



UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL

**CONSIDERAÇÃO SOBRE O COMPORTAMENTO FÍSICO DO LIGANTE
ASFÁLTICO MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA PROVENIENTE DA
MADEIRA PINUS**

Erick Daniel Alves Brito

Orientadores: Carina Silvani
Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Campina Grande-PB, 09/Dezembro/2019

**CONSIDERAÇÃO SOBRE O COMPORTAMENTO FÍSICO DO LIGANTE
ASFÁLTICO MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA PROVENIENTE DA
MADEIRA PINUS**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campina Grande-PB, 09/Dezembro/2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE CAMPINA GRANDE
CENTRO DE TECNOLOGIA E RECURSOS NATURAIS
UNIDADE ACADÊMICA DE ENGENHARIA CIVIL**

Erick Daniel Alves Brito

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado à Universidade Federal de
Campina Grande como requisito para
obtenção do grau de bacharel em
Engenharia Civil.

Área de habilitação: Pavimentação.

Orientadores: Carina Silvani
Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

CAMPINA GRANDE – PB

Dezembro de 2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço as minhas professoras e orientadoras Carina Silvani e Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça pelo empenho, dedicação e por terem acreditado que juntos poderíamos ser capazes de elaborar, desenvolver e finalizar a pesquisa.

Logo depois, meu agradecimento a todos os professores que foram essenciais para minha formação acadêmica.

Agradeço a Universidade Federal de Campina Grande, direção e administração que oportunizaram a janela que hoje vislumbro.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte da minha formação, o meu muito obrigado.

Dedico primeiramente a Deus pelo dom da vida, quero dedicar aos meus amigos e colegas que me ajudaram em toda a graduação, e sobretudo, dedico a meus pais. Enfim, a todos que contribuíram para esse momento especial em minha vida..

Epígrafe

“ O grande inimigo do conhecimento não é a ignorância, é a ilusão do conhecimento. ”

(Stephen Hawking)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1(a) pavimento e esforço em camadas (b) camadas ilustrativas	19
Figura 2(a) pavimento estrutura flexível (b) pavimento estrutura rígido	20
Figura 3: Classificação de ligantes asfálticos	21
Figura 4: Modelo de micelas de Yen	23
Figura 5: Comportamento CAP em função do tempo de aplicação carga	24
Figura 6: Susceptibilidade térmica de CAPs	25
Figura 7: Unidades básicas da estrutura das ligninas	27
Figura 8: Estrutura hipotética de lignina	28
Figura 9: Viscosidade rotacional do ligante VG30 (a) antes e (b) após RTFO	31
Figura 10: Viscosidade dos ligantes PG64-22 e PG 76-22	33
Figura 11: Esquema de separação química do CAP	35
Figura 12: Lignina Pinus	38
Figura 13: Fluxograma das etapas da pesquisa	39
Figura 14: Misturador Mecânico - LEP/DEC/UFMG	40
Figura 15 Entufa RTFO (Rolling Thin Film Oven)	41
Figura 16 Ensaio de penetração sendo executado	43
Figura 17: Execução do ensaio de ponto de amolecimento	44
Figura 18: Viscosímetros utilizados para medição das viscosidades dos ligantes asfálticos	45
Figura 19: Perda de massa	47
Figura 20: Ensaio de penetração para os ligantes puro e modificado	48
Figura 21 Relação da penetração retida	49
Figura 22: Ensaio de ponto de amolecimento ligantes puro e modificados	50

Figura 23: Variação ponto de amolecimento	51
Figura 24: Índice de Susceptibilidade Térmica.....	52
Figura 25: Viscosidade dos ligantes antes e após o RTFO.....	53
Figura 26: Viscosidade rotacional a 150°C	54
Figura 27: Viscosidade rotacional a 177°C	54

LISTA DE TABELA

Tabela 1: Composição aproximada dos constituintes de madeira de coníferas, folhosas e gramíneas	29
Tabela 2: Nomenclatura das amostras da pesquisa	39
Tabela 3: Ensaio para caracterização dos ligantes asfálticos	39
Tabela 4: Temperaturas de Usinagem e Compactação dos ligantes puro e modificados.....	58

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

°C	Graus Celsius
AASHTO Officials	American Association of State Highway and Transportation
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional de Petróleo
ADP	Asfalto Diluído de Petróleo
ASTM	American Society for Testing and Material
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
Cp	Centipoise
DEC	Departamento de Engenharia Civil
DNER	Departamento Nacional de Estradas de Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infra-estrutura e Transporte
IST	Índice de Suscetibilidade Térmica
Kg	Quilograma
LEP	Laboratório de Engenharia de Pavimentos
NBR	Norma Brasileira Registrada
RTFO	Rolling Thin Film Oven
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBS	Styrene-Butadiene-Styrene
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavements
UFCG	Universidade Federal de Campina Grande

RESUMO

A malha rodoviária exerce uma função crucial para o crescimento do país, tanto para o transporte de cargas, como para pessoas, integralizando todas as regiões, portanto, sua conservação de fundamental importância. Devido ao aumento do carregamento originado pelo crescimento do volume do tráfego, bem como a quase ausência de manutenção, os pavimentos asfálticos sofrem com essas ações, assim, impondo desafios para minimizar sua deterioração e aumentar sua vida útil. A introdução dos modificadores para os ligantes asfálticos e para as misturas asfálticas visa minimizar os defeitos propriamente ditos, conferem melhorar a qualidade do ligante asfáltico e, por conseguinte, proporcionar ao pavimento uma maior vida de serviço. Este estudo teve como objetivo principal avaliar as propriedades térmicas do ligante asfáltico puro e modificado por adição de lignina Pinus nos teores de 3%, 6% e 9%. Foram realizados o procedimento de envelhecimento RTFO, ensaios físicos convencionais de penetração e ponto de amolecimento e o ensaio reológico de viscosidade rotacional. Verificou-se que os resultados obtidos indicaram a viabilidade da incorporação da lignina ao CAP 50/70 já que aumentaram a vida de fadiga, a resistência às deformações permanentes e retardaram o processo de envelhecimento. Desse modo, a utilização desse polímero natural é uma alternativa viável do ponto de vista técnico, trazendo benefícios em relação ao meio ambiente por evitar o descarte inapropriado do material, além da questão econômica por agregar valor comercial a um resíduo industrial.

Palavras-chave: Propriedade; ligante; polímero.

ABSTRACT

The road network plays a crucial role for the growth of the country, both for the transportation of cargoes and for people, filling all the regions, and therefore their conservation of fundamental importance. Due to the increased loading caused by traffic volume growth as well as the almost no maintenance, asphalt pavements suffer from these actions, thus posing challenges to minimize their deterioration and increase their useful life. The introduction of the modifiers for asphalt binders and asphalt mixtures is intended to minimize defects as such, improve the quality of the asphalt binder and therefore provide the pavement with a longer service life. The main objective of this study was to evaluate the thermal properties of the pure asphalt binder modified by the addition lignin Pinus in the contents of 3%, 6% and 9 The RTFO aging procedure, conventional physical penetration and softening point tests and the rheological rotational viscosity test were performed. The results indicated the feasibility of incorporating lignin into the CAP 50/70 as they increased fatigue life, resistance to permanent deformation and retarded the aging process. Thus, the use of this natural polymer is a viable alternative from a technical point of view, and may also be environmentally friendly as it avoids improper disposal of the material, as well as the economic issue of adding commercial value to industrial waste.

Key words: Property; binder; polymer.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1 Estrutura de pavimentos	19
2.2 Ligantes asfálticos	20
2.3 Cimento asfáltico de Petróleo (CAP).....	22
2.4 CAP's modificados por polímeros	25
2.5 Lignina.....	26
2.5.1 Tipos de lignina e processo Kraft	28
2.6 Ligantes modificados com lignina	31
2.7 Propriedades Químicas do CAP	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	38
3.1 Materiais.....	38
3.2 Métodos.....	39
3.2.1 Procedimento de mistura	39
3.2.2 Caracterização do ligante asfáltico	40
3.2.2.1 RTFO (estufa de filme Fino Rotativo).....	41
3.2.2.2 Nomenclatura das amostras	41
3.3 Determinação das propriedades físicas dos ligantes	42
3.3.1 Ensaio de penetração	42
3.3.2 Ponto de amolecimento	43
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	46
4.1 Ligante asfáltico.....	46
4.1.1 Envelhecimento a curto prazo	46
4.1.2 Ensaio de penetração.....	47
4.1.3 Ensaio de ponto de amolecimento.....	50
4.1.4 Viscosidade rotacional.....	52
5. CONCLUSÕES	57
5.1 Sugestões para pesquisas futuras.....	58
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	59

1. INTRODUÇÃO

Os ligantes asfálticos são materiais que podem ser utilizados na engenharia em obras de impermeabilização, proteção contra corrosão e pavimentação, porque são constituídos de hidrocarbonetos e heteroátomos (Nitrogênio, Oxigênio, Vanádio, Níquel, Enxofre e entre outros). Além disso, possuem propriedades adesivas, comportamento termoviscoelástico, são impermeáveis à água, pouco reativos, possuem características de flexibilidade e alta resistência à ação de ácidos inorgânicos, sais e álcalis (BERNUCCI *et al.*, 20010).

As rodovias brasileiras apresentam desde 2001 um aumento significativo no tráfego de veículos, com isso, as mesmas necessitam suportar esforços constantes e, cada vez, de maior intensidade. Como a camada de revestimento é responsável por absorver a maior parte do esforço, ela necessita boas características de estabilidade, flexibilidade e durabilidade para garantir o seu bom desempenho (BERNUCCI *et al.*, 2010). Por isso, pesquisas com ligantes asfálticos modificados por polímeros é algo muito recorrente, e possui a finalidade de aumentar a sua resistência às deformações permanentes, diminuir as trincas ocasionadas por fadiga ou por variações térmicas, além de, melhorar as condições de segurança e conforto das rodovias e reduzir custos.

Já a temperatura tem papel significativo na qualidade do pavimento, tendo em vista que tanto a temperatura do cimento asfáltico de petróleo quanto do agregado devem estar em harmonia e aquecidos o suficiente para que a mistura se mantenha fluída na fase do recobrimento. O CAP, por sua vez, quando aquecido em temperaturas superiores a 100°C dobra a taxa de oxidação a cada 10°C de aumento, o que o torna mais frágil, menos dúctil, menos elástico e conseqüentemente mais susceptível ao trincamento. Porém, em ligantes modificados com lignina, há uma redução significativa da oxidação sofrida pelo mesmo, devido o aditivo possuir características antioxidantes, o que irá desacelerar o processo de envelhecimento do ligante, e conseqüentemente aumentará a vida útil do pavimento.

Diversos materiais estão sendo testados para melhorar as propriedades das misturas asfálticas como, por exemplo, polímeros artificiais e naturais. Os polímeros artificiais 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). Também 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), além de estudos com lignina (SANTOS, 2017; LUZ, 2018).

A lignina é um componente da madeira que pode representar de 19 a 33% da massa seca, se a madeira é conífera, ou de 13 a 31% se a madeira é folhosa (Vidal e Hora, 2010). Possui um composto fenólico altamente complexo que só é menos abundante em plantas do que a celulose, sendo a mesma de fundamental importância para a rigidez das células e tecidos. A lignina é obtida em larga escala como subproduto da indústria de papel e celulose (SANTOS, 2008) e sua extração é feita nos diversos processos de polpação da madeira, sobretudo, por meio do 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).

Botaro (2006) afirma que a lignina possui estrutura semelhante, do ponto de vista macromolecular, aos componentes do asfalto. 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 CAP convencional no que diz respeito às suas propriedades reológicas (SANTOS, 2017).

Desse modo, a presente pesquisa pretende estudar o comportamento físico do ligante asfáltico CAP 50/70 modificado com a lignina, proveniente da madeira Pinus, com o intuito de verificar o efeito de tal modificação nas condições normal e envelhecida, e a influência sobre a química do ligante.

