / VAM$ Equação 6

A Tabela 9 apresenta os valores obtidos para todos os parâmetros volumétricos calculados.

Tabela 9: Parâmetros volumétricos obtidos para determinação do teor ótimo da mistura asfáltica.

% Cap p/ mist.	Gmb	DMT	VCB	Vv	VAM	RBV	Estabilidade (N)
4,53	2,360	2,510	10,63	5,97	16,60	64,03	1179
4,73	2,352	2,501	11,12	5,95	17,08	65,13	1093
4,99	2,362	2,492	11,70	5,22	16,92	69,14	954
5,21	2,389	2,483	12,37	3,8	16,17	76,48	965
5,44	2,389	2,475	12,90	3,47	16,37	78,80	922

Para definir o teor de projeto foi utilizado o método que leva em consideração somente dois parâmetros volumétricos, Vv e RBV.

A norma DNIT 031/2006 define os valores permitidos para cada um dos parâmetros. Estes valores são mostrados na Tabela 10.

Tabela 10. Limites de Vv e RBV para a faixa granulométrica C.

Vv (%)		RBV(%)	
mín.	máx.	mín.	máx.
3	5	75	82

Analisando os limites estabelecidos pela norma DNIT 031/2006 e a Figura 15 foi definido que o teor ótimo de ligante é de 5,2 % de ligante.

A dosagem foi realizada apenas com ligante convencional. Todos os ensaios a seguir seguiram a dosagem de 5,2% de ligante.

Para os ensaios seguintes foram confeccionados 24 corpos de prova dos quais 6 apenas com ligante convencional, 6 com ligante + 1 % de lignina, 6 com ligante + 4 % de lignina, 6 com ligante + 6 % de lignina. Em cada um dos ensaios a seguir foram utilizados dois corpos de prova.

4.4.3. ENSAIO MARSHALL

Através do ensaio Marshall, determina-se a estabilidade, que é a resistência máxima a compressão radial, e a fluência, a deformação total apresentada pelo corpo de

prova desde a aplicação da carga inicial nula, até a aplicação da carga máxima, de misturas betuminosas usinadas a quente (Bernucci et al., 2008).

O ensaio consiste da aplicação de uma carga de compressão sobre o corpo de prova cilíndrico regular, denominado corpo de prova Marshall, de 100 mm de diâmetro e 63,5 mm de altura. Essa carga é aplicada no corpo de prova por meio de cabeçotes curvos padronizados. A temperatura do ensaio é de 60 °C e a taxa de carregamento de 5 cm/minuto. Em geral, a parte superior da prensa é fixa e o prato inferior se desloca para cima conforme a taxa citada. Devido à resistência do material, é necessária uma força crescente para manter o prato inferior movendo-se na taxa especificada. Esta força cresce até determinado ponto em que ocorre uma perda de estabilidade do material, causada por deslocamento ou quebra de agregados. A carga máxima é denominada estabilidade Marshall e é expressa em unidade de força (no Brasil, tipicamente em kgf, ou ainda N nas normas recentes). O deslocamento vertical total do prato corresponde ao ponto de carga máxima, é denominado fluência, expressa em unidade de deslocamento (no Brasil tipicamente em mm). (Bernucci et al., 2008).

O ensaio seguiu a norma NBR 15785:2010

4.4.4 ENSAIO DE TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL

O ensaio foi efetuado em corpos de prova de acordo com a ABNT NBR 15087:2012 e consiste na aplicação de uma carga estática de compressão distribuída ao longo de duas geratrizes opostas.

O corpo de prova destinado ao ensaio foi moldado em laboratório (Marshall), de forma cilíndrica, com altura entre 3,50 cm e 6,50 cm e diâmetro de $10 \pm 0,2$ cm.

Inicialmente, foi medida a altura (H) do corpo-de-prova com paquímetro, em quatro posições equidistantes. Foi adotada como altura o valor da média aritmética das quatro leituras; também foi medido o diâmetro (D) do corpo-de-prova com o paquímetro, em três posições paralelas, e foi adotado como diâmetro o valor da média aritmética das três leituras.

O corpo de prova foi colocado em um sistema de refrigeração, por um período de 2 (duas) horas, de modo a se obter a temperatura específica de $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1$ °C. Após esse período, o corpo de prova foi colocado com sua superfície cilíndrica entre dois

frisos metálicos, curvos em uma das faces, com comprimento igual ao do corpo-de-prova.

Os pratos da prensa foram ajustados para obter uma leve compressão, capaz de manter a posição do corpo-de-prova. A carga foi aplicada progressivamente, com uma velocidade de deformação de 0,8 mm/s, até que se deu a ruptura, por separação das duas metades do corpo de prova, segundo o plano diametral vertical.

Com o valor obtido foi calculada a resistência à tração do corpo-de-prova rompido por compressão diametral, através da equação 8:

$$\sigma_r = (2F)/(\pi DH) \quad \text{Equação 8}$$

Onde: σ_r = resistência à tração, em kgf/cm²;

F = carga de ruptura, em kgf;

D = diâmetro de corpo-de-prova, em cm;

H = altura do corpo-de-prova, em cm.

4.4.5. ENSAIO DE MÓDULO DE RESILIÊNCIA

Neste ensaio a carga utilizada foi correspondente a 10% da resistência à tração (NBR 15087:2012),

O ensaio foi realizado de acordo com a norma NBR 16018:2011. O corpo de prova foi colocado na base da prensa, apoiado no friso côncavo inferior; o pistão de carga com o friso superior foi assentado em contato com o corpo de prova, diametralmente oposto ao friso inferior. Os transdutores LVDT foram fixados e ajustados de modo a se obter o registro no microcomputador, no início da escala linear dos mesmos.

A Figura 23 sintetiza a metodologia de caracterização da mistura asfáltica.

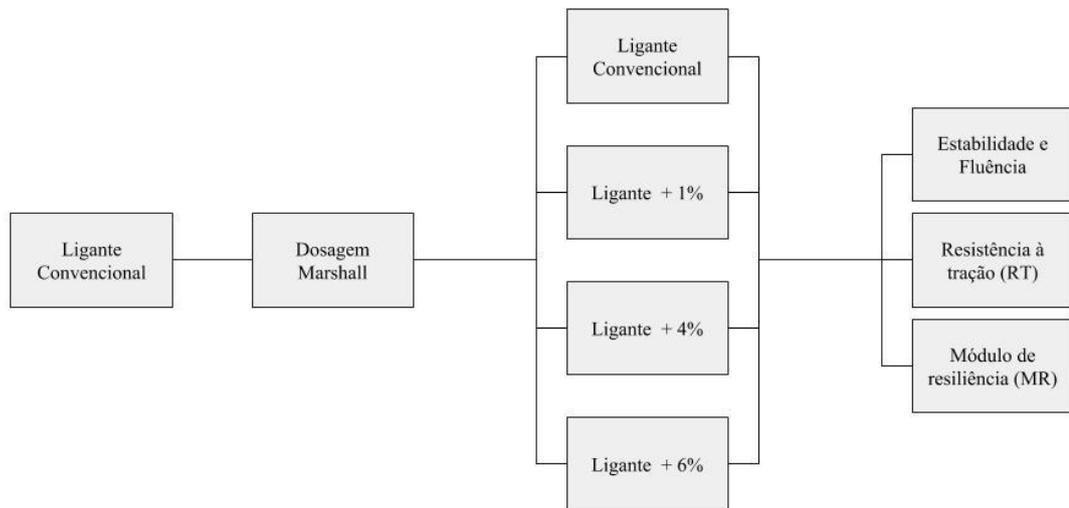


Figura 23: Fluxograma da metodologia de caracterização da mistura asfáltica.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.

5.1. LIGANTE ASFÁLTICO

5.1.1. CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL.

O efeito da adição de lignina sobre as propriedades físicas do ligante asfáltico foi avaliado usando os ensaios de pontos de amolecimento, viscosidade Brookfield e testes de penetração. A Figura 24 mostra os resultados do ensaio de ponto de amolecimento e penetração para o ligante convencional e o ligante modificado com diversos teores de lignina. A adição de lignina ao ligante provocou uma diminuição nos valores de penetração, principalmente para a amostra de ligante modificado com teor de 6% de lignina. O ponto de amolecimento aumentou com o aumento do teor de lignina.

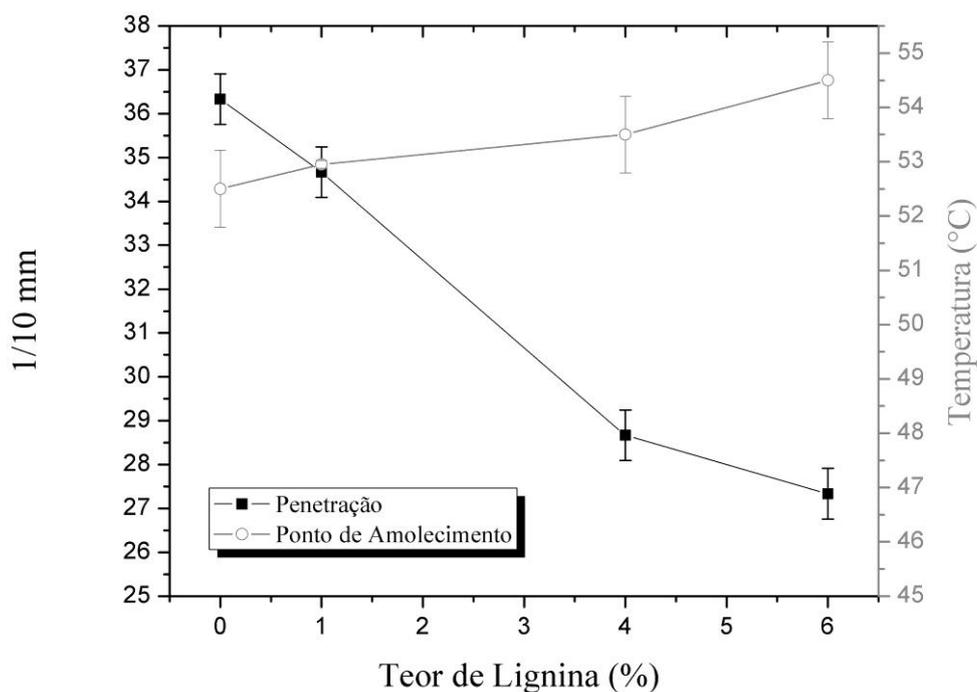


Figura 24: Ponto de amolecimento e penetração de ligantes de asfalto convencional e modificado com lignina.

A Figura 25 mostra os resultados da viscosidade a diferentes temperaturas para o ligante convencional e modificado com teor de 1%, 4% e 6% em massa de lignina. A

viscosidade aumentou à medida que o teor de lignina aumentou para todas as temperaturas avaliadas, mas principalmente para a menor temperatura avaliada (135 °C). Em temperaturas mais altas, o efeito da adição de lignina na viscosidade é reduzido. O aumento da viscosidade do ligante com teor de 6% de lignina foi associado à diminuição da penetração (Fig. 24). Esse aumento de consistência influencia o comportamento físico e reológico do ligante asfáltico deixando-o mais rígido.

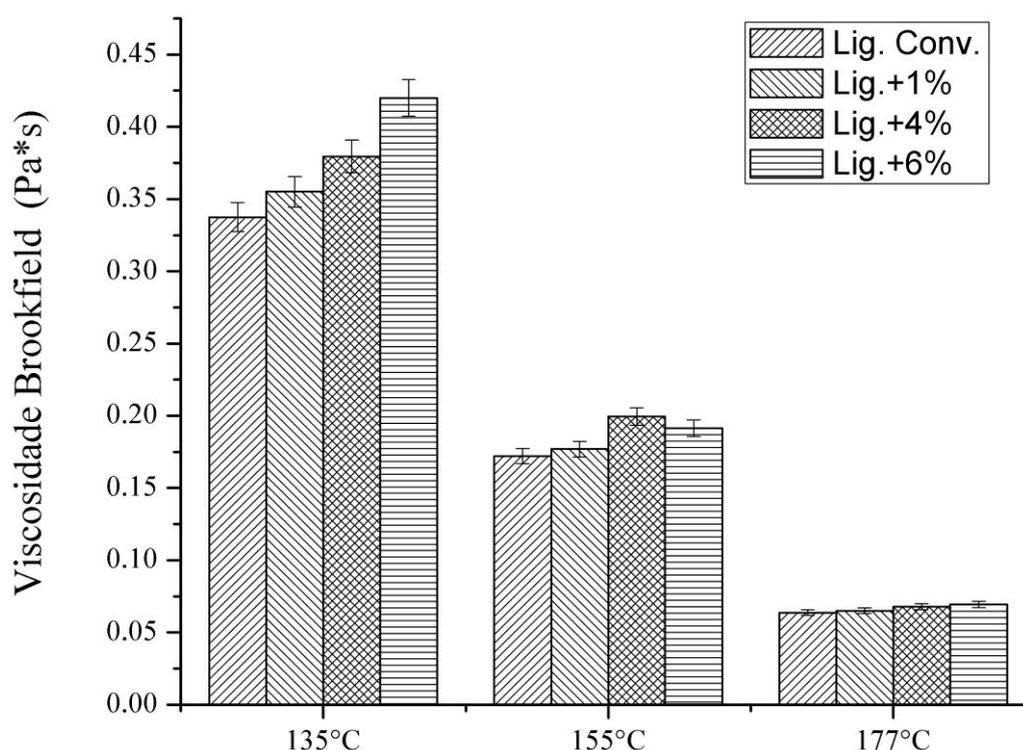


Figura 25: Viscosidade Brookfield de ligantes convencional e modificados com lignina.

