



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

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE LIGANTE MODIFICADO
POR LIGNINA PROVENIENTE DE PINUS**

Ewerton Quirino Ramalho de Moura

Orientadores:

Carina Silvani

Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Campina Grande-PB, 28/06/2019

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

Ewerton Quirino Ramalho de Moura

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: Geotécnica.

Sub-área: Pavimentação.

Orientadores:

Carina Silvani

PhD. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

CAMPINA GRANDE – PB

Junho/2019

FOLHA DE APROVAÇÃO

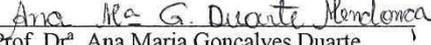
EWERTON QUIRINO RAMALHO DE MOURA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO REOLÓGICO DE LIGANTE MODIFICADO POR LIGNINA PROVENIENTE DE PINUS

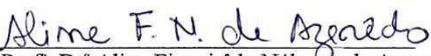
Trabalho de Conclusão de Curso apresentado e aprovado em 28/06/2019 perante a seguinte Comissão Julgadora:


Prof. Dr^a. Carina Silvani
Doutora em Engenharia Civil
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Orientadora

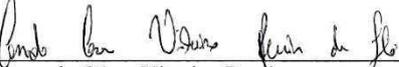
Aprovado


Prof. Dr^a. Ana Maria Gonçalves Duarte
Doutora em Ciências e Engenharia de Materiais
Universidade Federal de Campina Grande
Orientadora

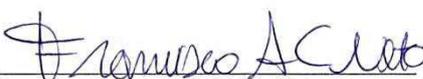
Aprovado


Prof^a Dr^a Aline Figueirêdo Nóbrega de Azeredo
Doutora em Engenharia Civil
Universidade Federal da Paraíba
Membro Interno

Aprovado


Conrado César Vitorino Pereira
Mestrando em Engenharia Civil e Ambiental
Universidade Federal de Campina Grande
Examinador Externo

Aprovado


Francisco de Assis da Costa Neto
Mestre em Engenharia Civil
Universidade Federal de Campina Grande
Examinador Externo

Aprovado

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Apolonia Quirino e Enoque Leandro, por todo amor, força, incentivo e apoio ao longo dessa etapa em minha vida.

Aos meus irmãos Andrezza Quirino e Erickson Quirino, pelo apoio e incentivo.

À Maria Luiza por todo companheirismo, dedicação, carinho e por sempre incentivar meu progresso e conquistas.

Aos amigos João Pedro, Diego Leite e André Aguiar que estiveram presentes em todos os momentos da minha formação.

À professora Ana Maria, pela orientação, ensinamentos, paciência e pelas contribuições ao longo dessa pesquisa.

Aos professores, colegas e funcionários da UFCG, que foram essenciais na minha trajetória acadêmica.

Enfim, agradeço a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização desse trabalho.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos meus pais
Apolônia Quirino e Enoque Leandro,
que ofereceram apoio e motivação
em toda a minha trajetória acadêmica.

*“Não faz mal que seja pouco,
o que importa é que o avanço de hoje
seja maior do que o de ontem.
Que nossos passos de amanhã,
sejam mais largos do que os de hoje.”*

(Daisaku Ikeda)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Torre de fracionamento do petróleo.....	18
Figura 2 – Comportamento dos materiais (a) elástico, (b) viscoso e (c) viscoelástico, no ensaio de fluência.....	19
Figura 3 – Demonstração esquemática do funcionamento do DSR.....	21
Figura 4 – Decomposição vetorial do módulo complexo.....	22
Figura 5 – Relação entre comportamento visco elástico e ângulo de fase.....	23
Figura 6 – Determinação do PG (Layout)	24
Figura 7 – Aplicação de tensões e deformações durante o MSC.....	24
Figura 8 – Localização das deformações em um ciclo do ensaio de MSCR.....	26
Figura 9 – Relação entre a compliância não-recuperável e o percentual de recuperação, $\sigma=3200\text{Pa}$	28
Figura 10 – Incremento da deformação em graus no ensaio LAS.....	29
Figura 11 – Modelo de fadiga.....	29
Figura 12 – Álcoois coniferílico, cumaril e sinapril.....	31
Figura 13 – Representação da estrutura da lignina.....	32
Figura 14 – Perfil do mercado de celulose do Brasil.....	34
Figura 15 – Fluxograma de atividades realizadas para o estudo do comportamento reológico do ligante modificado com lignina proveniente de Pinus.....	36
Figura 16 – Misturador (FISATOM, Modelo 72)	37
Figura 17 – Aparelho de RTFO.....	38
Figura 18 – Reômetro de cisalhamento dinâmico	38
Figura 19 – Parâmetro $G^*/\text{sen } \delta$ antes do RTFO.....	41