1.1 JUSTIFICATIVA

O principal meio de circulação de bens e pessoas no Brasil ocorre pela malha rodoviária com mais de 1,7 milhões Km de rodovias. Entretanto apenas 12,4% possuem algum tipo de pavimento, segundo o DNIT (2014).

Uma melhoria na qualidade de estradas e rodovias terá impacto direto na redução do número de acidentes rodoviários, das perdas de insumos agrícolas, redução no tempo de transporte de alimentos e medicamentos, redução do consumo de combustíveis, redução no custo da manutenção de veículos automotores e, conseqüentemente, aumento da vida útil dos mesmos.

A lignina é o segundo material mais abundante do reino vegetal, logo depois da celulose, sendo um constituinte em abundância na madeira, cerca de 15 a 30%, dependendo da espécie vegetal. Ela é obtida em larga escala por diversos processos como um subproduto da indústria de papel e celulose, sendo o Processo Kraft o mais usual no contexto brasileiro (CASTRO, 2009). Para um melhor aproveitamento de toda matéria-prima, a lignina obtida está sendo utilizada como fonte de energia por meio de sua queima, porém esse material ainda é descartado por ainda restar um excedente (OLIVEIRA, 2015). Isso gera um interesse na busca de maneiras alternativas para sua aplicação, como a utilização do material como aditivo em ligantes asfálticos, evitando que seja descartada de forma indevida no meio ambiente, além que essa solução pode levar em uma extra fonte de renda para os próprios fabricantes de papel.

O estudo do comportamento de ligantes asfálticos com agentes modificadores como os polímeros, torna-se interessante devido à relação direta existente entre qualidade do pavimento e desempenho do ligante. O que pode resultar em um aumento da vida útil do pavimento, redução de custos na manutenção e ainda na redução da poluição ambiental.

Portanto, o estudo do comportamento de ligantes asfálticos por análise física proporcionará uma maior compreensão das suas propriedades físico-químicas, a forma que estes ligantes atuam nos pavimentos, podendo assim sugerir a melhor composição do ligante para determinado tipo de pavimento.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

Avaliar as propriedades físicas do ligante asfáltico puro e modificado por adição de lignina nos teores de 3%, 6% e 9%.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ✓ Avaliar a perda de massa ocorrida com o aumento da temperatura para o ligante asfáltico puro e modificado antes e após envelhecimento a curto prazo – RTFO.

1.3 ORGANIZAÇÃO DO TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO - TCC

O texto deste Trabalho de Conclusão de Curso encontra-se em um volume único distribuído da seguinte forma:

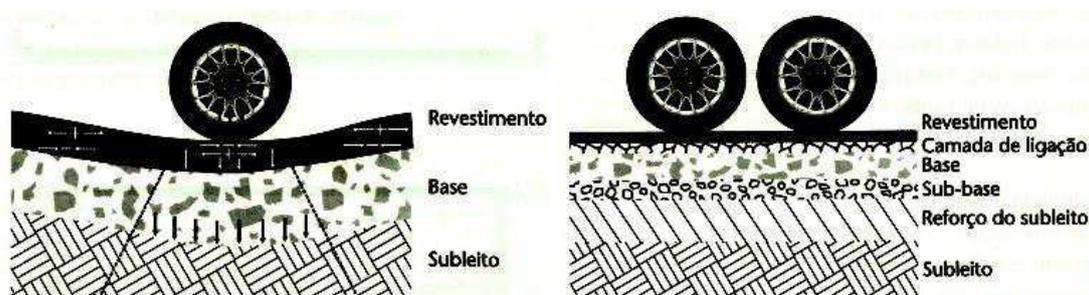
- Introdução – Introdução, Justificativa, Objetivos e Organização da pesquisa.
- Fundamentação Teórica – São abordados assuntos relacionados a ligantes asfálticos, estrutura dos pavimentos, asfalto modificado por polímero.
- Materiais e Métodos – São apresentados os materiais utilizados na pesquisa e relatados aspectos considerados importantes sobre os procedimentos da etapa experimental
- Resultados e Discussões – São apresentados os resultados obtidos para o realizado.
- Considerações Finais e Sugestões para pesquisas futuras – São apresentadas as considerações acerca do estudo realizado e indicadas sugestões para realização de análises que abordem a importância do estudo do comportamento térmico dos ligantes asfálticos.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Estrutura de pavimentos

Segundo BERNUCCI *et al.* (2010) as estruturas de pavimentos são sistemas de camadas assentes sobre uma fundação chamada subleito. O comportamento estrutural depende da espessura de cada uma das camadas, da rigidez destas e do subleito, bem como da interação entre as diferentes camadas do pavimento (Figura 1).

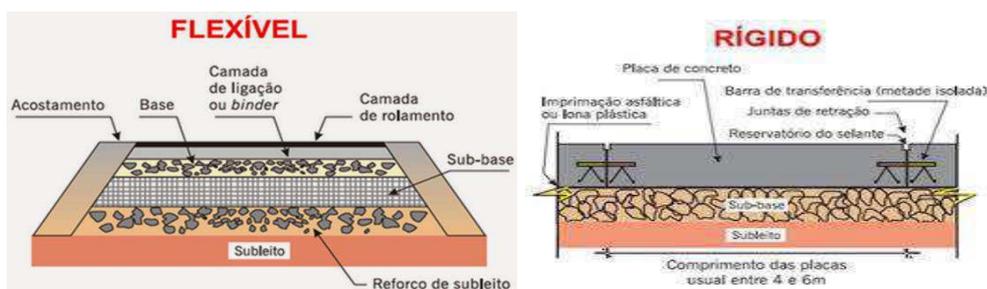
Figura 1: (a) Pavimento e esforço em camadas (b) camadas ilustrativas.



Fonte: Balbo, 2007.

A engenharia rodoviária subdivide as estruturas de pavimentos segundo a rigidez do conjunto: em um extremo, têm-se as estruturas rígidas e, no outro, as flexíveis. Os pavimentos rígidos, em geral associados aos de concreto de cimento Portland, são compostos por uma camada superficial de concreto de cimento Portland (em geral placas, armadas ou não), apoiada geralmente sobre uma camada de material granular ou de material estabilizado com cimento (chamada sub-base), assentada sobre o subleito ou sobre um reforço do subleito quando necessário, como é ilustrado na Figura 2 (b).

Figura 2: (a) Pavimento estrutura flexível (b) Pavimento estrutura rígida.



Fonte: Balbo, 2007.

Os pavimentos flexíveis, associados aos pavimentos asfálticos, são compostos por camada superficial asfáltica (revestimento), apoiada sobre camadas de base, de sub-base e de reforço do subleito, constituídas por materiais granulares, solos ou misturas de solos, sem adição de agentes cimentantes, como é mostrado na Figura 2 (a). Dependendo do volume de tráfego, da capacidade de suporte do subleito, da rigidez e espessura das camadas, e condições ambientais, uma ou mais camadas podem ser suprimidas.

No caso de pavimentos flexíveis, o revestimento é formado pela combinação do ligante com os agregados minerais sendo denominado de mistura asfáltica. Além destes, pode conter material de preenchimento com função de melhorar, entre outras propriedades da mistura, adesividade, asfalto mais filler, ao agregado. Uma das principais funções do CAP é atuar como um elemento de ligação entre as partículas minerais (BALBO, 2007).

Os revestimentos das estruturas de pavimento em geral são submetidos a esforços de compressão e de tração devidos à flexão, ficando as demais camadas submetidas principalmente à compressão. Em certos casos, uma camada subjacente ao revestimento pode ser composta por materiais estabilizados quimicamente de modo a proporcionar coesão e aumentar sua rigidez, podendo resistir a esforços de tração (BERNUCCI *et al.* 2010).

2.2 Ligantes asfálticos

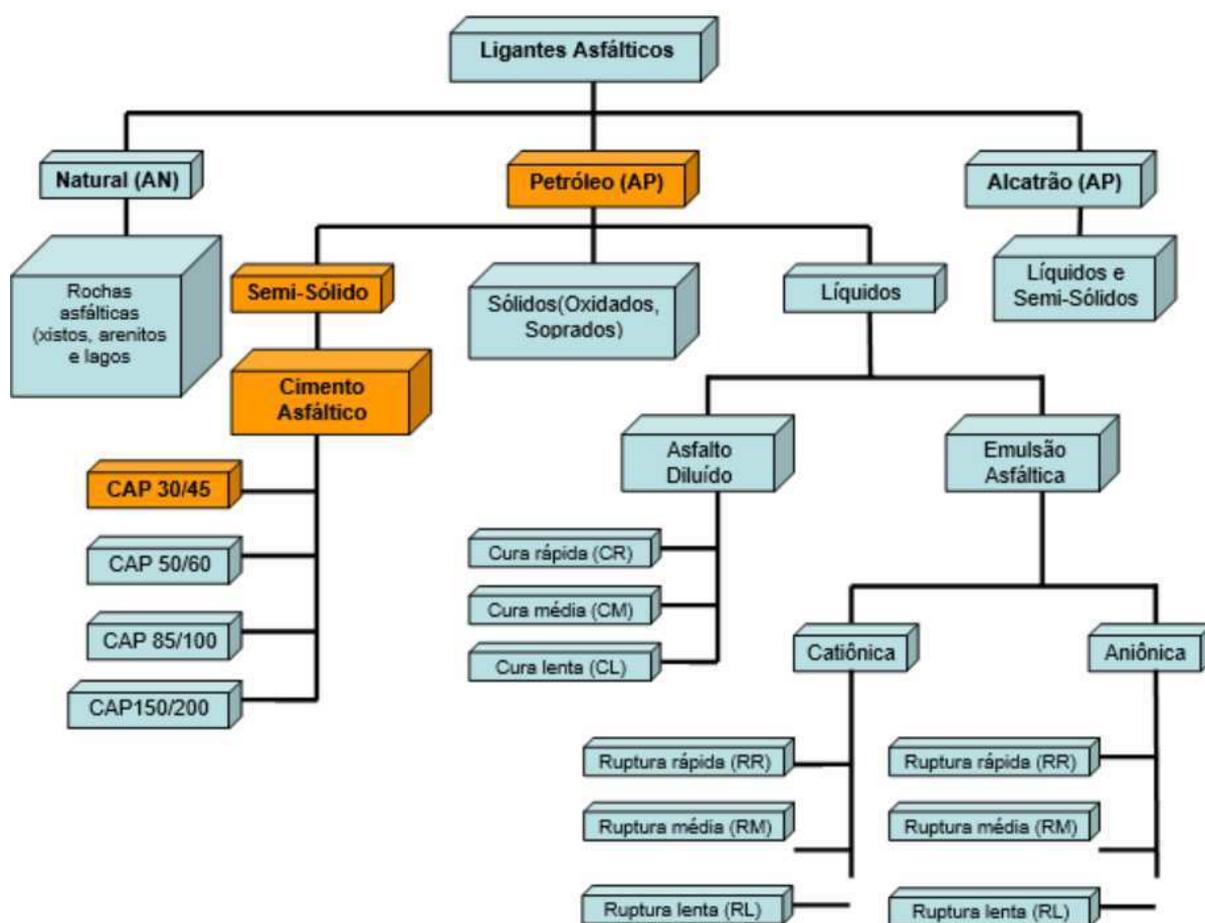
Os ligantes asfálticos são materiais constituídos, principalmente, de hidrocarboneto e heteroátomos (oxigênio, nitrogênio, vanádio, níquel, enxofre, entre outros), e possuem propriedades adesivas, comportamento termoviscoelástico, são impermeáveis à água, pouco reativos, além de terem características de flexibilidade e alta resistência à ação de ácidos inorgânicos, sais e álcalis (BERNUCCI *et al.*, 2010). Por possuírem tais propriedades são materiais que podem ser utilizados na engenharia em obras de impermeabilização, proteção contra corrosão e pavimentação.