Wang et al. (2013) em seu estudo utilizando dois tipos de ligante e lignina extraída da madeira em diferentes teores concluíram que a adição de lignina aumenta a viscosidade do asfalto, independente do ligante ou do teor de lignina utilizado. No entanto, todos os resultados de viscosidade estão de acordo com as especificações do

padrão Superpave (ASTM D6373). A lignina aumentou os valores de viscosidade principalmente para 135 °C (Fig. 20). A 177 °C, perto da temperatura da operação de mistura, a adição de lignina não alterou significativamente a viscosidade como mostrado na Figura 24. De acordo com a especificação *SuperPave* (ASTM D6373), a viscosidade do ligante asfáltico é determinada pelo viscosímetro rotacional. Esta especificação limita a viscosidade rotacional do ligante asfáltico convencional em 3,0 Pa.s, medida a 135 °C e com rotação entre 21 e 20 rpm, de modo a proporcionar a viscosidade do ligante asfáltico adequada para uso. O ligante asfáltico modificado com teor de 1% de lignina obteve valores de viscosidade mais baixos, apresentando melhores resultados em relação às demais misturas testadas de acordo com os testes de penetração e ponto de amolecimento.

Willians (2008) afirma em seu trabalho que a lignina endureceu o ligante em todas as fases de envelhecimento. O resultado do enrijecimento melhorou as propriedades do ligante em alta temperatura e foi prejudicial às propriedades em baixas temperaturas.

5.1.2. ESTUDO DA DEGRADAÇÃO TÉRMICA.

A exposição à temperatura elevada pode, algumas vezes, alterar a estrutura química e, por consequência, as propriedades dos materiais. Portanto, a curva de degradação térmica, em condições não isotérmicas, mostra o perfil da resistência ou estabilidade térmica que o material apresenta quando submetido a uma varredura de temperatura. A estabilidade térmica é definida como a capacidade da substância em manter suas propriedades, durante o processamento térmico, o mais próximo possível de suas características iniciais. A estabilidade térmica necessita de ser considerada em termos do ambiente imposto ao material e das funções que ele deve executar (Mothé & Azevedo, 2002).

A estabilidade térmica do asfalto modificado é uma propriedade importante a ser considerada na análise das características estruturais do pavimento asfáltico. Foi avaliado o efeito do teste RTFOT sobre a estabilidade térmica do ligante convencional e dos ligantes modificados com lignina. As Figuras 26a e 27b mostram as curvas TG e DTG numa atmosfera de nitrogênio logo após a mistura para o ligante asfáltico modificado com lignina e para o ligante convencional.

As curvas TG mostram apenas um estágio de perda de massa com temperatura de decomposição inicial de 224°C e temperatura de decomposição final de 445 °C para o ligante asfáltico convencional. Para o ligante asfáltico modificado, a temperatura de decomposição inicial foi reduzida para 210 °C e a temperatura final variou entre 445 °C e 449 °C conforme as figuras 26 e 27.

Araujo et al. (2013b) também relataram um estágio de decomposição de um ligante asfáltico convencional (CAP 50/70) e do ligante asfáltico modificado por polímero (PMA) e mostraram que a perda de massa do ligante asfáltico iniciou a uma temperatura mais alta que a do PMA (Araujo et al., 2013b). Neste trabalho, a perda de massa variou entre 74,4% para a amostra de ligante asfáltico convencional e 86,3% para o ligante asfáltico modificado com teor de 1% de lignina.

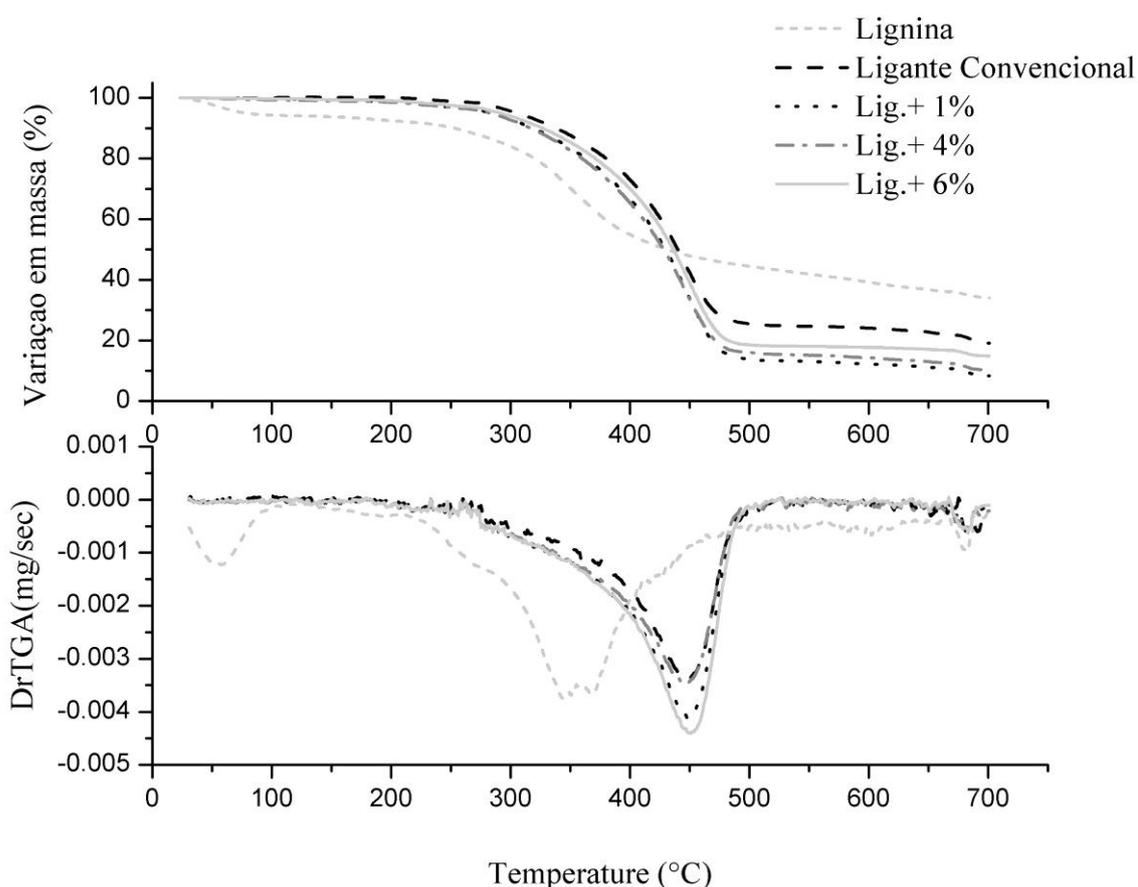


Figura 26: Curva termogravimétrica (a) e curva termogravimétrica derivada (b) para o ligante convencional, ligante modificado com lignina e lignina pura em atmosfera de nitrogênio antes do envelhecimento no RTFOT.

O ligante asfáltico sem adição de lignina apresentou a maior quantidade de resíduo. De acordo com Benbouzid e Hafsi (2008), a TG do ligante asfáltico puro e modificado apresentam apenas um estágio de decomposição em atmosfera de nitrogênio, fato que corrobora os resultados encontrados neste estudo. Os picos mostrados nas curvas DTG indicam a temperatura em que a taxa de decomposição é máxima. As curvas DTG confirmaram o único estágio de decomposição do ligante e mostraram que a taxa de decomposição máxima ocorreu a 446 °C para todas as amostras estudadas. No entanto, tendo em conta que a área dos picos é proporcional à perda de massa da amostra, observou-se uma variação na perda de massa para cada amostra estudada. Observou-se ainda que, após 500 °C, as curvas TG e DTG começaram a ficar planas com o aumento da temperatura, pois as amostras ficam mais estáveis e a perda de massa no processo é atribuída principalmente a uma maior volatilização de resíduos de polímeros, asfaltenos e carbonização de resíduos (Wang et al., 2015).

A análise térmica da lignina indicou que abaixo de 100 °C ocorre desidratação (Xiao et al., 2001). Na lignina Kraft, ainda existem polissacarídeos que se decompõem a baixas temperaturas. Nesta fase, a maior taxa de desidratação ocorreu a 63 °C e a perda de massa foi inferior a 6%. A degradação de lignina ocorreu em uma ampla faixa de temperatura, estendendo-se a temperaturas acima de 500 °C. O motivo da ampla faixa de temperatura é que a decomposição ocorre em várias etapas e essas etapas se sobrepõem (Kim et al., 2014). Na degradação da lignina, ocorre a decomposição dos anéis aromáticos de sua estrutura. Na faixa de 250-550 °C, ocorreu a maior perda de massa em torno de 55%. A 700 °C, a lignina apresentou 40% da massa inicial.

Segundo Figueroa (2009), a degradação térmica da lignina está situada entre 225 °C e 450 °C, com a presença de reações exotérmicas. Entre 150 °C e 300 °C ocorre o rompimento das ligações de carbono e, em torno de 300 °C, as ligações laterais alifáticas começam a romper fora do anel aromático. A degradação se reflete em perda de massa. Para taxa de aquecimento lenta e atmosfera inerte, a maior perda de massa da lignina ocorre entre 250 °C e 450 °C (Alé; Kotilainen; Zamak, 2002). Até 600 °C, a perda de massa é superior a 60% para a lignina.

A maior estabilidade térmica da lignina em relação ao ligante convencional e modificado com lignina pode ser explicada pelo fato da lignina apresentar em sua estrutura cadeias alifáticas e unidades fundamentais ligadas entre si por anéis

aromáticos, apresentam ainda uma grande variedade de grupos funcionais oxigenados, este último em atmosfera de N_2 são degradados, ao final da degradação das estruturas oxigenadas na estrutura da lignina restaria ainda os compostos aromáticos e cadeias alifáticas –resíduo com alto teor de carbono- que conferem assim maior estabilidade a lignina.

A Figura 27 mostra as curvas termogravimétricas em atmosfera de nitrogênio de ligante com e sem lignina após o RTFOT.

