



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL E**  
**AMBIENTAL**  
**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO - GEOTÉCNICA**

**NATALIENE SILVA DOS SANTOS**

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO**  
**(CAP 50/70) MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA**

CAMPINA GRANDE – PB  
MAIO / 2017

**NATALIENE SILVA DOS SANTOS**

**PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO  
(CAP 50/70) MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA**

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

**Orientador:** D.Sc. John Kennedy Guedes Rodrigues  
**Co-orientadora:** D.Sc. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

CAMPINA GRANDE - PB  
MAIO / 2017

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL DA UFCG

S237p

Santos, Nataliene Silva dos.

Propriedades reológicas do ligante asfáltico (CAP 50/70) modificado por adição de lignina / Nataliene Silva dos Santos. – Campina Grande, 2017.

100 f. : il. color.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, 2017.

"Orientação: Prof. Dr. John Kennedy Guedes Rodrigues, Profa. Dra. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça".

Referências.

1. Pavimentação. 2. Polímero Natural. 3. Antioxidante. 4. Reologia. I. Rodrigues, John Kennedy Guedes. II. Mendonça, Ana Maria Gonçalves Duarte. III. Título.

CDU 625.8(043)

## **FOLHA DE APROVAÇÃO**

**Autora: NATALIENE SILVA DOS SANTOS**

**Título: PROPRIEDADES REOLÓGICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO (CAP 50/70)  
MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA**

Área de Concentração – Geotécnica

Dissertação defendida e aprovada em: 26/05/2017

Pela Banca Examinadora:

---

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

---

Profa. D.Sc. (Co-orientadora) Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça  
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

---

Prof. D.Sc. (Examinador Externo) Ricardo Almeida de Melo  
Universidade Federal da Paraíba – UFPB

---

Prof. D.Sc.(Examinador Interno) Adriano Elísio de Figueiredo Lopes Lucena  
Universidade Federal de Campina Grande – UFCG

## DEDICATÓRIA

*Aos meus pais e ao meu companheiro Marcos Martins,  
por terem sempre me motivado e não me deixado desistir.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pois todo e qualquer passo que eu queira dar, só é permitido através dEle.

Ao então General Daniel de Almeida Dantas, antes Coronel e chefe da seção onde eu trabalhava, assim como aos demais chefes, e aos Chefes do Estado Maior do 1º Grupamento de Engenharia, com os quais tive a honra de trabalhar, agradeço pela compreensão da importância desta qualificação para mim e principalmente pelas liberações do expediente, as quais me permitiram a realização e conclusão das aulas e atividades deste mestrado.

Ao Tenente-Coronel Luciano, comandante do 51º Batalhão de Infantaria de Selva - Altamira/PA, onde estou lotada atualmente, por ter sido à favor da licença que requeri a fim de me dedicar à conclusão desta dissertação, assim como a toda equipe do 51º BIS que me ajudou com o processo.

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

À minha co-orientadora, Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça, pela paciência e atenção com cada detalhe da minha dissertação e principalmente pelas palavras de motivação em momentos de dificuldade.

Aos professores José Lívio Gomide e Humberto Fantuzzi Neto da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES), os quais forneceram o material necessário para o desenvolvimento desta pesquisa.

Ao professor Gilmar Trindade de Araújo da UFCG, pelo acolhimento na fase inicial dos ensaios para obtenção do modificador em estudo e disponibilização do Laboratório de Engenharia Química para a realização dos mesmos.

À professora Gisélia Cardoso da Universidade Federal de Sergipe (UFS) - Campus São Cristóvão, pelo apoio na realização do ensaio químico FTIR com as amostras do ligante. Assim como ao professor Marcus Vinícius do CertBio da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), pelo FTIR da lignina.

Ao amigo Daniel Beserra Costa, pela paciência, pela disponibilidade em me ajudar, pelas inúmeras consultorias, assim como pela execução de ensaios, mas principalmente pelo apoio moral que me deu nesta fase final.

Aos alunos da graduação, Matheus Rocha e Conrado Cesar, pelo apoio na realização de ensaios.

Aos meus amigos de turma: Paulo, pelo apoio em alguns ensaios e resultados; Mauro, por vezes que resolveu minhas pendências junto à Coordenação do PPGECA, devido a minha impossibilidade de estar presente em determinados momentos; à Laiana, pelo apoio moral e pela companhia no laboratório fora de hora nesta reta final; à Pablo, Thaís e Thiago, que de certa forma, em algum momento, contribuíram para a conclusão deste curso.

À Ildinho, pela descontração que proporcionava quando eu estava aflita com alguma coisa. Só ele mesmo, pra me fazer rir nesses momentos.

À toda equipe do LEP, que de alguma forma me ajudaram em algum momento.

Aos meus amigos Bruno Vinícius, Welch e Yohannson, que me acolheram em seus lares por diversas vezes que precisei ficar em Campina Grande.

Aos professores responsáveis por minha formação.

Aos amigos conquistados em toda a jornada de estudos na UFCG.

## RESUMO

O estudo e o desenvolvimento de materiais para pavimentação tem crescido bastante motivados pelos diversos problemas que os pavimentos têm enfrentado. No entanto, a dependência por combustíveis fósseis, com a utilização de polímeros sintéticos por exemplo, é preocupante, principalmente pelo impacto ambiental resultante de tal utilização. Sendo assim, alternativas baseadas em recursos renováveis e ainda reaproveitados de processos industriais vem ganhado espaço, como a lignina, que é um polímero natural, subproduto da indústria de papel e celulose, e que já demonstrou grande potencial em algumas pesquisas a partir de sua associação com o ligante asfáltico, principalmente por apresentar propriedades antioxidantes. Assim, esta pesquisa teve como objetivo a verificação do efeito da adição de lignina nos teores de 3%, 6% e 9% nas propriedades reológicas do ligante asfáltico CAP 50/70. Foram realizados ensaios convencionais de penetração, ponto de amolecimento e recuperação elástica, assim como ensaios especiais como viscosidade rotacional e os realizados no DSR, para a determinação dos parâmetros do grau de desempenho e do teste MSCR, todos antes e após o envelhecimento a curto prazo (RTFO), além do ensaio químico FTIR. Observou-se que os ligantes modificados por adição de lignina se apresentaram mais resistentes à variação de temperatura, à deformação permanente, mas principalmente ao envelhecimento, mostrando a atuação desse material como antioxidante, especialmente para o teor de 9%, embora os demais teores também tenham apresentado desempenho superior ao ligante puro, comprovando que a utilização da lignina, de um modo geral, se mostrou viável reológica e ambientalmente ao ser associada ao ligante convencional.

**Palavras-Chave:** Pavimentação. Polímero natural. Antioxidante. Envelhecimento. Reologia.

## ABSTRACT

The study and development of paving materials has been highly motivated by the many problems that pavements have faced. However, dependence on fossil fuels, with the use of synthetic polymers for example, is of concern, mainly because of the environmental impact resulting from such use. Thus, alternatives based on renewable and still reused resources of industrial processes are gaining ground, such as lignin, which is a natural polymer, a byproduct of the pulp and paper industry, and which has already shown great potential in some research from its association with the asphaltic binder, mainly due to its antioxidant properties. Thus, this research had the objective of verifying the effect of the addition of lignin in the contents of 3%, 6% and 9% in the rheological properties of the asphalt binder CAP 50/70. Conventional penetration, softening point and elastic recovery tests were performed, as well as special tests such as rotational viscosity and those performed in the DSR, to determine the parameters of the performance level and the MSCR test, all before and after the short term aging (RTFO), in addition to the chemical FTIR assay. It was observed that the binders modified by addition of lignin showed to be more resistant to temperature variation, to permanent deformation, but mainly to aging, showing the performance of this material as an antioxidant, especially for the 9% content, although the other contents also have shown superior performance to the pure binder, demonstrating that the use of lignin in general has proved to be viable both rheologically and environmentally when it is associated with the conventional binder.

**Keywords:** Paving. Natural polymer. Antioxidant. Aging. Rheology.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Etapas do ensaio de recuperação elástica de um ligante convencional e outro modificado: (a) alongamento e (b) ruptura.....	25
Figura 2 – Representação genérica das estruturas químicas das frações: saturados, asfaltenos, resinas e aromáticos.....	26
Figura 3 – Esquema de separação química do ligante asfáltico. ....	26
Figura 4 – Frações SARA de um ligante antes e após o envelhecimento RTFO. ....	28
Figura 5 – Modelo de estrutura coloidal segundo Yen.....	29
Figura 6 – Envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e de utilização do pavimento. ....	30
Figura 7 – Espectro na região do infravermelho de um ligante asfáltico. ....	31
Figura 8 – Espectros de um CAP 50/70 antes e após RTFO em intervalos de tempo diferentes. ....	32
Figura 9 – Tipos de compostos formados da oxidação dos ligantes asfálticos devido ao envelhecimento: (a) ácidos carboxílicos, (b) cetonas, (c) sulfóxidos e (d) anidridos.....	33
Figura 10 – Comportamento dos materiais (a) elástico, (b) viscoso e (c) viscoelástico. ....	34
Figura 11 – Demonstração esquemática do funcionamento do DSR .....	35
Figura 12 – Deformação permanente. ....	36
Figura 13 – Decomposição vetorial do módulo complexo.....	37
Figura 14 – Demonstração do comportamento elástico e viscoso de uma amostra após deformação oscilatória.....	38
Figura 15 – Especificações do grau de desempenho para ligantes asfálticos.....	39
Figura 16 – Funcionamento do ensaio de MSCR.....	40
Figura 17 – Deformação x Tempo para um ciclo de MSCR .....	41
Figura 18 – Relação entre a compliância não-recuperável e o percentual de recuperação a 3,2 kPa .....	42
Figura 19 – Unidades básicas da estrutura das ligninas. ....	43
Figura 20 – Estrutura hipotética de lignina .....	44
Figura 21 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da fábrica B .....	47
Figura 22 – Coprodutos da produção de etanol.....	49
Figura 23 – Endurecimento de uma combinação de ligante e coproduto.....	50

Figura 24 – Separação de fases de uma combinação de ligante e coproduto.....	51
Figura 25 – Compostos (a) carbonilos e (b) sulfóxidos de combinações selecionadas.....	51
Figura 26 – Viscosidade dos ligantes PG 64-22 e PG 76-22. ....	52
Figura 27 – Parâmetro $G^*/\text{sen } \delta$ antes e após RTFO para (a) PG 64-22 e (b) PG 76-22.....	53
Figura 28 – Viscosidade rotacional do ligante VG30 (a) antes e (b) após RTFO. ....	54
Figura 29 – Índice de envelhecimento do ligante PMB40. ....	55
Figura 30 – Módulo complexo do ligante VG30 puro e modificado por lignina (a) antes e (b) após RTFO.....	55
Figura 31 – Ângulo de fase do ligante VG30 antes e após RTFO. ....	56
Figura 32 – Parâmetro $G^*/\text{sen } \delta$ do ligante VG30 (a) antes e (b) após RTFO.....	56
Figura 33 – Fluxograma de atividades utilizadas nos ensaios físicos, químicos e reológicos. ....	58
Figura 34 – Agitador e materiais utilizados na correção do pH. ....	60
Figura 35 – Material após a correção do pH. ....	60
Figura 36 – Instrumentação da filtração à vácuo.....	61
Figura 37 – Fases do material no processo de filtração.....	61
Figura 38 – Lignina destorroada (a) e peneirada (b). ....	62
Figura 39 – Agitador mecânico FISATOM (modelo 722).....	62
Figura 40 – Estufa de filme fino rotativo. ....	64
Figura 41 – Penetrômetro. ....	64
Figura 42 – Conjunto anel e bola.....	65
Figura 43 – Amostras submetidas ao ensaio de recuperação elástica no ductilômetro. ....	66
Figura 44 – Viscosímetro rotacional Brookfield. ....	67
Figura 45 – Reômetro de cisalhamento dinâmico. ....	68
Figura 46 – Equipamento FTIR (modelo Spectrum 400 Series).....	69
Figura 47 – Esquema de funcionamento de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier. ....	69
Figura 48 – Variação da perda de massa das amostras envelhecidas através do RTFO. ....	71
Figura 49 – Penetração dos ligantes puro e modificados. ....	72
Figura 50 – Porcentagem de penetração retida (PPR).....	73
Figura 51 – Ponto de amolecimento dos ligantes puro e modificados. ....	75
Figura 52 – Variação do ponto de amolecimento (PA) antes e após o RTFO. ....	75
Figura 53 – Recuperação elástica dos ligantes puro e modificados antes do RTFO.....	76
Figura 54 – Viscosidade dos ligantes antes e após RTFO.....	78
Figura 55 – Curvas de variação da viscosidade em função da temperatura do ligante. ....	79

Figura 56 – Grau de desempenho máximo dos ligantes.....	80
Figura 57 – Parâmetro $G^*/\text{sen } \delta$ antes do RTFO.....	81
Figura 58 – Parâmetro $G^*/\text{sen } \delta$ após RTFO.....	81
Figura 59 – Ângulo de fase antes do RTFO.....	82
Figura 60 – Ângulo de fase após RTFO.....	83
Figura 61 – Compliância não-recuperável.....	85
Figura 62 – Relação entre a compliância não-recuperável e o percentual de recuperação a 3,2 kPa das amostras de ligante puro e modificadas por adição de lignina.....	86
Figura 63 – Espectro de FTIR da lignina.....	87
Figura 64 – Espectro de FTIR dos ligantes puro e modificados por lignina antes (a) e após RTFO (b).....	88

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo. ....	23
Tabela 2 – Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do ligante asfáltico por outros autores (*) e Bringel (2007).....	33
Tabela 3 – Classificação dos ligantes quanto ao valor de Jnr. ....	42
Tabela 4 – Composição elementar da lignina.....	45
Tabela 5 – Concentração de lignina em licores negros provenientes de indústrias brasileiras.	46
Tabela 6 – Composição química da madeira.....	47
Tabela 7 – Combinações dos tipos de ligantes e coprodutos estudados.....	49
Tabela 8 – Nomenclatura das amostras da pesquisa.....	63
Tabela 9 – Índice de Susceptibilidade Térmica.....	76
Tabela 10 – Porcentagem de recuperação elástica .....	77
Tabela 11 – Temperaturas de usinagem e compactação dos ligantes.....	80
Tabela 12 – Módulo complexo, ângulo de fase e parâmetro $G^*/\sin \delta$ (deformação permanente). .....	84
Tabela 13 – Parâmetros obtidos no teste de fluência e recuperação.....	85

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

2G	2ª geração
A	Asfaltenos
AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
Ar	Aromáticos
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Attenuated Total Reflectance
CAP	Cimento Asfático de Petróleo
CERTBIO	Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste
CGS	Sistema de unidades (Centímetro-Grama-Segundo)
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
DSR	Dynamic shear Rheometer
EVA	Etileno Acetato de Vinila
ex.	Exemplo
FHWA	Federal Highway Administration
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
IBGE	Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística
IC	Índice de Estabilidade Coloidal
IST	Índice de Susceptibilidade Térmica
LEP	Laboratório de Engenharia de Pavimentos
MSCR	Multiple Stress Creep and Recovery
NBR	Norma Brasileira
PA	Ponto de amolecimento
PEN	Penetração
PG	Performance Grade (Grau de Desempenho)
pH	Potencial Hidrogeniônico
PPR	Porcentagem de penetração retida
R	Resinas
RE	Recuperação elástica

RTFO	Rolling Thin Film Oven
S	Saturados
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SHRP	Strategic Highway Research Program
SI	Sistema Internacional de Unidades
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavements
T	Temperatura
UFMG	Universidade Federal de Campina Grande
UFS	Universidade Federal de Sergipe
UFV	Universidade Federal de Viçosa
UV	Ultravioleta

## LISTA DE SÍMBOLOS

%RE	Porcentagem de recuperação elástica
%Rec	Percentual de recuperação
$\epsilon_0$	Deformação inicial
$\epsilon_c$	Deformação total
$\epsilon_r$	Deformação não-recuperada
$\epsilon_t$	Deformação recuperada
$\eta_0$	Viscosidade inicial do ligante
$\eta_a$	Viscosidade numa dada condição de envelhecimento
C=O	Grupo carbonila
cm	Centímetro
$\cos \delta$	Cosseno do ângulo de fase
cP	Centipoise
G*	Módulo Complexo
G*/sen $\delta$	Parâmetro SUPERPAVE para deformação permanente
G'	Módulo elástico
G''	Módulo viscoso
HCl	Ácido clorídrico
Jnr	Compliança não-recuperável
KBr	Brometo de potássio
kPa	Quilopascal
L <sub>1</sub>	Comprimento após o alongamento da amostra, em centímetros
L <sub>2</sub>	Comprimento da amostra após a justaposição das pontas, em centímetros
Log	Logarítimo
N	Número de ciclos por tensão variando no intervalo $1 \leq N \leq 10$
N.s/m <sup>2</sup>	Newton segundo por metro quadrado
Na <sub>2</sub> S	Sulfeto de sódio
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio
NaOH	Hidróxido de sódio
NBR	Norma Brasileira
OCH <sub>3</sub>	Grupos metoxilas
OH	Hidroxilas

Pa	Pascal
Pa.s	Pascal-segundo
Pen <sub>antes RTFO</sub>	Penetração média antes do ensaio de RTFO
Pen <sub>após RTFO</sub>	Penetração média após o ensaio de RTFO
P	Poise
rad/s	Radiano por segundo
RE	Recuperação elástica
S=O	Grupo sulfóxido
sen $\delta$	Seno do ângulo de fase
SO <sub>2</sub>	Dióxido de Enxofre
$\gamma_{\text{máx}}$	Máxima deformação
$\delta$	Ângulo de fase
$\sigma$	Tensão controlada de valores 100 Pa ou 3.200 Pa;
$\tau_{\text{máx}}$	Máxima tensão de cisalhamento

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	18
1.1 Objetivos .....	20
1.1.1 Objetivo geral .....	20
1.1.2 Objetivos específicos .....	20
1.2 Organização do trabalho .....	20
<b>2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b> .....	21
2.1 Ligante Asfáltico .....	21
2.1.1 Propriedades físicas .....	22
2.1.2 Química e o processo de envelhecimento .....	25
2.1.3 Propriedades reológicas .....	34
2.1.3.1 <i>Multiple Stress Creep and Recovery</i> (MSCR) .....	40
2.2 Lignina: origem, estrutura e propriedades .....	43
2.2.1 Principais tipos da lignina e o Processo kraft .....	45
2.2.2 Aplicações diversas .....	47
2.2.2.1 A lignina como modificador de ligantes asfálticos .....	49
2.2.3 Questão ambiental .....	57
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	58
3.1 Materiais .....	59
3.1.1 Ligante Asfáltico .....	59
3.1.2 Lignina .....	59
3.2 Métodos .....	59
3.2.1 Precipitação do Licor negro para obtenção da Lignina .....	59
3.2.2 Preparo das Misturas .....	62
3.2.3 Nomenclatura das amostras .....	63
3.2.4 Envelhecimento a curto prazo .....	63
3.2.5 Ensaio Convencionais .....	64
3.2.5.1 Penetração .....	64
3.2.5.2 Ponto de Amolecimento .....	65
3.2.5.3 Recuperação elástica .....	66
3.2.6 Ensaio Especiais .....	67
3.2.6.1 Viscosidade Rotacional .....	67

3.2.6.2 Ensaio Reológicos no DSR.....	68
3.2.7 Ensaio Químico – <i>Fourier Transform Infrared</i> (FTIR) .....	69
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>71</b>
4.1 Envelhecimento a curto prazo .....	71
4.2 Ensaio convencionais .....	72
4.2.1 Penetração.....	72
4.2.2 Ponto de Amolecimento .....	74
4.2.3 Índice de Susceptibilidade Térmica.....	76
4.2.4 Recuperação elástica .....	76
4.3 Ensaio Especiais.....	77
4.3.1 Viscosidade Rotacional .....	77
4.3.2 Ensaio reológicos no DSR .....	80
4.3.2.1 MSCR.....	84
4.4 Ensaio Químico - FTIR .....	87
<b>5. CONCLUSÕES.....</b>	<b>90</b>
<b>6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS .....</b>	<b>92</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>93</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A malha viária brasileira, assim como de outros países, carece constantemente de avaliação e renovação devido à deterioração dos pavimentos, notadamente dos pavimentos asfálticos. Os defeitos desencadeados tem origem no mau uso da via devido a grandes solicitações para as quais o pavimento não foi projetado, na má execução do processo construtivo, no emprego de materiais com propriedades insuficientes para atender à necessidade, nas condições climáticas atuantes (CRAVO, 2016), entre outras causas.

Sendo assim, cada vez mais são indispensáveis soluções e desenvolvimento de tecnologias de materiais para pavimentação. É nesse contexto que surgem os asfaltos modificados e como alternativa para melhoria das propriedades dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP), a modificação por polímeros tem se mostrado eficaz em vários estudos que vem sendo realizados (LUCENA, 2005; BRINGEL, 2007; LIMA, 2008a; SOBREIRO, 2014; NASCIMENTO, 2015) e quando em serviço. Os polímeros mais usuais são os polímeros SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno), polietileno, SBR (borracha de estireno-butadieno), borracha de pneu moído e EVA (copolímero de etileno e acetato de vinila) (BRINGEL, 2007). Dessa forma, aliado à busca por modificadores de ligantes asfálticos surge em paralelo o conceito de sustentabilidade e isso vem abrindo espaço para tecnologias com a utilização de modificadores naturais e reaproveitados de processos industriais.

Na literatura é possível encontrar pesquisas com produtos naturais associados ao ligante asfáltico, como óleos vegetais de mamona, linhaça, algodão, dendê, soja, milho e moringa (SOUZA, 2012; LENI et al., 2012; SILVEIRA et al., 2014; CAVALCANTE, 2016), “fibras de biomassa, lodos, asfalto natural e enxofre” (SOUZA, 2012, p. 36), além de estudos pioneiros com lignina, entre outros.

A lignina é um subproduto da indústria de papel e celulose, sendo obtida através desta em maior escala com geração de milhões de toneladas a cada ano. Pode ser extraída nos diversos processos de polpação da madeira, sendo o Processo Kraft (reação da madeira com hidróxido de sódio + sulfeto de sódio) o mais usual no contexto industrial brasileiro, onde 81% do processamento é realizado dessa maneira (CASTRO, 2009).

Júnior & Colodette (2013) citam que esse setor industrial está passando por uma evolução no que diz respeito à produção, deixando de produzir apenas papel e celulose, mas

também proporcionando um maior aproveitamento da toda a matéria-prima a partir da consideração de seus derivados, como a lignina recuperada durante o processo, para fabricação de outros produtos. Piló-Veloso et al. (1993) já enfatizava o potencial de um emprego mais nobre para a lignina, além de sua utilização como fonte de energia através da queima desse material, que até hoje ainda é o seu principal aproveitamento (OLIVEIRA, 2015).

Partindo-se dessa afirmação, quando parte da lignina extraída no processo de fabricação de papel não está sendo utilizada na queima para aproveitamento energético na própria indústria, por ainda restar um excedente (OLIVEIRA, 2015), esse material ainda é descartado, o que vem despertando interesse no desenvolvimento de alternativas para sua aplicação, além de que essa saída pode implicar em fonte de renda extra para os próprios fabricantes de papel.

A lignina possui estrutura relativamente semelhante do ponto de vista macromolecular aos componentes do CAP (BOTARO et al., 2006) e assim como ocorre com a associação dos demais polímeros com o ligante, em que é crucial a compatibilidade entre ambos para se obter melhores desempenhos, esse material poderá também trazer melhorias ao asfalto convencional no que diz respeito às suas propriedades reológicas.

Sobreiro (2014) afirma que o conceito de reologia como “estudo da deformação e fluxo da matéria” foi introduzido desde 1929 pela Sociedade Americana de Reologia. Esse “fluxo e deformação” são provocados pela aplicação de tensões. Os pavimentos asfálticos, quando em serviço, são submetidos a tensões, deformações e fatores ambientais diversos (LUCENA et al., 2004a), para os quais visando minimizar seus efeitos, segundo Mothé (2009), torna-se indispensável o conhecimento das propriedades reológicas do asfalto como viscosidade, rigidez e elasticidade, que são influenciadas também por alterações em sua composição química (LIMA, 2008b).

Assim sendo, pretende-se com a presente pesquisa, analisar o comportamento reológico do ligante asfáltico CAP 50/70 modificado com a adição de lignina, visando verificar o efeito de tal modificação nas condições normal e envelhecida, e a influência sobre a química do ligante.

A importância deste estudo é também de minimizar gastos na produção do ligante modificado, pelo provável baixo custo da lignina comparado ao custo de polímeros usuais; torná-lo mais sustentável, por ser a lignina um material renovável; evitar a má disposição do material como resíduo da fabricação de papel e assim não comprometer ainda mais a vida útil dos aterros sanitários.

## 1.1 Objetivos

### 1.1.1 Objetivo geral

Esta pesquisa tem como objetivo principal analisar o efeito da adição de lignina nas propriedades reológicas do ligante asfáltico convencional (CAP 50/70).

### 1.1.2 Objetivos específicos

- Verificar o efeito do envelhecimento a curto prazo nas propriedades dos ligantes convencional e modificados por adição da lignina;
- Determinar os parâmetros reológicos empíricos e fundamentais dos ligantes;
- Verificar a formação de grupos funcionais na composição química da lignina e dos referidos ligantes;
- Determinar o teor de lignina que proporciona os melhores resultados relacionados às propriedades físicas e reológicas do CAP.

## 1.2 Organização do trabalho

Esta dissertação está dividida em sete capítulos e as referências, descritos a seguir:

- Capítulo 1 – Introdução, objetivos e organização da dissertação;
- Capítulo 2 – Fundamentação teórica, onde são apresentados os trabalhos científicos relacionados e a abordagem dos principais temas: asfalto, reologia e lignina;
- Capítulo 3 – Compreende os materiais e métodos experimentais utilizados no desenvolvimento da pesquisa;
- Capítulo 4 – Apresentação e discussão dos resultados;
- Capítulo 5 – Apresentação das considerações finais;
- Capítulo 6 – Sugestões para trabalhos futuros;
- Referências.

## 2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Para a melhor compreensão da presente pesquisa são indispensáveis a apresentação de algumas definições no contexto da pavimentação e das principais características de ligantes asfálticos puros e modificados, bem como aspectos relacionados à reologia e composição química destes. Além disso, este capítulo traz uma abordagem geral do modificador natural em estudo, a lignina, da questão ambiental que remete a este material e de estudos importantes sobre o tema proposto.

### 2.1 Ligante Asfáltico

O asfalto é um produto derivado do petróleo, sendo assim, constituído predominantemente por betume, que por sua vez, é definido como uma mistura de hidrocarbonetos (LUCENA, 2005). É um material aglutinante, não volátil, de cor escura e que pode ser obtido de forma natural (asfalto natural) ou a partir do processamento do petróleo (asfalto de petróleo) (SOBREIRO, 2014). O ligante asfáltico mais usual é o asfalto de petróleo com propriedades que atendem a especificações mínimas de uso em pavimentação. É obtido do processo de destilação do petróleo, sendo também denominado Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP).