Além da presença de hidrocarbonetos, os ligantes podem apresentar em sua composição heteroátomos cuja presença e percentual são função da fonte

do petróleo, modificações induzidas, técnicas de processamento e envelhecimento em serviço. Segundo Sultana (2014), embora as porcentagens de heteroátomos sejam pequenas, são estas que conferem polaridade aos ligantes.

Os ligantes asfálticos possuem três grandes divisões como pode ser ilustrado na Figura 3: ligantes asfáltico natural (asfalto natural); ligante asfáltico de petróleo (asfalto de petróleo) e alcatrão.

Figura 3: Classificação de ligantes asfálticos



Fonte: Adaptado de DNER, 1996.

Segundo Mothé (2009), o ligante asfáltico natural é obtido por meio de depósitos formados pelo petróleo que surge na superfície da terra e sofre uma destilação natural pela ação do vento e do sol, que retiram os gases e óleos leves, deixando um resíduo muito duro que é o asfalto natural. O ligante asfáltico de petróleo é obtido através da torre de destilação a vácuo, de acordo com as especificações brasileiras. Já o alcatrão é obtido através da queima

de material orgânico como tabaco, madeira e carvão (os mais utilizados na pavimentação são os obtidos através da destilação destrutiva do carvão).

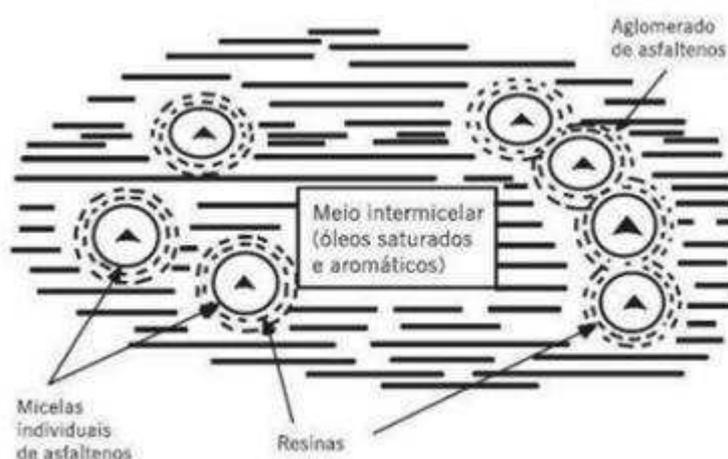
2.3 Cimento asfáltico de Petróleo (CAP)

O cimento asfáltico de petróleo é obtido especialmente por apresentar características adequadas para o uso na construção de pavimentos, é obtido na destilação do óleo cru nas refinarias. O petróleo pode ser transportado até uma refinaria, por oleodutos, onde será preparado para o processo de destilação fracionada; na qual a separação dos voláteis presentes no petróleo é realizada, em suas respectivas temperaturas de ebulição. A destilação ocorre primeiro a pressão atmosférica seguida de uma destilação a vácuo. Nesta última etapa as frações do óleo cru que não volatilizaram, chamadas de frações pesadas, seguem para esta coluna de destilação a vácuo. O resíduo da destilação a vácuo é a carga de alimentação para produção de cimento asfáltico e os demais produtos com base asfáltica (ASPHALT INSTITUTE, 2007).

Ele é semi-sólido a temperatura ambiente, necessita de aquecimento para ter consistência apropriada ao envolvimento de agregados, possui características de flexibilidade, durabilidade, aglutinação, impermeabilização e elevada resistência à ação da maioria dos ácidos, sais e álcalis (FRANKLIM, 2007).

O CAP, utilizado como um ligante, é um material complexo em termos da sua constituição e do seu comportamento reológico caracterizando um dos mais antigos e versáteis materiais de uso em pavimentação. Os CAPs formam um sistema coloidal representado por uma suspensão de micelas de asfaltenos em um solvente composto de parafinas saturadas, cicloparafinas e estruturas aromáticas, cuja funcionalidade pode variar de polar a apolar e de alifática a aromática (MOTHÉ, 2009), conforme ilustrado na Figura 4.

Figura 4: Modelo de micelas de Yen



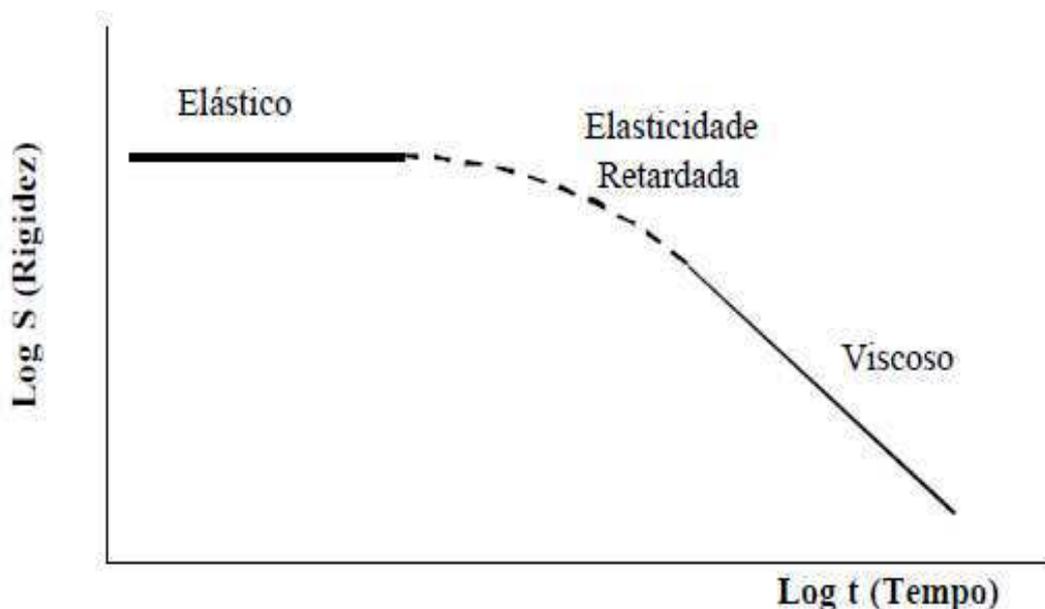
Fonte: Adaptado de Morilha, 2004.

WHITEOAK (1991) apud CAVALCANTE (2016) afirma que os componentes do CAP têm as seguintes propriedades:

- Saturados – possui influência negativa na suscetibilidade térmica e em maior concentração amolecem o produto;
- Aromáticos – agem como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas propriedades físicas;
- Resinas – Possui influência negativa na suscetibilidade térmica, mas contribuem na melhoria da ductilidade e dispersão dos asfaltenos;
- Asfaltenos – corroboram para a melhoria da suscetibilidade térmica e aumento da viscosidade

O CAP, tanto do ponto de vista das propriedades da engenharia como da sua composição química, é um material extremamente complexo. Possui um comportamento viscoso, como ilustrado na Figura 5, caracterizado pelo significativo decréscimo da rigidez para longos períodos de aplicação de carga, e susceptibilidade térmica, caracterizada pela alteração de propriedades (viscosidade, rigidez e consistência) em função da temperatura (ODA, 2001).

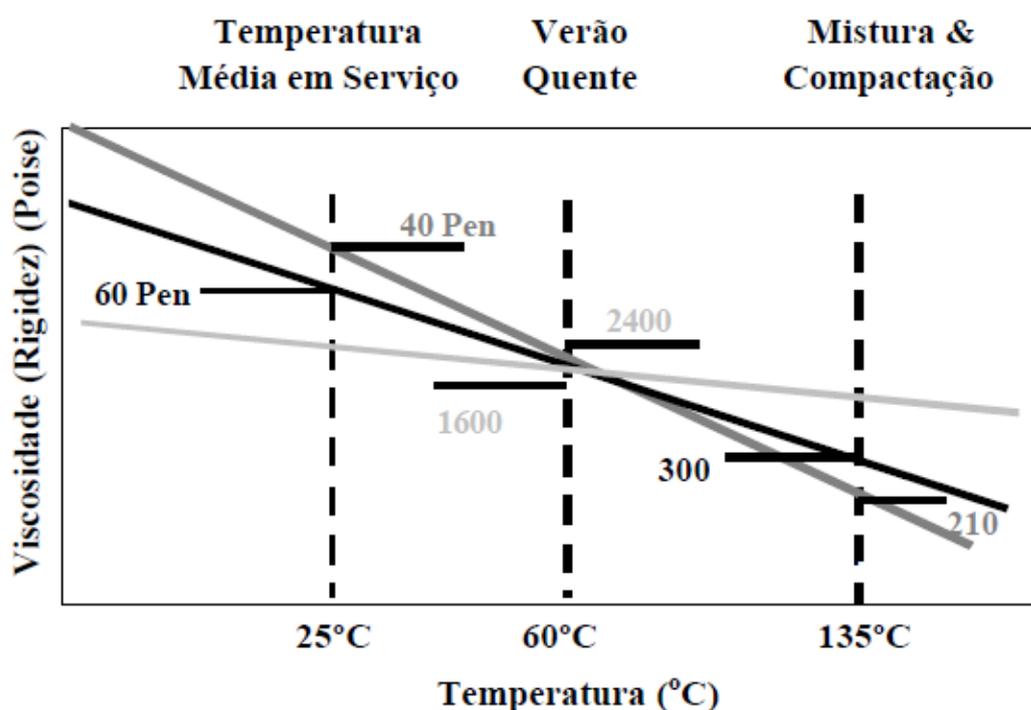
Figura 5: Comportamento do CAP em função do tempo de aplicação de carga



Fonte: Adaptado de ODA, 2001.

A susceptibilidade térmica do CAP influencia significativamente nas suas propriedades térmicas em função da temperatura em que se encontra, se comporta como sólido elástico em baixas temperaturas e pequeno tempo de carregamento, ou como líquido viscoso em altas temperaturas e grande tempo de carregamento, como ilustra a figura 6. Desse modo, para ser utilizado em obras de pavimentação, é de suma importância que o CAP se comporte como material termoplástico semi-sólido à temperatura ambiente, necessitando ser aquecido para atingir a viscosidade adequada à mistura de trabalho, são temperaturas superiores a 100°C. Por isso, a susceptibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento de um CAP é uma variável de suma importância no desempenho de pavimentos.

Figura 6: Susceptibilidade térmica de CAPs.



Fonte: Adaptado de ODA, 2001.

2.4 CAP's modificados por polímeros

Um aumento significativo no desempenho dos pavimentos tem mostrado a importância da adição de polímeros ao asfalto. Cada vez mais vem se utilizando os asfaltos modificados por polímeros em locais onde existe altas tensões, como em aeroportos, ruas movimentadas, pistas de corridas e estações de veículos pesado (BRINGEL, 2007).

Os pavimentos modificados por polímeros apresentam uma significativa melhora na resistência ao craqueamento térmico e diminuição dos danos por susceptibilidade térmica e fadiga, causados pela alta frequência de cargas e tráfego, corroborando para o aumento da vida útil do pavimento (YILDIRIM, 2007).

Por meio de mistura mecânica ou por reação química, pode-se incorporar os polímeros aos ligantes asfálticos, as características finais dependem do teor

e tipo do polímero e do asfalto utilizado, obtendo assim os ligantes asfálticos modificados. Ou seja, a modificação do ligante deverá ocorrer quando a propriedade alterada se origina por meio de uma reação química entre ligante asfáltico e o agente modificante (MORILHA, 2004).

Análises mecânicas e dinâmicas demonstram que os polímeros podem modificar a reologia do asfalto em virtude de seus pesos moleculares, emaranhado de cadeias e interações de polímero-asfalto (físicas ou químicas). A adição de polímeros ao CAP confere uma melhoria significativa nas suas propriedades viscoelásticas, por isso há um aumento significativo na estabilidade ao material do revestimento.

Além do ganho na melhoria das propriedades reológicas e físicas dos ligantes asfálticos, esses modificadores conferem melhor resistência à temperatura de trabalho, facilidade de mistura com a ligante base, disponibilidade no mercado e custo compatível para se configurar em uma alternativa de desempenho, praticidade e economia (REIS, 2002).