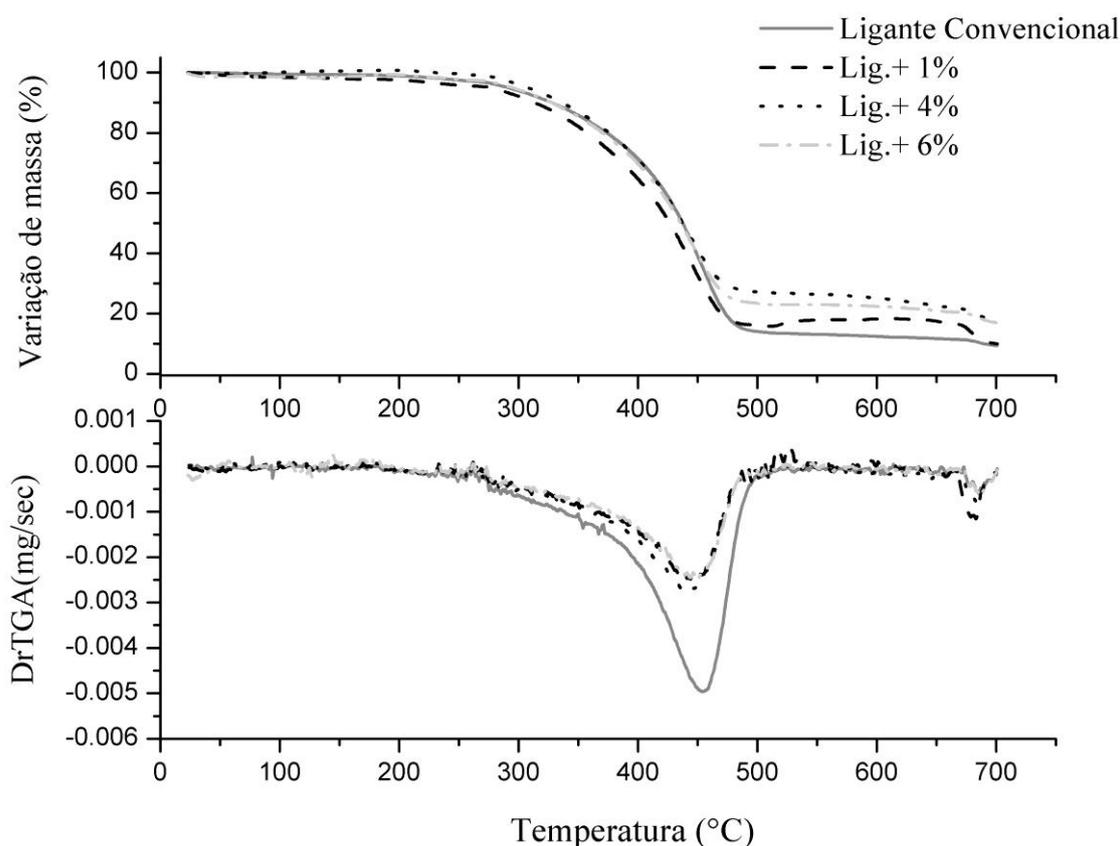


Figura 27: Curva termogravimétrica (a) e curva termogravimétrica derivada (b) para o ligante convencional, ligante modificado com lignina em atmosfera de nitrogênio e envelhecidas no RTFOT.

A adição maior teor de lignina afetou ainda mais a estabilidade térmica do ligante. Na curva TG, observou-se apenas um estágio de decomposição, com temperatura de decomposição inicial de 242 °C e uma temperatura final de 445 °C, para o ligante asfáltico modificado com teor de 4% de lignina. Outras amostras estudadas mostraram a temperatura de decomposição inicial de 227 °C e a temperatura de

decomposição final variou entre 443 °C e 445 °C, com perda de massa variando de 72,5% (ligante com 4% de lignina) e 86,0% para o ligante convencional.

As amostras de ligante asfáltico não envelhecido apresentaram menor estabilidade térmica com menor perda de massa do que a amostra envelhecida no RTFOT conforme relatado na literatura (Araujo et al., 2013b). Para o ligante asfáltico modificado com lignina a maior taxa de perda de massa foi observada para todas as amostras antes do RTFOT. Com o envelhecimento, ocorreu uma ruptura de duplas ligações e reticulação, aumentando a estabilidade térmica.

A menor estabilidade térmica para o ligante modificado com lignina foi observada para a amostra antes do envelhecimento por RTFOT usando a análise de TG. Este mesmo resultado foi encontrado em um trabalho anterior para o PMA (Araujo et al., 2013b), este fato pode ser explicado pela produção de oxigênio endógeno. Quando as amostras de ligante convencional e modificado com lignina são analisadas por TG antes do RTFOT, as amostras modificadas com lignina apresentam cerca de 20% a mais de oxigênio devido à presença da lignina, este fato pode diminuir a estabilidade das amostras modificadas com lignina. Porém, depois que as amostras são submetidas ao RTFOT(injeção de O₂ na amostra) a amostra de ligante convencional pode esta mais sujeita a reações de oxidação, já que a lignina é um antioxidante podendo assim diminuir a oxidação do ligante. Com isso, a amostra de ligante convencional passa a apresentar menor estabilidade em relação as amostras de ligante modificado.

A Figura 27a mostra a ocorrência de um resíduo mais elevado e, portanto, uma menor perda de massa para o ligante com teores de 4% e 6% de lignina. As curvas DTG mostraram um único estágio de decomposição do ligante e uma taxa de decomposição máxima de 444 °C para todas as amostras estudadas.

A Figura 28 mostra as curvas TGA e DTG em uma atmosfera de oxigênio para o ligante asfáltico convencional, ligante asfáltico modificado com teor 6% de lignina e para a lignina pura.

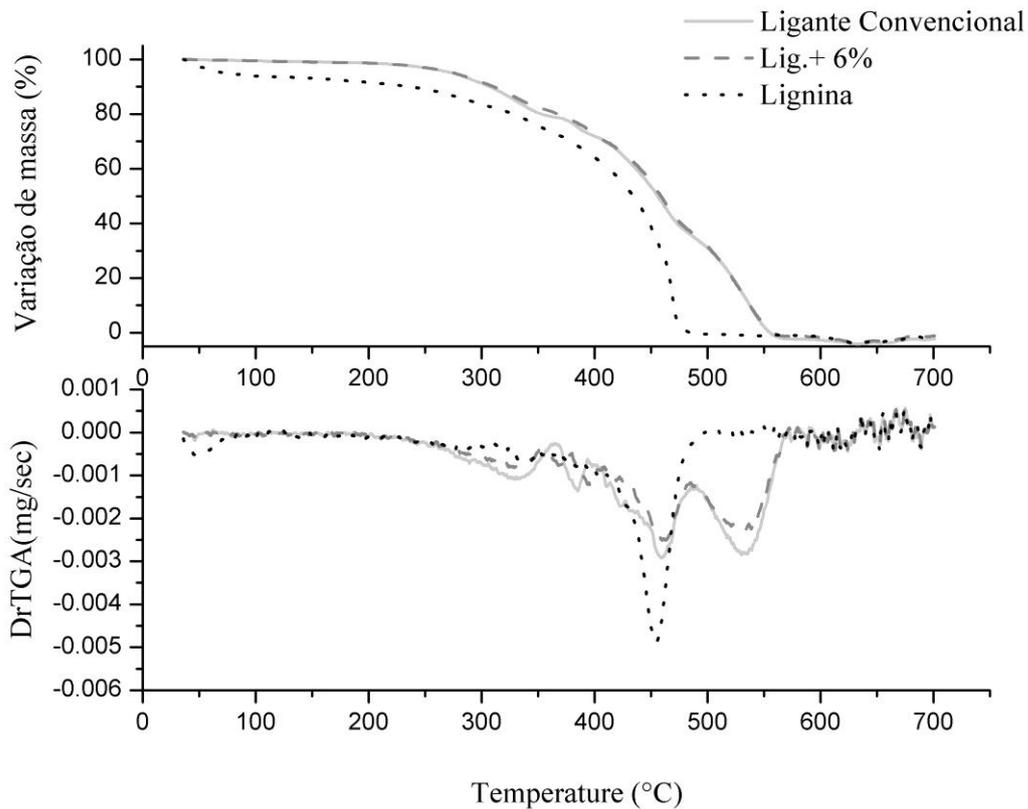


Figura 28: Curva termogravimétrica (a) e curva termogravimétrica derivada (b) para o ligante convencional, ligante modificado com teor de 6% de lignina e lignina pura em atmosfera de oxigênio.

A lignina mostrou uma estabilidade térmica menor do que o ligante convencional degradando em um estágio cuja temperatura máxima é de 467 °C. O ligante convencional apresentou temperatura máxima de degradação a 518 °C e apresentou três grandes estágios de decomposição térmica (335 °C, 465 °C e 518 °C). Não foi observada alteração na estabilidade térmica do ligante modificado com teor 6% de lignina em comparação com o convencional. Um comportamento semelhante foi observado para o estudo de degradação em atmosfera de nitrogênio. O ligante modificado com um teor de 6% de lignina apresentou uma temperatura máxima de degradação de 508 °C, apresentando três grandes estágios de decomposição térmica (342 °C, 393 °C e 508 °C).

A Figura 28b mostra apenas um estágio de decomposição para a amostra de lignina pura e três estágios de decomposição para a amostra de ligante convencional e ligante asfáltico modificado com teor de 6% de lignina. O evento a 465 °C mostrado na

curva DTG provavelmente se refere à degradação do núcleo mono-aromático presente tanto no ligante convencional quanto na lignina. A degradação a 518 °C provavelmente se refere aos anéis aromáticos condensados de asfaltenos e resíduos carbonosos da decomposição das moléculas aromáticas menores. As estruturas aromáticas conferem maior estabilidade térmica ao ligante convencional e ao ligante modificado com lignina.

O ligante convencional é um material estável até 200 °C numa atmosfera de O₂ e até 250 °C sob uma atmosfera de N₂. A lignina pura começa a perder massa a temperaturas inferiores a 100 °C, devido à perda de água, apresentando perda de massa lenta devido à volatilização de moléculas de massa molar inferior. A lignina é termicamente muito menos estável do que o ligante convencional como resultado da menor presença de compostos aromáticos condensados e do maior índice de grupos de oxigênio na sua estrutura (-OH, -OCH₃, -C=O).

A lignina não diminuiu a estabilidade térmica do ligante modificado e não aumentou a volatilidade do ligante convencional, que é um ponto positivo a ser considerado, uma vez que não aumentou o conteúdo de voláteis liberados durante o processamento da mistura de asfalto, não aumentando o impacto ambiental.

5.1.3. DESEMPENHO MECÂNICO.

O reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) é usado para caracterizar o comportamento viscoelástico de ligante asfáltico em altas temperaturas. O teste DSR avalia o comportamento do ligante asfáltico submetido a tensões sinusoidais e calcula o módulo de cisalhamento complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ) (Wang e Derewecki, 2013). A magnitude do módulo complexo e o grau de ângulo de fase são utilizados para determinar a relação entre a rigidez do asfalto e a deformação reversível ou irreversível (Abbas et al., 2002, Al-Mansob et al., 2016, Araujo et al., 2013b). A relação $|G^*|/\sin(\delta)$ foi escolhida como o parâmetro para *Strategic Highway Research Program* (SHRP) para avaliar a resistência a trilha de roda. Um ligante com um alto valor G^* é mais rígido e um ligante com um baixo valor de $\sin(\delta)$ é mais elástico (Bahia e Anderson, 1995).

Neste estudo, o teste DSR foi realizado antes e após o teste RTFOT e também após o PAV. A Figura 29 mostra os resultados dos testes de ligantes não envelhecidos, envelhecidos por RTFOT e envelhecidos usando-se PAV em altas temperaturas sem

lignina e com diferentes teores de lignina. Os resultados indicaram que a lignina provocou um aumento no valor de $G^*/\text{sen}\delta$ à medida que o teor de lignina aumenta. À medida que $G^*/\text{sen}\delta$ aumenta, o asfalto torna-se mais resistente à deformação (Bahia e Anderson, 1995; Xu et al., 2017). Araujo et al. (2013b) também relataram um módulo complexo maior para asfaltos modificados com polímeros em baixas frequências (altas temperaturas) para amostras antes e após o envelhecimento por 100 horas (Araujo et al., 2013b). A resistência à trilha de roda das misturas de asfalto-lignina aumentou à medida que o teor de lignina aumenta, e este resultado concorda com o trabalho recentemente publicado por Xu et al. (2017).