O pavimento asfáltico é uma estrutura formada basicamente pelo revestimento, base, sub-base e reforço do subleito. O revestimento asfáltico, ou a mistura asfáltica quando aplicada, tem o papel de resistir diretamente aos esforços do tráfego, distribuindo as tensões para as demais camadas de forma reduzida, resistir aos efeitos das condições climáticas, impermeabilizar o pavimento, garantir conforto, segurança e economia aos usuários (BERNUCCI et al., 2008). A importância do CAP na mistura asfáltica é que esta geralmente é constituída por agregados, fíler e o cimento asfáltico, o qual possui a função aglomerante. Esta, por sua vez, é o que garante a ligação e envolvimento com os agregados, evitando a desagregação causada pelo efeito do tráfego, enquanto sua função impermeabilizante impede a entrada de água, que pode comprometer toda a estrutura do pavimento (SOBREIRO, 2014).

A pavimentação asfáltica é o tipo de revestimento mais utilizado na maioria dos países e principalmente no Brasil, no qual corresponde a quase totalidade das estradas pavimentadas. Esse aspecto torna-se ainda mais importante quando se sabe que o modal de transporte mais utilizado no país é o rodoviário (IBGE, 2014) e que as estradas vem carecendo de investimentos visando não só a manutenção e recuperação, mas sobretudo de pesquisas e desenvolvimento de novas tecnologias para esse tipo de pavimento desde a fase de construção.

Segundo Rosa Júnior (2015), nas últimas décadas a redução da vida útil dos pavimentos tem impulsionado a busca por cimentos asfálticos de petróleo de melhor qualidade. A adição de modificadores com a finalidade de melhorar a qualidade do CAP e o desempenho da mistura asfáltica está sendo uma prática comum atualmente. No entanto, na modificação do ligante asfáltico é primordial a compatibilidade entre os materiais, sobretudo quando trata-se de polímeros, pois nem todos os modificadores são facilmente misturados aos ligantes (LIMA, 2008b). Além disso, as preocupações com o custo, disponibilidade e impacto ambiental da utilização de materiais à base de petróleo têm conduzido ao desenvolvimento de ligantes alternativos para uso em pavimentos flexíveis (WANG & DEREWECK, 2013).

A modificação de ligantes asfálticos visa melhorar o comportamento mecânico e em consequência, o desempenho funcional dos pavimentos, superando algumas desvantagens do ligante puro, pois podem proporcionar principalmente o aumento da resistência ao acúmulo de deformações permanentes, resistência ao aparecimento de trincas por fadiga e contração térmica, mas também retardar o envelhecimento prematuro do CAP e melhorar a interação com os agregados (ROSA JÚNIOR, 2015; GAMA, 2016).

### **2.1.1 Propriedades físicas**

Parâmetros para a produção e utilização dos ligantes asfálticos devem ser definidos baseados em ensaios físicos, químicos e mecânicos (MOTHÉ, 2009), a fim de nortear e garantir o desempenho do material em campo. Embora, historicamente, as especificações sejam baseadas em propriedades físicas pela facilidade de obtenção destas ao invés das propriedades químicas (MORILHA JÚNIOR, 2004) por exemplo, todas tem sua importância e devem ser sempre relacionadas.

A consistência está relacionada ao estado físico do material. Quando os ligantes asfálticos encontram-se em temperaturas intermediárias, apresentam consistência semi-sólida;

em temperaturas baixas, consistência sólida; e em temperaturas altas, consistência líquida (FAXINA, 2006). Essa consistência é quantificada através das principais propriedades físicas: penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, as quais serão analisadas nesta pesquisa.

O asfalto comercializado no Brasil deve seguir as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP) apresentadas na Tabela 1, base para a Norma 095/2006-EM do Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte (DNIT).

Tabela 1 – Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo.

CARACTERÍSTICAS	UND	LIMITES				MÉTODOS	
		CAP 30 - 45	CAP 50 - 70	CAP 85 - 100	CAP 150 - 200	ABNT	ASTM
Penetração (100 g, 5s, 25° C)	dmm	30 – 45	50 - 70	85 -100	150 - 200	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol	s					NBR 14950 E 102	
- a 135° C, mín		192	141	110	80		
- a 150° C, mín		90	50	43	36		
-a 177° C, mín		40 - 70	15 - 60	15 - 60	15 - 60		
Viscosidade Brookfield	cP					-	D 4402
- a 135°C, SP 21 mín. 20rpm		374	274	214	155		
- a 150° C, SP 21 mín		203	112	97	81		
- a 177° C, SP 21 mín		76 - 133	28 - 114	28 - 114	28 - 114		
IST		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)		
Ponto de fulgor mín	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade a 25° C, mín	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163° C, 85 min							
Varição em massa, máx	%	0,5	0,5	0,5	0,5	-	D 2872
Ductilidade a 25° C, mín	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, máx	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

Fonte: Resolução ANP nº 19/2005.

Esta especificação já incorpora procedimentos diferenciados de ensaios, como a Viscosidade rotacional, obtida através do viscosímetro Brookfield e o envelhecimento pelo método *Rolling Thin Film Oven* (RTFO), os quais são mais representativos na definição das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos.

A determinação da penetração do ligante, além de estar relacionada à sua consistência, também é um fator classificante para o CAP, o qual pode receber as seguintes denominações:

CAP 30-45, CAP 50-70, CAP 85-100 e CAP 150-200, expressos em décimos de milímetros, de acordo com a profundidade que uma agulha atinge verticalmente uma amostra do material. Baixos valores de penetração indicam elevada rigidez, ou seja, maior consistência do CAP.

O ponto de amolecimento é a temperatura em que uma amostra de CAP semi-sólida colocada num anel metálico amolece até atingir uma certa referência. Segundo Nicácio e Amorim (2015), essa propriedade e as deformações plásticas do revestimento asfáltico estão fortemente relacionadas, pois quanto menor o ponto de amolecimento, maior será a ocorrência de deformações. Para Bastos et al. (2015), em seu estudo comparativo de CAP 30/45 e CAP 50/70, observaram que maiores valores de ponto de amolecimento e menores valores de penetração indicam uma menor susceptibilidade à deformação permanente.

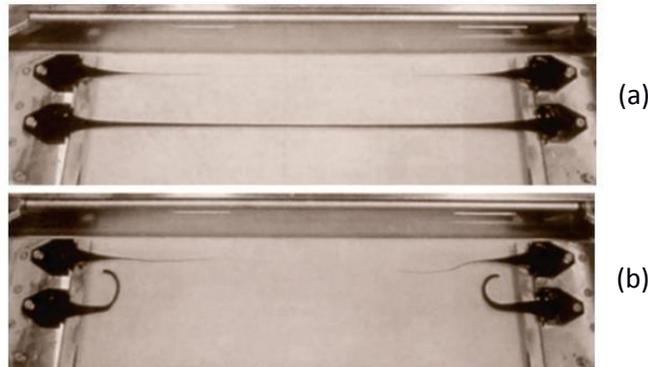
A susceptibilidade térmica, que depende da determinação da penetração a 25° C e do ponto de amolecimento, sinaliza o quanto as propriedades de um ligante asfáltico podem ser alteradas por ocasião da variação de temperatura. Por isso, para garantir um melhor desempenho do pavimento, é necessária a utilização de um ligante asfáltico com susceptibilidade térmica baixa (KALANTAR et al., 2012), a fim de evitar mudanças bruscas de comportamento em campo. O Índice de Susceptibilidade Térmica (IST) é a forma de representar essa característica e “expressa a variação da consistência com a temperatura na faixa de serviço em pavimentos” (LUCENA, 2005, p. 23; MOTHE, 2009, p. 29).

A viscosidade também está relacionada à consistência do asfalto ou à resistência ao fluxo e influencia diretamente na sua trabalhabilidade. A partir de sua determinação e das respectivas temperaturas relacionadas, obtém-se as condições adequadas para a mistura do ligante com os agregados e conseqüentemente para sua aplicação. Existem alguns tipos de equipamentos medidores de viscosidade, mas atualmente o viscosímetro Brookfield vem sendo mais utilizado internacionalmente, seguindo as novas especificações denominadas SUPERPAVE (Superior Performing Asphalt Pavements) e vem se difundido também no Brasil. Essa propriedade é dada no sistema CGS em poise (P) que equivale a 1 g/cm.s e no SI é dado em Pa.s ou 1 N.s/m<sup>2</sup>. De acordo as especificações SUPERPAVE, a temperatura apropriada para a usinagem é aquela na qual o ligante asfáltico apresenta uma viscosidade rotacional de  $0,17 \pm 0,02$  Pa.s, enquanto que a temperatura de compactação é aquela em que o ligante asfáltico apresenta uma viscosidade rotacional de  $0,28 \pm 0,03$  Pa.s (DOMINGOS et al., 2012).

Outra propriedade de grande importância no estudo dos ligantes, mas que geralmente é atribuída a asfaltos modificados, é a Recuperação Elástica. Através deste ensaio, realizado a 25°C, é possível medir o retorno elástico que o ligante possui, fundamental para garantir uma maior resistência à deformação. Há uma maior sensibilidade do ensaio à ligantes modificados

principalmente por polímeros cuja característica principal seja a elasticidade, como os elastômeros. Devido à insignificância ou ausência dessa característica em ligantes convencionais, a diferença no comportamento é notável, quando compara-se com um ligante modificado, nas etapas de alongamento e ruptura do ensaio de recuperação elástica, conforme ilustra a Figura 1.

Figura 1 – Etapas do ensaio de recuperação elástica de um ligante convencional e outro modificado: (a) alongamento e (b) ruptura.



Fonte: Adaptado de Bernucci et al., 2008.

Lima (2008a) enfatiza que os ensaios empíricos apresentam uma boa correlação com o desempenho do ligante em campo, quando não modificados. Entretanto, apresentam falhas quando realizados para ligantes modificados, pois há uma série de fatores que influenciam as análises por estes ensaios convencionais como, por exemplo, não considerar diferentes carregamentos e diferentes temperaturas, como é de prática comum nos ensaios ditos reológicos.

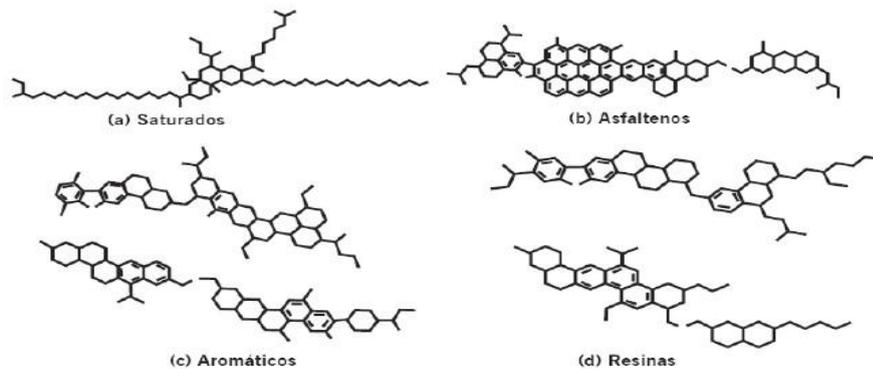
### 2.1.2 Química e o processo de envelhecimento

Os ligantes asfálticos são compostos por 90 a 95% de hidrocarbonetos, tornando complexa sua composição devido ao número de átomos de carbono por molécula que pode variar de 20 a 120. Além disso, possuem de 5 a 10% de heteroátomos, como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais. O que faz variar a composição do ligante é a origem do petróleo, o processo de refino e o envelhecimento desde a usinagem e quando em serviço (BERNUCCI et al., 2008). Assim, apesar do asfalto ser pouco reativo, sua composição pode ser alterada ao sofrer ação de

calor, ar e radiação ultravioleta (MELLO, 2014), fatores que podem inclusive reduzir a vida útil dos pavimentos.

De outro ponto de vista, o asfalto é composto quimicamente por Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA). Os três primeiros compostos são denominados Maltenos e sua proporção juntamente com os Asfaltenos influenciam as propriedades físicas, mecânicas e reológicas do asfalto (FERNANDES, 2009). Segundo Read & Whiteoak (2003 apud NASCIMENTO, 2015), a quantidade de asfaltenos pode variar de 5 a 25%, a de aromáticos de 40 a 65% e os saturados de 5 a 20% da constituição do ligante asfáltico. A Figura 2 ilustra genericamente as estruturas das frações químicas citadas.

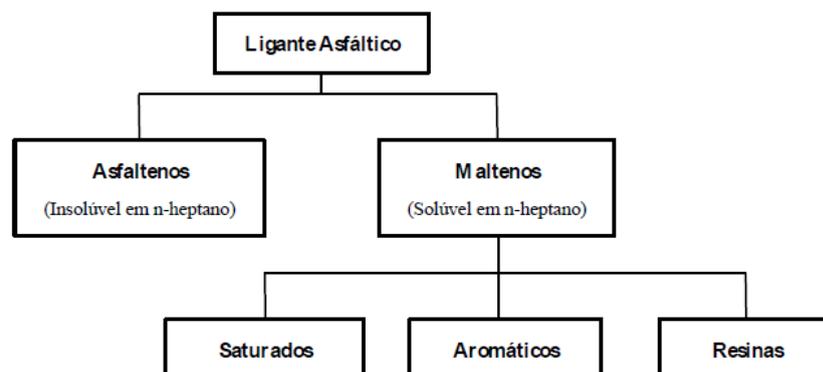
Figura 2 – Representação genérica das estruturas químicas das frações: saturados, asfaltenos, resinas e aromáticos.



Fonte: Bernucci et al., 2008.

Segundo Lucena (2005) e Nascimento (2015) “os asfaltenos são separados por precipitação com n-heptano, enquanto os maltenos são solúveis em n-heptano e separados por cromatografia de adsorção”. A Figura 3 ilustra um esquema da separação química supracitada:

Figura 3 – Esquema de separação química do ligante asfáltico.



Fonte: Gama, 2016.

SARA é também a denominação comum do método de fracionamento químico utilizado para obtenção dos componentes que deram origem ao termo: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. É bastante difundido internacionalmente e normatizado pela ASTM D 4124-09. Através desse fracionamento é possível obter o Índice de instabilidade coloidal, IC, que caracteriza o equilíbrio coloidal entre as fases (NASCIMENTO, 2015) e é importante na previsão da compatibilidade da mistura asfalto-polímero (SILVA, 2002). A interpretação de seus resultados é que índices menores que 0,1 representam ligantes pouco estruturados, também denominados como de comportamento SOL, maiores que 0,5 são bem estruturados ou de comportamento GEL e entre 0,1 e 0,5, são intermediários, que conforme Sobreiro (2014) é o comportamento da maioria dos ligantes asfálticos. O cálculo é dado pela Equação 1, apresentada por Gaestel et al. em 1971 (SILVA, 2005; NASCIMENTO, 2015; CAVALCANTE, 2016):

$$IC = \frac{S + A}{R + Ar} \quad (\text{Equação 1})$$

onde: S= saturados, A= asfaltenos, R= resinas e Ar= aromáticos.

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

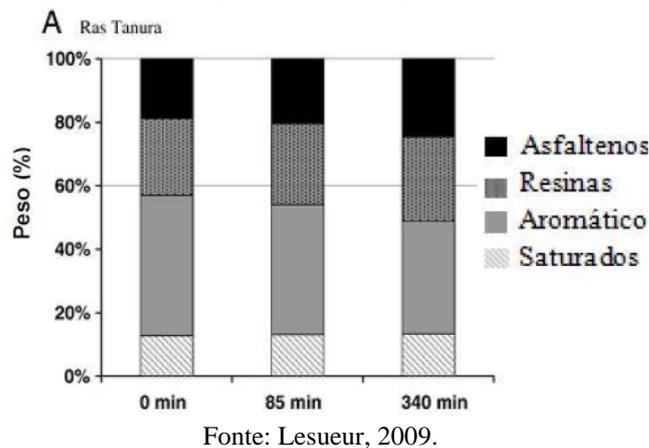
Quando ocorre o envelhecimento do ligante asfáltico, suas frações mais leves são consumidas por evaporação, e por oxidação parte dessas frações são transformadas em resinas, e em seguida em asfaltenos (LESUEUR, 2009; CRAVO, 2016). Com isso, quanto mais asfaltenos mais consistente será o ligante, conseqüentemente será mais viscoso, apresentará menor penetração e maior ponto de amolecimento. Segundo Pizzorno (2010) o excesso de asfaltenos, da ordem de mais de 30%, causa ainda a perda de elasticidade e fragilização do asfalto. Caso sua concentração seja menor que 20%, ocorre elevação da susceptibilidade térmica e deformação plástica excessiva.

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

dissolvidos (NASCIMENTO, 2015). Logo, maior IC implica em maiores quantidades de asfaltenos e menores concentrações das frações mais leves, responsáveis pela solvatação de polímeros, o que dificulta sua incorporação no ligante asfáltico (FERNANDES, 2009).

Na Figura 4 está ilustrado um gráfico do peso das frações, em porcentagem, de um dado ligante pelo tempo de envelhecimento em minutos, e onde observa-se que o efeito do envelhecimento altera sua composição química, neste caso, mantendo constante a quantidade de saturados, reduzindo os aromáticos e aumentando as resinas e os asfaltenos. Cabendo ainda salientar que os saturados permaneceram inalterados devido sua baixa reatividade química (SOBREIRO, 2014).

Figura 4 – Frações SARA de um ligante antes e após o envelhecimento RTFO.



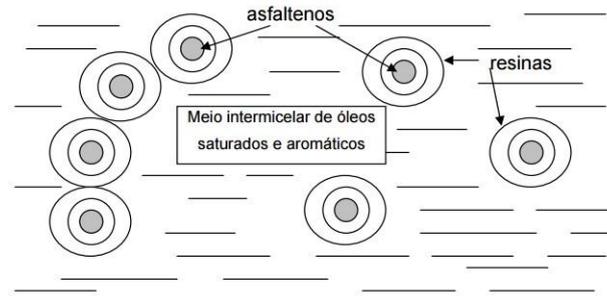
Segundo Whiteoak (1991 apud CAVALVANTE, 2016) os componentes do ligante asfáltico possuem as seguintes propriedades:

- Os saturados têm influência negativa na suscetibilidade térmica e em maior concentração amolecem o produto;
- Os aromáticos agem como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas propriedades físicas;
- As resinas têm influência negativa na susceptibilidade térmica, mas contribuem na melhoria da ductilidade e dispersão dos asfaltenos;
- Os asfaltenos contribuem para a melhoria da suscetibilidade térmica e aumento da viscosidade.

Segundo Silva (2005), pesquisadores do programa de pesquisas Strategic Highway Research Program (SHRP), desenvolvido nos Estados Unidos, não consideram válido o conceito de asfaltenos e maltenos por considerarem que o sistema coloidal formado por estes e apresentado por Yen em 1961, conforme ilustra a Figura 5, não englobam aspectos relacionados

à temperatura, envelhecimento e desempenho em campo. O programa propõe que forças intra e intermoleculares das frações, polares e apolares, são responsáveis pelo comportamento elástico e viscoso do ligante, quando submetidos a variação de temperatura ou tensões. Não obstante, segundo o mesmo autor, vários pesquisadores ainda assim utilizam daquele modelo e do índice de instabilidade coloidal.

Figura 5 – Modelo de estrutura coloidal segundo Yen.

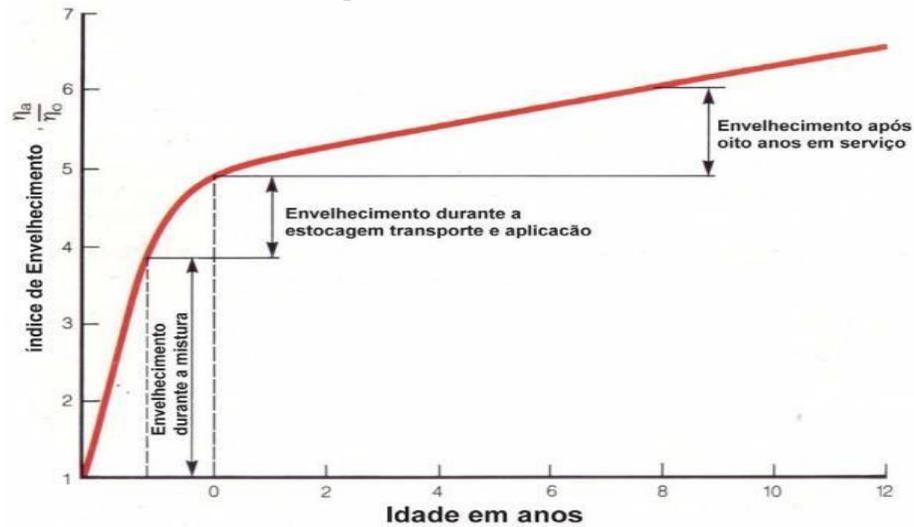


Fonte: Silva, 2005.

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

Na Figura 6 está ilustrado um gráfico que representa o envelhecimento em cada etapa supracitada, onde no eixo das ordenadas tem-se o índice de envelhecimento, dado pela razão  $\frac{\eta_a}{\eta_0}$ , sendo  $\eta_a$  a viscosidade numa dada condição de envelhecimento e  $\eta_0$  a viscosidade inicial do ligante, e nas abcissas o tempo de vida do pavimento, em anos.

Figura 6 – Envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e de utilização do pavimento.



Fonte: Adaptado de Whiteoak (1991 apud MORILHA JUNIOR, 2004; AZEREDO, 2011).

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

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

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

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

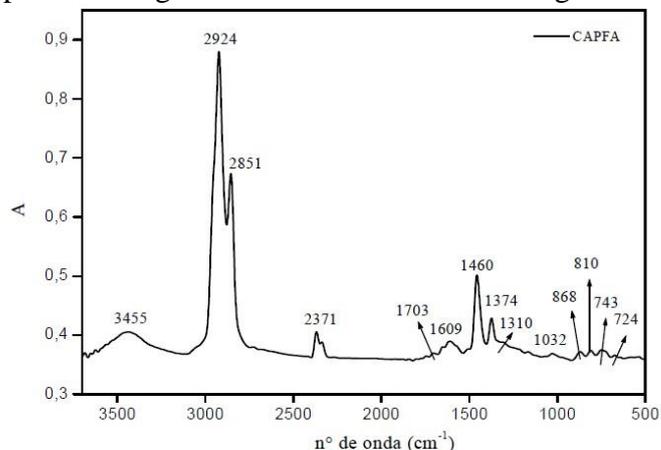
Segundo Lima et al. (2004), a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) “é uma ferramenta útil para o estudo dos grupamentos que se formam ou se alteram ao longo de um processo de oxidação”. Na mesma linha, Cravo (2016) afirma que o

FTIR tem sido utilizado para definir o grau de degradação do ligante asfáltico devido à oxidação pela presença de compostos carbonilados e sulfurados:

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica que permite observar nas amostras analisadas várias funções orgânicas, entre elas, aquelas características dos processos oxidativos como Cetonas, Álcoois, Ácidos Carboxílicos, Aldeídos e qualquer outro composto que contenha carbonila (C=O). Pode-se também acompanhar a evolução de outros compostos como os sulfurados, aromáticos e os próprios hidrocarbonetos.

Mothé (2009) explica que “a radiação na região do infravermelho se refere à parte do espectro eletromagnético de comprimento de onda maior que a região do visível e menor que a região das micro-ondas”. O espectro de infravermelho é a representação da energia de radiação absorvida pela matéria e transformada em vibração molecular e apresenta-se na forma de um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) versus comprimento de onda ( $n^\circ$  de onda) ou frequência de absorção, como ilustrado na Figura 7. Quanto maior for o pico em um dado número de onda, maior será a quantidade do grupo funcional específico presente no material (WILLIAMS & MCCREADY, 2008).

Figura 7 – Espectro na região do infravermelho de um ligante asfáltico.

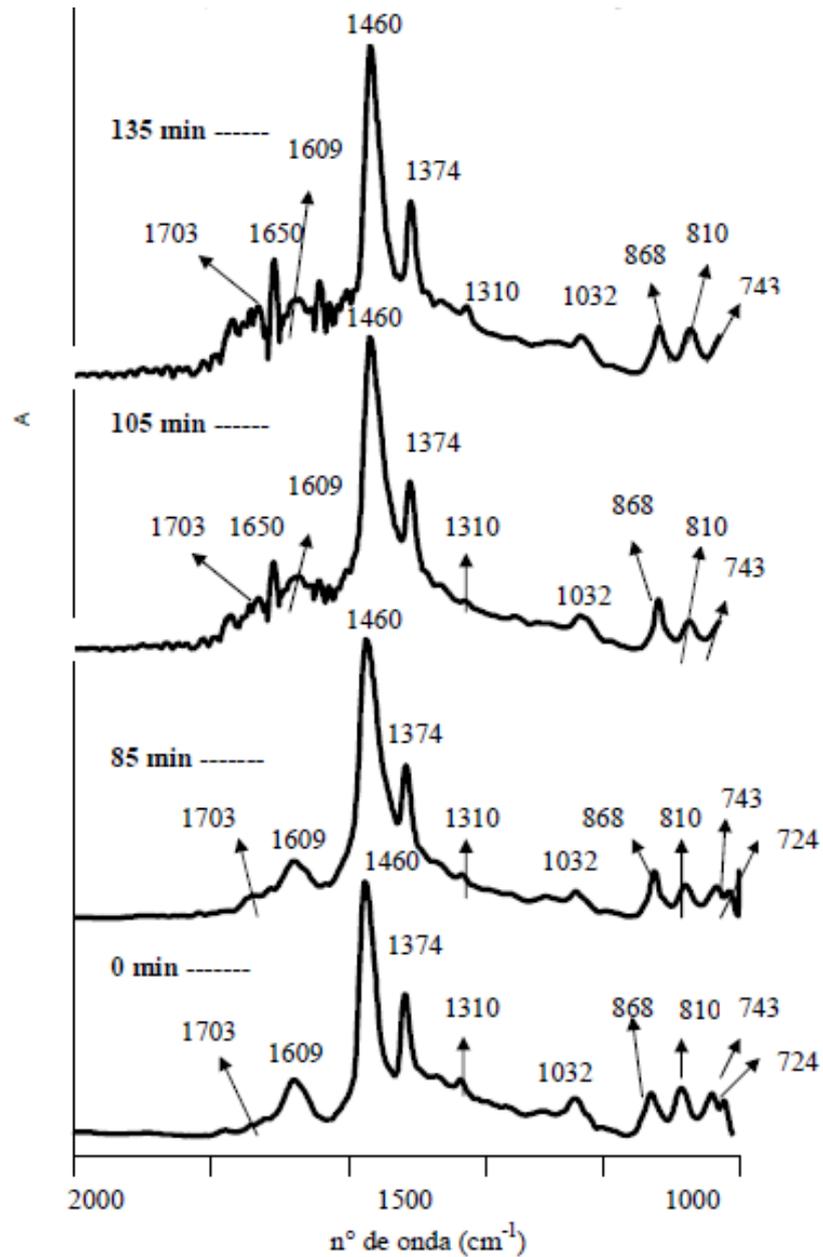


Fonte: Bringel, 2007.