Em suma, a capacidade de melhorar o desempenho do asfalto depende do tipo e quantidade do polímero utilizado, como da compatibilidade da mistura. Mas, de modo geral, polímeros do tipo elastômero têm demonstrado aumentar a flexibilidade dos revestimentos asfálticos, enquanto os plastômeros aumentam a rigidez e estabilidade da mistura.

2.5 Lignina

Santos (2008) define a madeira, quimicamente, como sendo um biopolímero tridimensional formado basicamente por componentes de alta massa molecular (macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina) e os componentes de baixa massa molecular (extrativos e as cinzas). 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

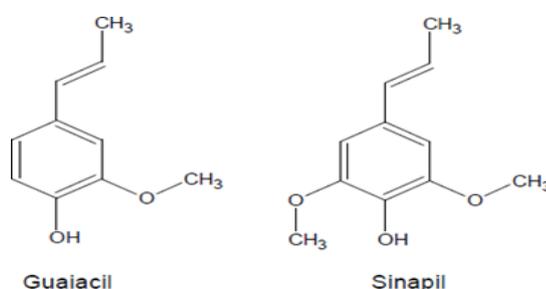
resulta geralmente um licor residual, também denominado licor negro, contendo a lignina e a hemicelulose (BELGACEM *et al.*, 2003).

Estudos mostram a complexidade da estrutura química macromolecular da lignina, que diferente de outros polímeros naturais, suas unidades manoméricas 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).

No processo de fabricação do papel, a lignina é um componente indesejável, devido sua característica amarelada, o que dificulta bastante o processo de branqueamento do produto final (FERNANDES, 2005). Todavia, ela possui um papel de fundamental importância 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).

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 7.

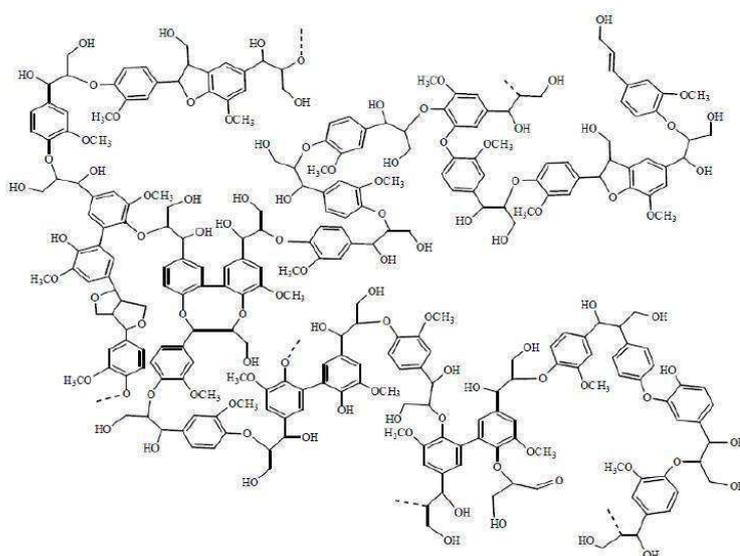
Figura 7: Unidades básicas da estrutura das ligninas.



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 8 está ilustrada uma estrutura hipotética de lignina, visto não ser possível a definição de uma estrutura única para sua constituição (CRAVO, 2016).

Figura 8: Estrutura hipotética de lignina.



Fonte: Adaptado de Souto, 2015.

D'Almeida (1988) destaca os principais grupos funcionais presentes nas ligninas como sendo os grupos metoxilas (-OCH₃), 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.

2.5.1 Tipos de lignina e 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) e estas possuem constituição diferente como pode-se observar na Tabela 1.

Tabela 1 - Composição aproximada dos constituintes de madeira de coníferas, folhosas e gramíneas

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

Fonte: Morais *et al.*, 2005.

Diversos são os procedimentos pelos quais a lignina pode ser isolada, desde ensaios laboratoriais aos processos industriais. O processo de polpação é o processo de separação das fibras da madeira por meio de energia química e/ou mecânica, porém, quando é utilizada a energia química o resultado da deslignificação é mais elevado que no processo mecânico. Em que, os processos químicos para obtenção da pasta celulósica podem ser divididos em: ácidos (ex. processo sulfito) e alcalinos (ex. processo Kraft) (D'ALMEIDA, 1988).

Dentre os processos de polpação química alcalina, o principal deles é o 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 (LUZ, 2019). D'Almeida (1988) explica que no processo Kraft, a madeira é cozida na solução alcalina contendo tais reagentes, sob pressão e com temperatura elevada. Após o cozimento, a madeira é despejada num tanque de descarga para as fibras serem separadas e lavadas. O líquido da lavagem passa então por um processo de recuperação dos produtos químicos e ao término de todo o procedimento resta um licor negro residual, de coloração marrom escura com alta viscosidade e cheiro característico por possuir compostos reduzidos de enxofre.

Dos processos de polpação resultam os três tipos de lignina industriais mais importantes: a lignina Kraft, os lignosulfonatos e a lignina organosolv.

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

Segundo Assumpção *et al.* (1988), as principais desvantagens do processo de polpação Kraft é a poluição da atmosfera com os compostos voláteis do enxofre, que a maioria das ligninas possuem em sua constituição. Todavia, o enxofre que se encontra nas ligninas processadas pode auxiliar na redução da oxidação de ligantes asfálticos já que esse componente reage com o oxigênio antes mesmo dele ocasionar o envelhecimento dos compostos do ligante.

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. 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, tais como materiais lignocelulósicos, para aproveitamento energético, combustíveis para transporte e matriz para construção de uma diversidade de substâncias químicas. Como as novas tendências tecnológicas convergem para fontes de energia e matérias-primas renováveis, alternativas menos poluentes e minimizando a dependência de fontes fósseis, passam a ganhar importante destaque no cenário global.

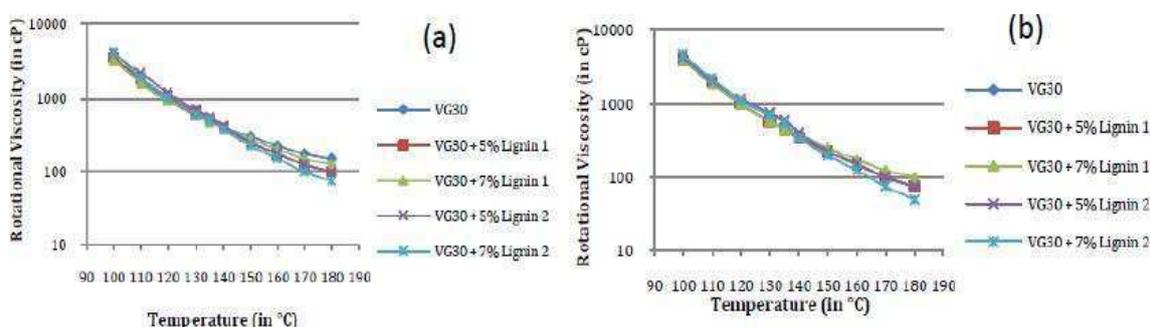
2.6 Ligantes modificados com lignina

Asukar *et al.* (2016) analisaram 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 (δ) e o parâmetro ($G^*/\sin \delta$), 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. Também, 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 diminuiram 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 9.

Figura 9: 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 RTFOT a 135°C pela viscosidade do ligante não envelhecido a 135°C, de acordo com os autores, dá uma ideia sobre o grau de envelhecimento induzido ao ligante, pois quanto maior seu valor, maior será o

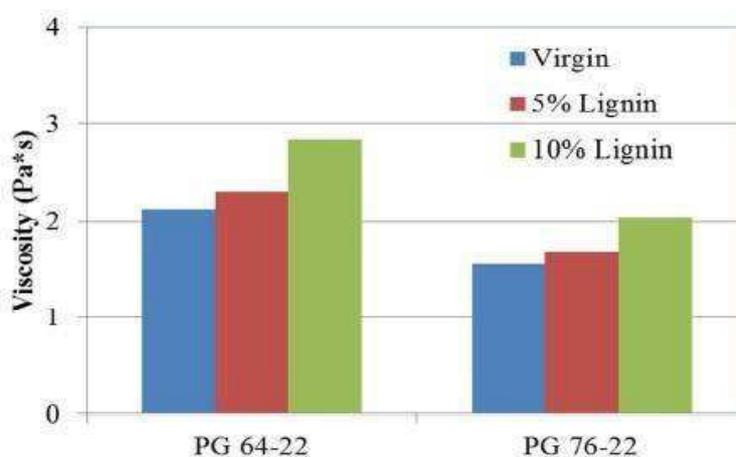
grau de envelhecimento. Foi observado que os índices de envelhecimento diminuiriam significativamente em relação ao ligante puro, à medida que foram adicionados os teores dos dois tipos de lignina.

Quanto aos parâmetros reológicos do DSR, o módulo complexo do ligante sem adição de lignina foi inferior aos modificados tanto antes quanto após o envelhecimento. Os resultados indicam que a adição de lignina nos ligantes poderá melhorar o seu desempenho. Em relação ao parâmetro do ângulo de fase os autores observaram que em temperaturas mais baixas a adição dos dois tipos de lignina tornou o ligante mais elástico do que viscoso. Em contrapartida, em temperaturas mais altas houve um ligeiro aumento desse parâmetro, diminuindo a elasticidade do ligante. Isto sugere que é recomendado menos quantidade de “Lignina 1” e “Lignina 2” nos ligantes. Esse comportamento também foi verificado após o envelhecimento. Por fim, os autores concluíram que a lignina se mostrou como um bom agente antioxidante quando adicionada ao ligante asfáltico.

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. Foram analisados por meio da viscosidade rotacional e testes de desempenho no DSR as propriedades reológicas dos ligante puros assim como dos ligantes modificado pela lignina.

Os resultados da viscosidade, ilustrados na Figura 10, mostraram que após adição de lignina ao ligante, a viscosidade aumentou em 10 a 30%, dependendo do teor de lignina. Esse aumento é traduzido em uma elevação das temperaturas de usinagem e compactação. Porém, apesar desse aumento todos os resultados obedeceram às especificações SUPERPAVE e não impossibilitou o uso da mistura em campo.

Figura 10: Viscosidade dos ligantes PG64-22 e PG 76-22.



Fonte: Asukar *et al.*, 2016.

A adição de lignina melhorou a resistência à deformação permanente à elevadas temperaturas, pois os resultados do DSR mostraram um aumento de 15 a 50% no parâmetro $G^*/\sin \delta$ dos ligantes modificados com lignina, com exceção do PG 76-22 com modificação de 5%. Isso sugeriu que a lignina pode ter reagido quimicamente com as moléculas do polímero e não atuou puramente como enchimento.

Santos (2017) estudou o efeito da adição de lignina, obtida em laboratório a partir do licor negro, nas propriedades reológicas do ligante asfáltico convencional (CAP 50/70). Três teores de lignina (3%, 6% e 9%) foram associados e misturados ao ligante a 160°C por cerca de 30 minutos. Foram analisados ensaios convencionais de penetração, ponto de amolecimento e recuperação elástica, assim como ensaios especiais como viscosidade rotacional e os realizados no DSR, para 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.

Os resultados dos ensaios mostraram 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, sobretudo para o teor de 9%,

embora os demais teores desse material tenham apresentado desempenho superior ao ligante puro.

Luz (2019) seguiu a mesma linha de Santos (2017), estudou as modificações reológicas ligante asfáltico (CAP 50/70) com a adição de lignina nos teores 3%, 6% e 9%, mas utilizou dois tipos de lignina provenientes de espécies diferentes, folhosa (Pinus) e coníferas (Eucalipto). Através de um agitador mecânico foi associado a lignina ao ligante asfáltico, com rotação de 2000 rpm por um tempo de 30 minutos e uma temperatura de 160°C +/- 5°C. Nessa pesquisa foram realizados o procedimento de envelhecimento RTFO, os ensaios físicos convencionais de penetração e ponto de amolecimento, o ensaio químico FTIR e os ensaios reológicos de viscosidade rotacional, grau de desempenho (PG), fluência e recuperação sob tensões múltiplas (MSCR) e varredura linear de amplitude (LAS).