Figura 20 – Parâmetro $G^*/\text{sen } \delta$ depois do RTFO.....	42
Figura 21 – PG dos ligantes antes e após RTFO.....	43
Figura 22 – Ângulos de fase dos ligantes antes do RTFO.....	44
Figura 23 – Ângulos de fase dos ligantes depois do RTFO.....	45
Figura 24 – Percentual de recuperação (%R) à 100 e 3200 Pa.....	46
Figura 25 – Percentual de recuperação (%R) à 100 e 3200 Pa, à 64°C.....	47
Figura 26 – Valores da compliância não recuperável 100 e 3200 Pa.....	48
Figura 27 – Valores da compliância não recuperável 100 e 3200 Pa à 64°C.....	49
Figura 28 – Percentual entre as compliâncias não- recuperáveis.....	50
Figura 29 – Percentual entre as compliâncias não- recuperáveis à 64°.....	51
Figura 30 – Percentual de recuperação versus a compliância não recuperável.....	51
Figura 31 – Percentual de recuperação versus a compliância não recuperável à 64°C.....	52
Figura 32 – Valores do parâmetro A.....	53
Figura 33 – Valores do parâmetro B.....	54
Figura 34 – Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação.....	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Classificação quanto ao valor de Jnr de acordo com o critério proposto pelo FHWA.....	27
Tabela 2. Percentual de recuperação de acordo com o critério proposto pelo FHWA Composição elementar da lignina.....	27
Tabela 3. Composição elementar da lignina.	33
Tabela 4. Classificação do CAP segundo critério do FHWA.....	48

LISTA DE SIMBOLOS E ABREVIATURAS

ASTM - American Society for Testing and Materials

CAP - Cimento Asfáltico de Petróleo

RTFO - Estufa de Filme Fino Rotativo

MSCR - Multiple Stress Creep Recovery

DSR - Dynamic shear Rheometer

LAS - Linear Amplitude Sweep

PG - Performance Grade

σ - Tensão

f - Frequência

τ - Tensão cisalhante

$\tau_{máx}$ - Tensão cisalhante máxima

γ - Deformação

$\gamma_{máx}$ - Deformação máxima

G^* - Módulo complexo (G^*)

G' - Componente em fase do módulo complexo

G'' - Componente defasado do módulo complexo

δ - Ângulo de fase

R - Percentual de recuperação

J_{nr} - Compliância não-recuperável

ϵ - Fluência

N_f - Vida de fadiga

D(t) - Dano acumulado na amostra

D_f - Valor de D(t) na ruptura

I_D - Valor inicial de $G^* \sin \alpha$

RESUMO

A modificação de ligantes asfálticos é uma prática que visa aumentar a resistência às deformações permanentes, trincas ocasionadas por fadiga ou por variações térmicas, além de, conseqüentemente, melhorar as condições de segurança e conforto das rodovias e reduzir custos com manutenções. Além disso, a utilização de materiais lignocelulósicos como agentes modificadores de ligantes asfálticos desperta a atenção de pesquisadores e governantes, preocupados com a disponibilidade limitada e o impacto ambiental causado pelo uso excessivo de combustíveis fósseis. Dessa forma, este projeto tem como objetivo analisar o comportamento reológico de ligantes asfálticos modificados por adição de lignina proveniente da madeira de Pinus, um subproduto da indústria de celulose e papel. Realizou-se ensaios de caracterização reológica, tais como: MSCR, LAS e PG para o ligante asfáltico modificado por adições de 3%, 6% e 9% de lignina extraída de pinus. Em comparação com o ligante puro os ligantes modificados obtiveram um maior comportamento elástico com maiores valores de percentual de recuperação, elevação da temperatura máxima de uso do CAP e maior resistência à deformação permanente com um aumento no parâmetro $G^*/\sin \delta$ e compliância não recuperável. Comprovando que a utilização da lignina confere benefícios reológicos e ambientais ao ser associada ao ligante convencional.

PALAVRAS-CHAVE: Lignina, ligante asfáltico, reologia.

ABSTRACT

The modification of asphalt binders is a practice that aims to increase the resistance to permanent deformation, cracks caused by fatigue or thermal variations, improve the conditions of safety and comfort of the highways and reduce costs with maintenance. In addition, the use of lignocellulosic materials as asphalt binder modifying agents attracts the attention of researchers concerned about the limited availability and environmental impact caused by excessive use of fossil fuels. Therefore, this project aims to analyze the rheological behavior of modified asphalt binders by adding lignin from Pinus wood, a by-product of the pulp and paper industry. Rheological characterization tests such as MSCR, LAS and PG for the asphalt binder modified by additions of 3%, 6% and 9% of lignin extracted from pine were carried out. Compared to the pure binder the modified binders obtained a higher elastic behavior, increase of the maximum temperature of use of the conventional binder and greater resistance to permanent deformation with an increase in the parameter $G^*/\sin\delta$ and non-recoverable compliance. Proof that the use of lignin confers rheological and environmental benefits when associated with the conventional binder.