Para se obter espectros no infravermelho de amostras densas, como os ligantes asfálticos, não podem ser utilizados os métodos normais de análise, contudo deve ser realizada a técnica de espectroscopia de reflexão interna ou refletância total atenuada (ATR - *Attenuated Total Reflectance*), que possuem como princípio que quando um feixe de radiação passa de um meio mais denso (cristal de ATR) para um meio menos denso (amostra de ligante), ocorre a reflexão (BRINGEL, 2007).

Bringel (2007) estudou o espectro de um CAP 50/70 (Figura 8), a fim de identificar os grupos funcionais presentes no ligante e ainda comparar com os apresentados por outros autores na literatura (Ouyang e col., 2006; Lamontagne e col., 2001 e Masson e col., 2001)\*, como pode ser visto na Tabela 2.

Figura 8 – Espectros de um CAP 50/70 antes e após RTFO em intervalos de tempo diferentes.



Fonte: Bringel, 2007.

Tabela 2 – Atribuições das bandas apresentadas nos espectros FTIR do ligante asfáltico por outros autores (\*) e Bringel (2007).

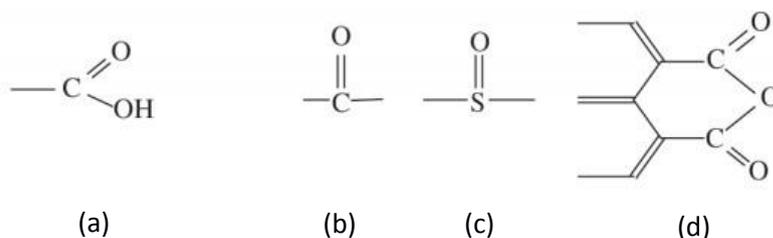
Atribuições	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )*	Número de onda (cm <sup>-1</sup> ) Bringel (2007)
$\delta(\text{CH}_2)_n > 4$	722	724
$\delta$ C-H em aromáticos substituídos	746, 814 e 874	743, 810 e 868
v S=O (Sulfóxidos)	1030	1032
v $\text{SO}_2$	1310	1310
$\delta \text{CH}_3$	1376	1374
$\delta \text{CH}_2\text{CH}_3$	1460	1460
v C=C (Aromáticos)	1600	1609
v C=O (Carbonilas)	1700	1703
v C-H ( $\text{CH}_2$ )	2860	2851
v C-H ( $\text{CH}_3$ )	2920	2924
v O-H	3450	3455

Fonte: Adaptado de Bringel, 2007.

Os espectros dos ligantes antes e após RTFO, ilustrados na Figura 8, segundo o autor, apresentou um aumento da absorção da banda na faixa de carbonilas (1703 cm<sup>-1</sup>), evolução de substâncias oxigenadas (cetonas, anidridos e ácidos carboxílicos) e de sulfóxidos na banda 1032 cm<sup>-1</sup>, os quais aumentaram a viscosidade e alteraram, de um modo geral, a reologia do ligante.

Williams & McCready (2008) explica que os ácidos carboxílicos e as cetonas contêm um grupo carbonila, enquanto os anidridos contêm dois grupos carbonila. Uma ligação carbonila é um átomo de carbono ligado a um átomo de oxigênio com uma ligação covalente dupla. Portanto, quando o FTIR é realizado, os ligantes de asfalto que se oxidaram mais, terão maiores quantidades de grupos carbonila (LUCENA et al., 2004b) e também mais sulfóxidos estarão presentes. Segundo este mesmo autor, os grupos carbonilas aparecem a aproximadamente 1650 cm<sup>-1</sup>, enquanto que os sulfóxidos aparecem a 1030 cm<sup>-1</sup> (LUCENA et al., 2004b). Na Figura 9 estão ilustrados os principais compostos formados na oxidação dos ligantes.

Figura 9 – Tipos de compostos formados da oxidação dos ligantes asfálticos devido ao envelhecimento: (a) ácidos carboxílicos, (b) cetonas, (c) sulfóxidos e (d) anidridos.



Fonte: Lucena et al., 2004b.

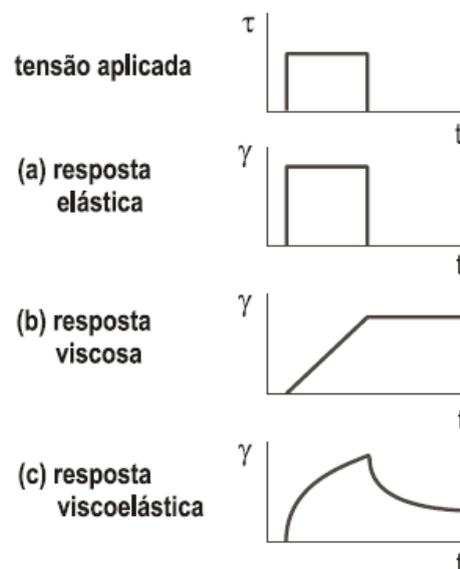
### 2.1.3 Propriedades reológicas

A importância do estudo das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos é compreender a relação entre as tensões (ou carregamento dinâmico do tráfego), deformações, tempos de aplicação de carga (ou frequências de carregamento), variação de temperatura e envelhecimento a que são submetidos. Estes são os principais fatores, pois atuam desde o processo de usinagem até ao longo do tempo em serviço (BRINGEL et al., 2009; SOBREIRO, 2014).

Através da reologia é possível diferenciar os ligantes asfálticos obtidos de diferentes petróleos e processos de refino, definir as temperaturas de usinagem e aplicação da mistura asfáltica por meio da viscosidade e relacionar as propriedades reológicas com os defeitos do pavimento (MOTHÉ, 2009).

Segundo Faxina (2006) os ligantes podem apresentar comportamento elástico e viscoso, devido à temperatura, nível de tensão e tempo de carregamento, por isso são denominados materiais viscoelásticos, quando em temperatura ambiente. Dessa forma, o material assim caracterizado, combina recuperação de uma deformação a partir da remoção das cargas aplicadas com a deformação permanente que ocorre ao cessar o carregamento. Em temperaturas baixas ou altas frequências de carregamento, o comportamento é de um sólido elástico e em altas temperaturas ou baixa frequência, o comportamento é de um líquido viscoso.

Figura 10 – Comportamento dos materiais (a) elástico, (b) viscoso e (c) viscoelástico.



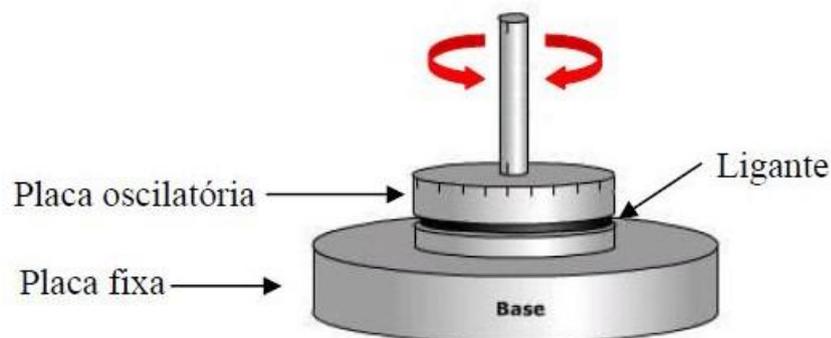
Fonte: Faxina, 2006.

Em um ensaio de fluência, como ilustrado na Figura 10, um material elástico se deforma à medida que aumenta-se a tensão aplicada. Em seguida, sob um carregamento constante a deformação também se mantém constante independente do tempo e ao remover o carregamento, o material retorna à sua condição inicial (Figura 10.a). Quanto ao material viscoso (Figura 10.b), este deforma-se a uma taxa constante até que a tensão seja removida. Assim o material se manterá deformado, pois neste caso não há recuperação. Já para um material viscoelástico (Figura 10.c), este apresenta uma deformação imediata com a aplicação da tensão, em seguida, uma deformação gradual com o tempo e após cessar o carregamento, o material apresenta uma deformação residual que pode ou não ser recuperada, a depender do tempo e da intensidade da tensão aplicada (FAXINA, 2006).

Com a evolução tecnológica e acadêmica, houve o aperfeiçoamento dos métodos de análises das propriedades reológicas e, com isso, o desenvolvimento de equipamentos mais precisos e eficientes. O Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR – Dynamic shear Rheometer) corresponde a esse avanço, onde este equipamento é utilizado para caracterizar as propriedades viscoelásticas do ligante asfáltico.

Uma pequena quantidade de amostra com aproximadamente 1 mm de espessura e 8 a 25 mm de diâmetro é posicionada entre um conjunto de placas circulares e paralelas, com diâmetros que variam com o ensaio a ser executado ou com a consistência do material. Essa amostra é então submetida a tensões cisalhantes oscilatórias (torque) e com variação de temperatura são medidas as deformações cisalhantes (CAVALCANTE, 2016). Um esquema do funcionamento do DSR está ilustrado na Figura 11.

Figura 11 – Demonstração esquemática do funcionamento do DSR.



Fonte: Rohde (2007 apud CAVALCANTE, 2016).

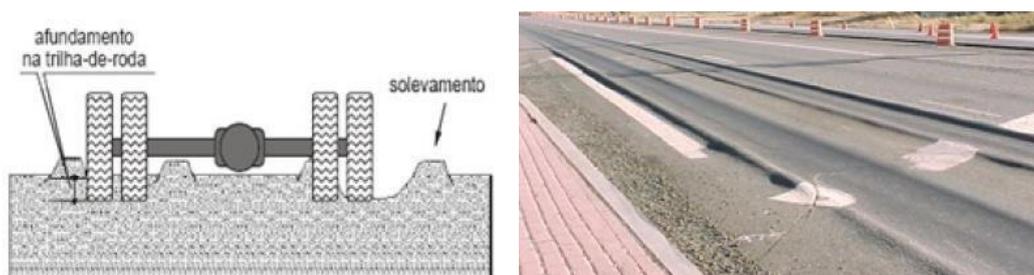
A avaliação de asfaltos puros e modificados após o desenvolvimento do SHRP, passou a seguir as especificações dele resultante, denominadas SUPERPAVE. Essas especificações, as

quais passaram a denominar as propriedades reológicas dos ligantes asfálticos de “fundamentais”, seguem uma nova linha de pesquisa baseada no clima e no tráfego local para se verificar o desempenho do ligante em campo a partir de ensaios reológicos (GAMA, 2016) e difere bastante das especificações anteriores, as quais baseavam-se apenas nos ensaios físicos convencionais de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade Saybolt-Furol, entre outros, cujas propriedades reológicas são denominadas “empíricas” (FAXINA, 2006).

No método SUPERPAVE os equipamentos mais usuais são a estufa de filme fino rotativo (RTFO), para simular o envelhecimento do ligante que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura, o viscosímetro rotacional Brookfield e o DSR, usados para a caracterização do comportamento viscoelástico do ligante e determinação de suas propriedades fundamentais.

Os principais defeitos dos pavimentos levados em consideração pelo SUPERPAVE foram a deformação permanente, as trincas por fadiga, as trincas de origem térmica e o envelhecimento do ligante, este último indispensável para a submissão dos ligantes aos ensaios reológicos. A deformação permanente é o defeito típico nos pavimentos de regiões com altas temperaturas, como é o caso do Brasil. Essa deformação é causada pelas solicitações do tráfego, que vão gerando acúmulos de pequenas deformações não-recuperáveis ao longo do tempo (SOBREIRO, 2014). A deformação permanente se manifesta nos pavimentos na forma de afundamentos de trilha de roda, conforme a Figura 12.

Figura 12 – Deformação permanente.



Fonte: Sobreiro, 2014.

No estudo reológico dos ligantes asfálticos, Faxina (2006) destaca as principais propriedades como sendo a viscosidade, a rigidez, a elasticidade e a deformação ao longo do tempo (fluência).

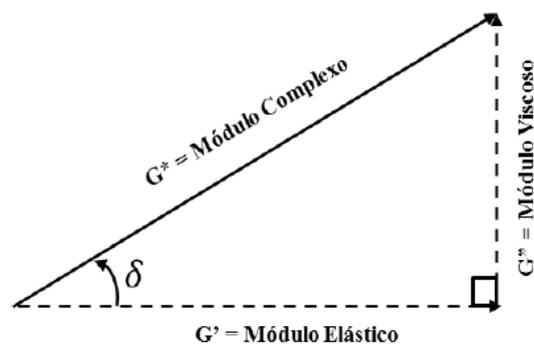
Os principais parâmetros viscoelásticos obtidos através do DSR são o módulo complexo ( $G^*$ ) e o ângulo de fase ( $\delta$ ). O módulo complexo é um indicativo da rigidez do material (LIMA, 2008a). Fernandes (2009) o define como sendo a razão entre a máxima tensão de cisalhamento

e a máxima deformação, demonstrada na Equação 2, sendo este parâmetro relacionado à resistência a deformação quando a amostra está submetida a uma tensão cisalhante.

$$G^* = \frac{\tau_{m\acute{a}x}}{\gamma_{m\acute{a}x}} \quad \text{Equa\~{c}\~{o} 2}$$

O m\u00f3dulo complexo tamb\u00e9m pode ser decomposto quanto a sua componente viscosa (m\u00f3dulo viscoso –  $G''$ ) e sua componente el\u00e1stica (m\u00f3dulo el\u00e1stico –  $G'$ ). A Figura 13 ilustra essa decomposi\u00e7\u00e3o, onde o m\u00f3dulo complexo est\u00e1 relacionado com suas componentes pelas Equa\u00e7\u00f5es 3, 4 e 5.

Figura 13 – Decomposi\u00e7\u00e3o vetorial do m\u00f3dulo complexo.



Fonte: Gama, 2016.

Sendo:

$$G' = G^* \cos \delta \quad \text{Equa\~{c}\~{o} 3}$$

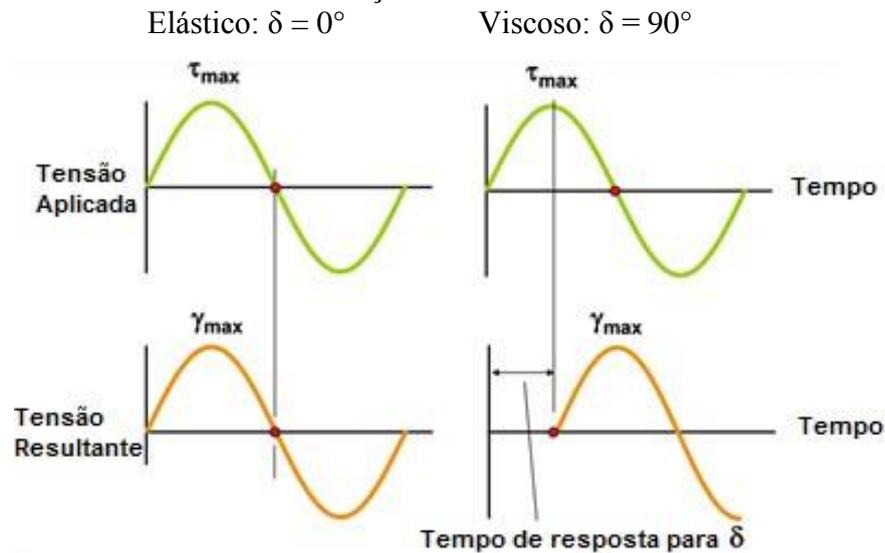
$$G'' = G^* \sin \delta \quad \text{Equa\~{c}\~{o} 4}$$

$$G^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)} \quad \text{Equa\~{c}\~{o} 5}$$

onde:  $\delta$  \u00e9 o \u00e2ngulo de fase.

Segundo Bernucci et al. (2008) o \u00e2ngulo de fase avalia a raz\u00e3o entre a resposta el\u00e1stica e a viscosidade durante o processo de cisalhamento. Ou seja, sob condi\u00e7\u00f5es determinadas de frequ\u00eancia, as amostras apresentar\u00e3o comportamento e deforma\u00e7\u00f5es inerentes as suas caracter\u00edsticas viscoel\u00e1sticas. Segundo Silva (2015) uma resposta em termos de tens\u00e3o de um fluido viscoso ideal aparece quando o \u00e2ngulo de fase \u00e9 de  $90^\circ$  e uma resposta em termos de tens\u00e3o de um s\u00f3lido el\u00e1stico ideal \u00e9 caracterizado por um \u00e2ngulo de fase de  $0^\circ$ , como encontra-se ilustrado na Figura 14.

Figura 14 – Demonstração do comportamento elástico e viscoso de uma amostra após deformação oscilatória.



Fonte: Adaptado de Asphalt Institute, 2011.

Gama (2016) menciona que o SHRP deu uma maior ênfase ao parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$  por considerá-lo um critério mais apropriado para a definição da temperatura de uso máxima de um ligante e para a qual garantisse um bom desempenho em relação à deformação permanente. Assim, o  $G^*/\text{sen } \delta$  representa a resistência à deformação permanente do pavimento, pois seu aumento está diretamente relacionado ao aumento da rigidez (aumento do  $G^*$ ) ou aumento da elasticidade (redução do  $\delta$ ).

Na reologia, os ligantes asfálticos são materiais termoplásticos, pois tem sua consistência e comportamento reológico alterados pela variação de temperatura. Com isso, além do módulo complexo, do ângulo de fase e consequentemente do  $G^*/\text{sen } \delta$  obtidos através do DSR, tem-se ainda o parâmetro reológico denominado Grau de Desempenho (PG – *Performance Grade*), que refere-se à temperatura de uso máxima.

Dessa forma, as temperaturas dos ensaios reológicos têm relação com a temperatura de serviço do ligante, ou seja, o PG obtido quando representado na forma PG 64-22, por exemplo, significa que a máxima temperatura para manter as propriedades físicas do ligante adequadas é de  $64^\circ\text{C}$ , enquanto que a temperatura mínima é de  $-22^\circ\text{C}$  (BRINGEL, 2007), além de ser uma forma de classificação do ligante em função da temperatura, cujas classes variam de  $6^\circ\text{C}$  em  $6^\circ\text{C}$  gradativamente. O ensaio de grau de desempenho segue as especificações da norma ASTM D 7175–15, e a norma ASTM D 6373–15 determina as especificações referentes ao grau de desempenho para os ligantes asfálticos. A Figura 15 ilustra as especificações do grau de desempenho do ligante asfáltico segundo a norma ASTM D 6373–15.

Figura 15 – Especificações do grau de desempenho para ligantes asfálticos.

Performance Graded Asphalt Binder Specification (from AASHTO MP 1)

Performance Grade	PG 46		PG 52				PG 58				PG 64				PG 70				PG 76				PG 82											
	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	16	22	28	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	10	16	22	28
Average 7-day Maximum Pavement Design Temperature, °C <sup>a</sup>	< 46																																	
Minimum Pavement Design Temperature, °C <sup>b</sup>	< 52																																	
Minimum Pavement Design Temperature, °C <sup>c</sup>	< 58																																	
Flash Point Temp. T 48, Minimum (°C)	230																																	
Viscosity, ASTM D 4402: <sup>d</sup>	135																																	
Maximum, 3 Pa's, Test Temp. °C																																		
Dynamic Shear, TP 5: <sup>e</sup>	76																																	
G* <sup>f</sup> sin <sup>δ</sup> , Minimum, 1.00 kPa	64																																	
Test Temp @ 10 rad/s, °C	70																																	
<b>ROLLING THIN FILM OVEN RESIDUE (T 240)</b>																																		
Mass Loss, Maximum, percent	1.00																																	
Dynamic Shear, TP 5:	82																																	
G* <sup>f</sup> sin <sup>δ</sup> , Minimum, 2.20 kPa	76																																	
Test Temp @ 10 rad/s, °C	70																																	
<b>PRESSURE AGING VESSEL RESIDUE (PP 1)</b>																																		
PAV Aging Temperature, °C <sup>d</sup>	100 (110)																																	
Dynamic Shear, TP 5:	100 (110)																																	
G* <sup>f</sup> sin <sup>δ</sup> , Maximum, 5000 kPa	100 (110)																																	
Test Temp @ 10 rad/s, °C	100 (110)																																	
<b>Physical Hardening<sup>g</sup></b>																																		
Creep Stiffness, TP 1	Report																																	
Determine the critical cracking temperature as described in PP 42	Report																																	
Direct Tension, TP 3	Report																																	
Determine the critical cracking temperature as described in PP 42	Report																																	

a. Pavement temperatures are estimated from air temperatures using an algorithm contained in the LTPP Bind program, or by following the procedures as outlined in MP 2 and PP 26.

b. This requirement may be waived at the discretion of the specifying agency if the supplier warrants that the asphalt binder can be adequately pumped and mixed at temperatures that meet all applicable safety standards.

c. For quality control of unmodified asphalt binder production, measurement of the viscosity of the original asphalt cement may be used to supplement dynamic shear measurements of G\*<sup>f</sup>sin<sup>δ</sup> at test temperatures where the asphalt is a Newtonian fluid.

d. The PAV aging temperature is based on simulated climatic conditions and is one of three temperatures 90°C, 100°C or 110°C. The PAV aging temperature is 100°C for PG 58- and above, except in desert climates, where it is 110°C.

e. Physical hardening – TP 1 is performed on a set of asphalt beams according to Section 12, except the conditioning time is extended to 24 hours ± 10 minutes at 10°C above the minimum performance temperature. The 24-hour stiffness and m-value are reported for information purposes only.

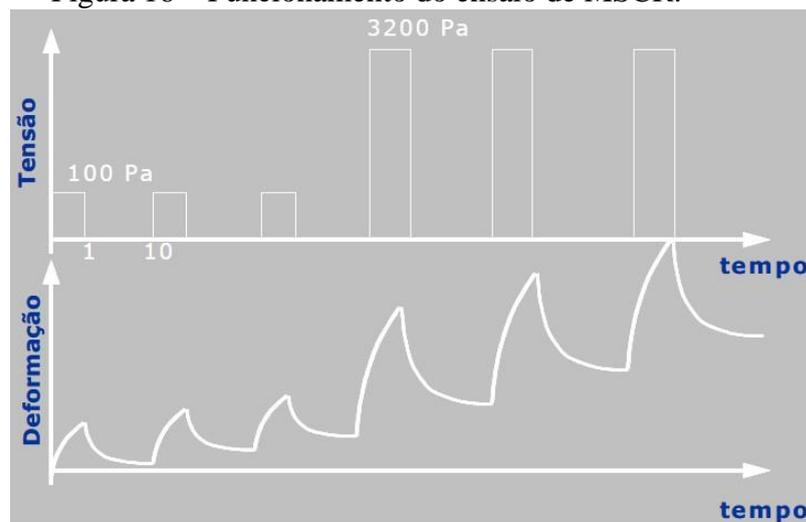
f. G\*<sup>f</sup>sin<sup>δ</sup> = high temperature stiffness and G\*<sup>f</sup>sin<sup>δ</sup> = intermediate temperature stiffness

### 2.1.3.1 Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR)

O parâmetro  $G^*/\sin \delta$ , nas especificações SUPERPAVE, é um indicador da resistência à deformação permanente do ligante. No entanto, segundo GAMA (2016), outros pesquisadores como D'Angelo et al. (2007), D'Angelo (2009) e Domingos e Faxina (2015) propuseram o teste de Fluência e Recuperação sob tensões Múltiplas (MSCR) como método mais adequado para tal finalidade.

O MSCR é um procedimento realizado com a temperatura máxima do PG do ligante após o envelhecimento RTFO, e simula as condições de tráfego normal a 100 Pa e intenso a 3,2 kPa, com tensão controlada por 1 segundo e repouso por 9 segundos, para então avaliar a resposta elástica do material, após repetição de 10 ciclos para cada tensão. A Figura 16 ilustra as etapas do ensaio, sendo possível visualizar as fases de deformação da amostra.

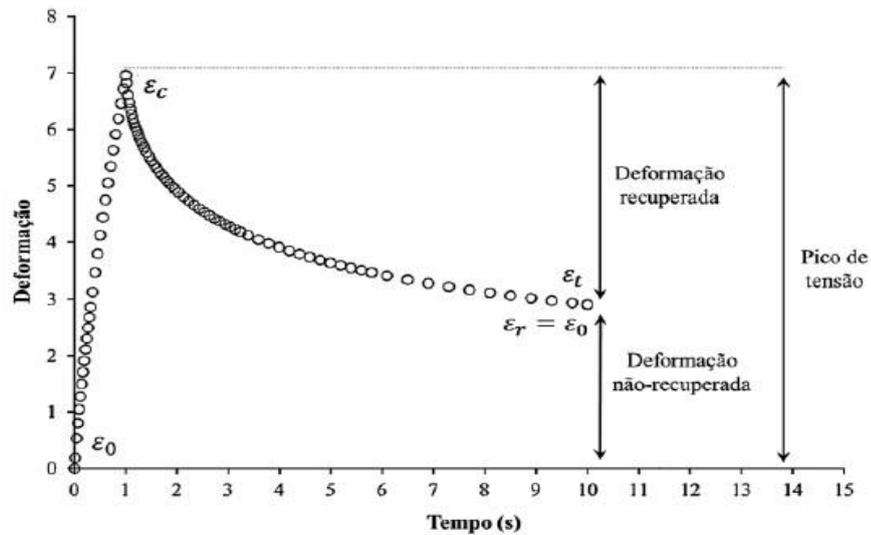
Figura 16 – Funcionamento do ensaio de MSCR.



Fonte: Fernandes, 2009.

Os resultados desse teste são a compliança não-recuperável,  $J_{nr}(\sigma, N)$ , que quanto menor seu valor, menor a deformação não-recuperada, o que implica num ligante mais resistente a deformação e a porcentagem de recuperação,  $\%Rec(\sigma, N)$ , que indica uma resposta elástica do material mais significativa quanto mais elevado for o seu valor. A Figura 17 demonstra com maior detalhamento esses resultados.

Figura 17 – Deformação x Tempo para um ciclo de MSCR.



Fonte: Gama, 2016.

A compliância não-recuperável e a porcentagem de recuperação são obtidas conforme as Equações 6 e 7, respectivamente, e relacionadas como na Figura 18:

$$J(\sigma, N) = \frac{\xi - \xi_0}{\sigma} \quad (\text{Equação 6})$$

$$\% \text{Rec}(\sigma, N) = \frac{[(\varepsilon_c - \varepsilon_0) - (\varepsilon_r - \varepsilon_0)] \times 100}{(\varepsilon_c - \varepsilon_0)} \quad (\text{Equação 7})$$

onde:  $\varepsilon_0$  = deformação inicial;

$\varepsilon_c$  = deformação total;

$\varepsilon_r$  = deformação não-recuperada;

$\varepsilon_t$  = deformação recuperada;

$\sigma$  = tensão controlada de valores 100 Pa ou 3.200 Pa;

$N$  = número de ciclos por tensão variando no intervalo  $1 \leq N \leq 10$ .