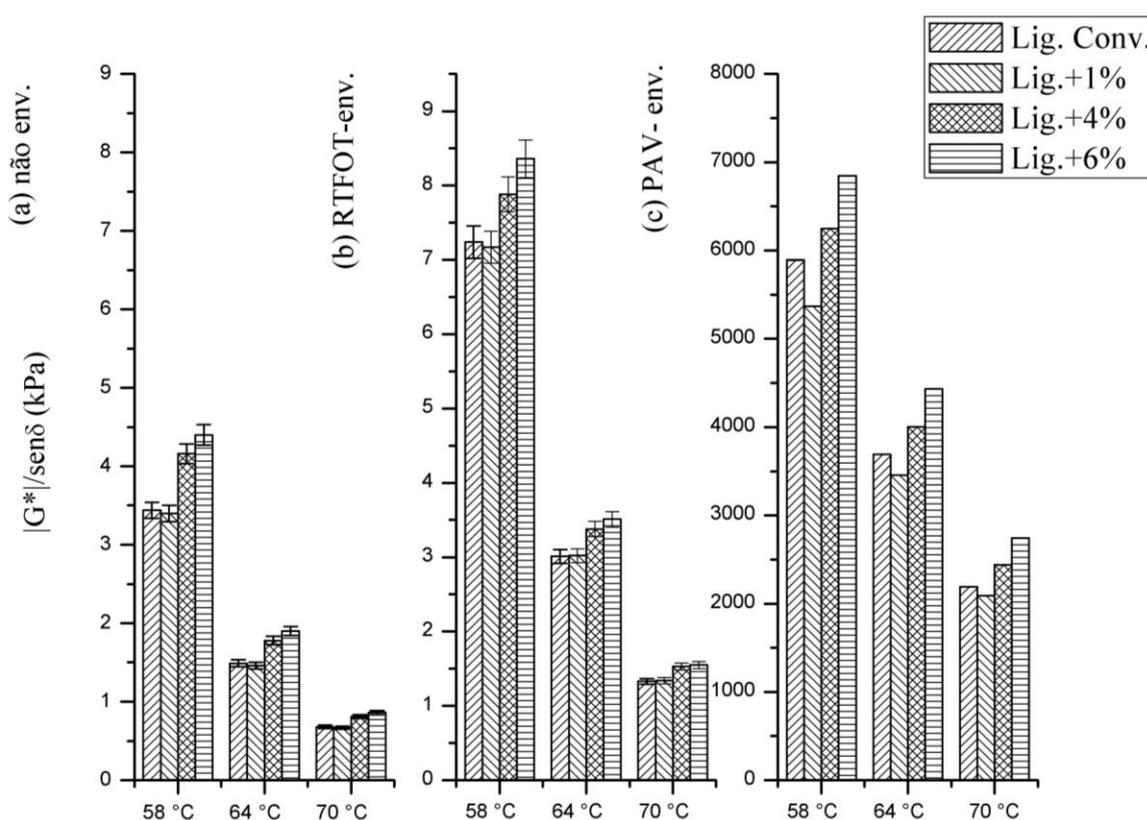


Figura 29: Valores de $|G^*/\text{sen}(\delta)$ versus temperatura para ligante convencional e modificado com lignina em três estágios: (a) antes do envelhecimento, (b) envelhecidos usando-se RTFOT e (c) envelhecidos usando-se PAV.

Os ligantes asfálticos modificados com lignina envelhecidos em curto prazo (RTFOT) produziram resultados semelhantes aos das misturas não envelhecidas. A Figura 29b mostra uma tendência típica que pode ser observada em todas as misturas

estudadas: o mesmo padrão que aparece na Figura 29a, com $|G^*|/\sin(\delta)$ aumentando à medida que aumenta o teor de lignina. Em geral, quanto maior a quantidade de lignina, maior é a rigidez do ligante asfáltico.

As amostras envelhecidas usando-se PAV mostraram resultados semelhantes aos resultados obtidos para misturas não envelhecidas e envelhecidas no RTFOT. Em geral, quanto maior o teor de lignina, maior a rigidez. A Figura 29c mostra o efeito da adição de lignina às propriedades do ligante em temperatura intermediária. O valor $|G^*|/\sin(\delta)$ aumentou com o aumento do teor de lignina, com exceção da amostra de ligante modificado com 1% de lignina, que obteve um valor $|G^*|/\sin(\delta)$ aproximadamente 9% menor que o valor da amostra de ligante convencional.

O Reômetro de Fluência em Viga (BBR) avalia a resistência do ligante asfáltico a trincas térmicas, que ocorre em baixas temperaturas (Roberts et al., 1996). As amostras envelhecidas usando-se PAV foram testadas a baixas temperaturas usando-se o BBR. O BBR fornece o módulo de rigidez e o parâmetro de relaxação (m). Um valor de m maior indica que o ligante asfáltico apresenta maior capacidade de absorver tensões térmicas, como aumento do valor de m o ligante se torna mais eficiente na dissipação das tensões formadas durante a contração do ligante, quando a temperatura do pavimento cai abruptamente, minimizando a formação de trincas e fissuras. (McCready e Williams, 2008). Os padrões SuperPave determinam que as amostras podem trincar em uma determinada temperatura de teste quando a rigidez é maior do que 300 MPa ou com um valor de m menor que 0,300.

A Figura 30 a mostra os resultados do teste de BBR para as amostras de ligante submetidos ao PAV a baixas temperaturas para o ligante convencional e ligantes modificados com lignina.

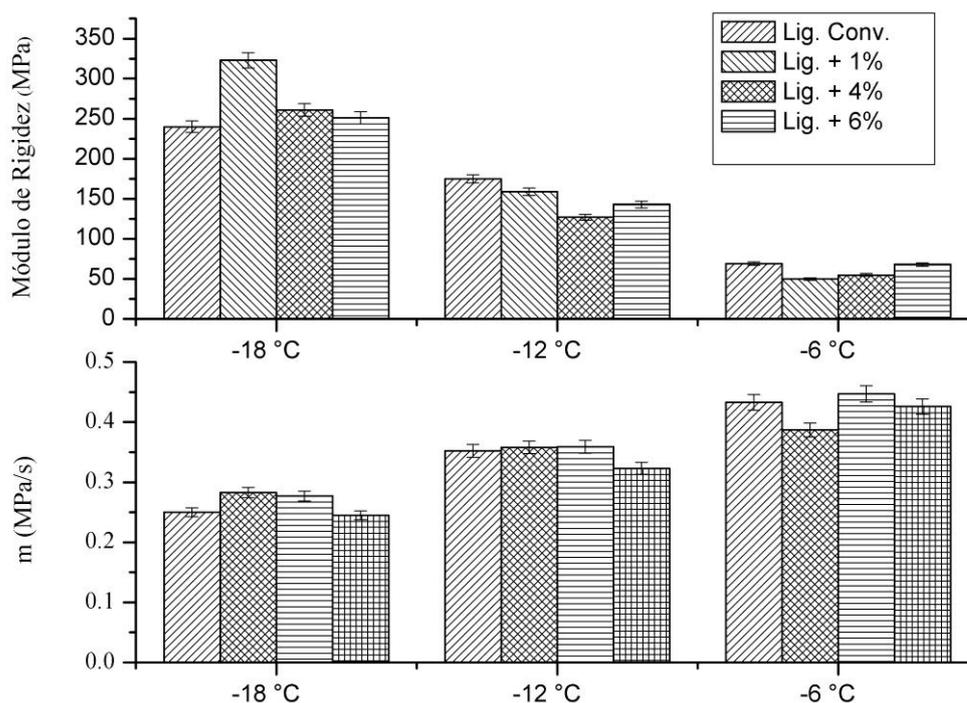


Figura 30: (a) Módulo de rigidez e a (b) parâmetro de relaxação (valor m) para o ligante convencional e ligante modificados com lignina.

Os resultados mostram que as misturas com diferentes teores de lignina obtiveram menores valores do módulo de rigidez em relação ao ligante convencional nas temperaturas de -6 °C e -12 °C. À -18 °C, as misturas com diferentes teores de lignina apresentaram maiores valores de módulo de rigidez, cuja rigidez indica tensões térmicas mais elevadas segundo McCready e Williams (2008). Os resultados obtidos a -6 °C e -12 °C mostram que as misturas com diferentes teores de lignina são menos suscetíveis à fissuração térmica. Em relação aos resultados obtidos a -18 °C, as amostras apresentaram maiores valores de módulo de rigidez em relação ao ligante convencional, mas todos os valores obtidos estavam dentro dos requisitos do módulo de rigidez na especificação SuperPave (≤ 300 MPa), com exceção do ligante modificado com 1% de lignina, que apresentou um valor 7% superior ao limite estabelecido na especificação SuperPave.

A Figura 30b mostra os resultados do valor de m para o ligante asfáltico convencional e modificado com lignina em diferentes temperaturas. Os resultados

obtidos são consistentes com o módulo de rigidez; a adição de lignina provoca um aumento no valor m . De acordo com McCready e Williams (2008), um aumento do valor de m indica uma pasta flexível que absorve as tensões térmicas de forma eficiente. A lignina melhora significativamente a resistência do asfalto ao craqueamento térmico a temperaturas de até -12°C .

5.1.4. ENVELHECIMENTO.

O envelhecimento do ligante pode ser avaliado pelo índice de carbonila (Araujo et al., 2013a). Os espectros FTIR do ligante convencional e ligante modificado com lignina foram obtidos após o teste RTFOT (envelhecimento a curto prazo) e subsequentemente após o teste de intemperismo durante 10, 20, 30, 40, 50, 100, 150, 200 e 250 horas (envelhecimento a longo prazo) (Lins et al., 2008). As reações de oxidação geram a formação de compostos contendo o grupo carbonila $\text{C} = \text{O}$ (Lins et al., 2008, Mouillet et al., 2008).

A Figura 31 mostra os valores do índice de carbonila encontrados. Houve redução nos valores do índice de carbonila para todas as amostras modificadas com lignina em todos os estágios do envelhecimento, e este resultado também foi encontrado por Xu et al. (2017) que estudou o desempenho anti-envelhecimento do ligante asfáltico modificado com lignina de madeira.

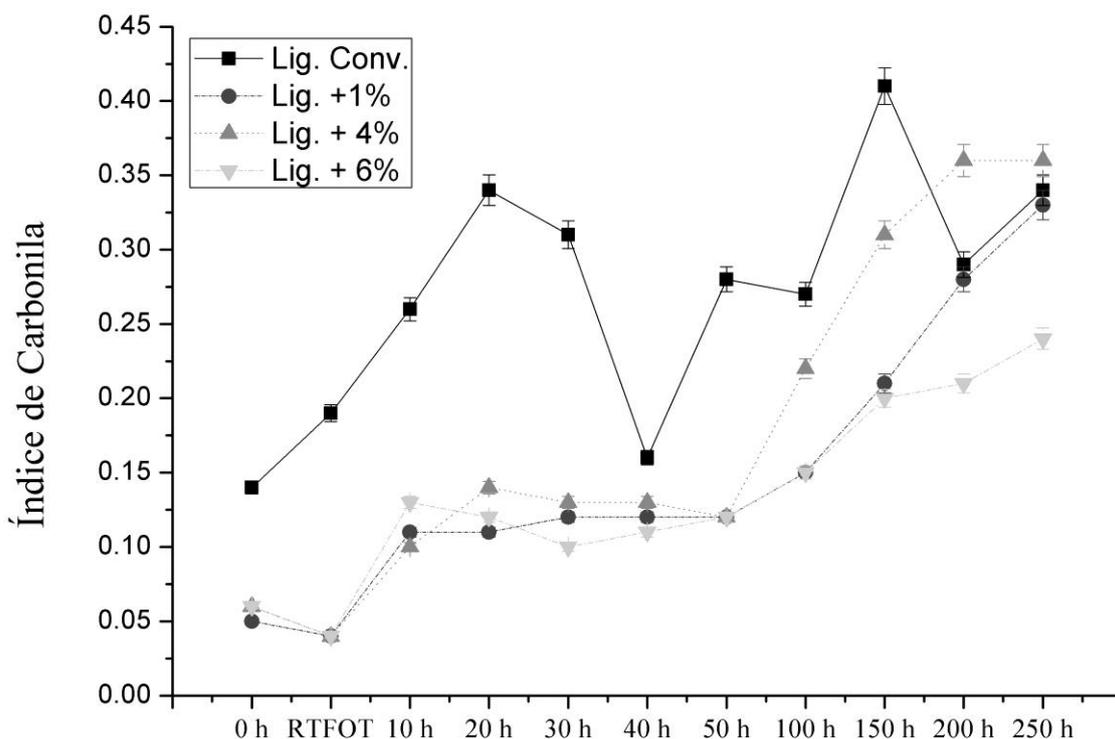


Figura 31: Índice de Carbonila para o ligante convencional e ligante modificados com lignina.

A fotodegradação causa quebra da cadeia e reações de oxidação que aumentam a concentração de grupos $C = O$. O índice de carbonila geralmente aumenta durante a fotodegradação (Lins et al., 2008, Mouillet et al., 2008). Uma redução no valor do índice de carbonila significa que a amostra é menos afetada pelo processo de oxidação; portanto, a amostra torna-se menos rígida e menos propensa a trincas (Mouillet et al., 2008, Lins et al., 2008). Os resultados sugerem que a lignina exibe atividade antioxidante, porque a lignina neutraliza os radicais livres que podem ser formados durante a reação de oxidação do ligante asfáltico.