Os resultados indicaram a viabilidade da incorporação da lignina ao CAP 50/70 já que aumentaram a vida de fadiga, a resistência às deformações permanentes e retardaram o processo de envelhecimento, com um destaque positivo para o teor de 3% que apresentou os melhores rendimentos do ponto de vista reológico.

Em suma, tanto os resultados de Santos (2017) quanto o de Luz (2019), indicaram a utilização desse polímero natural é uma alternativa viável do ponto de vista técnico, podendo ser também favorável em relação ao meio ambiente por evitar um descarte inapropriado do material e a questões econômicas por agregar valor comercial a um resíduo industrial para a modificação de ligantes.

2.7 Propriedades Químicas do CAP

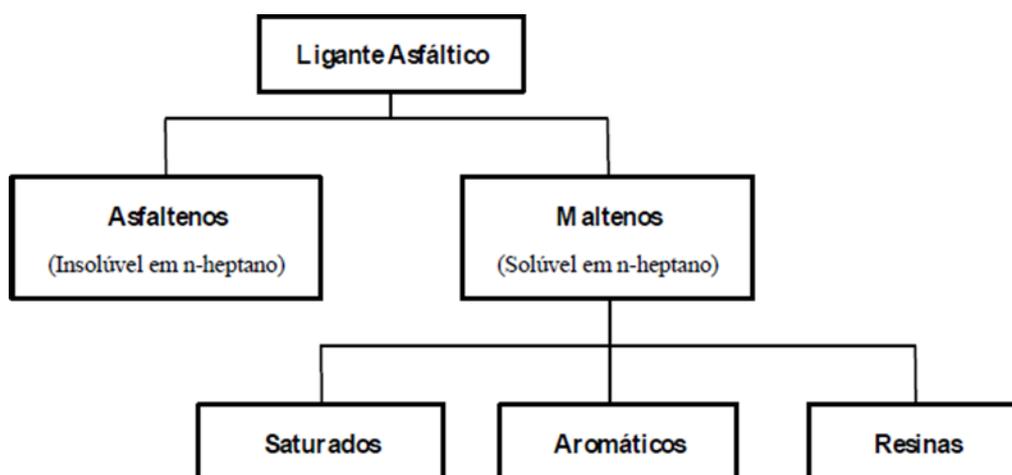
Os cimentos asfálticos de petróleo são compostos por 90 a 95% de hidrocarbonetos, tornando complexa sua composição devido ao número de átomos de carbono por molécula que pode variar de 20 a 120 (BERNUCCI *et al.* 2010). E de acordo com Cravo (2016) o CAP é composto por uma mistura de hidrocarbonetos de massas molares e estruturas químicas complexas contendo anéis naftênicos e aromáticos e ramificações de diversos tipos. As estruturas

moleculares do CAP consistem de unidades de hidrocarbonetos de quatro tipos: ramificações saturadas lineares; ciclo naftênico; compostos aromáticos e insaturados (olefinas que se apresentam em cadeias contendo uma ou mais ligações duplas). Esta diversidade e o grande número de moléculas presentes no ligante torna a determinação exata da sua composição química uma tarefa extremamente complexa. Desse modo, para caracterizar os seus vários constituintes é necessário utilizar uma abordagem reducionista, fracionando o ligante em grupos genéricos de acordo com a sua solubilidade: os Maltenos e os Alfaltenos.

De acordo com Cravo (2016) os maltenos apresentam baixa polaridade, solúveis em n-heptano e são constituídos pelos compostos saturados, aromáticos e resinas; e os asfaltenos, que constituem cerca de 5 a 25 % do CAP e são compostos polares de maior massa molar e insolúveis em n-heptano.

Segundo Nascimento (2015) e Marinho Filho (2017) os asfaltenos são separados por precipitação com n-heptano, enquanto os maltenos são solúveis em n-heptano e separados por cromatografia de adsorção, que possui denominação de SARA (Figura 11), fazendo referência às letras iniciais de cada constituinte obtido no processo.

Figura 11: Esquema de separação química do CAP.



Fonte: Gama, 2016.

De acordo com Whiteoak (1991) apud CAVALCANTE (2016) os componentes do ligante asfáltico apresentam as seguintes propriedades nos ligantes asfálticos: Os saturados influenciam negativamente na susceptibilidade térmica e em quantidade maior amolecem o produto; Os aromáticos comportam-se como plastificantes, contribuindo para a melhoria de suas propriedades físicas; já as resinas agem de maneira negativa na susceptibilidade térmica, assim como os saturados, mas ajudam na melhoria da ductibilidade e dispersão dos asfaltenos; por último, os asfaltenos influenciam no melhoramento da susceptibilidade térmica e provocam um aumento da viscosidade.

O processo de envelhecimento em um pavimento asfáltico pode ser benéfico quando o processo oxidativo enrijece uma mistura adequadamente prevenindo contra a deformação permanente do revestimento asfáltico do pavimento. Por outro lado, o envelhecimento pode ser prejudicial quando ocorre excessiva rigidez, o que agrava o surgimento e propagação de trincas térmicas e por fadiga (LUZ, 2019). Durante o processo de envelhecimento oxidativo dos ligantes asfálticos, a concentração de grupos com função química polar aumenta, com isso, suas frações mais leves sofrem evaporação, e por oxidação parte dessas frações se transformam em resinas, e logo em seguida em asfaltenos (PETERSEN, 2009). Por isso, as moléculas ou aglomerados moleculares perdem a mobilidade necessária para fluir um após o outro sob tensão mecânica ou em alta temperatura. Tal fato fragiliza o ligante e o torna mais susceptível a trincas e fraturas e mais resistente à deformação permanente (TAREFEDER & ARISA, 2011).

Nos processos de usinagem, aplicação e quando em serviço, o ligante enrijece não apenas às elevadas temperaturas, como principalmente devido ao processo de oxidação que ocorre nas situações mencionadas, por isso, de acordo com Morilha Júnior (2004), na etapa de usinagem ocorre, em média, 60% do envelhecimento total do ligante; na aplicação, cerca de 20%; e na terceira, que acontece durante a vida útil do pavimento, esse processo ocorre numa ordem de 20% provocado pela ação do meio ambiente. A camada de revestimento do pavimento, dessa maneira, sofre os efeitos da mudança de

temperatura e da presença de oxigênio, aliados ainda à fatores como solicitação do tráfego de veículos e radiação, todos estes responsáveis por sua degradação (CRAVO, 2016).

Desse modo, o comportamento e as propriedades químicas, físicas e reológicas dos ligantes são modificadas pelo processo de envelhecimento, o qual atua na durabilidade da mistura asfáltica (CAVALCANTE, 2016). Portanto, os estudos com antioxidantes, como a lignina, são de suma importância para retardar as reações de oxidação que provocam o envelhecimento do ligante asfáltico.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para realização deste estudo foram utilizados os seguintes materiais:

Ligante asfáltico

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

Lignina

A lignina utilizada neste estudo está na forma tritura e peneirada foi fornecido pela empresa Klabin, localizada no município de Campina Grande-PB, conforme Figura 12.

Figura 12: Lignina Pinus

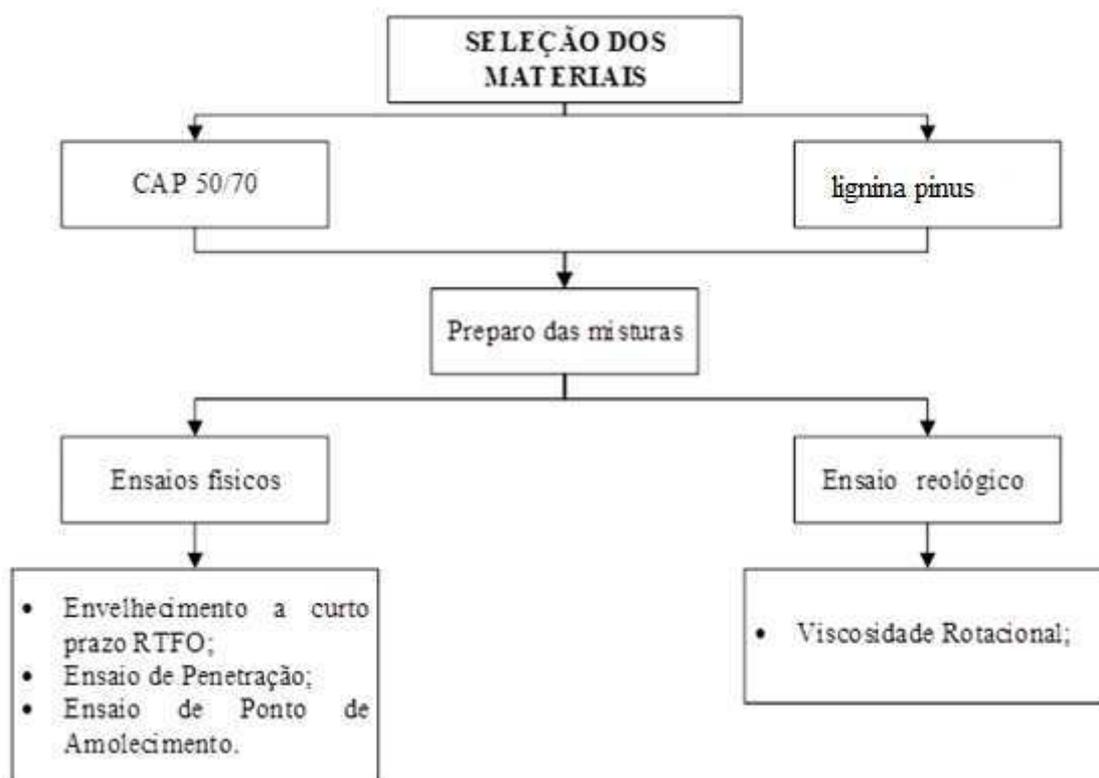


Fonte: Dados da pesquisa (2019).

3.2 Métodos

O programa experimental da pesquisa constituiu-se em duas etapas. Na primeira fase foi realizada a incorporação da lignina ao CAP 50/70 nos teores de 3%, 6% e 9%, em seguida foram realizados os ensaios de caracterização física do ligante. A Figura 13 ilustra o fluxograma das etapas da pesquisa.

Figura 13 – Fluxograma das etapas da pesquisa



3.2.1 Procedimento de mistura

A mistura do ligante asfáltico com a lignina foi realizada em um misturador mecânico FISATOM, modelo 72 (Figura 14). O processo de modificação foi feito da seguinte forma:

- Rotação de 2000 rpm;
- Ligante asfáltico mantido a 160°C;
- Após a estabilização da temperatura, a lignina foi adicionado nos teores estabelecidos e misturado durante 30 minutos;

Figura 14: Misturador Mecânico - LEP/DEC/UFCG.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

3.2.2 Caracterização do ligante asfáltico

3.2.2.1 RTFO (Estufa de Filme Fino Rotativo)

O procedimento RTFO que segue a norma ASTM D 2872-97 avalia o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação pelo efeito de calor e ar sobre uma película de material asfáltico em movimento, simulando o efeito do envelhecimento do ligante que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura. Sua aplicação é de suma importância visto que a deterioração de um pavimento está relacionada com o envelhecimento do ligante asfáltico.

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 (figura 15). 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 15: Entufa RTFO (Rolling Thin Film Oven).



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

O resultado final do procedimento é a medida da variação de massa que o ligante sofreu decorrente do efeito do calor e do ar aplicados, indicando assim a volatilidade ou oxidação do asfalto. Mas tem sua principal contribuição na execução de outros ensaios, pois possibilita a identificação de mudanças nas propriedades do material submetido à essa condição de envelhecimento, além da condição normal do ligante.