Figura 18 – Relação entre a compliância não-recuperável e o percentual de recuperação a 3,2 kPa.



Fonte: Adaptado de Gama, 2016.

Na Figura 18, quando os pares ordenados (Jnr, %Rec) encontram-se acima da curva são considerados de alta elasticidade, enquanto que quando localizados abaixo dela, são considerados de baixa elasticidade (SOBREIRO, 2014).

A Federal Highway Administration (FHWA), através da AASHTO M320, definiu uma classificação dos ligantes relacionando o valor da compliância não-recuperável (Jnr) a 3,2 kPa ao tipo de tráfego (padrão, pesado, muito pesado ou extremamente pesado), apresentada na Tabela 3. Quanto menor o Jnr, mais resistente é o material à deformação permanente e consequentemente suporta um tráfego mais intenso.

Tabela 3 – Classificação dos ligantes quanto ao valor de Jnr.

Propriedade	Jnr (kPa <sup>-1</sup> ) máximo	Tipo de tráfego	Número de passadas em um eixo padrão
Jnr a 3,2 kPa na temperatura máxima do PG	4,0	Padrão (S)	< 10 milhões
	2,0	Pesado (H)	> 10 milhões
	1,0	Muito Pesado (V)	> 30 milhões
	0,5	Extremamente Pesado (E)	> 100 milhões

Fonte: AASHTO M320.

Sobreiro (2014) afirma que as compliâncias não-recuperáveis a 100 Pa e a 3,2 kPa não podem variar em mais de 75% para que o ligante não seja muito sensível a mudanças no nível de tensão.

## 2.2 Lignina: origem, estrutura e propriedades

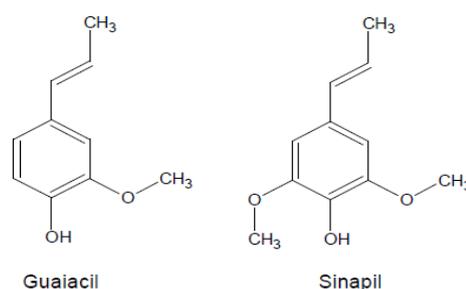
Santos (2008) define a madeira, quimicamente, como sendo um biopolímero tridimensional formado basicamente por celulose, hemicelulose e lignina, numa proporção aproximada de 50:20:30, respectivamente. A celulose e a lignina, por sua vez, são os polímeros naturais mais abundantes da natureza e nos processos industriais para obtenção de fibras celulósicas, essas duas macromoléculas são separadas através da deslignificação da madeira, da qual resulta geralmente um licor residual, também denominado licor negro, contendo a lignina e a hemicelulose (BELGACEM et al., 2003).

A complexidade da estrutura química macromolecular da lignina foi comprovada por estudos que mostraram que, diferente de outros polímeros naturais, suas unidades monoméricas não se repetem de modo regular e são entrelaçadas por vários tipos de ligações químicas (PILÓ-VELOSO et al., 1993). Além disso, sua estrutura pode variar dependendo da planta de origem, da sua localização no vegetal, idade da planta, condições ambientais, entre outros fatores (BELGACEM et al., 2003; HERNÁNDEZ, 2007).

A lignina tem um papel fundamental na madeira, posto que atua na proteção da planta contra micro-organismos indesejáveis, são responsáveis pela resistência mecânica, conferindo rigidez à parede celular, e ainda pelo transporte de nutrientes, água e metabólitos (PILÓ-VELOSO et al., 1993; SANTOS, 2008). No entanto, é um componente indesejável na fabricação de papel, devido a característica amarelada que este material e seus derivados causam (FERNANDES, 2005), o que dificulta bastante o processo de branqueamento do produto final.

Segundo D'Almeida (1988) a lignina pode ser classificada de acordo com os grupos vegetais (ligninas das gymnospermas ou coníferas, ligninas das angiospermas ou folhosas e ligninas das gramíneas). Os grupos vegetais são caracterizados pela presença de uma ou as duas unidades básicas que constituem a estrutura desse polímero, ilustradas na Figura 19.

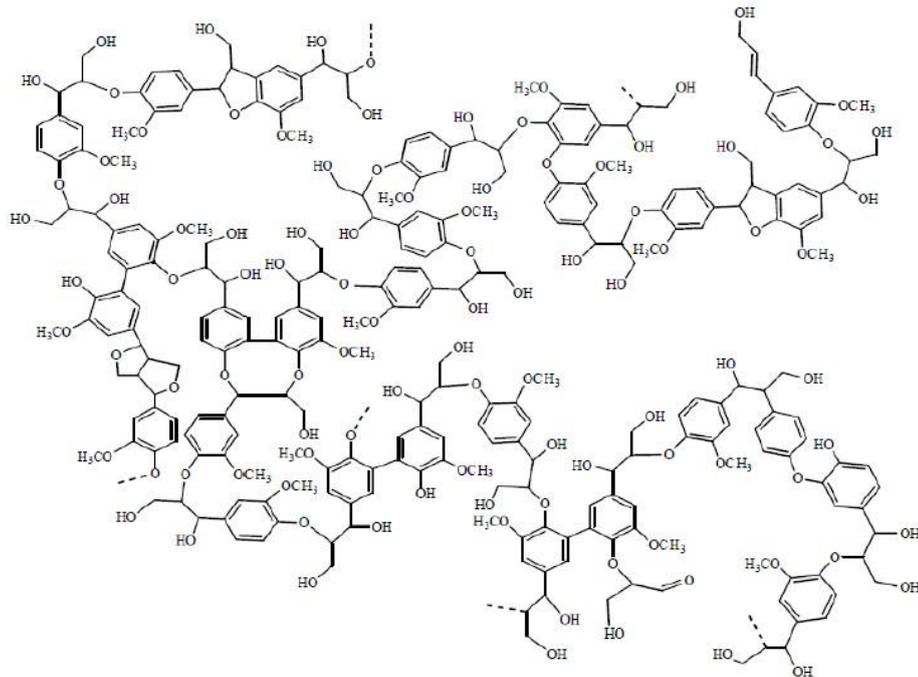
Figura 19 – Unidades básicas da estrutura das ligninas.



Fonte: Hernández, 2007.

Para Hernandez (2007) há importantes diferenças entre a lignina das gramíneas, como a de cana de açúcar, e as ligninas de madeiras, entre elas um menor grau de polimerização e a diferente reatividade. Na Figura 20 está ilustrada uma estrutura hipotética de lignina, visto não ser possível a definição de uma estrutura única para sua constituição (CRAVO, 2016).

Figura 20 – Estrutura hipotética de lignina.



Fonte: Adaptado de Souto, 2015.

Segundo Luo (2010) a lignina é um polímero natural complexo, amorfo e aromático, derivado de unidades fenilpropanóides (DIAS et al., 2014). É uma macromolécula heterogênea, tridimensional, com alto teor de carbono, presente em quase todos os vegetais (BRAUN et al., 2005; SOUTO et al., 2015).

D'Almeida (1988) destaca os principais grupos funcionais presentes nas ligninas como sendo os grupos metoxilas (-OCH<sub>3</sub>), hidroxilas (-OH), carbonilas, carboxílicos, éter, duplas ligações e grupos Éster, os quais, segundo Hernandez (2007), influenciam, assim como as ligações entre os monômeros, as características e as propriedades da lignina.

### 2.2.1 Principais tipos da lignina e o Processo kraft

Nas indústrias de papel e celulose, as madeiras mais utilizadas como matéria-prima são as das espécies de pinus (coníferas) e as das espécies de eucalipto (folhosas) (LIMA et al., 1988). A composição elementar da lignina consiste de carbono, hidrogênio e oxigênio, como foi observado na Figura 20. A Tabela 4 apresenta intervalos de porcentagens desses elementos de acordo com os grupos das madeiras citadas.

Tabela 4 – Composição elementar da lignina.

Espécie de madeira	Carbono (C) %	Hidrogênio (H) %	Oxigênio (O) %
<b>Coníferas</b>	63 – 67	5 – 6	27 – 32
<b>Folhosas</b>	59 – 60	6 – 8	33 – 34

Fonte: Britt (1970 apud D'ALMEIDA, 1988).

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

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

Dos processos de polpação resultam os três tipos de lignina industriais mais importantes: a lignina Kraft, os lignosulfonatos e a lignina organosolv. Assumpção et al. (1988) afirmou que

a lignina Kraft, obtida do processo descrito anteriormente, fica dissolvida no licor negro e pode ser precipitada pela acidificação da solução e o material tem potencial para pesquisas. No entanto, quando se consegue isolar a lignina, de qualquer maneira, sempre se compromete a sua estrutura molecular (HERNANDEZ, 2007). Os lignosulfonatos são polímeros de lignina sulfonada e são geralmente obtidos de reações com reagentes inorgânicos como o sulfito do processo assim também intitulado. Já a lignina organosolv, resultante do processo Organosolv, é obtida a partir de reações com solventes orgânicos, catalisada geralmente por ácidos, e apresenta característica solúvel, o que as tornam mais reativas, além de serem mais puras (D'ALMEIDA, 1988; HERNANDEZ, 2007).

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

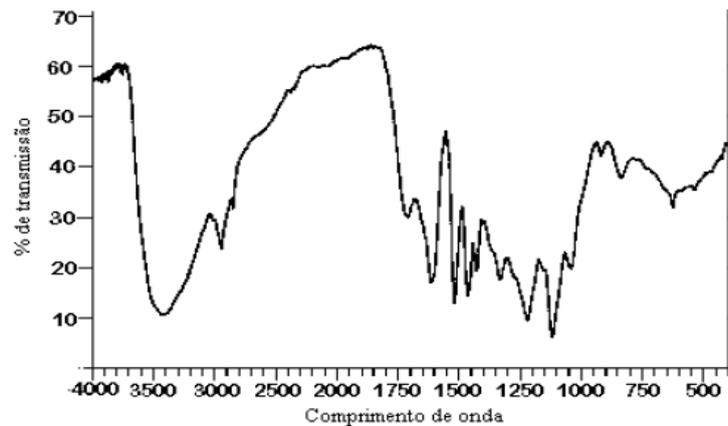
Segundo Cardoso et al. (2000) há uma abrangência maior de estudos de propriedades físico-químicas do licor negro proveniente do pinho, tornando necessários estudos com outras madeiras, como o eucalipto, a fim de compreender o universo de sua composição química. Em sua pesquisa, que teve por objetivo caracterizar o licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras, determinou-se a concentração de lignina presente utilizando um método de precipitação proposto por Kim et al. (1987), tido como o método mais eficiente, pois chega a precipitar de 75 a 85% da lignina presente no licor com a acidificação com ácido sulfúrico e, posteriormente, a fim de verificar se o material precipitado era de fato lignina, o autor realizou uma espectrofotometria de infravermelho comparando os resultados com espectros de lignina “in situ” apresentados por Moraes (1987). As concentrações de ligninas do licor de quatro fábricas brasileiras e o espectro de uma das ligninas estudadas estão apresentadas na Tabela 5 e ilustrado na Figura 21, respectivamente.

Tabela 5 – Concentração de lignina em licores negros provenientes de indústrias brasileiras.

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

Fonte: Adaptado de Cardoso et al., 2000.

Figura 21 – Espectro de absorção na região do infravermelho para a lignina precipitada do licor negro da fábrica B.



Segundo Bassa et al. (2007) nos processos de produção de celulose, a lignina e os extrativos presentes na madeira são indesejáveis. Os autores apresentaram na caracterização de sua pesquisa a composição química das madeiras utilizadas, conforme a Tabela 6, e verificaram que para a deslignificação da polpa celulósica do clone híbrido *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla* foi necessária menor energia química e térmica comparada à *Pinus taeda*, o que evidencia uma melhor alternativa de utilização de madeiras da espécie eucalipto.

Tabela 6 – Composição química da madeira.

Parâmetro	<i>Eucalyptus grandis</i> x <i>Eucalyptus urophylla</i>	<i>Pinus taeda</i>
Lignina total (%)	28,54	31,18
Extrativos (%)	2,50	2,37
Holocelulose (%)	68,90	66,44

Fonte: Adaptado de Bassa et al., 2007.

### 2.2.2 Aplicações diversas

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

- Jordão (1988) afirma ser possível obter do processo Kraft a lignina alcalina, cuja sulfonação origina uma espécie de lignossulfonato, que pode ser usado como dispersantes, umectantes, auxiliares de moagem, emulsificantes, detergentes, sequestrantes, entre outros.

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

A maioria das ligninas obtidas possuem enxofre em sua constituição, o que pode comprometer seu desempenho quando associadas a outros materiais. No entanto, o enxofre presente nas ligninas processadas podem auxiliar na redução da oxidação de ligantes asfálticos por exemplo, pois esse componente reage com o oxigênio antes mesmo dele provocar o envelhecimento dos compostos do ligante. Essa questão juntamente com a variabilidade da estrutura química da lignina como um todo é um agravante em sua utilização, por isso uma lignina mais uniforme seria interessante para se prever suas propriedades e assim poder projetar um pavimento adequadamente (WILLIAMS & MCCREADY, 2008).

Além da estrutura complexa, as ligninas obtidas de processos convencionais de fabricação de papel são poucos solúveis e infudíveis, os quais são fatores limitantes da sua aplicação (BELGACEM et al., 2003), necessitando de procedimentos específicos e diferenciados para incorporá-la aos materiais.

### 2.2.2.1 A lignina como modificador de ligantes asfálticos

Williams & McCready (2008) utilizou quatro coprodutos da produção de etanol à base de milho, associados a quatro ligantes asfálticos diferentes. Três coprodutos (A, B e C) possuíam de 10 a 12% de lignina em sua constituição e foram obtidos por processamentos diferentes (lavagem alcalina, modificação por ácido e sem modificação), enquanto o coproduto D foi obtido sem lignina para servir de controle nos resultados dos ensaios, determinando se os coprodutos contendo lignina tinham apenas efeito de enchimento puramente físico nos ligantes ou se havia realmente atividade antioxidante. Dois dos ligantes da pesquisa eram já bem estudados e utilizados a nível nacional nos Estados Unidos, um ligante de classificação PG58-22 (AAD-1) e um de PG 64-16 (AAM-1), e os outros dois, utilizados a nível local no Estado de Iowa, um modificado com SBS de PG 58-22 (LPMB) e um de PG 64-16 (LB). O objetivo da pesquisa foi determinar o teor ótimo de lignina que proporcionaria o maior benefício ao ligante. Na Figura 22 estão ilustrados os coprodutos com e sem lignina e na Tabela 7 podem ser observados as combinações de ligantes e coprodutos, assim como os teores utilizados em cada uma delas.

Figura 22 – Coprodutos da produção de etanol.



Fonte: Williams & McCready, 2008.

Tabela 7 – Combinações dos tipos de ligantes e coprodutos estudados.

Coproduto	AAD-1	AAM-1	LPMB	LB
<b>A (%)</b>	0, 3, 6, 9, 12	0, 3, 6, 9	0, 3, 6, 9, 12	0, 3, 6, 9
<b>B (%)</b>	3, 6, 9, 12	3, 6, 9	3, 6, 9, 12	3, 6, 9
<b>C (%)</b>	3, 6, 9, 12	3, 6, 9	3, 6, 9, 12	3, 6, 9
<b>D (%)</b>	3, 6, 9	3, 6, 9	-	-

Fonte: Adaptado de Williams & McCready (2008).

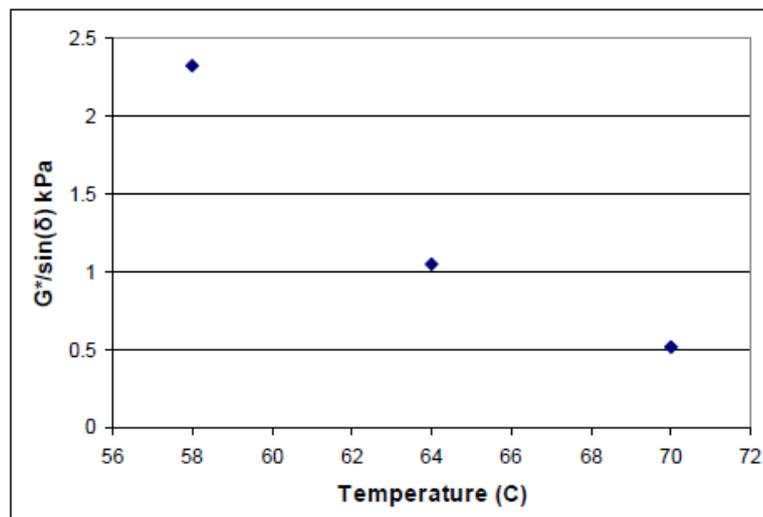
Embora Bishara et al. (2005 apud WILLIAMS & MCCREADY, 2008) tenha mencionado que estudos anteriores mostraram que a adição de aproximadamente 10% de lignina causavam um efeito negativo no ligante, o autor desta pesquisa, ainda assim, resolveu testar o teor de 12% a fim de verificar qualquer benefício que essa associação poderia acarretar.

Para a mistura, o ligante foi aquecido a 155° C e submetido a 5.000 rotações por minuto durante uma hora. Uma vez que o ligante e cada coproduto foram completamente misturados, as misturas foram submetidas imediatamente a ensaios de desempenho no DSR baseados nas especificações SUPERPAVE. Também foi realizado ensaio de estabilidade à estocagem para verificação de separação de fases, pois segundo Williams & McCready (2008) a separação da lignina do asfalto pode causar problemas potenciais na usinagem e aplicação da mistura asfáltica. Ensaio de solubilidade serviram de apoio à pesquisa para constatar se as ligninas eram quimicamente solúveis no asfalto, tendo que a amostra possuir menos de 1,0% de insolubilidade para passar. Por fim, a espectroscopia de infravermelho foi realizada para quantificar os compostos resultantes do envelhecimento oxidativo (grupos carbonilo e sulfóxido).

Os resultados da pesquisa indicaram que:

- Houve um endurecimento no ligante causado pela adição dos coprodutos. Esse endurecimento, ou aumento de rigidez, beneficiou as propriedades de alta temperatura, enquanto as propriedades de baixa temperatura foram afetadas negativamente. Assim, o grau de desempenho de alta temperatura foi aumentado significativamente. Na Figura 23 está ilustrado um dos resultados de uma combinação entre ligante e coproduto com lignina.

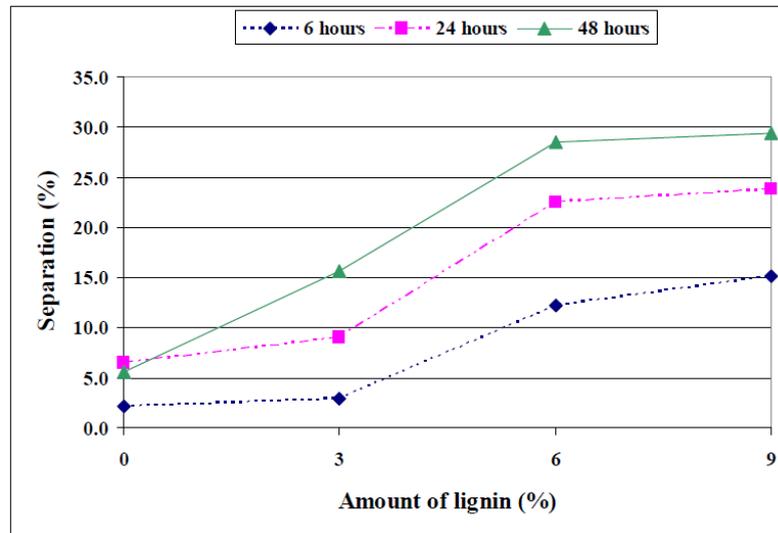
Figura 23 – Endurecimento de uma combinação de ligante e coproduto.



Fonte: Williams & McCready, 2008.

- No geral, quanto mais coproduto foi adicionado, os efeitos de separação de fase aumentaram e os coprodutos contendo lignina se mostraram mais insolúveis no ligante, como pode ser visto na Figura 24.

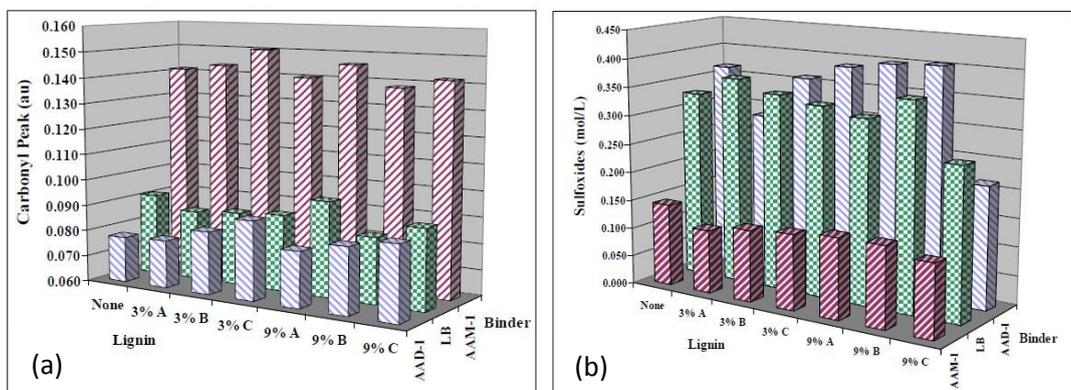
Figura 24 – Separação de fases de uma combinação de ligante e coproduto.



Fonte: Williams & McCready, 2008.

- Os resultados com o coproduto D (sem lignina) suportou a ideia de que a lignina atua como um antioxidante e não simplesmente como enchimento, pois as amostras sem lignina envelheceram significativamente mais do que as amostras com lignina.
- A espectroscopia de infravermelho também apoiou a ideia de que a lignina atua como um antioxidante observando diminuições em alguns produtos de envelhecimento oxidativo, como ilustrado na Figura 25.

Figura 25 – Compostos (a) carbonilos e (b) sulfóxidos de combinações seleccionadas.



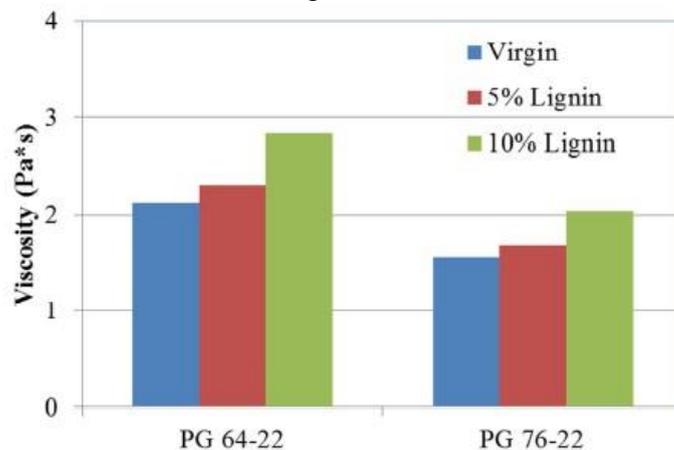
Fonte: Williams & McCready, 2008.

Wang & Derewecki (2013) estudaram a viabilidade da utilização de lignina de madeira como um substituto ou modificador do ligante asfáltico. Dois tipos de ligante asfáltico (PG 64-22 e 76-22 modificado por SBS) e dois teores de lignina (5% e 10%) foram associados e misturados a 163° C por cerca de 30 minutos.

As propriedades reológicas do ligante puro e as misturas de lignina-ligante foram avaliados por meio de ensaios de desempenho de acordo com as especificações SUPERPAVE. Foram utilizados um viscosímetro rotacional Brookfield e um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) para determinar as propriedades reológicas de alta temperatura antes e após o envelhecimento RTFO. Além disso, foi verificado através do ensaio de estabilidade à estocagem a existência de separação de fase na mistura.

Os resultados da viscosidade, ilustrados na Figura 26, mostraram que após adição de lignina ao ligante, a viscosidade aumentou em 10 a 30%, dependendo do teor de lignina. Como se sabe, a alta viscosidade conduz a elevadas temperaturas de usinagem e compactação. No entanto, todos os resultados de viscosidade atenderam à especificação SUPERPAVE (inferior ao limite de 3PA·s), e não inviabilizou a utilização da mistura em campo.

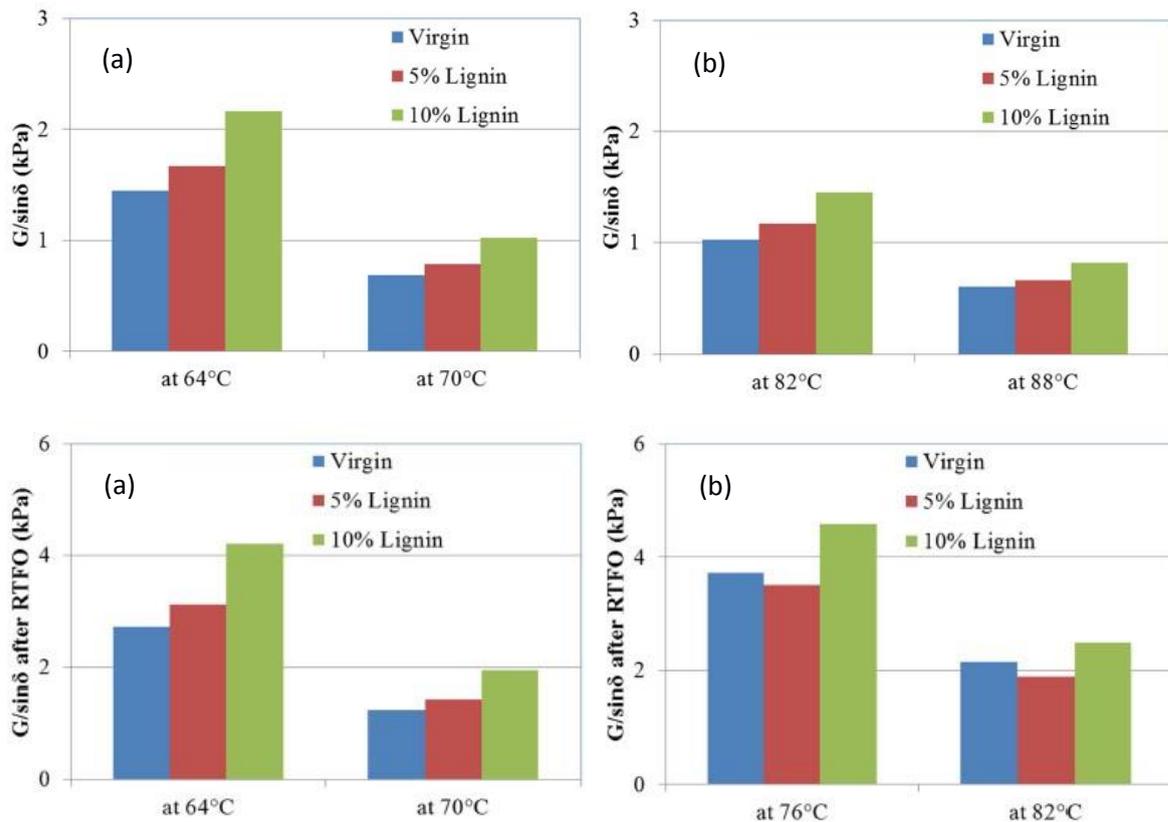
Figura 26 – Viscosidade dos ligantes PG 64-22 e PG 76-22.