Isso porque Peterson e Glaser (2011) apresentaram um mecanismo de reação lenta (Figura 32) que é responsável pela maior parte do aumento da dureza do asfalto durante o tempo de serviço do pavimento. Essa reação requer um radical livre como iniciador. A importância da reação lenta de oxidação é que ela afeta o endurecimento do asfalto, pois envolve a oxidação do carbono que está ligado ao anel aromático (Figura 32.V) das moléculas principalmente na fração polar aromática. Essas moléculas reativas

são componentes de pré-asfaltenos. O hidrogênio ligado ao carbono benzílico é facilmente removido para formar um radical livre, que reage rapidamente com o oxigênio atmosférico para formar um hidroperóxido (Figura 32.VII). Esse hidroperóxido pode então reagir ou se decompor em diversas rotas que dependem da origem do asfalto e das condições do ambiente, como por exemplo: concentração de enxofre, mobilidade molecular, temperatura e disponibilidade de oxigênio. As principais rotas de reação são a decomposição dos hidroperóxidos para formar cetonas e a reação dos hidroperóxidos com sulfetos para formação de sulfóxidos. Conforme descrito anteriormente, a formação de cetonas leva a formação de componentes que produzem asfaltenos, e desta forma aumenta a viscosidade do asfalto.

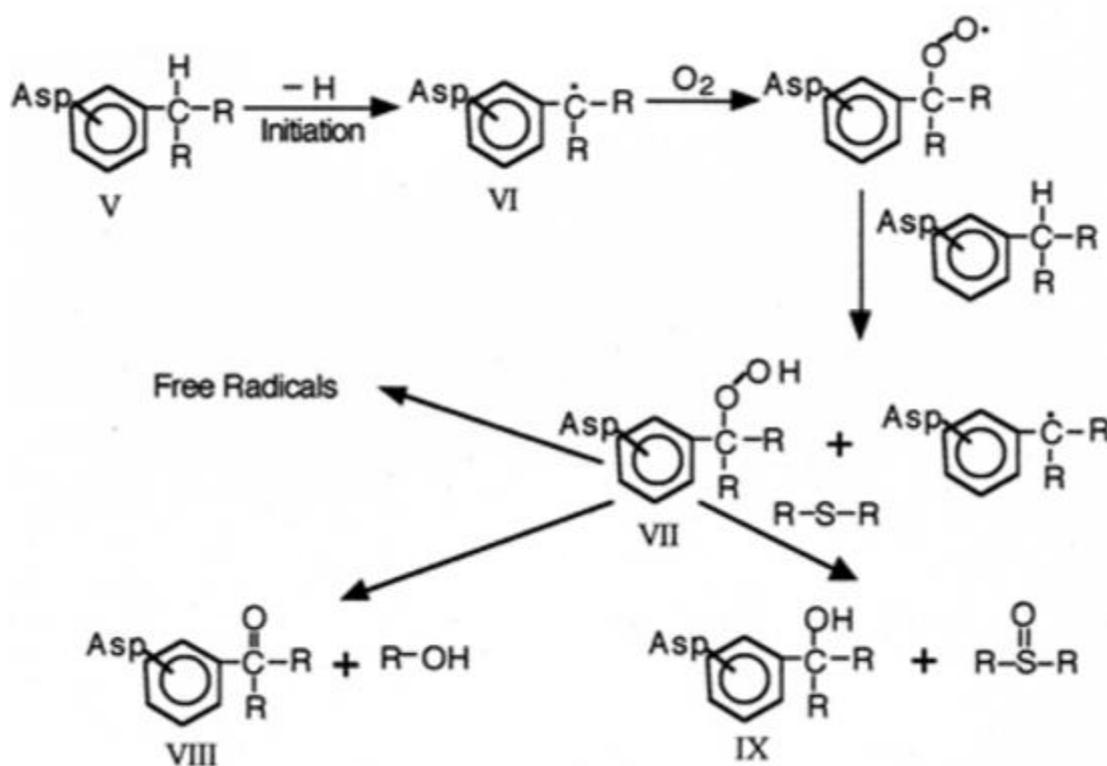


Figura 32: Reações de Oxidação Lenta (Petersen & Glaser, 2011).

A lignina atua como antioxidante, o que significa que ela deve oxidar preferencialmente no lugar do ligante. Segundo Azadfar et al. (2015), a lignina pode doar hidrogênio que reage com os radicais livres do ligante asfáltico evitando assim a oxidação do mesmo.

Ressalta-se ainda que quando a lignina oxida, a literatura (Azadfar et al., 2015) mostra que quando a lignina doa hidrogênio leva a formação do grupo funcional cetona

que contém um grupo carbonila A Figura 33 mostra o mecanismo proposto por Azafar et al. (2015). Ao medir o índice de carbonila pelo FTIR, a origem do carbonila não é detectada. Os testes já são favoráveis, independentemente da fonte de carbonila, mas deve ser considerado que parte da faixa de carbonila medida no espectro de FTIR pode ser proveniente da lignina, o que faria com que o conteúdo de carbonila do ligante fosse ainda menor que o calculado neste trabalho.

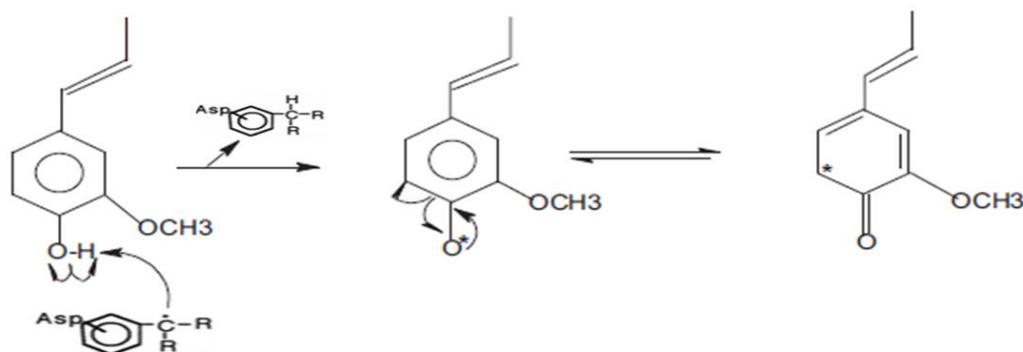


Figura 33: Reação potencial entre DPPH e compostos derivados da lignina. Adaptado de Azadfar et al. (2015)

O índice de carbonila do ligante asfáltico convencional aumentou até 20 horas na câmara de intemperismo e depois diminuiu drasticamente após 40 horas. O índice de carbonila do ligante asfáltico convencional aumentou novamente e mostrou uma nova diminuição após 200 horas de envelhecimento. Em um trabalho anterior (Araujo et al., 2013a), o mesmo ligante 50/70 mostrou um comportamento semelhante. Houve um aumento do índice de carbonila até 40 horas na câmara de intemperismo com o mesmo ciclo de teste, o índice de carbonila aumentou novamente e mostrou uma diminuição após 200 horas na câmara de intemperismo. O ligante asfáltico modificado com lignina mostrou um índice de carbonila inferior ao do ligante convencional, com exceção do ligante modificado com 4 % de lignina após 200 horas do teste de intemperismo. Nota-se que este mostrou um aumento acentuado no índice de carbonila a partir de 100 horas de exposição na câmara de intemperismo. A partir das 20 horas de exposição na câmara de intemperismo, o ligante asfáltico modificado com teor de 6% de lignina mostrou o menor índice de carbonila e a maior resistência ao envelhecimento.

Relacionando os resultados do teste FTIR aos resultados do teste DSR, pode-se concluir claramente que a adição de lignina foi benéfica para o ligante, uma vez que o ligante modificado com lignina torna a mistura mais rígida. Essa rigidez não se deve ao

aumento da oxidação das amostras, pois o teste FTIR mostra que os valores do índice de carbonila das amostras modificadas com lignina são inferiores ao índice de carbonila do ligante convencional.

5.2. MISTURA ASFÁLTICA

5.2.1. ESTABILIDADE E FLUÊNCIA MARSHALL

A Figura 34 mostra os valores encontrados para a estabilidade Marshall para as amostras de mistura asfáltica com ligante convencional e ligante modificado com diversos teores de lignina. As amostras modificadas com teor 1% e 6% de lignina apresentaram redução no valor da estabilidade em 6,1% e 0,5% respectivamente. Já a amostra modificada com teor 4 % apresentou um aumento no valor da estabilidade em 13 %, sendo, portanto, a amostra que apresentou melhor resultado.

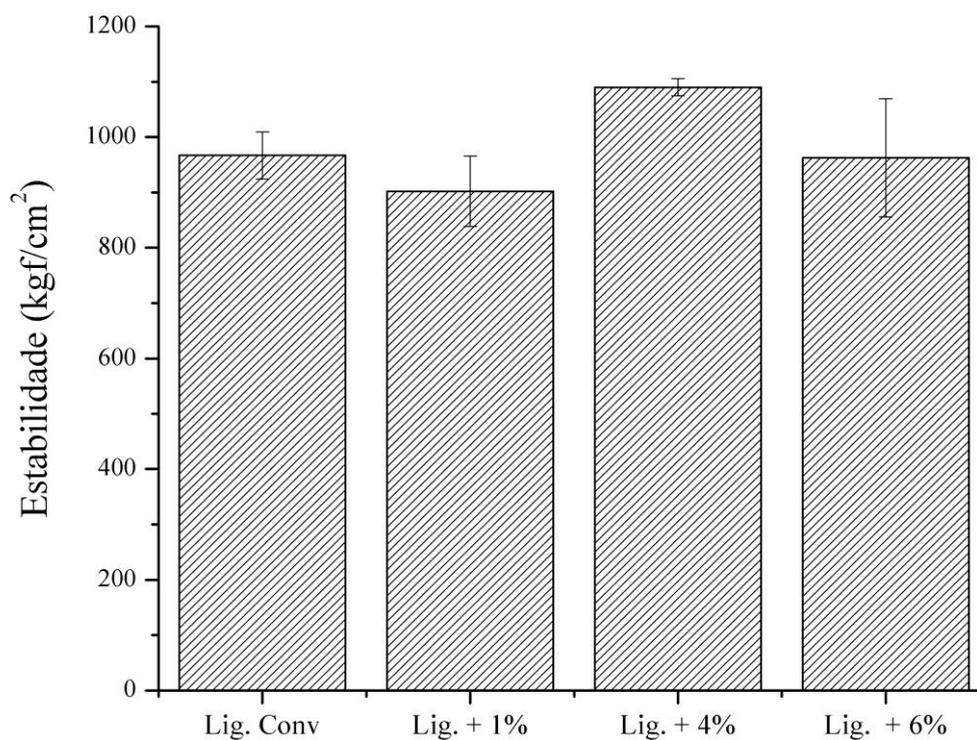


Figura 34: Estabilidade Marshall do ligante convencional e do ligante modificado com lignina.

Porém todos os valores encontrados então dentro dos requisitos de dosagem de concreto asfáltico do NBR 15785:2010, que estabelece um valor mínimo para a estabilidade de 500 kgf/cm².

A literatura ainda é escassa no que se refere ao uso de lignina extraída da madeira em misturas asfálticas, porém existem alguns estudos referentes ao uso de fibra de lignina em misturas asfálticas.

Segundo Chen et al. (2009), a adição de fibras de lignina à mistura asfáltica aumenta a estabilidade Marshall indicando sua maior resistência a trilha de roda. Este resultado pode ser atribuído a efeitos de adesão.

Ainda segundo Chen et al. (2009), quando a mistura asfáltica começa a apresentar trincas, a fibra de lignina serve como uma "ponte" que resiste à propagação do desenvolvimento de trincas, é o chamado "*bridging cracking effect*". No entanto, a mistura asfáltica é um material inconsistente, composto não uniforme e multifásico composto de agregados e ligante asfáltico. Portanto, lignina em excesso, tal como 10%, pode não se dispersar uniformemente, podendo coagular e formar pontos fracos dentro da mistura.

Os resultados encontrados para a fluência Marshall para as amostras de mistura asfáltica com ligante convencional e ligante modificado com diversos teores de lignina são mostrados na Figura 35.

Os resultados obtidos mostram que todas as amostras modificadas com lignina apresentaram pequena redução nos valores de fluência em relação à amostra de ligante convencional. As reduções foram de 5,6 %, 6,8% e 12,8 % para as amostras modificadas com lignina com teor de lignina de 1%, 4% e 6% respectivamente.

Segundo Chen et al. (2009), o aumento da estabilidade e fluência também resulta no aumento da rigidez do material que ajuda a resistir ao surgimento de trincas e suas propagações.