3.2.2.2 Nomenclatura das amostras

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

Tabela 2: Nomenclatura das amostras da pesquisa

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

3.3 Determinação das propriedades físicas dos ligantes

A determinação das propriedades físicas por meio de ensaios empíricos será realizada pelo fato de serem ensaios atualmente utilizados pelas normas brasileiras na classificação dos ligantes asfálticos. Os procedimentos de ensaios utilizados estão apresentados nas normas apresentadas na Tabela 3 e brevemente descritos em seguida.

Tabela 3: Ensaios para caracterização dos ligantes asfálticos

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

3.3.1 Ensaio de penetração

O ensaio de penetração é um dos ensaios que determina a consistência do ligante asfáltico utilizados pelas normas brasileiras. Na execução do experimento foi medida a profundidade, em décimos de milímetro que uma agulha de massa padronizada (100 g) penetrou verticalmente na amostra de ligante com volume padronizado, durante 5 segundos, à temperatura de 25°C. Quanto maior a consistência do ligante menor a penetração da agulha padrão. O procedimento foi conduzido pela norma DNIT-ME 155/2010 e executado com o equipamento ilustrado na figura 16.

Figura 16: Ensaio de penetração sendo executado.



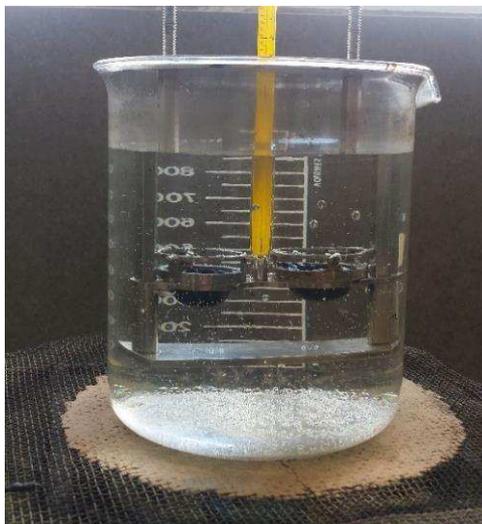
Fonte: Dados da pesquisa (2019).

3.3.2 Ponto de amolecimento

O ensaio de ponto de amolecimento é usado na definição do ponto de fusão de ligantes asfálticos, onde o ligante é submetido a um aquecimento gradual em banho de água a uma taxa de $5^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$. Este é regido pela norma DNIT-ME 131/2010. Duas amostras de ligante foram colocadas no béquer em anéis padronizados sob carga de duas bolas de aço com dimensões e peso também padronizadas, daí o ensaio é popularmente conhecido como ensaio de anel e bola. Uma placa de referência foi alocada próxima ao fundo do béquer, onde o ligante começa a escoar fazendo com que as esferas toquem esta placa. Neste momento foram documentadas as temperaturas do ensaio, que não podem diferir mais que 1°C entre as duas amostras ensaiadas. O ponto de amolecimento foi, então, a média das temperaturas lidas no termômetro e foi determinado para as amostras antes e após o envelhecimento a curto prazo. Este ensaio e a penetração possuem uma relação inversamente proporcionais, pois quando o ligante apresenta elevação do ponto de amolecimento consequentemente deve apresentar menor penetração da agulha padrão. Dessa

maneira são classificados como ensaios que medem a consistência dos ligantes asfálticos. A Figura 17 ilustra a execução do ensaio de ponto de amolecimento.

Figura 17: Execução do ensaio de ponto de amolecimento.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

Obtidos os resultados dos ensaios de penetração e de ponto de amolecimento torna-se possível calcular o índice de susceptibilidade térmica ou índice de penetração do ligante que indica a sensibilidade da consistência dos ligantes à variação de temperatura (BERNUCCI *et al.*, 2007) representado pela Equação 2.

$$ISC = \frac{(500) \times (\log PEN) + (20) \times (T^{\circ}C) - 1951}{120 - (50) \times (\log PEN) + (T^{\circ}C)} \quad \text{Eq. 02}$$

Onde:

(T°C) = Ponto de amolecimento

PEN = Penetração a 25°C, 100 g, 5 seg

3.3.3 Viscosidade rotacional

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

consistência relacionadas ao bombeamento e estocagem (MARINHO FILHO, 2017).

A execução do ensaio seguiu a norma da NBR 15184/2004 que constitui na disposição de um cilindro com ranhuras padronizadas (spindle) dentro de uma cubeta com 8 gramas de ligante. Logo em seguida, foi efetuado um torque com uma haste interligada ao cilindro. O ligante foi então aquecido em temperaturas pré-estabelecidas por norma, de 135, 150 e 177°C, a 20, 50 e 100 rpm, respectivamente. O viscosímetro usado foi o Brookfield, modelo DV-III ULTRA, ligado a um controlador de temperatura conforme mostra a Figura 18. Os valores das viscosidades dos ligantes asfálticos puro e modificados serão medidas antes e após o envelhecimento a curto prazo, em todas as amostras.

Figura 18: Viscosímetros utilizados para medição das viscosidades dos ligantes asfálticos.



Fonte: Dados da pesquisa (2019).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

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

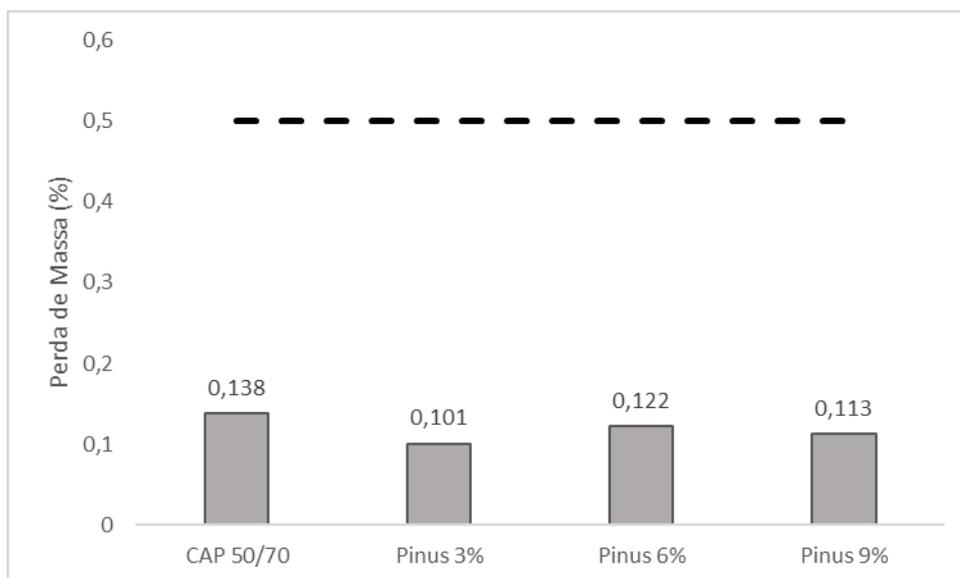
4.1 Ligante asfáltico

4.1.1 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 (SANTOS, 2017).

De acordo com Cravo (2016), a perda de massa das amostras de ligante mostra o tamanho da influência do efeito do calor e do ar aplicado no processo, ao ponto de causar degradação e redução de parte da matéria presente, o que implica em alterações na composição e nas propriedades reológicas do material, como no aumento da sua rigidez e viscosidade. A Figura 19 ilustra os resultados obtidos para as variações de perda de massa dos ligantes puro e modificados com a lignina Pinus após a realização do procedimento de envelhecimento à curto prazo. Os valores encontrados estão em conformidade com a norma DNIT-ME 095/2006 que preconiza variações de massa inferiores a 0,5%.

Figura 19: Perda de massa.



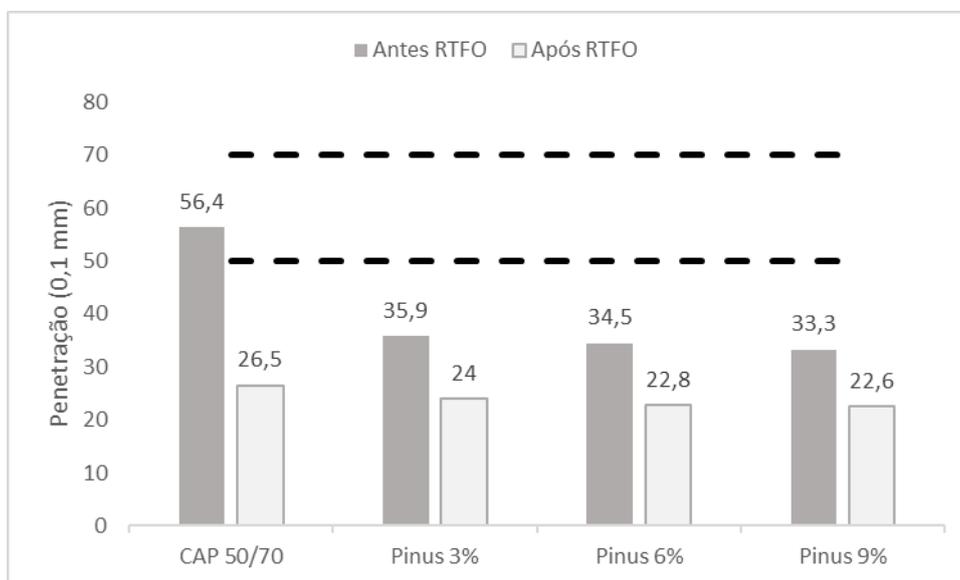
O envelhecimento químico de um ligante asfáltico normalmente acontece devido a uma associação de reações de oxidação e volatilização (DEHOUCHE et al., 2012). No processo de envelhecimento à curto prazo a perda de massa do material ocorre em consequência desses dois processos químicos. De acordo com os resultados obtidos, observou-se que a variação de massa dos ligantes modificados com o aditivo proposto apresentou valores inferiores aos obtidos para o ligante puro, mostrando o potencial antioxidante deste polímero natural. Essa redução da perda de massa dos ligantes modificados significa que estes volatilizaram menos seus componentes, ou seja, perderam menos suas propriedades viscoelásticas e que, provavelmente, poderão resistir mais ao enrijecimento na medida que envelhecem, resultando em maior durabilidade às deformações permanentes e à fadiga dos pavimentos.

4.1.2 Ensaio de 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. Os resultados do ensaio de penetração das amostras antes e após o envelhecimento estão ilustrados na Figura 20 assim como a faixa

de classificação para os valores da penetração dos ligantes CAP 50/70 estabelecido pela resolução nº 19 da Agência Nacional de Petróleo - ANP (2005).

Figura 20: Ensaio de penetração para os ligantes puro e modificado.



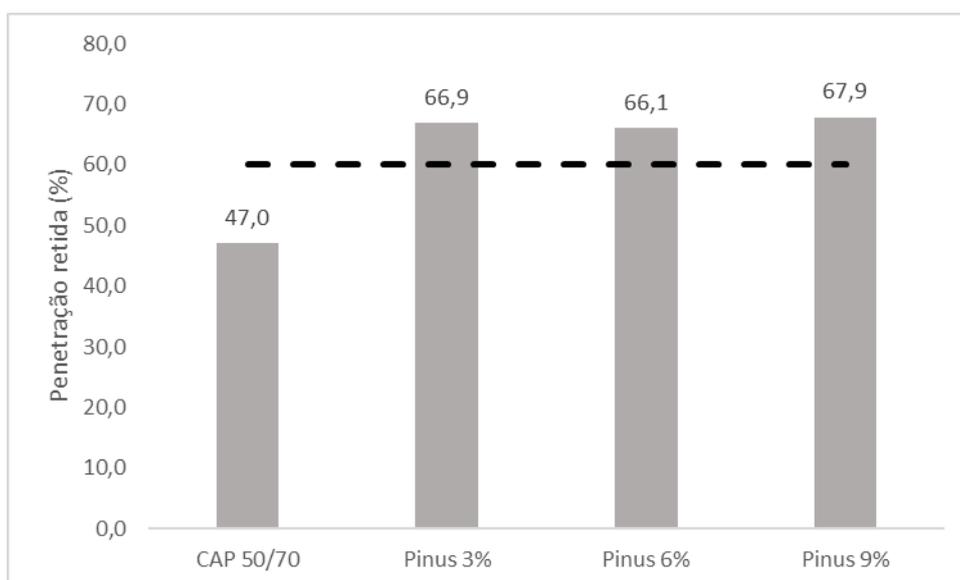
Por meio dos resultados percebeu-se que a adição da lignina reduziu o valor da penetração antes e após o envelhecimento, gerando um aumento da consistência, o que pode significar um aumento da rigidez. Este aumento de rigidez pode indicar um aumento da resistência à deformação. Alguns autores (CRAVO (2016), BATISTA (2017), SANTOS (2017), SANTOS et al, (2018) e LUZ (2019) demonstraram que é comum a diminuição da penetração na medida que são adicionados teores de lignina ao ligante asfáltico, portanto sendo aceitáveis os valores obtidos para este ensaio.