Fonte: Wang & Derewecki, 2013.

Já os resultados do DSR indicaram um aumento de 15 a 50% no parâmetro  $G^*/\sin \delta$  dos ligantes com lignina, exceto para o ligante de PG 76-22 com 5% do material. Assim, a adição de lignina melhorou a resistência à deformação permanente à elevadas temperaturas. Curiosamente, o efeito de endurecimento devido à adição de lignina foi menos significativo para o ligante modificado com SBS em comparação ao ligante puro. Isto sugeriu que a lignina pode ter reagido quimicamente com as moléculas do polímero e não atuou puramente como enchimento. Os resultados estão ilustrados na Figura 27.

Figura 27 – Parâmetro  $G^*/\sin \delta$  antes e após RTFO para (a) PG 64-22 e (b) PG 76-22.



Fonte: Wang & Derewecki, 2013.

Com base nos resultados dos ensaios de desempenho laboratorial, as seguintes conclusões foram obtidas:

- A adição de lignina no ligante aumenta a viscosidade. Independentemente do tipo de ligante, os valores de viscosidade aumentam à medida que o teor de lignina aumenta.
- Os resultados dos ensaios no DSR na alta temperatura indicam que a adição de lignina melhora a resistência do ligante de asfalto, antes e após o envelhecimento RTFO. O efeito de reforço é menos significativo para o ligante de polímero modificado em comparação com o ligante virgem, o que sugere que a lignina pode reagir quimicamente com a molécula de polímero de ligação cruzada e não puramente atuar como enchimento.
- Os resultados do teste de estabilidade à estocagem indicam que o grau de separação varia entre diferentes tipos de pasta e teores de lignina. Novos estudos devem ser realizados para melhor incorporar a lignina na matriz do ligante asfáltico.

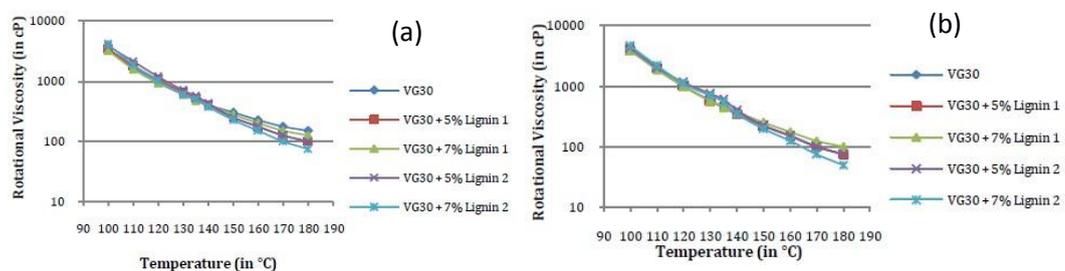
Asukar et al. (2016) estudaram a viabilidade da lignina como antioxidante no ligante asfáltico de classificação VG30 e PMB40, os quais foram misturados a 150°C durante 20 minutos com dois tipos de lignina, uma orgânica “Lignina 1” e outro sendo um lignosulfonato processado “Lignina 2” em teores de 5% e 7% em peso do ligante.

As propriedades reológicas foram analisadas por ensaios de viscosidade rotacional a 135°C e através do DSR, antes e após o envelhecimento RTFO, sendo calculados o módulo complexo ( $G^*$ ), ângulo de fase ( $\delta$ ) e o parâmetro ( $G^*/\text{sen } \delta$ ), além do índice de envelhecimento para todas as misturas e da investigação da caracterização da oxidação pela presença de grupos carbonilo e sulfóxidos nos ligantes por meio da espectroscopia FTIR a fim de validar os demais resultados quanto à função antioxidante da lignina.

Foram realizados ainda ensaios de caracterização e verificado que com a adição dos teores de lignina, os valores de penetração dos ligantes VG30 e PMB40 diminuíram e houve um aumento do seu ponto de amolecimento.

A adição de lignina aumentou a viscosidade dos ligantes e os resultados para o ligante VG30 envelhecidos e não envelhecidos estão ilustrados na Figura 28.

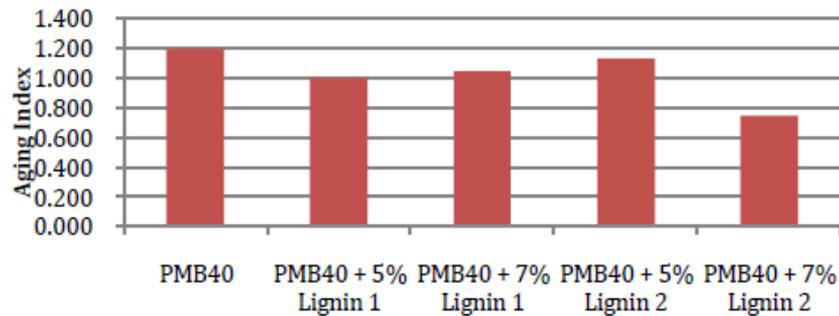
Figura 28 – Viscosidade rotacional do ligante VG30 (a) antes e (b) após RTFO.



Fonte: Asukar et al., 2016.

O Índice de Envelhecimento, definido como a razão da viscosidade do ligante envelhecido RTFO a 135°C pela viscosidade do ligante não envelhecido a 135°C, segundo os autores, dá uma ideia sobre o grau de envelhecimento induzido ao ligante, pois quanto maior seu valor, maior será o grau de envelhecimento. Na Figura 29 estão ilustrados os resultados dos índices de envelhecimento para o ligante PMB40.

Figura 29 – Índice de envelhecimento do ligante PMB40.

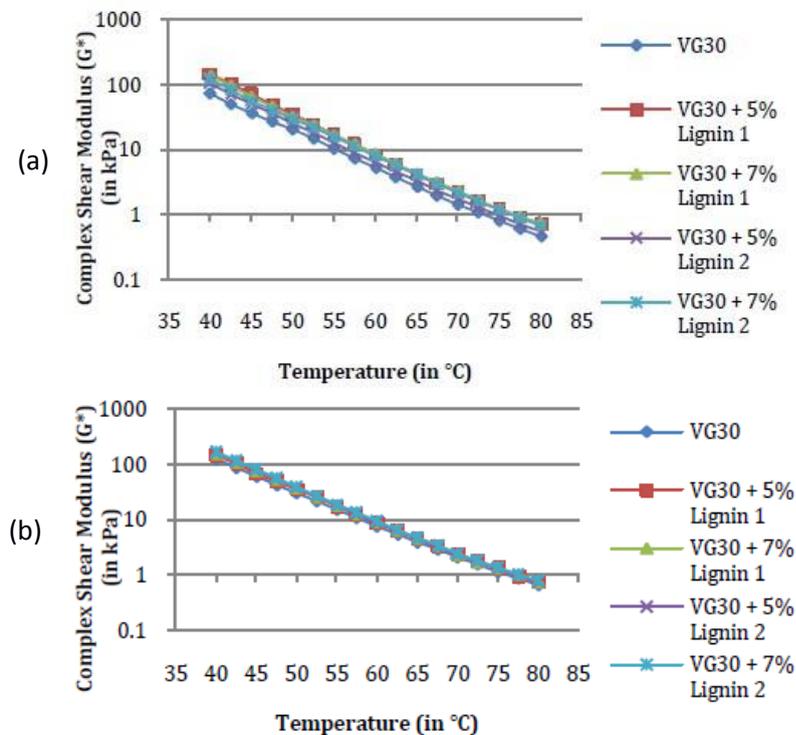


Fonte: Asukar et al., 2016.

Observa-se que os índices de envelhecimento diminuíram significativamente em relação ao ligante puro, à medida que foram adicionados os teores dos dois tipos de lignina.

Quanto aos parâmetros reológicos do DSR, a Figura 30 ilustra que o módulo complexo do ligante sem adição de lignina foi inferior aos modificados tanto antes (Figura 30a), quanto após o envelhecimento (Figura 30b). Os resultados indicam que a adição de lignina no ligante VG30 poderá melhorar o seu desempenho.

Figura 30 – Módulo complexo do ligante VG30 puro e modificado por lignina (a) antes e (b) após RTFO.

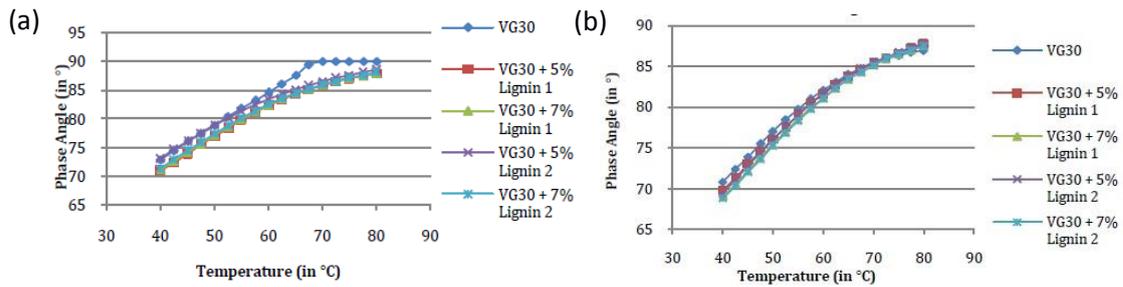


Fonte: Asukar et al., 2016.

Quanto ao ângulo de fase, na Figura 31a observa-se que a temperaturas mais baixas, a adição de "Lignina 1" e "Lignina 2" torna o ligante mais elástico do que viscoso. Além disso, a

temperaturas mais elevadas ( $T > 55\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), observa-se um ligeiro aumento no ângulo de fase. Isto indica que é preferível menos conteúdo de "Lignina 1" e "Lignina 2" nos ligantes. O mesmo comportamento ocorreu quando envelhecidos: à temperaturas mais baixas, as ligninas parecem aumentar a elasticidade, mas à temperaturas mais altas, o aumento das ligninas diminuiu ligeiramente a elasticidade do ligante, como ilustrado na Figura 31b.

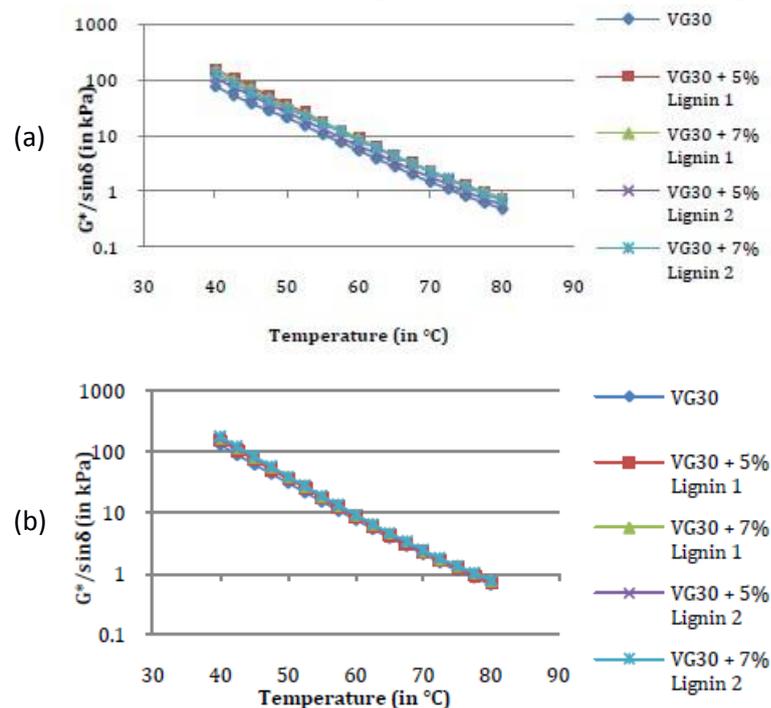
Figura 31 – Ângulo de fase do ligante VG30 antes e após RTFO.



Fonte: Asukar et al., 2016.

Para o parâmetro  $G^*/\sin \delta$  na Figura 32, os resultados revelaram que a temperatura máxima para um bom desempenho viscoelástico de ligantes modificados aumentou com o aumento do teor de "Lignina 1" e "Lignina 2" em misturas de VG30 e observaram também que, a temperaturas mais baixas e mais altas, com o aumento do teor de "Lignina 1" e "Lignina 2", os valores  $G^*/\sin \delta$  aumentaram.

Figura 32 – Parâmetro  $G^*/\sin \delta$  do ligante VG30 (a) antes e (b) após RTFO.



Fonte: Asukar et al., 2016.

Por fim, concluiu-se então que a lignina apresentou alguma atividade antioxidante quando adicionada ao ligante asfáltico, verificados em todos os ensaios.

### 2.2.3 Questão ambiental

Assumpção et al. (1988) já apontava as principais desvantagens do processo de polpação Kraft, como sendo a poluição da atmosfera com os compostos voláteis do enxofre; a necessidade de processar seus efluentes aquosos altamente poluidores, exigindo um investimento extremamente alto por tonelada do produto; e a descarga do licor negro em rios. Assim, tornava-se imprescindível a recuperação do licor negro por questões econômicas, e sobretudo, ambientais.

As indústrias de celulose ainda são conhecidas pelos impactos ambientais que podem causar, principalmente em relação à poluição do ar e das águas. Algumas mudanças nos processos de polpação têm proporcionado ganhos na eficiência de reações, principalmente na redução da quantidade de enxofre aplicado. Como consequência, a busca pela redução das emissões atmosféricas de gases de enxofre tem-se constituído em um objetivo importante para muitas indústrias (JERÔNIMO et al., 2000).

Visando mitigar o impacto ambiental, as indústrias de papel e celulose queimam a lignina presente no licor de polpação para geração de energia (FERNANDES et al., 2006). No entanto, devido seu caráter aromático, ela pode ser separada por precipitação e utilizada como matéria-prima para obtenção de diversos produtos.

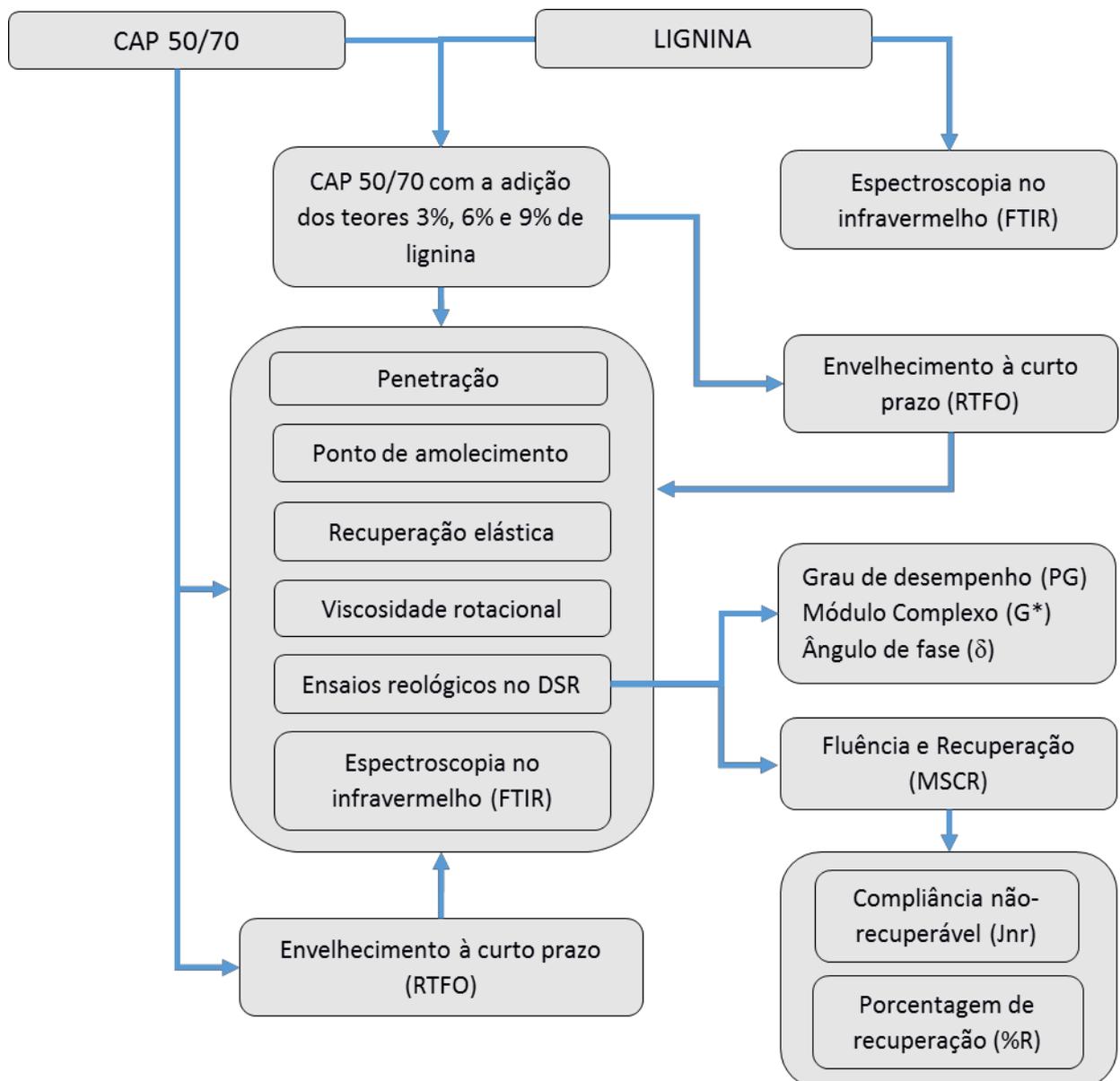
Souto (2015) afirma que a lignina é um material de baixo custo, sustentável, com disponibilidade futura em biorrefinarias, que está intrinsecamente associada à utilização de derivados de biomassa, tais como materiais lignocelulósicos, para aproveitamento energético, combustíveis para transporte e matriz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

## CAPÍTULO 3

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na obtenção dos objetivos da pesquisa. No Fluxograma da Figura 33 está ilustrada a sequência de atividades utilizadas na fase experimental para determinação das propriedades físicas, químicas e reológicas dos ligantes na condição pura e com adição da lignina.

Figura 33 – Fluxograma de atividades utilizadas nos ensaios físicos, químicos e reológicos.



Os procedimentos dos ensaios supracitados foram realizados no Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) e no Laboratório de Avaliação e Desenvolvimento de Biomateriais do Nordeste (CERTBIO) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG), e no Laboratório de Desenvolvimento e Caracterização dos Materiais da Universidade Federal de Sergipe (UFS) e baseados em normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), do Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes (DNIT) e da ASTM (American Society for Testing Materials).

### **3.1 Materiais**

#### **3.1.1 Ligante Asfáltico**

O ligante asfáltico utilizado na pesquisa e classificado por penetração como um CAP 50/70, convencional, foi doado pela Empresa JBR Engenharia LTDA. A amostra foi denominada “CAP 50/70”.

#### **3.1.2 Lignina**

O licor negro contendo lignina foi obtido do Laboratório de celulose e papel da Universidade Federal de Viçosa (UFV), Minas Gerais. A planta a partir da qual esse material foi obtido é resultante de um cruzamento genético entre a *Eucalyptus grandis* e a *Eucalyptus urophylla*, de onde foi extraído por meio do processo Kraft.

Para obtenção da lignina propriamente dita, será descrito a seguir o procedimento de precipitação utilizado a fim de separar do licor negro a fração do material destinado à esta pesquisa.

### **3.2 Métodos**

#### **3.2.1 Precipitação do Licor negro para obtenção da Lignina**

A obtenção da lignina a partir do licor negro consistiu basicamente em três etapas de um procedimento adaptado de JABLONSKÝ et al. (2015): correção de pH, filtração à vácuo e secagem em estufa. O procedimento foi realizado no Laboratório de Engenharia Química da UFCG.

Inicialmente, devido à consistência do material, foi necessária a utilização de um agitador e do acréscimo de água destilada para amolecê-lo. Em seguida, em decorrência do processo Kraft, o material apresenta por característica um pH básico, a partir do qual foi realizada uma correção com a adição de uma solução com ácido clorídrico, a fim de enquadrá-lo numa classificação próxima a 7 (solução neutra). A Figura 34 ilustra o agitador (Figura 34a) e os materiais utilizados na correção do pH: o ácido clorídrico (Figura 34b) e pHmetro (Figura 34c). Atendido o pH ideal para o procedimento de filtração, o material já apresentava a aparência e consistência líquida ilustrada na Figura 35.

Figura 34 – Agitador e materiais utilizados na correção do pH.



Figura 35 – Material após a correção do pH.

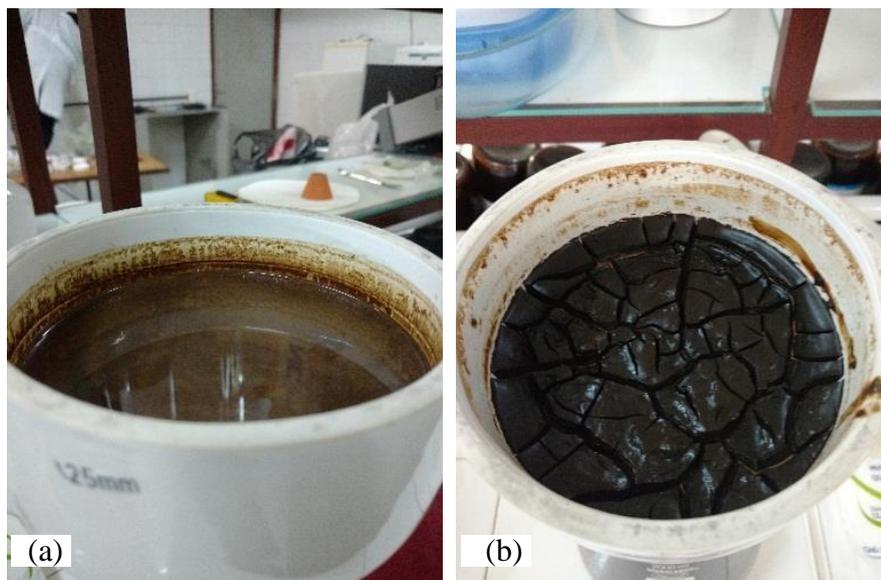


Na sequência, deu-se início à filtração à vácuo com o auxílio da instrumentação ilustrada na Figura 36. Esse tipo de filtração utiliza um papel de filtro dentro do funil de Büchner. Esse funil é acoplado a um kitassato com uma borracha chamada alonga, que impede a entrada de ar. Uma mangueira conectada a uma bomba de vácuo, puxa o ar de dentro do kitassato, diminuindo a pressão dentro dele. Desse modo, quando o material passa por esse conjunto, a diferença de pressão leva à sucção da parte líquida (Figura 37a) e deixa o sólido no papel de filtro praticamente seco (Figura 37b). A Figura 37 ilustra fases do processo de filtração.

Figura 36 – Instrumentação da filtração à vácuo.

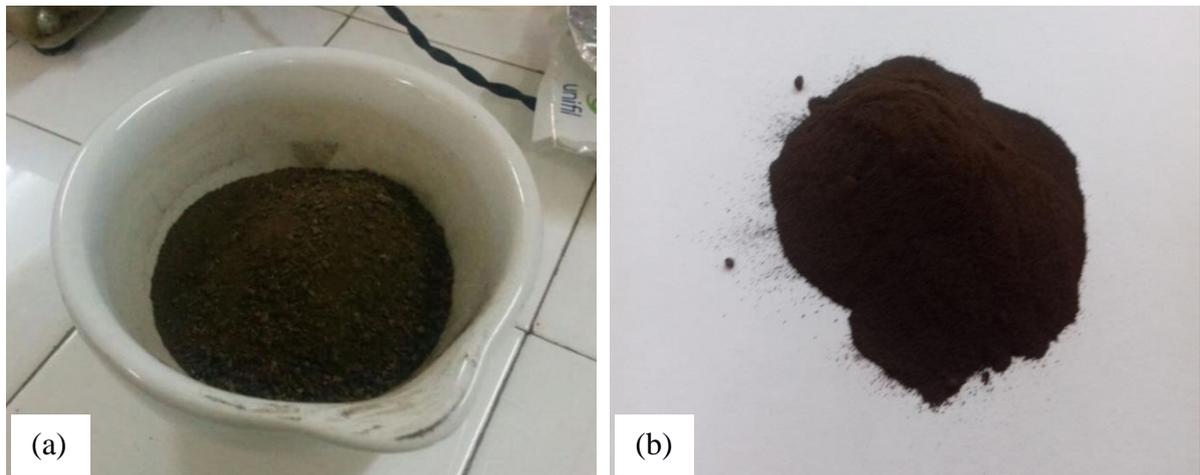


Figura 37 – Fases do material no processo de filtração.



Ao término do processo, o material retido no filtro já apresentando consistência mais sólida e seca, foi levado à uma estufa sob a temperatura de 60° C. Quando o material encontrava-se totalmente seco, foi retirado e destorroado com almofariz e pistilo e em seguida, beneficiado na peneira N° 70 (0,210 mm) até apresentar a forma em pó, conforme Figura 38:

Figura 38 – Lignina destorroada (a) e peneirada (b).



### 3.2.2 Preparo das Misturas

As misturas com o CAP convencional foram preparadas com três teores de lignina, em peso. As amostras das misturas com os teores correspondentes foram denominadas “3% Lignina”, “6% Lignina” e “9% Lignina”.

Os parâmetros definidos para o processamento das misturas foram: rotação de 2000 rpm, tempo de 30 minutos e 160°C de temperatura. Foi utilizado para tal, um agitador mecânico FISATOM, Modelo 722, ilustrado na Figura 39:

Figura 39 – Agitador mecânico FISATOM (modelo 722).



O CAP convencional foi aquecido até 160° C. Em seguida, adicionou-se para cada amostra a quantidade de lignina correspondente, mantendo-se constantes a temperatura e a rotação pré-definidas, por 30 minutos.

### 3.2.3 Nomenclatura das amostras

Na Tabela 8 estão apresentadas as amostras utilizadas nesta pesquisa e suas respectivas nomenclaturas para identificação:

Tabela 8 – Nomenclatura das amostras da pesquisa.