Apesar da ligeira diminuição nos valores de fluência Marshall, os resultados estão dentro no limite de acordo com o trabalho de Panda et al., (2013), que recomenda um valor de fluência de 2 mm a 4 mm para misturas asfálticas.

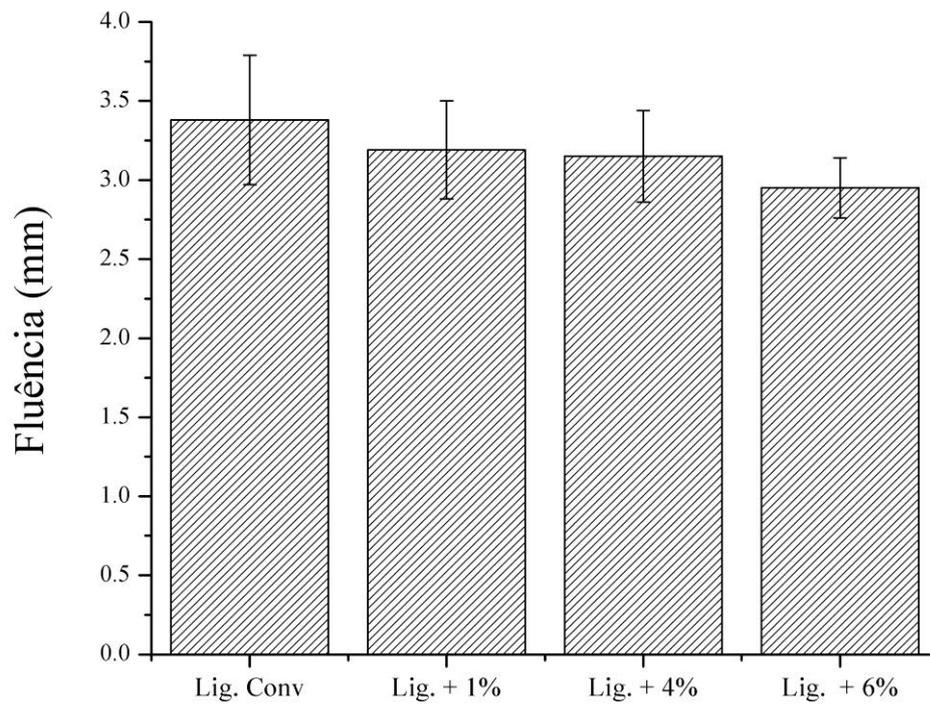


Figura 35: Fluência Marshall do ligante convencional e do ligante modificado com lignina.

Segundo Arabani e Tahami (2017), a estabilidade indica a resistência da mistura asfáltica à pressão, tensão horizontal e ao cisalhamento induzido pela carga de compressão. Um dado importante obtido com o teste Marshall é a razão de estabilidade (kgf/cm^2) pelo fluxo (mm), que é chamado coeficiente Marshall (CM), que indica a resistência da mistura asfáltica à deformação permanente e ao trincamento.

A Figura 36 mostra os valores do coeficiente Marshall para a amostra de ligante convencional e modificado com lignina.

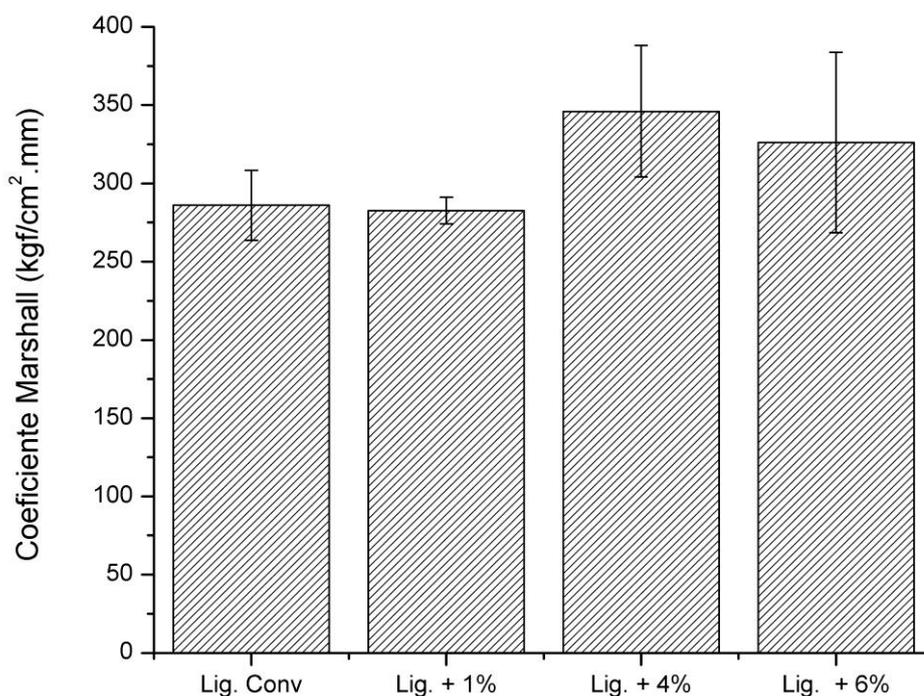


Figura 36: Coeficiente Marshall para a amostra de ligante convencional e modificado com lignina.

Para amostras de ligante modificado com teores de 4% e 6% de lignina houve um aumento no valor do coeficiente Marshall de 20% e 13%, respectivamente, em relação à mostra de mistura asfáltica com ligante convencional. O coeficiente Marshall da amostra de ligante modificado com teor de 1% de lignina praticamente não foi alterado em relação à amostra de mistura asfáltica convencional.

Segundo Arabani e Tahami (2017), um valor de CM mais alto indica que a mistura asfáltica é mais rígida e tem maior resistência à deformação permanente. Arabani e Tahami (2017) ainda afirmam que os modificadores contribuem para uma maior adesão entre agregados e ligante asfáltico. Uma razão para o aumento dessa adesão em mistura asfáltica modificada, é que a adição de compostos com estrutura porosa, como a lignina, tem uma forte tendência em adsorver ligante asfáltico, este fato pode tornar o ligante asfáltico mais espesso com conseqüente diminuição do teor de ligante asfáltico livre. Isso aumenta a força adesiva entre o ligante asfáltico e agregados melhorando a capacidade geral da mistura asfáltica em suportar cargas.

Logo, todas as amostras de mistura asfáltica modificada com lignina apresentaram resultados satisfatórios em relação à resistência da mistura asfáltica à deformação permanente e ao trincamento.

5.2.3 ENSAIO DE RESISTÊNCIA A TRAÇÃO POR COMPRESSÃO DIAMETRAL

A Figura 37 mostra os valores encontrados para o ensaio de resistência a tração para as amostras de mistura asfáltica com ligante convencional e ligante modificado com diversos teores de lignina.

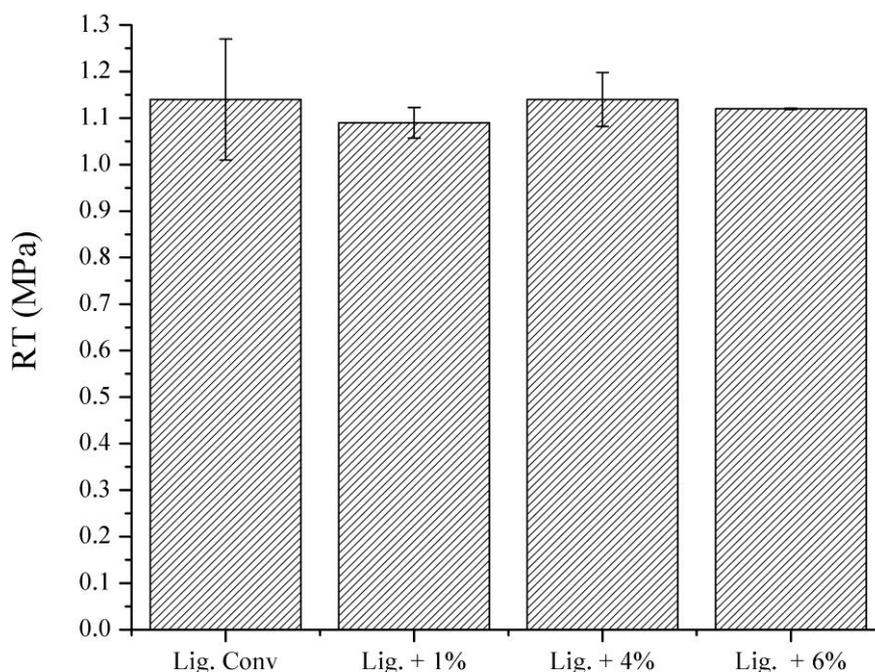


Figura 37: Resistência à tração por compressão diametral do ligante convencional e do ligante modificado com lignina.

Os resultados mostram que praticamente não houve alteração nos valores encontrados para a resistência a tração. Isso significa que a adição de lignina à mistura asfáltica praticamente não interferiu nas propriedades de resistência a tração da mistura asfáltica.

Todos os valores encontrados então dentro dos requisitos de dosagem de concreto asfáltico do NBR 15087:2012, que estabelece um valor mínimo para a resistência à tração de 0,65 MPa.

5.2.3 MÓDULO DE RESILIÊNCIA

A Figura 38 mostra os valores encontrados para o ensaio do módulo de resiliência (MR) para as amostras de mistura asfáltica com ligante convencional e ligante modificado com diversos teores de lignina.

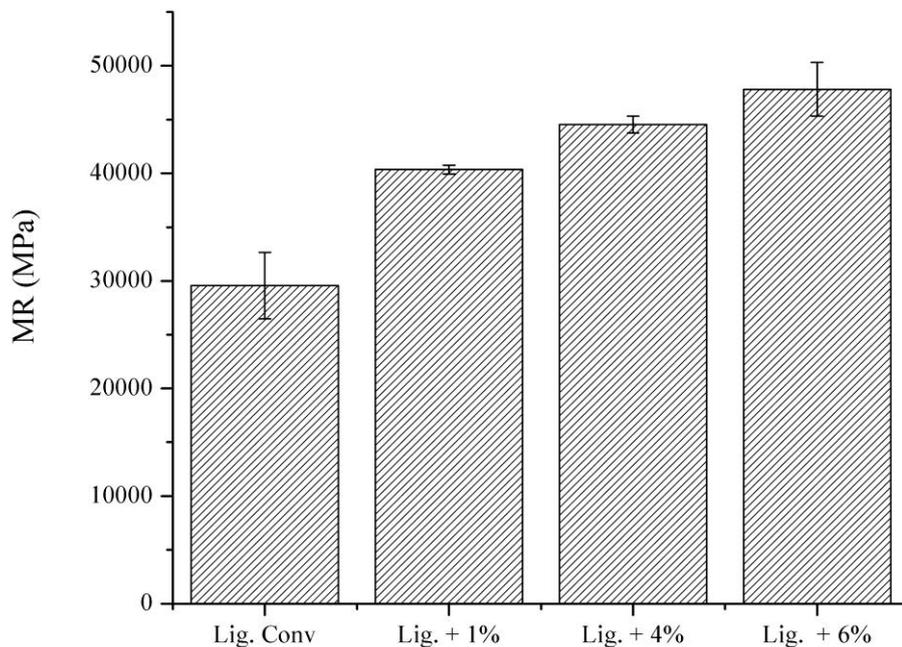


Figura 38: Módulo de Resiliência do ligante convencional e do ligante modificado com lignina

A Figura 38 mostra que todas as amostras de mistura asfáltica modificada com lignina apresentaram maiores valores no ensaio do módulo de resiliência em relação à amostra de mistura asfáltica convencional. Os aumentos foram de 8% para as amostras de mistura asfáltica modificadas com teor de 1% e 4% de lignina. A amostra de mistura

asfáltica modificada com teor de 6% de lignina apresentou um aumento de 45% no módulo de resiliência em relação à mistura asfáltica com ligante não modificado.

Zoorob e Suparma (2000), explicam que o módulo de resiliência é um indicador da capacidade da mistura asfáltica de propagar a carga e também controlar o nível de tráfego. É bem conhecido que o tráfego cria uma tensão de deformação na parte inferior das camadas da mistura asfáltica que são sujeitas a trincas por fadiga, juntamente com a tensão de compressão que pode levar a uma deformação permanente.