De acordo com o limite estabelecido pela Resolução ANP nº 19/2005 apenas o ligante asfáltico puro atendeu ao critério da especificação enquanto que os ligantes modificados com a lignina não se enquadraram no intervalo, pois apresentaram valores menores do que o permitido. Todavia, a princípio essa redução não pode ser considerada um ponto negativo, pois essa resolução não é específica para ligantes modificados, servindo apenas como base para comparação entre os ligantes puros e modificados. E além disso, 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 (SANTOS, 2017).

Comparando os resultados antes e após o envelhecimento, obteve-se a penetração retida, que mede a capacidade que um ligante possui de manter sua característica de penetração. De acordo com a ANP 32/2010 este valor deve ser de no mínimo 60%, ou seja, quanto mais próximo de 100% menor será a sensibilidade do ligante ao envelhecimento e, portanto, maior será a sua resistência a oxidação. A Figura 21 mostra os resultados obtidos para a Penetração Retida assim como o mínimo exigido pela resolução da ANP.

Figura 21: Relação da penetração retida.

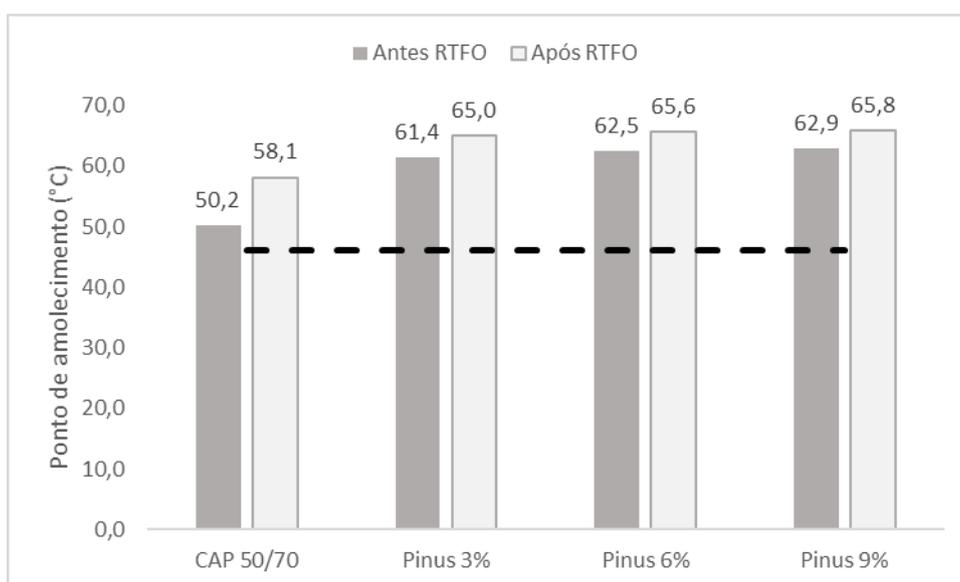


Conforme observa-se na Figura 21, os resultados dos ligantes modificados com lignina superaram o CAP 50/70 e apresentaram valores conforme especificado pela ANP 32/2010. O aumento na penetração retida torna o ligante mais resistente ao envelhecimento e mostrou positivamente que a variação da consistência, nestes casos, foi inferior. É notório que o teor de 9% de lignina, dentre todos os teores, tornou o ligante menos sensível ao envelhecimento a curto prazo pelo valor apresentado de 67,9% versus 47,0% do ligante puro, pois sabe-se que quanto mais próximo de 100% menos sofre o ligante aos efeitos do envelhecimento.

4.1.3 Ensaio de ponto de amolecimento

Este parâmetro 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. A resolução da ANP nº 19/2005 estabelece o limite mínimo para os valores de ponto de amolecimento para o CAP 50/70, que é uma temperatura de 46°C na condição normal. A Figura 22 apresenta os resultados obtidos no ensaio de ponto de amolecimento para o ligante puro, CAP 50/70, e para os ligantes modificados com a lignina, antes e após o processo de envelhecimento à curto prazo.

Figura 22: Ensaio de ponto de amolecimento para ligantes puro e modificados.

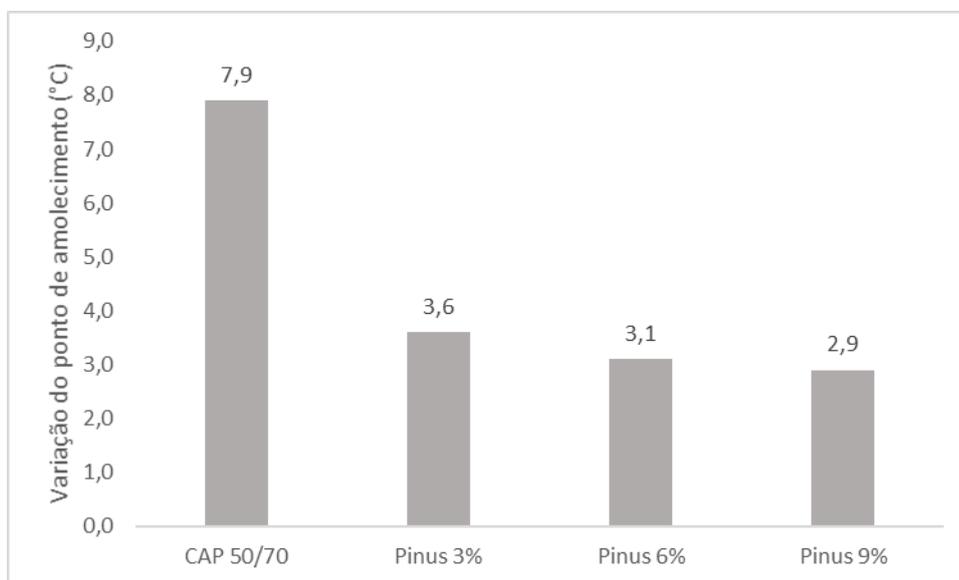


Analisando o gráfico, houve uma tendência de aumento do ponto de amolecimento com o acréscimo de lignina ao ligante, o que é muito favorável, pois quanto maior o ponto de amolecimento, menor é a ocorrência de deformações e menos sensível torna-se o ligante à temperatura, mantendo suas propriedades até em temperaturas mais elevadas. Pode-se destacar o ligante com 9% de lignina Pinus, que alcançou 12,70 °C a mais que o ligante puro.

A norma DNIT - ME 95/2006 determina que após o procedimento RTFO a variação do ponto de amolecimento não deve ultrapassar um máximo de 8°C quando comparado ao ligantes antes do envelhecimento à curto prazo. A Figura

23 apresenta a variação desse parâmetro e nota-se o enquadramento de todas as amostras.

Figura 23: Variação ponto de amolecimento.



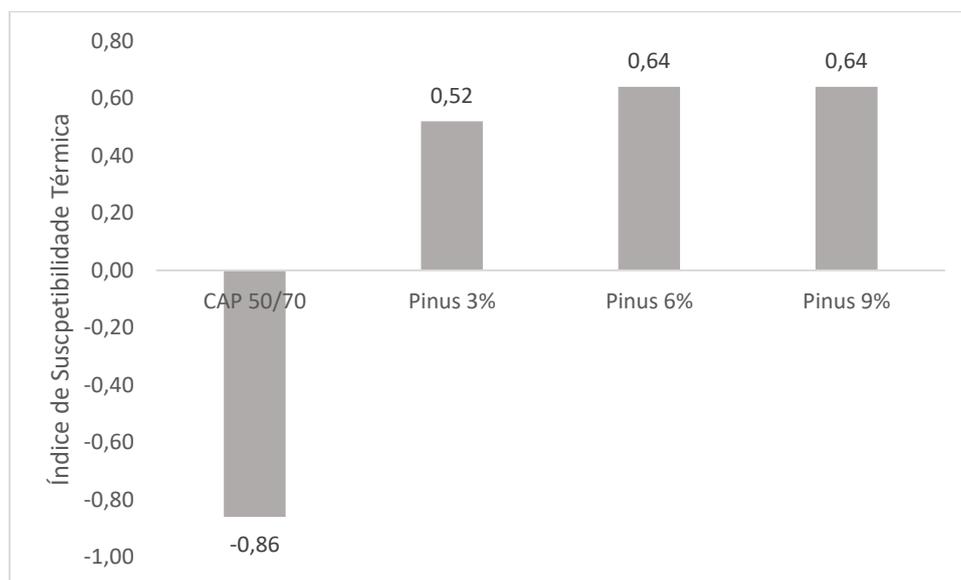
Conforme observado, verificou-se que as variações encontradas foram significativamente menores para os ligantes modificados com lignina Pinus ao obtido para o ligante puro, intensificando assim a influência desse ativo na resistência ao envelhecimento. Destaca-se o ligante com lignina Pinus no teor de 9% que apresentou uma variação de 2,9 °C e que quando comparado ao CAP 50/70 reduziu cerca de 63,30 %.

Segundo Marinho Filho (2017 apud LUZ, 2019) mesmo o ponto de amolecimento e a penetração dois parâmetros inversamente proporcionais, porque um indica rigidez da mistura e outro a suscetibilidade do material a mudanças de temperatura, eles possuem uma relação. Na medida em que a carga particulada é adicionada ao ligante, este torna-se mais resistente a variações térmicas. No campo, isto reflete na maior resistência do material tornar-se fluido, o que contribui para a resistência a deformações permanentes.

Outro parâmetro chamado de Índice de Susceptibilidade Térmica (IST), 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

(2005) define a faixa para enquadramento do CAP 50/70 variando de (-1,5) a (0,7) para este índice. Segundo Bernucci *et al.* (2010) valores maiores que +1 representam ligantes oxidados, pouco sensíveis a elevadas temperaturas e quebradiços em temperaturas menores, enquanto que valores menores que -2 indicam ligantes muito suscetíveis a variação de temperatura. A Figura 24 mostra os resultados do IST para os ligantes puros e adicionado com lignina Pinus.

Figura 24: Índice de Suscetibilidade Térmica.



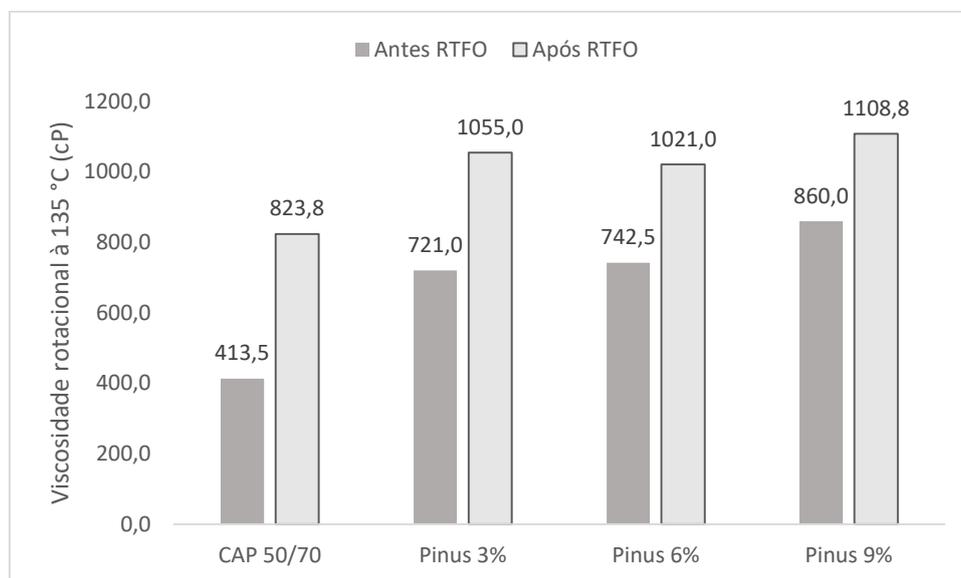
Conforme analisado, o ligante puro possui alta suscetibilidade, pois se apresentou mais próximo do limite do que as demais composições, já em relação ao ligante modificado, com o aumento do teor da lignina favoreceu a redução das consequências provocadas pela variação de temperatura, fato que pode garantir um melhor desempenho do pavimento em campo (KALANTAR *et al.*, 2012).