AMOSTRAS	NOMENCLATURA
Ligante puro/convencional	CAP 50/70
CAP 50/70 + 3% Lignina	3% Lignina
CAP 50/70 + 6% Lignina	6% Lignina
CAP 50/70 + 9% Lignina	9% Lignina
Lignina	Lignina

### 3.2.4 Envelhecimento a curto prazo

O procedimento RTFO, ou ensaio de estufa de filme fino rotativo, simula o efeito do envelhecimento do ligante que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura e foi realizado conforme as normas NBR 15235/2009 e ASTM D2872-12, com o asfalto convencional e os modificados. Sua aplicação é de suma importância visto que a deterioração de um pavimento está relacionada com o envelhecimento do ligante asfáltico. O resultado final do ensaio é a medida da variação de massa que o ligante sofreu decorrente do efeito do calor e do ar aplicados, mas tem sua principal contribuição na execução de outros ensaios, pois possibilita a análise das propriedades do material submetido à essa condição de envelhecimento, além da condição normal do ligante.

Uma amostra de 35 gramas, já aquecida e completamente fluida, é colocada num cilindro de vidro que é fixado num sistema giratório no interior de uma estufa, ilustrada na Figura 40. Pode-se operar com até oito cilindros, nos quais com o movimento giratório o material forma uma fina película em seu interior, a qual passa a receber uma injeção de ar a cada 3 ou 4 segundos durante 85 minutos e a 163°C.

Figura 40 – Estufa de filme fino rotativo.



### 3.2.5 Ensaios Convencionais

#### 3.2.5.1 Penetração

O ensaio de penetração determina a consistência do ligante asfáltico através da medida da profundidade, em décimos de milímetro, que uma agulha de massa padronizada (100 g) penetra verticalmente numa amostra de ligante, por 5 segundos, à temperatura de 25°C. O procedimento é regido pela norma DNIT-ME 155/2010 e realizado com o equipamento ilustrado na Figura 41.

Figura 41 – Penetrômetro.



Inicialmente, a amostra foi levada à estufa para aquecimento, até obter uma consistência fluida; foi colocada em um recipiente cilíndrico, metálico e de base plana, cujos diâmetro e altura interna são respectivamente 55 e 35 mm, adequados às amostras com penetração até 200 décimos de milímetro; foi resfriada à temperatura ambiente e, em seguida, colocado em banho d'água.

Foram realizadas 5 determinações para cada amostra, a partir das quais obteve-se uma média que representa a penetração propriamente dita. A partir das médias de penetrações obtidas antes e após o envelhecimento a curto prazo, foi possível determinar também a Penetração Retida do ligante, visando verificar a sensibilidade do material ao envelhecimento à curto prazo, conforme a Equação 6:

$$Pen_{retida} = \frac{Pen_{após RTFO}}{Pen_{antes RTFO}} \times 100 \quad (Equação 6)$$

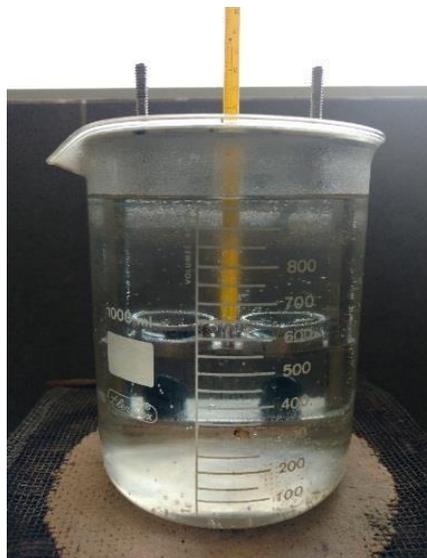
Onde:  $Pen_{após RTFO}$  = penetração média após o ensaio de RTFO;

$Pen_{antes RTFO}$  = penetração média antes do ensaio de RTFO.

### 3.2.5.2 Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento é a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido e atinge a placa inferior da aparelhagem ilustrada na Figura 42. Este ensaio, também conhecido por Anel e Bola, é regido pela norma DNIT-ME 131/2010.

Figura 42 – Conjunto anel e bola.



Como são utilizadas duas bolas no procedimento, as quais são envolvidas pelo asfalto a partir do momento em que este amolece e começa a escoar, resulta na medida de duas temperaturas que não podem ser discrepantes entre si em mais de 1° C. O ponto de amolecimento foi, então, a média das temperaturas lidas no termômetro assim que as bolas atingiram a placa de referência do ensaio, e foi determinado para as amostras antes e após o envelhecimento a curto prazo.

Com os resultados de penetração e ponto de amolecimento, foi possível obter o Índice de Susceptibilidade Térmica, que indica a sensibilidade da consistência dos ligantes à variação de temperatura (BERNUCCI et al, 2008), dada pela Equação 7:

$$IST = \frac{(50)(\log PEN) + (20)(T^{\circ}C) - 1951}{120 - (50)(\log PEN) + (T^{\circ}C)} \quad (\text{Equação 7})$$

onde:  $(T^{\circ}C)$  = ponto de amolecimento e  $PEN$  = penetração a 25 °C, 100g e 5 seg.

Pela especificação da ANP (Tabela 1), o intervalo a ser considerado para esse índice é de -1,5 a 0,7 e a interpretação é que valores abaixo de -1,5 indicam ligantes muito susceptíveis, enquanto o zero indica o mais adequado para o melhor desempenho do asfalto.

### 3.2.5.3 Recuperação elástica

De acordo com a norma DNIT-ME 130/2010, a recuperação elástica é a medida da capacidade de retorno do asfalto quando a tração mecânica aplicada no corpo-de-prova a 25° C é interrompida. Na Figura 43 são mostradas as amostras no ductilômetro utilizado no ensaio.

Figura 43 – Amostras submetidas ao ensaio de recuperação elástica no ductilômetro.



Cessada a tração, a amostra é seccionada ao meio e após 60 min pode ser observada a distância de retorno elástico. A recuperação elástica foi então obtida a partir da média de três resultados individuais das amostras submetidas ao ensaio, antes e após o envelhecimento a curto prazo, calculados pela Equação 8:

$$RE(\%) = \frac{L_1 - L_2}{L_1} \times 100 \quad (\text{Equação 8})$$

onde:  $L_1$  = comprimento após o alongamento da amostra, em centímetros;

$L_2$  = comprimento da amostra após a justaposição das pontas, em centímetros.

### 3.2.6 Ensaios Especiais

#### 3.2.6.1 Viscosidade Rotacional

O ensaio de viscosidade rotacional é utilizado para medir a viscosidade do asfalto a altas temperaturas, 135 °C, 150 °C e 177 °C, conforme a ABNT NBR 15184/2004 a ASTM D4402-15, e contribui significativamente na definição das temperaturas de usinagem e compactação do asfalto. O viscosímetro rotacional utilizado foi o Brookfield, modelo DV-III ULTRA, acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL, ilustrado na Figura 44, além de um spindle n° 21 para a amostra do CAP convencional e um spindle n° 27 para as amostras dos CAP modificados.

Figura 44 – Viscosímetro rotacional Brookfield.



A viscosidade é medida, então, por meio do torque necessário para girar o spindle imerso na amostra de asfalto nas velocidades de 20, 50 e 100 rpm, respectivamente às temperaturas do ensaio supracitadas. Essa propriedade foi medida, antes e após o envelhecimento a curto prazo, em todas as amostras.

### 3.2.6.2 Ensaio Reológicos no DSR

As propriedades reológicas dos ligantes puro e modificados foram estudados utilizando-se um reômetro de cisalhamento dinâmico, modelo Discovery Hybrid Rheometer - DHR 1, ilustrado na Figura 45. Este ensaio regido pela ASTM D 7175–15, foi usado para caracterizar as propriedades viscoelásticas do ligante, onde foram medidos o Módulo complexo ( $G^*$ ) e o Ângulo de fase ( $\delta$ ), indicadores da rigidez e da elasticidade, respectivamente, além da máxima temperatura do Grau de desempenho (PG), importante no controle da rigidez do asfalto a altas temperaturas.

Figura 45 – Reômetro de cisalhamento dinâmico.



O procedimento para obtenção de tais parâmetros é o mesmo: é realizada uma varredura de temperaturas na faixa de 46 a 82° C, variando de 6 em 6° C, conforme estipula a ASTM D6373 – 15, numa frequência de 10 rad/s e deformação de 10% nas amostras, antes e após o envelhecimento RTFO.

Outro teste realizado no reômetro foi o MSCR, através da norma ASTM D7405-15, utilizando a temperatura máxima do PG do ligante envelhecido. São realizados 20 ciclos de 10

segundos, onde nos 10 primeiros são aplicadas uma tensão de 100 Pa (tráfego normal) e nos outros 10, uma tensão de 3,2 kPa (tráfego intenso). Em cada ciclo, a tensão foi aplicada em 1 segundo e relaxada nos 9 segundos restantes. Como resultado do teste tem-se parâmetros,  $J_{nr}$  e % Rec, indicadores mais fiéis da deformação permanente do asfalto.

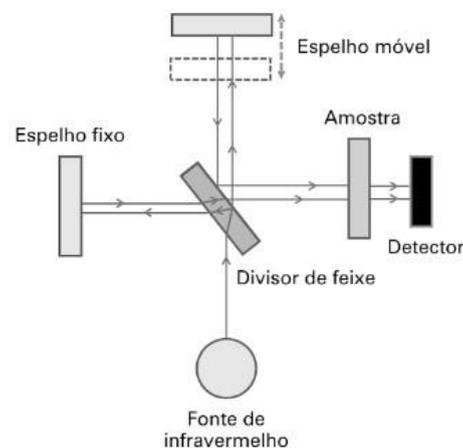
### 3.2.7 Ensaio Químico – *Fourier Transform Infrared (FTIR)*

O FTIR é um ensaio importante na determinação dos grupos funcionais presentes em diversos materiais, assim como dos compostos resultantes do processo de oxidação dos ligantes. As amostras de lignina e de ligantes foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho médio com a utilização de um espectrômetro Pelkin Elmer Precisely, modelo Spectrum 400 Series, ilustrado na Figura 46, e um Nicolet, modelo iS10, respectivamente, cujo esquema de funcionamento baseado na refletância encontra-se ilustrado na Figura 47.

Figura 46 – Equipamento FTIR (modelo Spectrum 400 Series).



Figura 47 – Esquema de funcionamento de um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier.



Fonte: Dias et al., 2016.

Uma amostra de 1 mg de lignina previamente seca em dessecador, foi misturada a 250 mg de brometo de potássio (KBr), transformada em pastilha por prensagem e submetida a análise na região do infravermelho, cuja faixa considerada foi de  $4000 - 700 \text{ cm}^{-1}$  com resolução de  $4 \text{ cm}^{-1}$  e 16 varreduras. As amostras dos ligantes puro e modificados antes e após o envelhecimento foram ensaiadas nas mesmas condições, porém no módulo da refletância total atenuada (ATR), utilizado para amostras mais densas.

Para a avaliação do envelhecimento do ligante foram identificadas principalmente as bandas referentes aos grupos carbonila (C=O) e sulfóxidos (S=O) e observadas as intensidades dos picos correspondentes, comparando-as entre os ligantes puros e modificados com adição de lignina.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

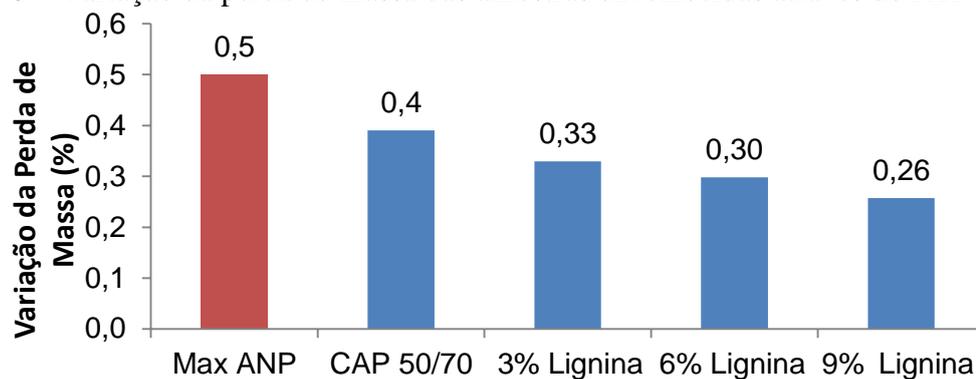
Neste capítulo serão apresentados os resultados do procedimento de envelhecimento a curto prazo dos ligantes asfálticos puro (CAP 50/70) e com adição de lignina nos teores de 3%, 6% e 9%. Em seguida, são apresentadas as caracterizações dos referidos ligantes com base nos ensaios convencionais. Posteriormente, resultados dos ensaios especiais e do ensaio químico. E, por fim, uma análise geral do efeito da lignina como agente modificante dos ligantes asfálticos.

### 4.1 Envelhecimento a curto prazo

O envelhecimento a curto prazo simula o processo oxidativo do ligante asfáltico provocado pela usinagem, aplicação e compactação da mistura asfáltica. Como resultado, o procedimento nos fornece a variação da perda de massa das amostras, além deste ser pré-requisito para os demais ensaios que precisam prever o comportamento dos materiais também sob esta condição de envelhecimento.

A perda de massa das amostras de ligante significa o quanto o material sofreu o efeito da ação do calor e do ar aplicados no processo, ao ponto de causar a degradação e redução de parte da matéria presente, o que implica em alterações na composição e nas propriedades reológicas do material, como o aumento de sua viscosidade e rigidez (CRAVO, 2016). Na Figura 48 observam-se os resultados das perdas de massa (%) dos ligantes puro e modificados após o envelhecimento.

Figura 48 – Variação da perda de massa das amostras envelhecidas através do RTFO.



Segundo as especificações SUPERPAVE, a perda de massa não pode exceder 1%. Enquanto na Resolução ANP nº 19/2005 essa perda para ligantes puros deve ser de no máximo 0,5%. Dessa forma, observa-se pelos resultados da Figura 48, que todos os ligantes analisados enquadraram-se nos critérios estabelecidos pelas normas supracitadas.

A perda de massa para as amostras modificadas com a adição de lignina foram inferiores às perdas obtidas para o ligante puro, observando-se uma tendência inversamente proporcional, pois quanto maior o teor de lignina menor a perda de massa obtida. Isto significa uma menor susceptibilidade ao envelhecimento causada pela presença da lignina no ligante. O resultado foi muito satisfatório, pois a lignina proporcionou ao ligante uma maior estabilidade de suas propriedades quando sujeito à oxidação e temperatura elevada.

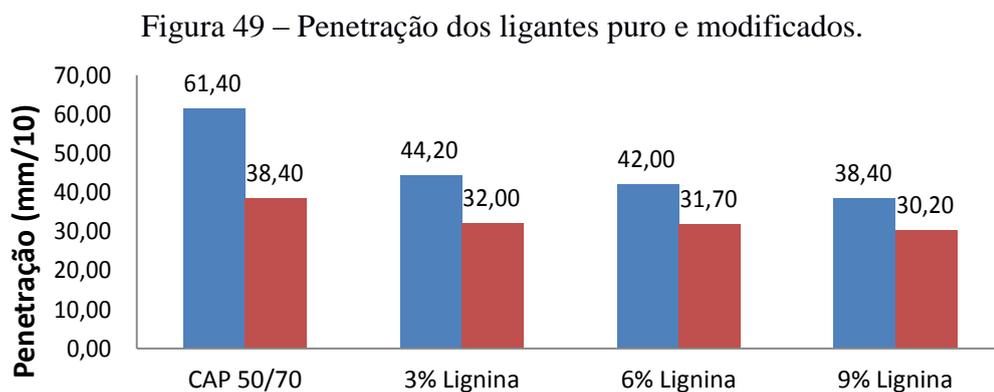
O decréscimo da perda de massa em 0,26% do ligante com 9% de lignina comparado à perda de 0,40% do ligante puro já evidencia um potencial antioxidante deste polímero natural.

Cravo (2016) cita que o envelhecimento pode ser prejudicial ou benéfico desde que o enrijecimento causado tenha um certo limite, pois quando excessivo, pode levar a ocorrência de trincas térmicas e por fadiga e, quando atuante de maneira razoável, pode ser útil na resistência à deformação permanente.

## 4.2 Ensaios convencionais

### 4.2.1 Penetração

O ensaio de penetração determina a consistência do ligante à temperatura de 25°C e o parâmetro penetração está diretamente relacionado à propriedade de rigidez do pavimento. A Figura 49 ilustra os resultados da penetração das amostras antes e após o envelhecimento e foi determinada a partir da média de cinco leituras em cada amostra.

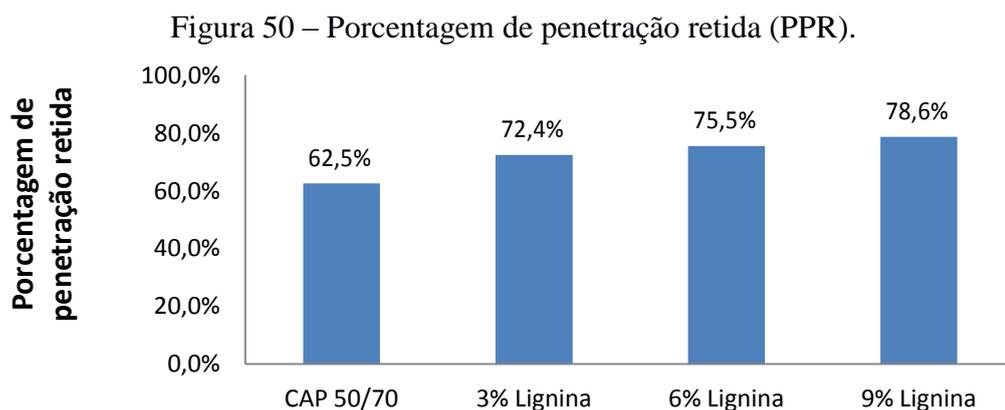


Pode-se observar que a adição de lignina diminuiu a penetração do ligante sob as condições normal e envelhecida, gerando um aumento da consistência, o que pode significar um aumento de rigidez. Este aumento de rigidez pode indicar um aumento da resistência à deformação.

O limite estabelecido pela Resolução ANP nº 19/2005 para esse parâmetro é o intervalo de 50 a 70 décimos de milímetro, cujos valores classificam o próprio ligante base utilizado nesta pesquisa. O resultado do ligante sem adição de lignina atendeu ao critério da especificação da ANP. Contudo, os ligantes modificados com lignina não se enquadraram no intervalo, pois apresentaram redução da penetração além do previsto para o ligante puro.

A redução da penetração do ligante com o teor de 9%, por exemplo, para 38,4 décimos de milímetro, mesmo ficando fora da especificação da ANP para o ligante de referência (CAP 50/70), não pode à princípio ser considerado um ponto negativo, porque tal especificação não é própria para o material em estudo e está apenas servindo de base para comparação dos resultados entre os ligantes puro e modificados, mas além disso, porque a redução da penetração, quando não ocorre de forma excessiva, contribui para o aumento da rigidez sem comprometer seu desempenho em campo por eventuais defeitos no pavimento. É evidente que seria necessária a análise das propriedades mecânicas da mistura asfáltica com a adição da lignina no ligante para se confirmar tal afirmação.

Comparando os resultados antes e após o envelhecimento, obteve-se a penetração retida, que significa o quanto a penetração após o envelhecimento representa da penetração na condição normal. Esse dado é de suma importância para verificar a sensibilidade do ligante ao envelhecimento e para isso a Resolução ANP nº 19/2005 define o mínimo de 55% para esse parâmetro. Assim, maiores valores para a porcentagem de penetração retida (PPR) indicam uma menor sensibilidade ao envelhecimento e vice-versa. Os resultados da PPR estão ilustradas na Figura 50.



Conforme observa-se na Figura 50, os resultados dos ligantes modificados com a adição de lignina superaram o CAP 50/70, seguindo uma tendência de que quanto maior o teor de lignina maior a PPR, o que tornou o ligante mais resistente ao envelhecimento e mostrou positivamente que a variação da consistência, nestes casos, foi inferior.

Resultante desta comparação, percebeu-se que o teor de 9% de lignina tornou o ligante menos sensível ao envelhecimento a curto prazo pelo valor apresentado de 78,6% versus 62,5% do ligante puro, pois sabe-se que quanto mais próximo de 100% menos sofre o ligante aos efeitos do calor e do ar.

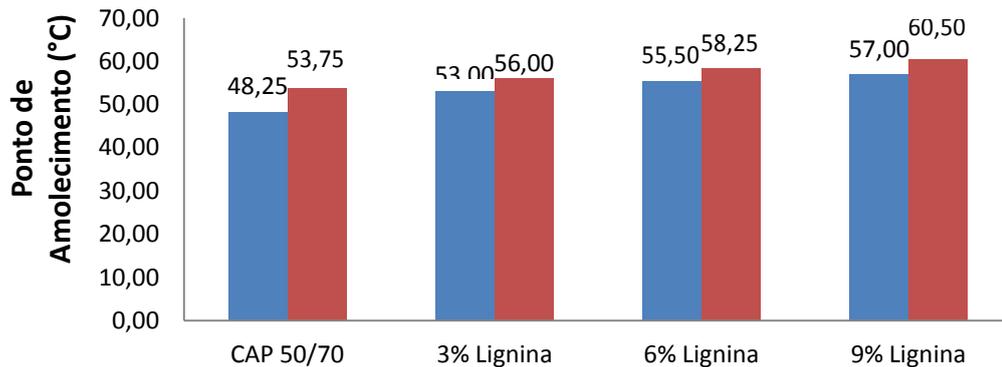
Cravo (2016) em sua pesquisa utilizando lignina proveniente do licor negro da produção de etanol de segunda geração (2G) e outra comercial altamente pura e associando-as a um CAP 50/70 em teores de 1,5% e 15% de seu peso, respectivamente, também confirma que o acréscimo dos dois tipos de lignina ao ligante aumentou a consistência, reduzindo a penetração da mistura ligante/aditivo.

Botaro et al. (2006) explica que a incorporação de um grande número de anéis aromáticos presentes na estrutura da lignina, contribui para aumentar a rigidez do ligante. O autor estudou a adição de 1% a 6% de lignina, extraída do bagaço da cana-de-açúcar pelo processo organossolv etanol/água, na obtenção de blendas de CAP20 e os resultados mostraram uma tendência de redução da penetração em função do aumento da concentração da lignina.

#### **4.2.2 Ponto de Amolecimento**

A determinação do ponto de amolecimento é mais uma medida empírica da consistência do ligante e consiste em definir uma temperatura de referência para a qual o ligante atinge uma certa condição de escoamento. Este parâmetro relaciona-se à manutenção das propriedades do ligante a elevadas temperaturas e ao aumento da resistência à deformação permanente. Os pontos de amolecimentos foram obtidos da média de duas temperaturas e na Figura 51 podem ser observados os resultados do ensaio.

Figura 51 – Ponto de amolecimento dos ligantes puro e modificados.



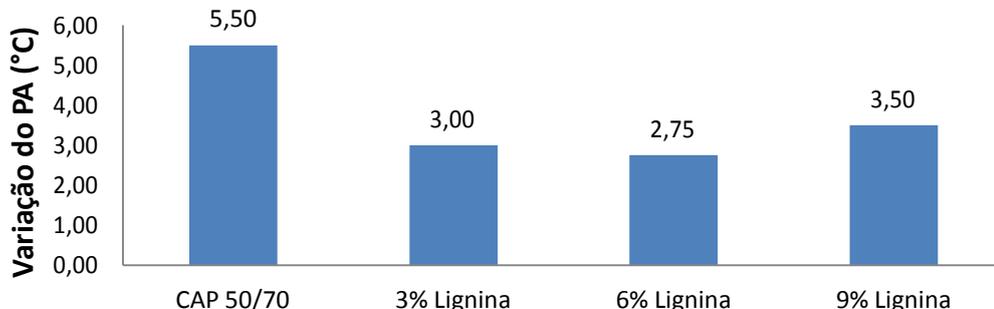
Houve uma tendência de aumento do ponto de amolecimento com o acréscimo de lignina ao ligante, o que é muito favorável, pois quanto maior o ponto de amolecimento, menor é a ocorrência de deformações e menos sensível torna-se o ligante à temperatura, mantendo suas propriedades até temperaturas mais elevadas, neste caso, 57°C, fato que pode ser observado com o notável acréscimo em 8,75°C no ligante com 9% de lignina comparado ao ligante puro.

Asukar et al. (2016) quando estudaram a associação de dois tipos de ligninas em teores de 5% e 7% em dois ligantes diferentes, também observaram, além de uma redução de penetração, um aumento no ponto de amolecimento das amostras.

A Resolução ANP nº 19/2005 estabelece a temperatura mínima de 46°C para o ponto de amolecimento na condição normal, e dessa forma, verifica-se que todos os ligantes da presente pesquisa apresentaram resultados que atenderam a este limite.

Após o envelhecimento, esse parâmetro é limitado a uma variação de no máximo 8°C comparado ao ligante sem envelhecimento, e através da Figura 52 nota-se também o enquadramento ao que prescreve a especificação.

Figura 52 – Variação do ponto de amolecimento (PA) antes e após o RTFO.



A menor variação dos pontos de amolecimentos observada nos ligantes modificados por adição de lignina em relação ao ligante puro reflete a influência da lignina na resistência ao

envelhecimento. Percebe-se menor variação para o ligante com 6% de lignina e consequentemente menor sensibilidade ao envelhecimento, embora os demais teores em estudo tenham apresentado variações abaixo à do ligante puro.

#### 4.2.3 Índice de Susceptibilidade Térmica

O Índice de Susceptibilidade Térmica, que indica a sensibilidade do ligante à variação de temperatura, é obtido a partir dos resultados de penetração e ponto de amolecimento. A especificação da ANP define a faixa para enquadramento do CAP 50/70 variando de (-1,5) a (0,7) para este índice. Segundo Bernucci (2008), IST maiores que (1,0) indicam asfaltos oxidados e menores que (-2,0) asfaltos muito sensíveis à variação de temperatura. A Tabela 9 apresenta os resultados do IST para os ligantes puro e modificados.

Tabela 9 – Índice de Susceptibilidade Térmica.

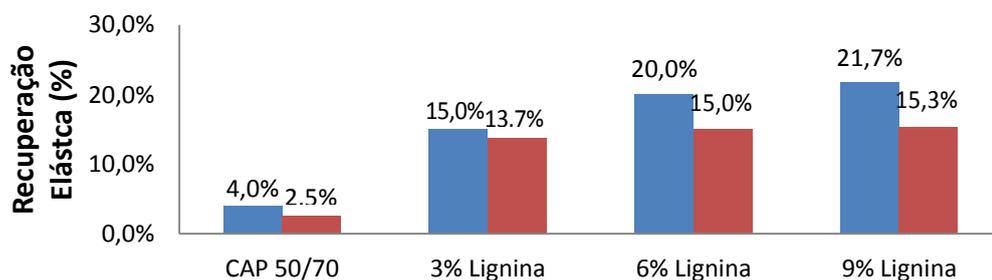
AMOSTRA	IST
CAP 50/70	-1,17
3% Lignina	-0,75
6% Lignina	-0,29
9% Lignina	-0,10

Como pode ser observado na Tabela 9, todos os ligantes atenderam à especificação e o acréscimo de lignina manteve o ligante numa faixa mais próxima de zero, o que indica que o ligante tornou-se menos susceptível ao efeito da variação de temperatura, fato indispensável para garantir o desempenho do pavimento em campo (KALANTAR et al., 2012).