Pourtahmasb et al. (2015) afirmam que o teste de módulo de resiliência pode ser usado para representar as condições de mistura asfáltica submetidas ao tráfego em pavimentos asfálticos e oferece a capacidade de comparar o comportamento da mistura asfáltica em várias condições e estados de tensão.

Segundo Karami et al. (2017), misturas asfálticas que apresentam maior módulo de resiliência distribuem as cargas em uma área mais ampla. Espera-se, assim, que as misturas de asfalto modificadas com lignina apresentem maior resistência à deformação à trincas, especialmente para a mistura asfáltica modificada com 6% de lignina.

Não há na literatura valores de módulo de resiliência para misturas asfálticas com esse tipo de aditivo. Porém, de acordo com Bernucci et al. (2008), valores típicos de módulos de resiliência onde as misturas asfálticas são ensaiadas a 25°C estão situados na faixa de 2.000 a 8.000 MPa. Todos os valores de MR encontrados para as misturas asfálticas estão dentro deste intervalo citado.

Segundo Fayzrakhmanova, et al. (2015), compostos e polímeros que não estão sujeitos a dissolução em água são de maior interesse para aplicações em estruturas rodoviárias, isso porque frações como hidroxila, metoxila e carbonila contidas nesses compostos aumentam potencialmente a adesão do ligante ao agregado devido a interação química com grandes grupos de rochas carbonáticas da parte mineral do concreto asfáltico.

Em seu trabalho Fayzrakhmanova, et al. (2015) realizaram um estudo da força de adesão de ligante asfáltico modificado com lignina versus o teor de lignina (os teores variaram entre 0 a 100%), para esse estudo eles utilizaram placas de mármore coladas com uma fina camada de ligante modificado com lignina. Os resultados mostraram que a força de adesão aumentou até atingir um valor de 10% em teor de lignina, após esse valor a força de adesão diminuiu. Os autores citam que, com o aumento do teor de lignina, até certo ponto, os grupos funcionais melhoram a força de adesão na superfície

das micelas do asfalto. Quando o teor de lignina é próximo de 10 % ocorre saturação da superfície das micelas do asfalto e a adesividade máxima é alcançada.

Sundstrom et al. (1983) também realizaram um estudo do efeito da adição de lignina em misturas asfálticas. Seus resultados mostraram que o teor ótimo de lignina foi alcançado quando a mistura apresentou teor de 6% de lignina, e que a adição de lignina provocou ligeiro aumento na estabilidade e fluência Marshall. Ainda é relatado que, com o aumento do teor de lignina, a viscosidade aumentou e começa a haver precipitação de lignina no ligante asfáltico. Em seu estudo, a adição máxima de lignina estudada foi de 40% em massa (Sundstrom et al.,1983).

Vale ainda ressaltar que esses resultados vão de encontro aos resultados encontrados neste trabalho referentes ao estudo do ligante asfáltico, onde os resultados mostram que a adição de lignina ao ligante asfáltico aumentou os valores de $G^*/\sin(\delta)$ e, conseqüentemente, aumentou a rigidez do ligante asfáltico, conferindo maior resistência à deformações plásticas, e também, de acordo com o ensaio do módulo de resiliência, a resistência à deformação permanente aumentou, ou seja, apesar do aumento da rigidez do ligante asfáltico houve um aumento da resistência a deformação permanente permitindo que o revestimento absorva tensões mais altas, uma vez que se torna menos deformável, isso provavelmente devido à maior força de adesão entre o ligante e os agregados que a lignina provoca.

Misturas asfálticas modificadas com fibras de lignina necessitam de mais ligante uma vez que as fibras de lignina podem absorver o ligante, com isso apresentam maiores teores ótimos de ligante asfáltico em relação a uma mistura asfáltica convencional. Diferentes teores de fibra de lignina podem levar a uma proporção ótima de agregado nas misturas asfálticas (Fu et al., 2016)

Ainda segundo Fu et al. (2016), a fibra de lignina possui excelente resistência ao calor e absorção de óleo. Além disso, apresenta baixa densidade e é porosa o que faz com que a área superficial da fibra de lignina seja muito maior que as demais, conseguindo absorver mais ligante. O desempenho em altas temperaturas do ligante asfáltico convencional pode ser melhorado através da dispersão de fibras de lignina. A fibra de lignina pode absorver grandes quantidades de ligante asfáltico. No entanto, a uniformidade da dispersão da fibra de lignina diminui com o aumento do teor de fibras, de modo que o desempenho em altas temperaturas das misturas asfálticas diminui. O estudo de Fu et al. (2016) revelou que a adição de fibra de lignina aumentou o

desempenho da mistura asfáltica. A estabilidade dinâmica aumentou inicialmente, porém caiu com o aumento da adição do teor de lignina.

Esses resultados são compatíveis com os resultados encontrados nesse trabalho, visto que dos testes realizados pode-se considerar que a adição da lignina não provocou grandes alterações nas propriedades da mistura asfáltica nos testes de estabilidade e fluência Marshall, e resistência à tração por compressão diametral. Porém o ensaio do módulo de resiliência mostrou que a mistura asfáltica modificada com 6% de lignina apresentou resultado superior a quase 50% de aumento em relação à amostra da mistura asfáltica convencional. Esse ensaio mostrou que a mistura modificada com lignina apresentou melhor resposta elástica ao tráfego, isso significa que a mesma conseguiu absorver melhor o impacto do tráfego voltando ao seu estado original, diminuindo assim as deformações no pavimento apresentando "flexibilidade" suficiente para suportar as demandas de tráfego e boa resistência à tração para evitar rupturas prematuras.

Esses resultados também são compatíveis com os resultados encontrados para o ligante asfáltico. Isso porque a amostra de ligante asfáltico modificado com teor de 6% de lignina apresentou melhores resultados na avaliação do índice de carbonila realizado por FTIR, maior rigidez nos testes realizados no DSR e menor valor de penetração, isso porque segundo Rodrigues et al. (2017), ligantes que apresentam maior consistência, ou seja, maior resistência à penetração tende a gerar misturas asfálticas mais resistentes à deformação permanente.

6. CONCLUSÕES

O uso da lignina como agente modificador de ligante asfáltico e mistura asfáltica foi benéfico considerando o desempenho do pavimento e sua vida útil. A lignina cumpriu satisfatoriamente a função de antioxidante.

Os ligantes modificados com lignina mostraram uma maior resistência à altas temperaturas e uma maior resistência às trincas em baixas temperaturas, demonstrando também uma maior resistência à fotodegradação do que o ligante convencional.

Os ligantes modificados com lignina apresentaram valores de penetração mais baixos do que o ligante convencional, principalmente para os ligantes com 6% em massa de lignina.

A viscosidade Brookfield aumentou à medida que o teor de lignina aumentou em todas as temperaturas avaliadas, mas principalmente à temperatura mais baixa (135 °C).

Em uma atmosfera de nitrogênio, os ligantes convencional e modificado com lignina apresentaram um comportamento térmico semelhante. O envelhecimento através do RTFOT aumentou a estabilidade térmica do ligante modificado com lignina.

Em uma atmosfera de oxigênio, a degradação térmica da lignina ocorreu em uma única fase, o ligante convencional e os modificados com diversos teores de lignina apresentaram pelo menos três estágios de decomposição.

Em relação à mistura asfáltica, praticamente não houve alteração na estabilidade e fluência Marshall assim como no ensaio de resistência a tração, porém, no ensaio do módulo de resiliência, as amostras modificadas com lignina, especialmente com teor de 6%, mostraram maior resistência a deformação plástica e com isso conseguindo suportar melhor o efeito do tráfego sem sofrer deformações permanentes.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Abbas, A., Choi, B.C., Masad, E., Papagiannakis, T., 2002. The influence of laboratory aging method on the rheological properties of asphalt binders. *J. Test. Eval.* 30, 171–176.

Alataş, T. Yılmaz, M., Kök, V.V., Koral, A., 2012. Comparison of permanent deformation and fatigue resistance of hot mix asphalts prepared with the same performance grade binders. *Construction and Building Materials*. Volume 30 Pages 66-72

Alataş T., Kızırgil, M.E., 2013. 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 (5), p. 1030-1039.

Alé, R., Kotilainen, R., Zamnan, A., 2002. Thermochemical Behavior of Norway Spruce (*Picea abies*) at 180-225 °C. *Wood Science and Technology*, Nova York, v. 36, n.1, p. 71-163.

Al-Mansob, R.A., Ismail, A., Yusoff, N.I.M., Albrka, S.I., Azhari, C.H., Karim, M.R., 2016. Rheological characteristics of unaged and aged epoxidised natural rubber modified asphalt. *Constr. Build. Mater.* 102, 190–199.

Apeageyi, A.K., 2011. Laboratory evaluation of antioxidants for asphalt binders. *Construction and Building Materials*, v. 25, p. 47-53.

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

Araujo, M.F.A, Lins, V.F.C, Pasa, V.M.D, Leite, L.F.M., 2013a. Weathering aging of modified asphalt binders. *Fuel Proces. Technol.* 115, 19–25.

Araujo, M.F.A.S., Leite, L.F.M., Pasa, V.M.D., Lins, V.F.C., 2013b. Rheological and thermal behavior of weathering aged polymer modified bitumen. *Braz. J. Petrol. Gas* 7 (4), 155-167.

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

Bahia, H. U., Anderson, D.A., 1995. Strategic Highway Research Program Binder Rheological Parameters: Background and Comparison with Conventional Properties. In *Transportation Research Record 1488*, TRB, National Research Council, Washington, D.C., 32–39.

Bahia et al., 2001. Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design – NCHRP – Report 459. Washington; National Academic Press, 95p.

Balbo, J. T., 2007. Pavimentação Asfáltica – materiais, projeto e restauração. São Paulo, Oficina de Textos, 558p.

Bell, A. (1989), "Summary report on the aging of asphalt aggregate systems," *Transportation Research Board*, 10, 1-121.

Benbouzid, M. & Hafsi, S., 2008. Thermal and kinetic analyses of pure and oxidized bitumens. **Fuel**, vol. 87, p. 1585-1590.

Bernucci L.B, Motta L.M.G., Ceratti, J.A.P., Soares, J.B., 2006. Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros. Rio de Janeiro: PETROBRAS, ABEDA.

Bernucci L.B, Motta L.M.G., Ceratti, J.A.P., Soares, J.B., 2008. Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros. Rio de Janeiro: PETROBRAS, ABEDA.

Bertollo, S. A. M., 2002. Avaliação Laboratorial de Misturas Asfálticas Densas Modificadas com Borracha Reciclada de Pneus. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo. São Paulo.

Bonet, I. I., 2002. Valorização Do Resíduo Areia de Fundição (RAF). Incorporação nas massas asfálticas do tipo C.B.U.Q. 142 p. Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-graduação em Engenharia de Produção. Universidade Federal de Santa Catarina.

Bononi, V. L. R., 1999. Zigomicetos, basidiomicetos e deuteromicetos: noções básicas de taxonomia e aplicações biotecnológicas. São Paulo: Instituto de Botânica, Secretaria do Meio Ambiente, 184 p.

Cabané, M. et al., 2004. Condensed lignins are synthesized in poplar leaves exposed to ozone. *Plant Physiol.*, v. 134, n. 2, p. 586-594.

Chen, H., Xu, Q., Chen, S., Zhang, Z., 2009. Evaluation and design of fiber-reinforced asphalt mixtures *Materials and Design* 30 2595–2603

Cravo, M. C. C., 20016. Efeitos do envelhecimento térmico e fotoquímico em ligantes asfálticos, mástique e matriz de agregados finos. Tese de Doutorado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 280p.

Cong, P., Wang, J., Li, K., Chen, S., 2012. Physical and rheological properties of asphalt binders containing various antiaging agents, *Fuel*, v. 97, p. 678-684.

Cobertt L.W., 1969. Composition of asphalt based on generic fractionation using solvent deasphalting, elution – adsorption chromatography and densimetric characterization. *An. Chem.*, v. 41, p.576.

Corbett, L. W., and Merz, R. E. (1975). "Asphalt binder hardening in the Michigan Test Road after 18 years of service," *Transportation Research Record*, (544).

Cortizo, M.S., Larsen, D.O., Bianchetto, H., Alessandrini, J.L., 2004. Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts, *Polymer Degradation and Stability*, v. 86, p. 275-282.