4.1.4 Viscosidade rotacional

A viscosidade é um parâmetro do ligante que influencia capacidade em envolver-se com os agregados da mistura e a sua trabalhabilidade em campo, com destaque para a determinação as temperaturas necessárias na usinagem e compactação. Desse modo, o estudo desse parâmetro é de grande importância, visto que uma elevada viscosidade necessita de altas temperaturas nessas etapas da pavimentação, o que pode tornar inviável o uso desse material

(SANTOS, 2017). A Figura 25 ilustra os resultados da viscosidade à 135°C antes e após o processo RTFO

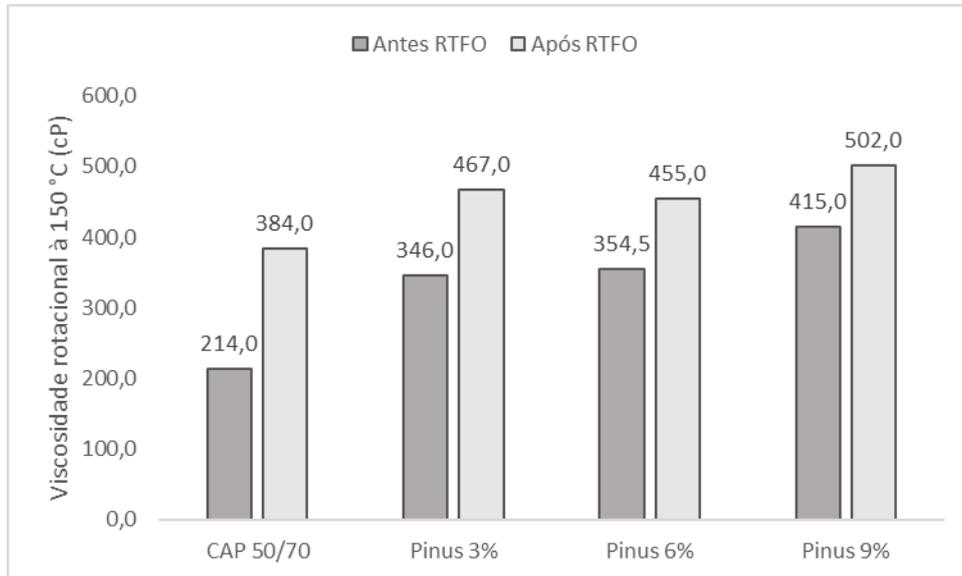
Figura 25: Viscosidade dos ligantes antes e após o RTFO.



Analisando o resultado, pode-se concluir que todas as amostras atenderam as classificações, pois segundo a resolução ANP n° 19/2005 determina limites mínimos para os valores de viscosidade do ligante asfáltico em todas as temperaturas de ensaio, que a 135°C é de 274 cP. A metodologia SUPERPAVE especifica como o limite máximo à 135 °C de 3 Pa.s que corresponde a 3000 cP. Para o ligante puro, observou-se uma baixa viscosidade em relação aos ligantes modificados, isso significa que ele possui uma alta fluidez em comparação com os materiais modificados.

Um dos efeitos negativos da excessiva viscosidade é na influência negativa na trabalhabilidade do material e também no bombeamento do mesmo. Masce *et al.* (2017) valores elevados poderão provocar um revestimento não uniforme do agregado. E Yan *et al.* (2016) também explicam que viscosidades muito elevadas dificultam na trabalhabilidade e bombeamento durante a mistura com os agregados na construção de pavimentos. A Figura 26 ilustra os resultados obtidos para temperatura de 150°C, com amostra antes e após o envelhecimento à curto prazo.

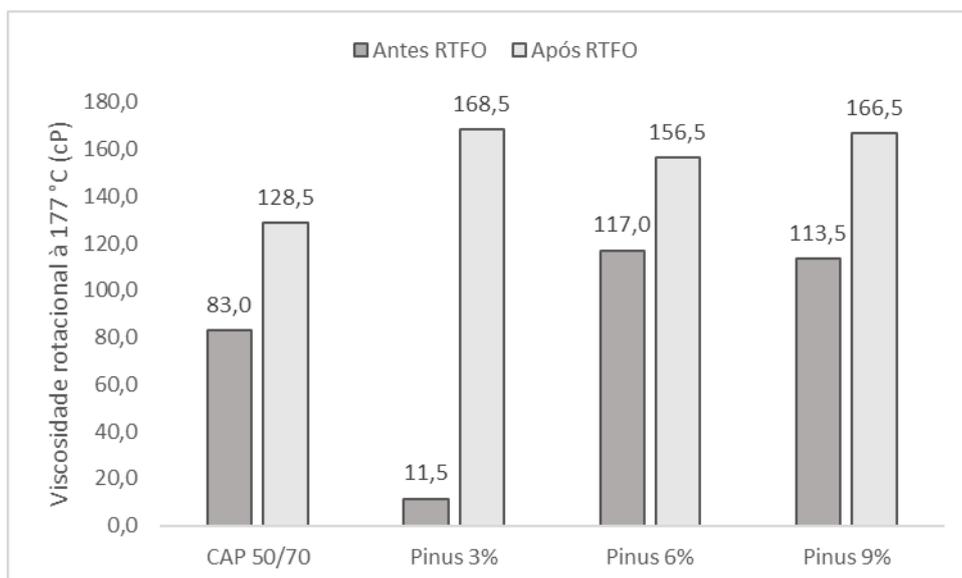
Figura 26: Viscosidade rotacional a 150°C.



Conforme analisado, as viscosidades continuaram com a mesma tendência, acréscimo nas condições antes e após o envelhecimento quando comparado com o ligante puro. De acordo com a Resolução ANP nº 19/2005, valor mínimo para a temperatura em questão que é de 112cP, com isso todas as amostras atenderam ao critério.

A Figura 27 ilustra os resultados das viscosidades à 177°C.

Figura 27: Viscosidade rotacional a 177°C.



Conforme analisado, os valores das viscosidades convergiram para o mesmo valor. Segundo a ANP nº19/2005 o intervalo desejado para a viscosidade nessa temperatura é de 28-114 cP.

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

De acordo com a metodologia SUPERPAVE a melhor viscosidade para a mistura concede ao ligante asfáltico a capacidade de envolver todos os agregados. Então, é necessário definir as Temperaturas de Usinagem – TU e Temperaturas de Compactação – TC ideais que vão variar conforme o tipo de ligante asfáltico utilizado.

As TU's e TC's foram calculadas por um método tradicional que determina uma TU na qual o ligante tenha uma viscosidade rotacional de $0,17 \pm 0,02$ Pa.s e uma TC na qual apresente viscosidade rotacional de $0,28 \pm 0,03$ Pa.s. Os valores das TU's e TC's estão disponibilizados na Tabela 4

Tabela 4: Temperaturas de Usinagem e Compactação dos ligantes puro e modificados.

	Usinagem °C			Compactação °C		
	Intervalo		Valor Médio	Intervalo		Valor Médio
CAP 50/70	166	160	163	152	144	148
Pinus 3%	172	169	170	164	160	162
Pinus 6%	172	169	171	165	161	163
Pinus 9%	172	170	171	167	163	165

A norma DNIT - ME 385/1999 estabelece que, para ligante asfáltico modificado, a temperatura máxima de aquecimento não deve ser superior a 180°C, porém apesar dessa resolução não ser específica para o material

incorporado com a lignina optou-se por tomá-la apenas como base para uma comparação dos resultados. Dessa maneira, os valores foram inferiores a temperatura máxima sugerida.

5. CONCLUSÕES

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 verificado com a redução da penetração e consequente aumento da consistência, assim como no aumento do ponto de amolecimento, 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.

Com base nas análises feitas é plausível validar a hipótese testada nesse estudo, mostrando que a adição da lignina Pinus é uma alternativa viável para o ligante asfáltico 50/70, pois do ponto de vista físico e reológico houve melhorias significativas em suas propriedades. Como também do ponto de vista ambiental, haja vista que os problemas que o descarte incorreto desse resíduo da indústria de papel e celulose pode acarretar problemas ao meio-ambiente. Além de que a utilização da lignina como aditivo, agregará um valor monetário a esse material.

5.1 Sugestões para pesquisas futuras

Para melhor abordagem sobre o conteúdo tratado nessa pesquisa, sugere-se realizar os seguintes estudos adicionais:

- Avaliar as propriedades reológicas dos ligante modificado por lignina antes e após envelhecimento a curto prazo;
- Estudar a interferência da adição de lignina nas propriedades mecânicas de misturas asfálticas;
- Estudar o emprego da lignina como filer na mistura asfáltica;
- Realizar uma análise de custo da incorporação desse material no ligante ou diretamente na mistura asfáltica.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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

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.

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

NBR 9935: 2005 ABNT: ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Agregados: **Terminologia**. Rio de Janeiro.

BALBO, José Tadeu. Pavimentação Asfáltica: **materiais, projeto e restauração**/ São Paulo: Oficina de Textos, 2007.

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

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

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L.M .G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J.B., **Pavimentação Asfáltica: formação básica para engenheiros**. Petrobras, ABEDA, Rio de Janeiro, 2010.

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.

BRINGEL, Raquel Moraes; **Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos**. Dissertação apresentada na Universidade Federal do Ceará, 2007.

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.), p. 45-106. 1988.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTE. DNIT 129/2011 - **EM: Cimento asfáltico de petróleo modificado por polímero elastomérico**. Rio de Janeiro, 2011.

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

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

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

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

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

DIAS, Márcia Rodrigues; **Utilização de Mistura Asfáltica com Borracha pelo Processo da Via – Seca Execução de um Trecho Experimental Urbano em Porto Alegre – RS**. Dissertação apresentada na Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2005

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.

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.

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

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

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

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

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

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

LUZ, M. S. G. **Avaliação reológica do ligante asfáltico (CAP/5070) modificado com lignina das madeiras Pinus e Eucalipto**. 2019. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande. 2019.

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

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

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

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

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

MOTHÉ, Michelle Gonçalves; **Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica**. Dissertação apresentada na Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2009.

ODA, S. & FERNANDES JR., J. L. Borracha de pneus como modificador de cimentos asfálticos para uso em obras de pavimentação. **Acta Scientiarum**, vol. 23, no. 6, p. 1589-1599, Maringá, 2001.

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

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

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

Reis, R. M. **Revestimento Asfáltico Tipo SMA para Alto Desempenho em Vias de Tráfego Pesado**. Dissertação de Mestrado, EPUSP, São Paulo/SP, 2002.

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

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

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

SILVA, L. S.; FORTE, M. M.; SPECHT, L. P.; CERATTI, J. A., **Polímeros como Modificadores Asfálticos**. 2002.

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

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.

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.

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

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

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

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

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

WHITEOAK, D.; **Shell Bitumen Handbook**. Shell, Inglaterra, 1990.
YILDIRIM, Y.; **Polymer Modified Asphalt Binders. Construction and Building Materials**, vol. 21, p. 66-72, 2007.