#### 4.2.4 Recuperação elástica

Na Figura 53 os resultados da recuperação elástica dos ligantes antes e após RTFO estão ilustrados.

Figura 53 – Recuperação elástica dos ligantes puro e modificados antes do RTFO.



No que se refere à recuperação elástica, quanto maior seu valor, melhor a característica elástica, o que foi observado de forma mais acentuada também para o teor de 9%, cujo valor na condição normal foi de 21,7% contra 4% do ligante puro e na condição envelhecida foi de 15,3% contra 2,5%, respectivamente.

A melhora na característica elástica do ligante puro foi verificada nos ligantes modificados com lignina, que apresentaram um aumento entre 375% a 542,5% de retorno elástico na condição não envelhecida. Após o envelhecimento, o acréscimo de retorno elástico nas amostras com lignina representou de 548% a 612% comparado ao ligante puro.

Segundo Gama (2016), e confirmado pelo resultado ilustrado na Figura 53, ligantes puros apresentam recuperação elástica muito reduzida, no entanto, pode ser elevada até 90% com o acréscimo de polímeros com características elastoméricas.

Numa comparação direta entre as recuperações elásticas dos ligantes antes e após o envelhecimento, obteve-se as porcentagens de recuperação elástica (%RE), ou seja, a recuperação elástica retida, conforme a Tabela 10.

Tabela 10 – Porcentagem de recuperação elástica.

AMOSTRA	%RE
CAP 50/70	62,50%
3% Lignina	91,33%
6% Lignina	75,00%
9% Lignina	70,50%

Os valores apresentados na Tabela 10 mostram que a porcentagem de recuperação elástica referente à amostra de 3% de lignina ultrapassa o mínimo estipulado para ligantes modificados com polímeros de características elastoméricas, como o SBS, que conforme a Resolução ANP nº 32/2010 deve ser de 80%.

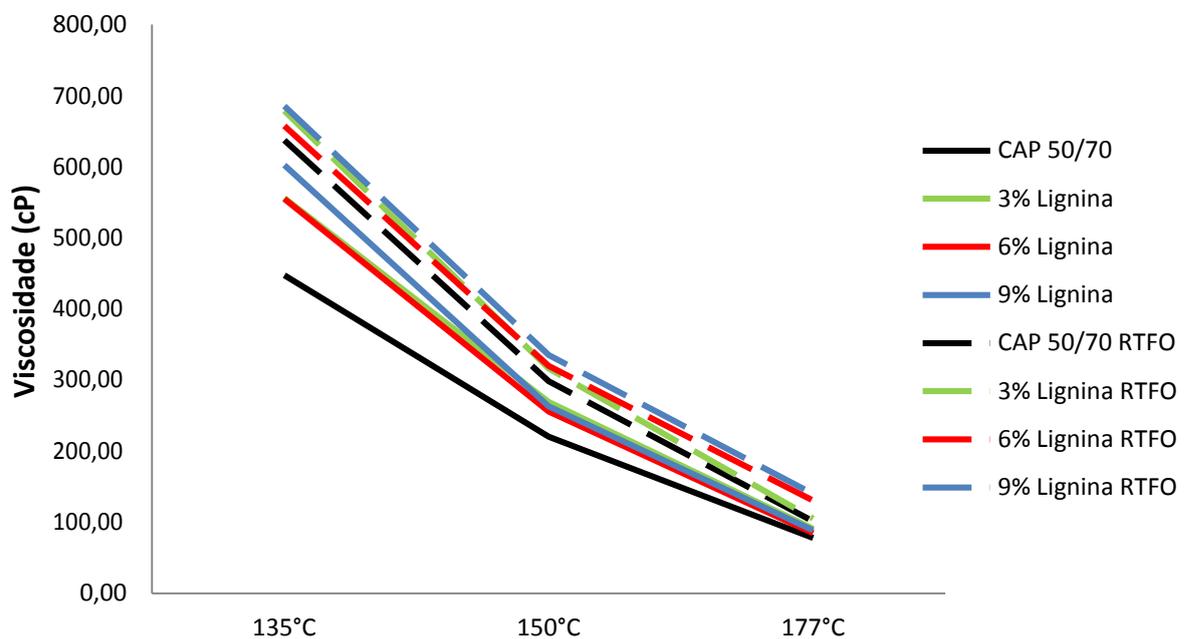
As demais amostras modificadas por lignina, apesar de não atingirem essa porcentagem mínima, apresentaram valores superiores ao ligante puro, significando, para todos os casos, uma resistência ao envelhecimento proporcionado pela lignina, pois valores mais elevados desse parâmetro indicam uma menor variação entre a condição antes e após o envelhecimento.

### 4.3 Ensaio Especiais

#### 4.3.1 Viscosidade Rotacional

A viscosidade do ligante influencia sua capacidade em envolver-se com os agregados da mistura e a sua trabalhabilidade em campo, além de ser possível determinar as temperaturas necessárias na usinagem e compactação. Por isso, seu estudo tem fundamental importância, visto que uma alta viscosidade conduz a necessidade de altas temperaturas nas etapas da pavimentação, o que pode até inviabilizar o uso do material. A Figura 54 ilustra o comportamento apresentado pelos ligantes quando submetidos ao ensaio no viscosímetro Brookfield.

Figura 54 – Viscosidade dos ligantes antes e após RTFO.



Analisando a Figura 54 e considerando os ligantes na condição não envelhecida, observa-se um aumento da viscosidade com o acréscimo dos teores de lignina em relação ao ligante puro, principalmente nas temperaturas mais baixas do ensaio ( $135^{\circ}\text{C} < T < 150^{\circ}\text{C}$ ), com um destaque maior para o ligante com 9% de lignina, que percentualmente apresentou aumento de 35%, pois os ligantes com os demais teores não apresentaram variação significativa entre eles.

Nota-se que com o aumento da temperatura, as viscosidades dos ligantes modificados por adição de lignina convergiram para praticamente o mesmo valor em  $150^{\circ}\text{C}$  e em seguida mantiveram-se constantes entre si, mas tendendo a retornar ao valor da viscosidade do ligante puro em  $177^{\circ}\text{C}$ .

Comparando os ligantes antes e após RTFO, observa-se que o envelhecimento causou o aumento da viscosidade, como já era previsto. Além disso, percebe-se uma mudança maior

na viscosidade do ligante puro em relação aos modificados, o que reafirma a resistência ao envelhecimento devido à adição da lignina no ligante.

Quanto à Resolução ANP nº 19/2005, os valores das viscosidades do ligante puro, e consequentemente dos modificados por adição de lignina, atenderam aos valores mínimos (274 cP – 135°C e 112 cP – 150°C) e intervalo (28-114 cP – 177°C) da especificação com suas respectivas temperaturas. Além disso, segundo a especificação SUPERPAVE, o limite máximo de 3 Pa.s na temperatura de 135°C para a viscosidade também foi atendido em todos os resultados. Cabendo salientar que 1 cP corresponde a 0,001 Pa.s.

Wang & Derewecki (2013) quando pesquisaram a adição de teores de 5% e 10% de lignina de madeira em um ligante puro e outro modificado por SBS, observaram um aumento da viscosidade à medida que aumentaram o teor de lignina no ligante. No entanto, todos os resultados de viscosidade também atenderam à especificação SUPERPAVE (inferior ao limite de 3PA·s), e não inviabilizou a utilização da mistura em campo.

Os gráficos utilizados como auxílio na determinação das temperaturas de usinagem dos ligantes estudados na presente pesquisa, estão ilustrados na Figura 55, sendo (a) CAP 50/70, (b) 3% lignina, (c) 6% lignina e (d) 9% lignina e na Tabela 11 os resultados das temperaturas de usinagem e compactação.

Figura 55 – Curvas de variação da viscosidade em função da temperatura do ligante.

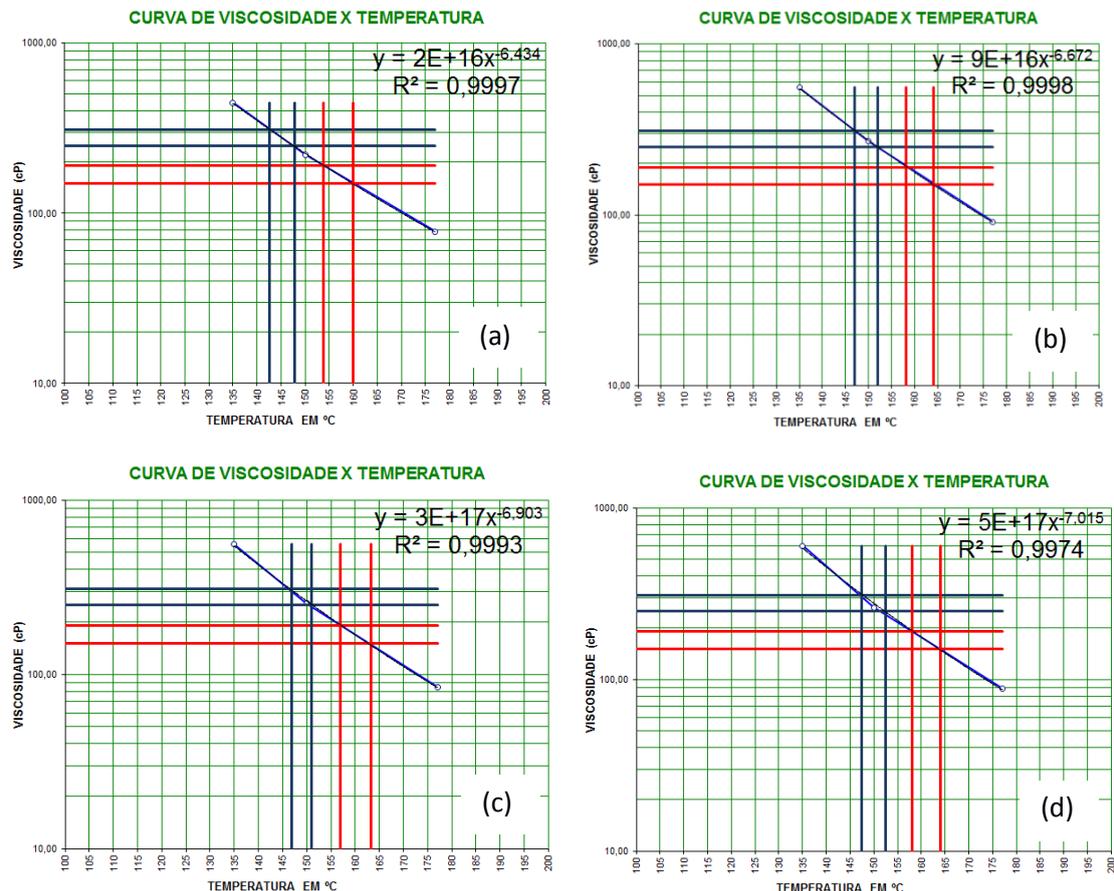


Tabela 11 – Temperaturas de usinagem e compactação dos ligantes.

AMOSTRA	T. Usinagem (°C)		T. Compactação (°C)	
	Intervalo	Média	Intervalo	Média
CAP 50/70	160-154	157,0	148-143	145,5
3% Lignina	164-158	161,0	152-147	149,5
6% Lignina	163-157	160,0	151-147	149,0
9% Lignina	164-158	161,0	152-148	150,0

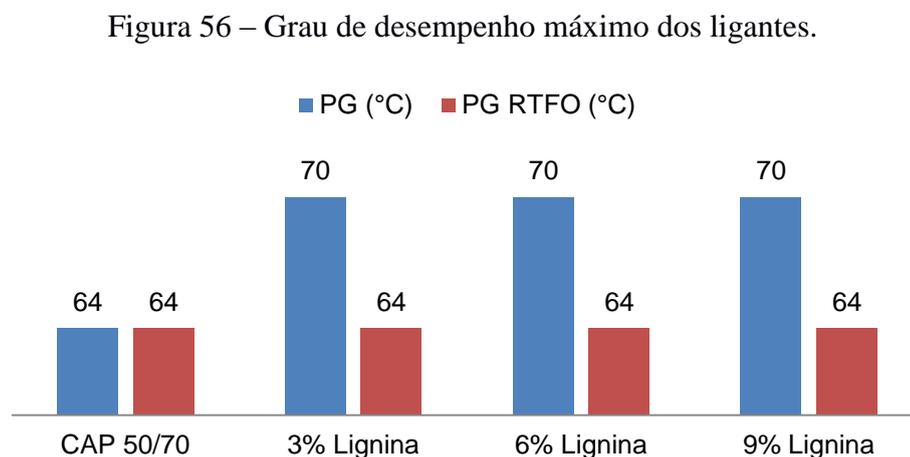
Em relação à temperatura de usinagem, determinada a partir do intervalo de viscosidade compreendido entre  $(170 \pm 20)$  cP, obteve-se para o ligante puro valores numa faixa de  $157 \pm 3^\circ\text{C}$ , enquanto para os ligantes modificados por adição de lignina, os valores ficaram em torno de  $160 \pm 3^\circ\text{C}$ .

O aumento na viscosidade do ligante devido à adição da lignina causou evidentemente um aumento na temperatura de usinagem, em  $3^\circ\text{C}$ , se considerado o ponto médio das faixas de temperaturas anteriormente determinadas para o ligante puro e modificados. No entanto, esse valor é considerado insignificante, justificado até mesmo pela norma DNIT 031/2006 – ES que define o intervalo conveniente para a temperatura do ligante ser trabalhado na mistura entre  $107^\circ\text{C}$  a  $177^\circ\text{C}$ . Deste modo, o acréscimo da viscosidade não foi excessiva, assim como também a pequena variação de temperatura não prejudicou a trabalhabilidade do ligante.

#### 4.3.2 Ensaio reológicos no DSR

Através dos ensaios realizados no reômetro foram definidos os parâmetros reológicos para os ligantes puro e modificados por lignina, antes e após RTFO, tais como o Grau de desempenho, o Módulo Complexo e o Ângulo de fase, além do parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$ .

A Figura 56 ilustra os resultados dos PG dos ligantes antes e após RTFO.



Verificou-se que apesar dos teores de lignina terem elevado o grau de desempenho em um nível na condição não envelhecida, por ocasião do envelhecimento o comportamento se mostrou invariável em relação ao ligante puro.

Optou-se por determinar apenas o PG para a faixa de altas temperaturas, PG máximo, por uma questão de clima regional, visto que os pavimentos no território brasileiro dificilmente trabalharão em temperaturas abaixo de zero. Vale salientar que o PG é determinado tendo como limitantes o valor mínimo do parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$  de 1 kPa antes do RTFO e 2,2 kPa após RTFO, segundo a especificação SUPERPAVE.

A Figura 57 e a Figura 58 ilustram o comportamento do parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$ , que além de ser um indicador da temperatura do grau de desempenho propriamente dito, representa a resistência à deformação em termos da elasticidade do ligante.

Figura 57 – Parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$  antes do RTFO.

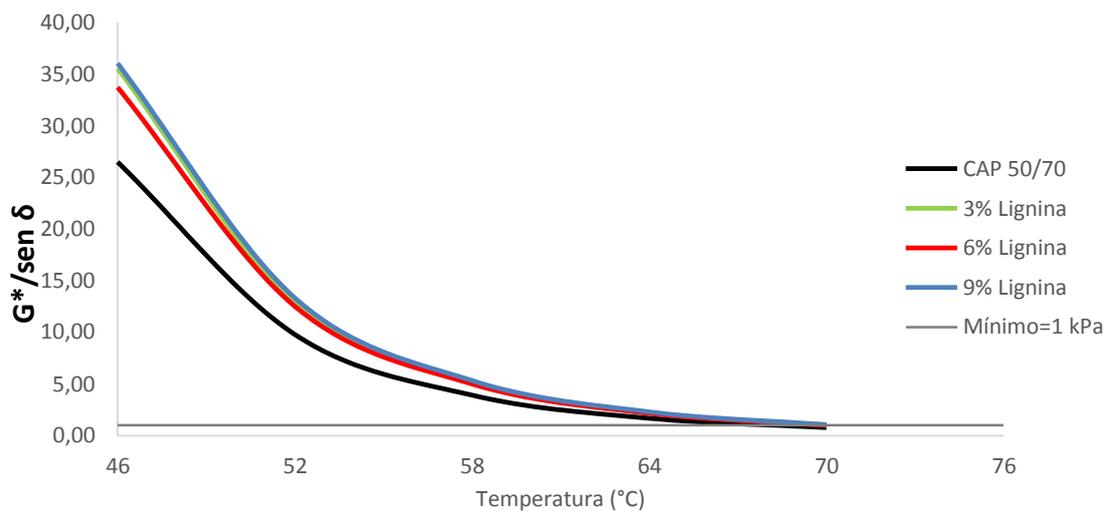
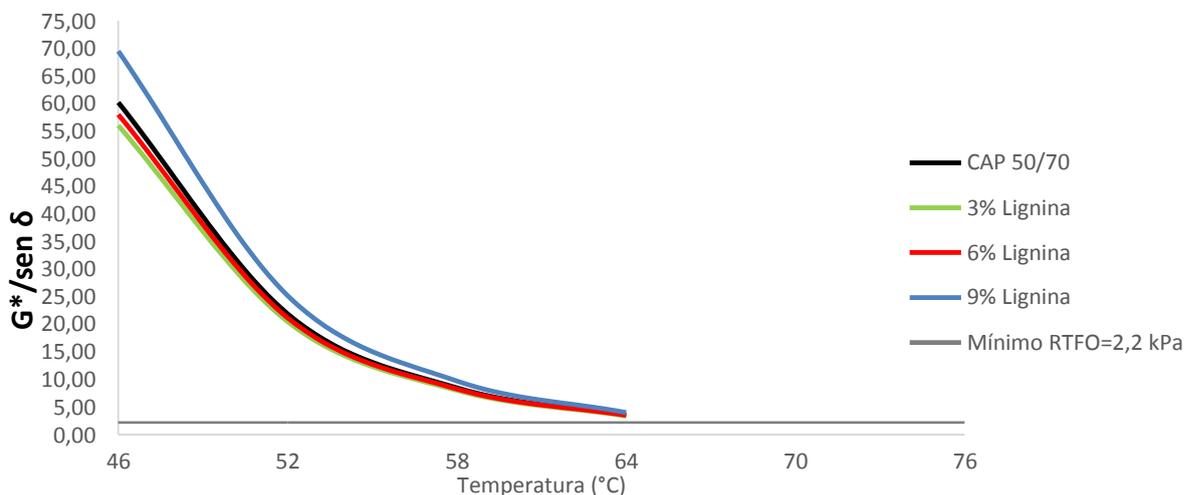


Figura 58 – Parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$  após RTFO.



A partir da Figura 57 e Figura 58 pode-se comparar diretamente o parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$ , assim como os módulos complexos  $G^*$ , antes e após RTFO, pois o comportamento do gráfico apenas com o  $G^*$  é muito semelhante ao ilustrado nestas figuras, devido ao  $\text{sen } \delta$  ser bem próximo de 1 e não alterar significativamente os resultados dos parâmetros.

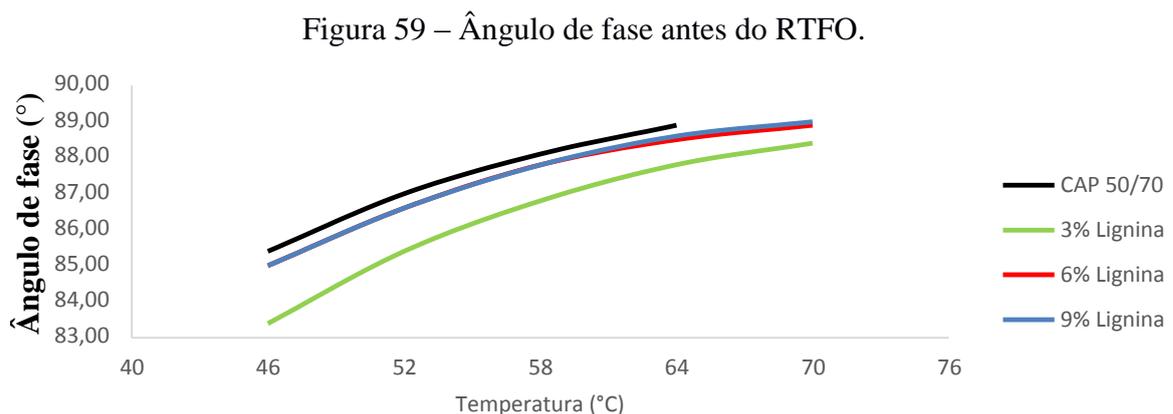
Percebe-se que o efeito do envelhecimento levou a uma variação maior na rigidez do ligante puro, mostrando uma maior resistência ao envelhecimento nos teores de 3% e 6% de lignina, e de forma mais moderada no de 9% de lignina, para os quais houve menor variação.

Analisando o parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$  antes do RTFO, a adição de lignina nos três teores aumentou a consistência do ligante puro, conseqüentemente a sua rigidez e resistência à deformação, porém, não foi observada diferença significativa entre os ligantes modificados.

De acordo com os resultados da Figura 58, o ligante com 9% de lignina se sobressai aos demais ligantes pressupondo-se que este teor atribuiu uma maior resistência ao material. No entanto, esse comportamento pode vir a ser justificado pela interação partícula-partícula do polímero disperso e não necessariamente à melhoria da propriedade do ligante em si.

Wang & Derewecki (2013) em relação aos resultados de seus ensaios no DSR na alta temperatura, observaram que a adição de lignina melhorou a resistência do ligante de asfalto, antes e depois do envelhecimento RTFO, através do aumento do parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$ .

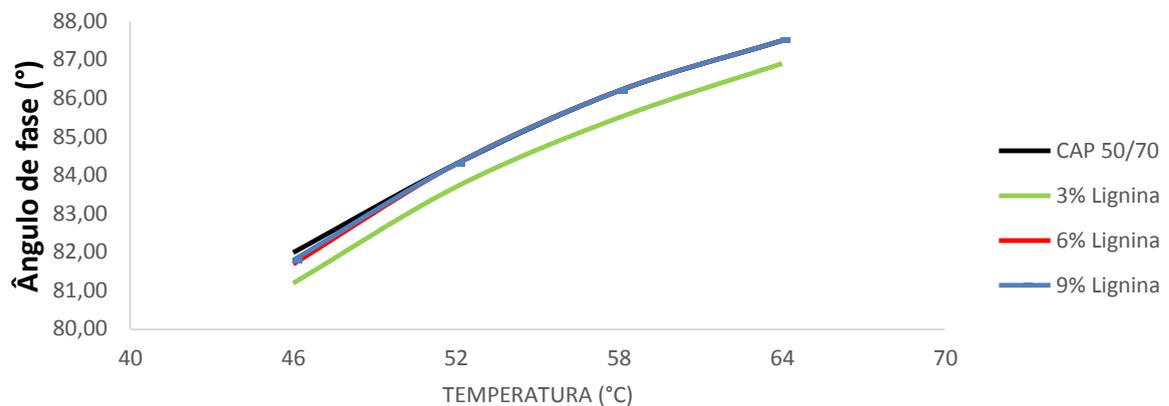
A Figura 59 ilustra os resultados para os ângulos de fase dos ligantes antes do envelhecimento.



Os ângulos de fase dos ligantes modificados por adição de lignina, ilustrados na Figura 59, se mostraram inferiores quando comparados ao do ligante puro e essa diferença implica em uma melhoria do comportamento elástico.

Os resultados dos ângulos de fase dos ligantes após o envelhecimento estão ilustrados na Figura 60.

Figura 60 – Ângulo de fase após RTFO.



Na Figura 60, as curvas que representam os teores de 6% e 9% de lignina até 52° C mostraram-se com  $\delta$  inferiores à curva do ligante puro, passando a partir desta temperatura a se comportar de maneira idêntica. Notavelmente, a curva referente a 3% de lignina divergiu bastante das demais e mostrou uma redução maior do ângulo de fase, indicando uma leve melhora na resposta elástica, pois, de qualquer maneira, sabe-se que a proximidade dos ângulos com 90° indica ligantes viscosos e praticamente sem elasticidade.

Asukar et al. (2016) observaram, quanto ao ângulo de fase, que antes do envelhecimento apenas à temperaturas mais baixas, a adição de lignina tornou o ligante mais elástico do que viscoso. Quando envelhecidos, à temperaturas mais baixas as ligninas pareceram aumentar a elasticidade do ligante, mas à temperaturas mais altas, o aumento dos teores de ligninas diminuiu ligeiramente a elasticidade, como também foi observado na presente pesquisa, com exceção do teor de 3%, que se manteve sempre abaixo das demais.

Na Tabela 12 estão apresentados os resultados dos parâmetros obtidos da varredura de temperaturas através do DSR e analisados anteriormente:

Tabela 12 – Módulo complexo, ângulo de fase e parâmetro  $G^*/\text{sen } \delta$  (deformação permanente).

Temperatura (°C)	Amostra	Antes RTFO			Após RTFO		
		$G^*$ (Pa)	$\delta$ (°)	$G^*/\text{sen } \delta$ (kPa)	$G^*$ (Pa)	$\delta$ (°)	$G^*/\text{sen } \delta$ (kPa)
46	CAP 50/70	26,40	85,40	26,49	59,60	82,00	60,19
	3 % Lignina	35,30	83,40	35,54	55,40	81,20	56,06
	6 % Lignina	33,60	85,00	33,73	57,40	81,70	58,01
	9 % Lignina	35,90	85,00	36,04	68,80	81,80	69,51
52	CAP 50/70	9,77	87,00	9,78	21,80	84,30	21,91
	3 % Lignina	12,80	85,40	12,84	20,40	83,70	20,52
	6 % Lignina	12,50	86,60	12,52	21,10	84,30	21,20
	9 % Lignina	13,30	86,60	13,32	25,10	84,30	25,22
58	CAP 50/70	3,90	88,10	3,90	8,48	86,20	8,50
	3 % Lignina	5,11	86,80	5,12	8,03	85,50	8,05
	6 % Lignina	4,99	87,80	4,99	8,29	86,20	8,31
	9 % Lignina	5,32	87,80	5,32	9,73	86,20	9,75
64	CAP 50/70	1,67	88,90	1,67	3,51	87,50	3,51
	3 % Lignina	2,21	87,80	2,21	3,40	86,90	3,40
	6 % Lignina	2,15	88,50	2,15	3,52	87,50	3,52
	9 % Lignina	2,29	88,60	2,29	4,05	87,50	4,05
70	CAP 50/70	-	-	-	-	-	-
	3 % Lignina	1,02	88,40	1,02	-	-	-
	6 % Lignina	1,00	88,90	1,00	-	-	-
	9 % Lignina	1,05	89,00	1,05	-	-	-

#### 4.3.2.1 MSCR

O teste de Fluência e Recuperação sob tensões Múltiplas fornece dois parâmetros mais adequados para indicar a resistência à deformação permanente do material, representados pelo percentual de recuperação (% Rec) e a compliância não-recuperável (Jnr). Na Tabela 13 são apresentados os resultados desses parâmetros, além da diferença percentual entre as compliâncias não-recuperáveis (Jnr dif), que indica a sensibilidade da deformação do ligante ao aumento do nível de tensão.