Dantas, L. N., 2015. Estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Tese de Doutorado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, 218p

Farcas, F., (1996), Etude d'une methode de simulation du vieillissement sur route des bitumes. Laboratoire Central des Ponts et Chaussées Feist, W.C. Weathering and protection of wood. In: Annual Meeting of the American Wood-Preservers' Association, 79, 1983, Kansas City. Proceedings

Fayzrakhmanova, G. M., Zabelkin, S. A., Grachev, A. N., and Bashkirov, V. N., 2015. Study of the Properties of a Composite Asphalt Binder Using Liquid Products of Wood Fast Pyrolysis. *Polymer Science, Series D, Vol. 9, No. 2, pp. 181–184*.

Fernández-Gómez WD, Rondón Quintana H, Reyes Lizcano F, 2013. A review of asphalt and asphalt mixture aging., *Ingeniería e Investigación*, v. 33, p. 5-12.

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

Figuerola, M.J.M, 2009. Comportamento da madeira a temperaturas elevadas. *Ambiente Construído*, Porto Alegre, v. 9, n. 4, p. 157-174.

Fu, Z., Dang, Y., Guo, B., Huang, T., 2016. Laboratory investigation on the properties of asphalt mixtures modified with double-adding admixtures and sensitivity analysis. *Journal of traffic and transportation engineering (english edition)*; 3 (5):412 e 426

Ge, D., Yan, K., You, L., Wang, Z., 2017. Modification mechanism of asphalt modified with Sasobit and Polyphosphoric acid (PPA). *Constr. Build. Mater.* 143, 419-428.

Giuliani F, Merusi F, Filippi s, Biondi D, Finocchiaro ML, Polacco G, 2009. Effects of polymer modification on the fuel resistance of asphalt binders, *Fuel*, v. 88, p. 1539-1546.

Hamlat S, 2007. Étude de la résistance des revêtements routiers aux sollicitations tangentielles. Université de Nantes: Thèse de Doctorat .

Herrington, P. R.,1998. "Oxidation of bitumen in the presence of a constant concentration of oxygen," *Petroleum Science and Technology*, 16(9), 1061–1084.

Instituto do asfalto (IA),2001. Manual de asfalto. Rio de Janeiro

Jones D.R.,1992. Understanding how the origin and composition of paving grade asphalt cements affect performance – SHRP Asphalt Research Program Technical Memorandum.

Jones IV, D. R., and Kennedy, T. W. (1991), *The Asphalt Model: Results of the SHRP Asphalt Research Program*. Transportation Research Board VTI Rapport 372A, Part 4.

Kandhal, P. S., and Chakraborty, S. (1996), "Effect of asphalt film thickness on short- and long-term aging of asphalt paving mixtures," *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 1535(-1), 83–90.

Karami ,M., Nikraz,H., Sebayang, S., Irianti,L.,2017. Laboratory experiment on resilient modulus of BRA modified asphalt mixtures. *International Journal of Pavement Research and Technology*.

Kim, J., Hwang, H., Oh, S., Kim, Y., Kim, U., Choi, J. W. 2014. Investigation of structural modification and thermal characteristics of lignin after heat treatment. *Int. J. Biol. Macrom.* 66, 57-65.

Kuang, D., Yu, J., Feng, Z., 2014. Performance evaluation and preventive measures for aging of different bitumens. *Construction and Building Materials.* 66 209–213,

Lars, H. et al.,2000. Do the extracellular enzymes cellobiose dehydrogenase and manganese peroxidase form a pathway in lignin biodegradation *FEBS*, v. 477, n. 1, p. 79-83.

Lesueur, D., 2009. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Advances in Colloid and Interface Science*, v. 145(1-2), p. 42–82.

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

Lins, V.F.C., Araújo, M.F.A.S., Yoshida, M.I., Ferraz, V., Andrada, D., Lameiras, F., 2008. Photodegradation of Hot Mix Asphalt. *Fuel* 87, 3254-3261.

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

Maity, S.K., Kumar, S., Srivastava, M., Kharola, A. K., Maurya, K.K., Konathala, S., Chatterjee A.K., Garg, M.O., 2015. Characterization of asphaltenic material obtained by treating of vacuum residue with different reactive molecules. *Fuel* 149 8–14

Manoel, G. F., 2008. *Contribuição ao Estudo da Formulação de Emulsões Asfálticas e da Modificação de Asfaltos com Polímeros*, Belo Horizonte: s.n.

Martinez, G., and Caicedo, B. (2008), "Efecto de la radiación ultravioleta en el envejecimiento de ligantes y mezclas asfálticas. Master Thesis. Universidad de Los Andes. Bogotá- Colombia

McCready, N., Williams, C., 2008. Utilization of Biofuel Coproducts as Performance Enhancers in Asphalt Binder. *Transp Res Rec J Transp Res Board* 2051, 8–14.

Masson, J.-F., Collins, P., and Polomark, G. (2005), "Steric hardening and the ordering of asphaltenes in bitumen," *Energy and Fuels*, 19(1), 120-122.

Mothé & Azevedo, A.D.,2002. *Análise Térmica de Materiais*. I-editora, São Paulo – SP, 300p.

Mouillet V, Farcas F, Besson S, 2008. Ageing by UV radiation of an elastomer modified bitumen, *Fuel*, v. 87, p. 2408-2419.

Nahar, N.S; Schmets, A.J.M.,2014. Microstructural changes in bitumen at the onset of crack Formation. *European Polymer Journal* 56 17–25. 10 April 2014

Napa, 1982 .*Mix Design Techniques– Part I*. NAPA TAS-14. National Asphalt Pavement Association, Instructors Manual.

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

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

Panda, M., Suchismita, A., Giri, J. P., 2016. Utilization of Ripe Coconut Fiber in Stone Matrix Asphalt Mixes. *International Journal of Transportation Science and Technology*, vol. 2, no. 4, – pages 289 – 302 289

Patriota, M.B., 2004. *Análise Laboratorial de Concreto Betuminoso Usinado à Quente Modificado com Adição de Borracha Reciclada de Pneus – Processo Seco*, 128f. Tese (Mestrado em Ciências em Engenharia Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro.

Peiliang, C; Jianying, Y; Shuanfa, C., 2010. Effects of epoxy resin contents on the rheological properties of epoxy-asphalt blends. *Volume 118, Issue 6, Pages 3678–3684.*

Pechenyi, B. G., and Kuznetsov, O. I. (1990), "Formation of equilibrium structures in bitumens," *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, 26(7), 372–376

Petersen J, 1984. Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: state of the art, *Transportation Research Board*, Washington, DC, 999, p. 13-30.

Petersen, J. C., Robertson, R. E., Branthaver, J. F., Harsenberg, P. M., Duvall, J. J., Kim, S. S., Anderson, D. A., Christiansen, D. W., Bahia, H. U., 1994. Binder characterization and evaluation. *Strategic Highway Research Program.*, Vol. 1.

Petersen JC, 2009. A review of the fundamentals of asphalt oxidation: chemical, physicochemical, physical property, and durability relationships, *Transportation Research E-Circular*, v. 1, *Transportation Research Board*.

Pourtahmasb M.S., Karim, M.R., Shamsirband, S., 2015. Resilient modulus prediction of asphalt mixtures containing Recycled Concrete Aggregate using an adaptive neuro-fuzzy methodology, *Constr. Build. Mater.*, 82 257-263

Raes, J. et al., 2003. Genome-wide characterization of the lignifications toolbox in *Arabidopsis*. *Plant Physiol.*, v. 133, n. 3, p. 1051-1071.

Read, J., Whiteoak, D., & Shell Bitumen. (2003). The Shell Bitumen handbook (5th ed.). London: Thomas Telford.

Road research laboratory -RRL. Bituminous material in road construction. Londres, Inglaterra, Her Majesty's Stationery office, 1962 apud Coelho, V. 1992. Consideração sobre o Método Marshall. In: 26 reunião anual de pavimentação. Aracaju. Anais.

Roberts, F.L., Kandhal; R.E, Brown; D.L., T.W. K., 1996. Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction. NAPA. Maryland.

Rodrigues, T. O., Silva, D.B., Lopes Lucena, L. C. F., Lopes, M. C., 2017. Performance of warm mix asphalt containing Moringa oleifera Lam seeds oil: Rheological and mechanical properties. Construction and Building Materials 154 137–143.

Salla, J et al., 2012. Improvement of UV resistance of wood surfaces by using ZnO nanoparticles. Polymer Degradation and Stability 97 592-596

Santana H, Salathé J E, 1990. Os asfalto-polímeros e o dimensionamento de pavimentos asfálticos. 10º Encontro do Asfalto. Rio de Janeiro.

Sheng, Y., Li, H., Guo, P., Zhao, G., Chen, H., and Xiong, R., 2017. Effect of Fibers on Mixture Design of Stone Matrix Asphalt. Appl. Sci., 297; doi:10.3390/app7030297

Stewart, D., 2008. Lignin as a base material for materials applications: Chemistry, application and economics industrial crops and products 27 202–207

Silva, L.S, Forte, M.M., 2005. Envelhecimento UV de ligantes asfálticos. Revista transportes. vol. XIII, n. 2, p. 5-20.

Soares, J.B., Freitas, F.A.C., Branco, J.V.C., e Motta, L.M.G., 2000. Método de Previsão do Teor Ótimo de Ligante em Misturas Asfálticas tipo CBUQ. 32 Reunião Anual de Pavimentação, ABPv, Brasília, v. I, p. 148-160.

Speight, J. G. (2007), The chemistry and technology of petroleum. 4 Ed. Springer
Sultana S, Bhasin A, 2014. Effect of chemical composition on rheology and mechanical properties of asphalt binder, Construction and Building Materials, v. 72, p. 293-300.

Sundstrom, D.W; Klel,H.E; Daubenspeck,T.H; 1983. Use of Byproduct Lignins as Extenders in Asphalt. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.,22, 496-500

Swiertz D, 2010. Asphalt aging characteristics, rheological implications and laboratory techniques, Madison: University of Wisconsin.

Taiz, L.; Zeiger, E.,2009.Fisiologia vegetal. 4.ed. Porto Alegre: Artmed, 719p.

Traxler, R. N. (1961), "Relation between asphalt composition and hardening by volatilization and oxidation," Association of Asphalt Paving Technologist. Proceedings Vol 30, pp 359-372

Tomial, I.A., 2011, Efeito do tempo e temperatura de transporte de massa asfáltica sobre o envelhecimento do CAP. XVI Cila, Rio de Janeiro

Vasconcelos, K. L.; Soares, J. B.,2005. Influência da densidade máxima teórica na dosagem de misturas asfálticas. In: REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, 36., 2005, Curitiba. Anais.

Vidal ACF, Hora AB, 2010. Perspectivas do setor de biomassa de madeira para geração de energia, BNDS Setorial, v. 33, p. 261-314.

Wang, H. Derewecki, K.,2013. Rheological Properties of Asphalt Binder Partially Substituted with Wood Lignin. Airfield and Highway Pavement. Sustainable and Efficient Pavemente.

Wang, Y.Y., Sun, L., Qin, Y.X., 2015. Aging mechanism of SBS modified asphalt based on chemical reaction kinetics. *Constr. Build. Mater.* 91, 47–56.

Wei J, Li Y, Dong F, Feng H, Zhang Y, 2014b. Study on the amorphous poly alpha olefin (APAO) modified asphalt binders, *Construction and Building Materials*, v. 66, p. 105-112.

Whiteoak D, 1990. SHELL Bitumen Handbook. Inglaterra: SHELL.

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

Willians, R.,2008. Using lignin as an asphalt antioxidant. Center for Transportation Research an Education.

Xiao F, Amirghanian S, Wang H, Hao P, 2014. Rheological property investigations for polymer and polyphosphoric acid modified asphalt binders at high temperatures, *Construction and Building Materials*, v. 64, p. 316-323.

Xu, G., Wang, H., Zhu, H., 2017. Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin. *Constr. Build. Mater.* 151, 801-808.

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

Zhang, F; Hu, C., 2015. The research for structural characteristics and modification mechanism of crumb rubber compound modified asphalts. *Construction and Building Materials* 76 330–342

Zhang, H ; Zhu, C; Tan , B; Shi, C.,2014. Effect of organic layered silicate on microstructures and aging properties of styrene–butadiene–styrene copolymer modified bitumen. *Construction and Building Materials* 68 31–38

Zoorob S., Suparma L., 2000. Laboratory design and investigation of the properties of continuously graded Asphaltic concrete containing recycled plastics aggregate replacement (Plastiphalt), *Cement Concr. Compos.* 22 233–242.

Zupanick, M., and Baselice, V. (1997), "Characterizing asphalt volatility," *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, 1586(-1), 1-9.