Tabela 13 – Parâmetros obtidos no teste de fluência e recuperação.

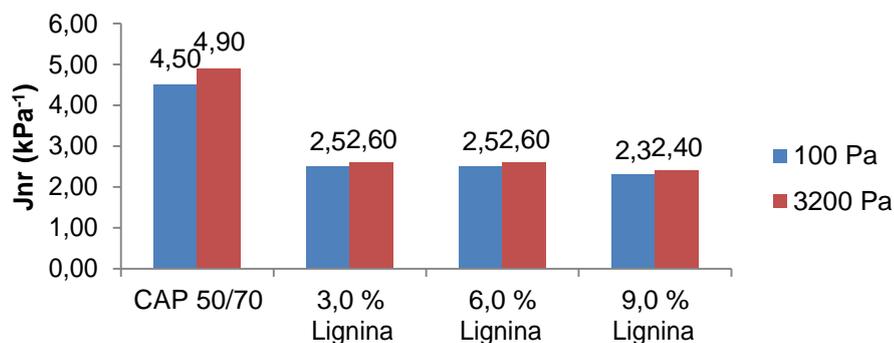
PG RTFO (°C)	Amostra	Percentual de Recuperação (%)		Compliência não-recuperável Jnr (kPa <sup>-1</sup> )		Jnr dif (%)
		100Pa	3200Pa	100Pa	3200Pa	
		64	CAP 50/70	1,80	0,50	
64	3 % Lignina	2,2	0,6	2,5	2,60	4,5
64	6 % Lignina	1,0	0,3	2,5	2,60	3,7
64	9 % Lignina	0,9	0,3	2,3	2,40	3,2

A partir da Tabela 13, avaliando o percentual de recuperação percebe-se que os resultados não foram expressivos devido à reduzida recuperação que os ligantes apresentaram tanto a 100 Pa quanto a 3200 Pa. Isso pode ser até de certa forma justificado pela natureza do próprio teste ao considerar a temperatura máxima do PG do ligante, que é a situação mais desfavorável, e a qual eleva o material a uma condição mais difícil de ter o retorno elástico detectado, pela característica fluida que o ligante passa a ter, mas também pela maneira como se comportou os ângulos de fase apresentados, os quais já deram indícios de que o ligante manteve-se sem característica elástica significativa com o acréscimo de lignina ao mesmo.

Os resultados da deformação não-recuperável apresentados na Tabela 13 e ilustrados na Figura 61, mostraram um valor muito elevado de deformação para o ligante puro, ficando inclusive fora da classificação prevista pela AASHTO M320 e apresentada na Tabela 3, a qual limita até 4,0 kPa<sup>-1</sup> a deformação para o ligante ser enquadrado como ideal para um tráfego padrão com até 10 milhões de passadas de um eixo padrão.

Pela classificação, a deformação cujo valor encontra-se entre 2,0 e 4,0 kPa<sup>-1</sup> são para um tráfego tipo Padrão e como pode ser observado na Tabela 13, os ligantes modificados por adição de lignina atenderam a esse intervalo, apresentando o melhor resultado para o teor de 9%.

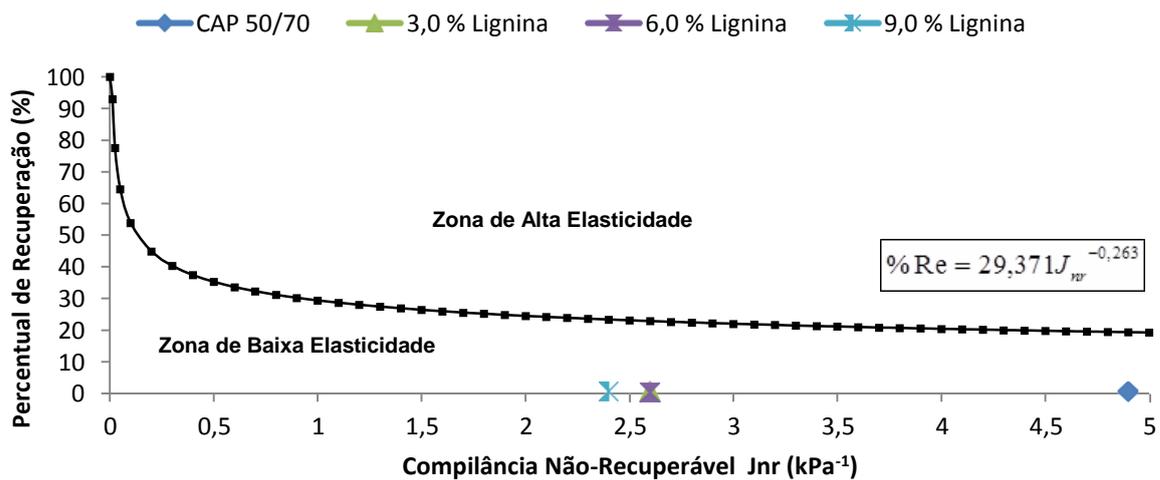
Figura 61 – Compliência não-recuperável.



Na Tabela 13 pode ser observado ainda o Jnr dif (%), o qual refere-se à diferença entre as compliâncias não-recuperáveis a 100 Pa e a 3.200 Pa e cujo limite não deve ser superior a 75%, pois sendo assim obedecido, garante que o material não seja excessivamente sensível a mudanças nos níveis de tensão, conforme menciona Sobreiro (2014) embasada pela AASHTO MP19. Assim, os percentuais obtidos apresentaram valores bastante inferiores ao limite mencionado, revelando-se ligantes mais resistentes às solicitações à medida que acrescentam-se teores de lignina mais elevados.

Ao serem plotados os resultados obtidos da compliância não-recuperável e percentual de recuperação, tendo-se como base o gráfico ilustrado na Figura 18, obteve-se a representação ilustrada na Figura 62.

Figura 62 – Relação entre a compliância não-recuperável e o percentual de recuperação a 3,2 kPa das amostras de ligante puro e modificadas por adição de lignina.

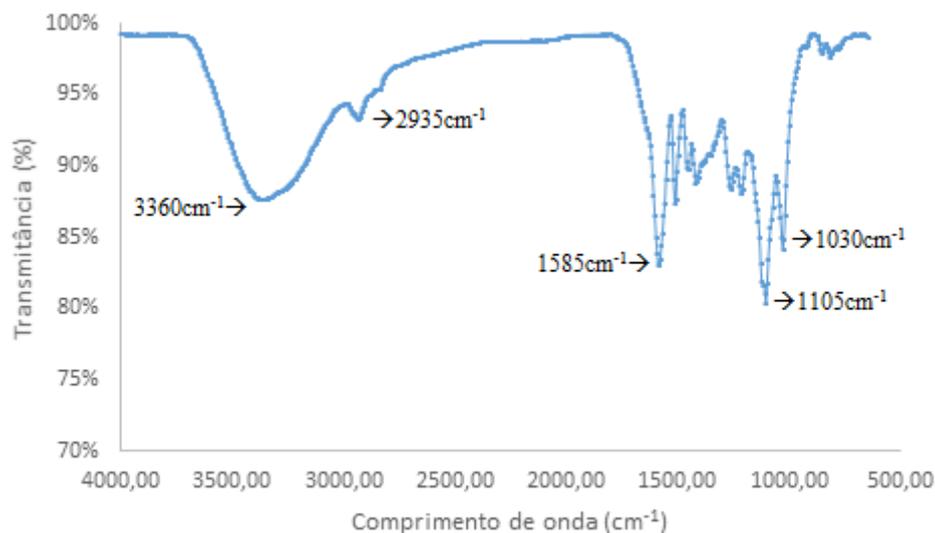


Verificou-se que os pares ordenados (Jnr, %Rec) para todos os ligantes, localizaram-se na região abaixo da curva, configurando a baixa elasticidade dos materiais estudados.

#### 4.4 Ensaio Químico - FTIR

A análise espectroscópica por FTIR foi utilizada para se obter informações dos grupos funcionais presentes nas amostras, além dos compostos alterados por ocasião do envelhecimento dos ligantes. A interpretação dos espectros foi realizada com base nas leituras dos números de onda característicos da lignina e das amostras de ligante puro e modificados por adição de lignina encontrados na literatura. A Figura 63 ilustra o espectro da lignina.

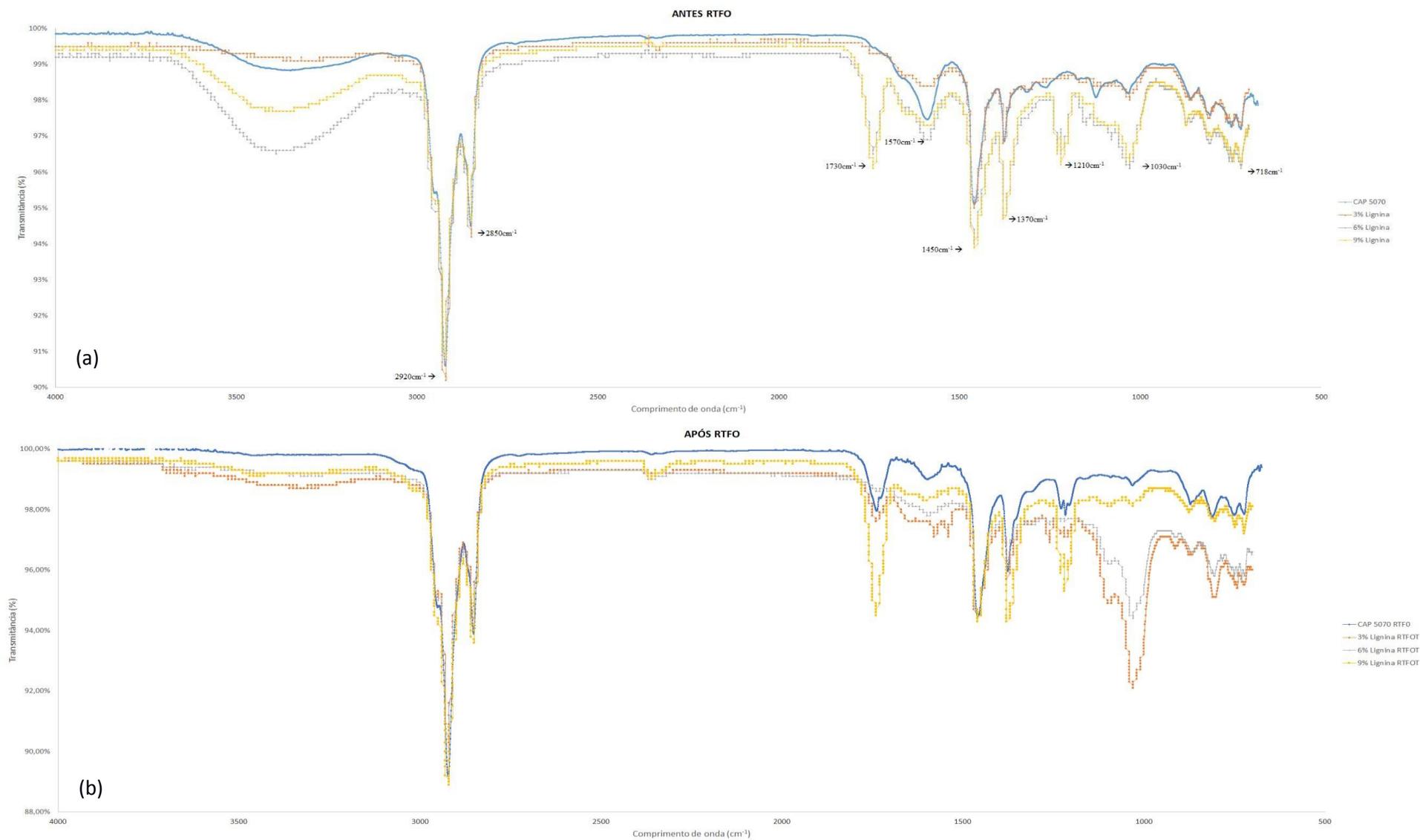
Figura 63 – Espectro de FTIR da lignina.



De acordo com a Figura 63, verifica-se que o espectro de FTIR da lignina apresenta as seguintes bandas características: banda em 3360  $\text{cm}^{-1}$  indicando a presença de hidroxilas ligadas a cadeia, banda em 2935  $\text{cm}^{-1}$  relacionada a grupos metilênicos, bandas em 1585  $\text{cm}^{-1}$ , 1515  $\text{cm}^{-1}$  e 1420  $\text{cm}^{-1}$ , indicando a existência de esqueleto aromático, banda em 1265  $\text{cm}^{-1}$  indicando vibrações de estiramento do grupo C=O, banda em 1215  $\text{cm}^{-1}$  relativa a estiramento C-C, C=O e bandas em 1105  $\text{cm}^{-1}$  e 1030  $\text{cm}^{-1}$  indicando deformação do plano CH aromático.

A Figura 64 ilustra o espectro do CAP 50/70 e dos ligantes com adições de lignina nos teores de 3%, 6% e 9% antes e após o envelhecimento a curto prazo (RTFO).

Figura 64 – Espectro de FTIR dos ligantes puro e modificados por lignina antes (a) e após RTFO (b).



De acordo com a Figura 64a, verifica-se que o espectro de FTIR do CAP puro e com adições de lignina antes do envelhecimento a curto prazo (RTFO) apresenta as seguintes bandas características: um dublete em  $2920\text{ cm}^{-1}$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  indicando vibrações de estiramentos axiais de grupos  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  (alifático); banda em  $1730\text{ cm}^{-1}$  indicando vibrações de estiramento do grupo  $\text{C}=\text{O}$  (carbonila); as bandas em  $1450\text{ cm}^{-1}$  e  $1370\text{ cm}^{-1}$ , são relativas às deformações axiais simétrica e assimétrica do  $\text{CH}_3$ , respectivamente; banda em  $1210\text{ cm}^{-1}$ , indicando a alongação de sulfonas ( $\text{SO}_2$ ); banda em torno de  $1030\text{ cm}^{-1}$  associadas a  $\text{S}=\text{O}$  de grupos sulfóxidos e, em  $718\text{ cm}^{-1}$  indicando a rotação de  $\text{CH}_2$  de longas cadeias alifáticas.

O processo de envelhecimento, assinalado pela oxidação da amostra, ocasiona alterações na matriz do ligante que são verificadas no espectro de absorção no infravermelho (Figura 64b), a partir do alargamento da banda de absorção em  $1730\text{ cm}^{-1}$  do grupo carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ ), atribuindo-se a presença de compostos oxidados como ácidos carboxílicos, aldeídos e cetonas, e ainda, alargamento da banda de absorção em  $1030\text{ cm}^{-1}$ , referente ao grupamento sulfóxido.

Considerando o aumento ou redução dos picos nas bandas referentes ao grupo carbonila, antes e após o envelhecimento das amostras, verificou-se que a variação na intensidade dos picos foi menor para os ligantes modificados com 3% e 9% de lignina comparados ao ligante puro. Porém, em todas estas amostras houve um aumento dos picos, significando o envelhecimento dos ligantes. Entretanto, apenas o teor de 6% de lignina apresentou uma redução desse grupo funcional, tornando este ligante modificado mais resistente ao envelhecimento.

Em relação ao grupo sulfóxido, não houve variação para o ligante puro, enquanto os ligantes modificados com 3% e 6% de lignina apresentaram aumento dos picos, indicando um maior envelhecimento. No entanto, o ligante com 9% de lignina apresentou resultado mais favorável, visto ter ocorrido uma redução do pico desse grupo funcional e o consequente aumento da resistência ao envelhecimento.

## 5. CONCLUSÕES

O efeito da modificação do ligante com os teores de lignina sugeridos nesta pesquisa, puderam primeiramente ser observados a partir do envelhecimento a curto prazo e dos ensaios convencionais de penetração, ponto de amolecimento e recuperação elástica, e comparados, em seguida, aos ensaios especiais de reologia, os quais são o foco deste estudo. Além disso, foi verificada a formação dos grupos funcionais na composição dos ligantes puro e modificados a partir do ensaio químico FTIR, a fim de observar a atuação da lignina como antioxidante.

A análise dos resultados dos ensaios empíricos mostrou que a presença de lignina no ligante contribuiu positivamente na resistência à deformação, mas principalmente na resistência ao envelhecimento do material comparado ao ligante puro. O aumento da resistência à deformação foi verificada com a redução da penetração e consequente aumento da consistência, assim como no aumento do ponto de amolecimento e da recuperação elástica, o qual fundamentou ainda mais essa afirmação. Já o aumento da resistência ao envelhecimento foi notado pelas menores variações dessas mesmas propriedades antes e após RTFO nos ligantes modificados. Outro fator observado que agregou viabilidade à utilização da lignina foi a menor sensibilidade à variação de temperatura, que pôde ser confirmado pelo IST mais próximo a zero.

Diante dos resultados dos ensaios especiais, verificou-se que a adição de lignina aumentou a viscosidade do ligante, o que já era esperado, devido a maior consistência observada nos resultados dos ensaios de penetração e ponto de amolecimento. Quanto à sensibilidade ao envelhecimento, a variação das viscosidades dos ligantes modificados foi menor quanto maior o teor utilizado e mais uma vez a presença de lignina acarretou em maior resistência a esta condição.

Na varredura de temperatura realizada no DSR, os PG dos ligantes modificados não foram alterados após o envelhecimento em relação ao ligante puro. Entretanto, ao menos a lignina manteve a mesma faixa de temperatura de atuação e manutenção das propriedades do ligante, não comprometendo seu desempenho. Já os módulos complexos  $G^*$  dos ligantes foram modificados com a presença da lignina, aumentando sua rigidez e contribuindo para a resistência à deformação permanente, verificada através do parâmetro  $G^*/\sin \delta$ . Antes do envelhecimento, este parâmetro aumentou em relação ao ligante puro, mas praticamente não

apresentou variação entre os três teores. Porém, diferença maior foi observada após o envelhecimento quando o teor de 9% se distanciou dos demais, levando a um aumento maior da consistência do ligante. Mesmo com esse aumento, o  $G^*/\sin \delta$  do ligante puro variou mais, antes e após RTFO, que os modificados, os quais novamente permaneceram mais resistentes ao efeito do envelhecimento. Quanto ao ângulo de fase, os resultados não apontam consideravelmente a propriedade de elasticidade pela adição de lignina no ligante e esse fato pôde ser comprovado com os resultados do MSCR, através do percentual de recuperação (%Rec), que não se mostraram expressivos. Contudo, quando se verifica a deformação não recuperável (Jnr) dos ligantes modificados, nota-se um desempenho bem melhor que o ligante puro, inclusive enquadrando-os numa faixa de volume de tráfego superior (Tráfego Padrão) ao apresentado por aquele e onde o teor de 9% de lignina se manifestou mais favorável.

Quanto ao ensaio químico, a verificação da formação e intensidade dos principais grupos funcionais relacionados ao envelhecimento, carbonila e sulfóxidos, mostrou que o papel da lignina como antioxidante no ligante se fez presente, com destaque no primeiro caso para o teor de 6% e no segundo, para o teor de 9% de lignina.

Portanto, os resultados desta pesquisa indicaram que o teor ótimo de lignina a ser empregado em ligantes convencionais a fim de melhorar seu desempenho foi o de 9% e embora pudessem ser testados teores superiores a esse valor, esta hipótese foi sendo eliminada à medida que foi sendo observada uma certa tendência desse acréscimo não contribuir de maneira tão positiva, como foi visto, por exemplo, nos ensaios de penetração e viscosidade rotacional. De toda forma, todos os teores estudados indicam que os mesmos possuem propriedades reológicas adequadas para o emprego em campo.

Diante do exposto, pode-se concluir que a utilização da lignina é viável do ponto de vista reológico pelos resultados alcançados nesta pesquisa, assim como do ponto de vista ambiental, tendo em vista os problemas que o descarte incorreto desse resíduo da indústria de papel e celulose podem acarretar ao meio-ambiente, mas também pode ser viável economicamente por, em princípio, poder substituir em torno de 9% em peso do ligante utilizado na pavimentação.

## 6. SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Como sugestões de continuidade e aprofundamento da presente pesquisa, têm-se:

- a) Analisar as propriedades mecânicas da mistura asfáltica utilizando um ligante convencional (CAP 50/70) com o teor ótimo de lignina do presente estudo;
- b) Estudar a associação da lignina com ligante modificado por polímero de característica elástica, como SBS ou Borracha de pneu moído;
- c) Realizar o ensaio de estabilidade à estocagem;
- d) Realizar análises reológicas por meio da Curva Mestra e Espaço-Black;
- e) Estudar o emprego da lignina como fíler na mistura asfáltica;
- f) Determinar as frações SARA do ligante puro e modificado por adição de lignina, antes e após envelhecimento;
- g) Realizar um controle na produção da lignina a partir do licor negro;
- h) Realizar uma análise de custo da incorporação desse material no ligante ou diretamente na mistura asfáltica.

## REFERÊNCIAS

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

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS - **ASTM D2872**. Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). West Conshohocken, PA, 2012.

\_\_\_\_\_. **ASTM D4402**: Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer. West Conshohocken, PA, 2015.

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

\_\_\_\_\_. **ASTM D7175**: Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. West Conshohocken, PA, 2015.

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

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 15184**: Materiais Betuminosos – Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional. São Paulo, 2004.

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

ASSUMPCÃO, R. M. V.; PINHO, M. R. R.; CAHEN, R.; PHILIPP, P. Polpação química. In: PHILIPP, P. (Rev.); D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., 1988, p. 169-319.

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

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

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

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

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. **Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros**. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2008.

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

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Resolução nº 19 de 11 de julho de 2005. Estabelece as especificações dos cimentos asfálticos de petróleo comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional. Rio de Janeiro, 2005.

BRASIL. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP). Resolução nº 32 de 11 de setembro de 2010. Estabelece as especificações dos cimentos asfálticos de petróleo modificados por polímeros elastoméricos comercializados, pelos diversos agentes econômicos, em todo o território nacional. Rio de Janeiro, 2010.

BRAUN, J. L.; HOLTMAN, K. M.; KADLA, J. F. Lignin-based carbon fibers: Oxidative thermostabilization of kraft lignin. **Carbon**, v. 43, n. 2, p. 385-394, 2005.

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

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

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

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

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

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

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

D'ALMEIDA, M. L. O. Fontes de produção em fábricas de pasta celulósica. In: PHILIPP, P. (Rev.); D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A.), 1988, p. 539-559.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA E TRANSPORTE – **DNIT – ES 031/2006**. Pavimentos flexíveis - Concreto Asfáltico de Petróleo – Especificação de serviço, Rio de Janeiro, 2006.

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

\_\_\_\_\_. **DNIT – ME 130/2010**. Determinação da recuperação elástica de materiais asfálticos pelo ductilômetro, Rio de Janeiro, 2010.

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

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

DIAS, T. M. S.; SILVA, B. A.; REIS, M. M. **Estudo da lignina e seu potencial como bioaditivo para uso em misturas asfálticas**. Trabalho apresentado ao XXVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, Curitiba, 2014.

DIAS, S. L. P.; VAGHETTI, J. C. P.; LIMA, E. C.; BRASIL, J. L.; PAVAN, F. A. **Química Analítica: Teoria e práticas essenciais**. Bookman, Porto Alegre, 2016.

DOMINGOS, M. D. I.; PAMPLONA, T. F.; FAXINA, A. L.; GIGANTE, A. C. Viscosidade rotacional de ligantes asfálticos modificados de mesmo grau de desempenho. **Transportes**, v. 20, n. 2, p. 15–22, 2012.

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

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

FERNANDES, M. R. S. **Efeito de aditivo tipo óleo e enxofre na reologia de asfaltos modificados com SBS**. 2009. 118 f. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Porto Alegre, 2009.

GAMA, D. A. **Efeito da adição de polímeros reativo, não-reativo e ácido polifosfórico e suas combinações nas propriedades de ligantes asfálticos**. 2016. 167 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

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

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATÍSTICA - IBGE. IBGE mapeia a infraestrutura dos transportes no Brasil. **Divulgação IBGE**, 2014. Disponível em: <

<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2014/11/ibge-mapeia-a-infraestrutura-dos-transportes-no-brasil>>. Acesso em: 02 abr. 2017.

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

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

JORDÃO, M. C. S. Subprodutos de processos de produção de pasta celulósica. In: PHILIPP, P. (Rev.); D'ALMEIDA, M. L. O. (Coord.). **Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica**. São Paulo: Departamento de Divulgação do IPT (Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo S. A., 1988, p. 513-537.

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

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

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in colloid and interface science**, v. 145, n. 1, p. 42-82, 2009.

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

LIMA, C. K. M. L. **Estudo da incorporação de resíduo industrial polimérico ao CAP**. 2008b. 88 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

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

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

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

LUCENA, M. C. C.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A.; LEITE, L. F. M. **Reologia de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS**. XVII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, ANPET, Rio de Janeiro, 2004a.

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

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

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

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

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

NASCIMENTO, T. C. B. **Efeito dos envelhecimentos termo-oxidativo e foto-oxidativo sobre propriedades reológicas de ligantes asfálticos modificados**. 2015. 274 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

NICÁCIO, C. C.; AMORIM, E. F. **Análise da incorporação de resíduos de pneus em um cimento asfáltico de petróleo (cap 50-70) através de ensaios de caracterização tecnológica**. Instituto Federal de Mato Grosso – IFMT, Cuiabá, 2015.

OLIVEIRA, F. C. **Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado**. 2015. 199 f. Tese (Doutorado em Ciências). Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2015.

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

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

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

ROSA JÚNIOR, J. M. **Estudo das propriedades reológicas do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) modificado com polímeros funcionalizados**. 2015. 95 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

SANTOS, I. D. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica, contração da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 57 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Florestais). Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

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

SILVA, L. S. **Contribuição ao estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Influência da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV**. Tese (Doutorado em Engenharia). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2005.

SILVA, J. A. A. **Utilização do politereftalato de etileno (PET) em misturas asfálticas**. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2015.

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

SOBREIRO, F. P. **Efeito da adição de ácidos fosfóricos no comportamento reológico de ligantes asfálticos puros e modificados com copolímero SBS**. 2014. 346 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes). Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

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

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

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

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