KEY WORDS: Lignin, asphalt binder, rheology.

Sumário

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Justificativa	15
1.2 Objetivos.....	15
1.2.1 Objetivo Geral	15
1.2.2 Objetivos Específicos	15
1.3 Organização do Trabalho de Conclusão de Curso	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1 Ligante asfáltico.....	17
2.2 Propriedades reológicas do ligante asfáltico.....	18
2.3 Ensaio reológico.....	20
2.3.1 Grau de desempenho (PG).....	23
2.3.2 MSCR (Multiple Stress Creep Recovery)	24
2.3.3 LAS (Linear Amplitude Sweep).....	28
2.4 Lignina	31
2.5 Pinus	33
2.6 Lignina como modificador de ligantes asfálticos	34
3. MATERIAIS E MÉTODOS	36
3.1 Materiais.....	36
3.2 Métodos.....	36
3.2.1 Mistura da lignina ao ligante.....	37
3.2.2 RTFO (Estufa de Filme Rotativo).....	37
3.2.3 DSR (Reômetro de Cisalhamento Dinâmico)	38
3.2.3.1 MSCR (Multiple Stress Creep Recovery)	39
3.2.3.2 PG (Performance Grade)	39
3.2.3.3 LAS	39
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 PG - Grau de Desempenho (Performance Grade)	41
4.2 MSCR (Multiple Stress Creep and Recovery)	45
4.3 LAS.....	52
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS	56
5.1 Considerações Finais	56
5.2 Sugestões para Pesquisas Futuras	56
REFERÊNCIAS	57

1. INTRODUÇÃO

A imoderada utilização dos recursos naturais que visam atender as necessidades humanas, mudanças climáticas e crescimento da população mundial são fatores determinantes para o desenvolvimento de medidas que propiciem a preservação do meio ambiente e o desenvolvimento sustentável, “*desenvolvimento que satisfaz as necessidades do presente, sem comprometer a capacidade das gerações vindouras satisfazerem as suas próprias necessidades*” (BRUNDTLAND, 1987).

Segundo Maity (2015) e Dutta et al. (2012), a sociedade atual utiliza desmedidamente combustíveis fósseis para a geração de energia, produtos químicos e polímeros. Dessa forma, é improvável que nas próximas décadas a produção de petróleo acompanhe a crescente demanda mundial de combustíveis e produtos químicos, tornando-se indispensável a diminuição da dependência mundial ao petróleo, gás natural e carvão mineral.

Assim, a utilização de materiais lignocelulósicos para a produção de produtos químicos desperta a atenção de pesquisadores e governantes, preocupados com a disponibilidade limitada e o impacto ambiental causado pelo uso excessivo de combustíveis fósseis (OLIVEIRA, 2015). A lignina é um polímero orgânico que une as fibras celulósicas cuja abundância na madeira pode variar de 15 a 30%, dependendo da espécie do vegetal de origem. Esse componente vegetal é obtido em larga escala como subproduto da indústria de papel e celulose (SANTOS, 2008).

Segundo DEPEC (2016), em 2016 o Brasil produziu 10,3 milhões de toneladas de papel, além de ser o maior produtor mundial de celulose de fibra curta. Dado esse cenário de elevada fabricação de papel brasileira, milhões de toneladas de lignina são produzidas anualmente. Silva (2014) menciona que a maior parte da produção de lignina é transformada em energia e apenas 2% é comercializada. No entanto, uma grande variedade de produtos químicos mais valiosos poderia ser produzida a partir da estrutura aromática da lignina (VANDERGHEN et al., 2011).

Na área da pavimentação, revestimentos constituídos de cimentos asfálticos convencionais apresentam um desgaste prematuro como consequência do aumento do volume de tráfego e cargas transportadas nas rodovias brasileiras, tendo como consequência elevados custos de restauração e de manutenção (JÚNIOR, 2015). Para esse fim, diversas pesquisas

indicam que a adição de polímeros ao cimento asfáltico de petróleo (CAP) proporcionam um aperfeiçoamento de suas propriedades reológicas e mecânicas.

Dessa forma, a lignina torna-se uma nova opção de aditivo a ser incorporado às misturas asfálticas, agregando melhorias em propriedades físicas e benefícios ao meio ambiente.

1.1 Justificativa

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

O estudo do comportamento de ligantes asfálticos torna-se interessante devido à relação existente entre seus parâmetros reológicos e a qualidade do pavimento. A utilização de asfalto com agentes modificadores pode resultar na redução de custos na manutenção do pavimento como também uma diminuição no consumo de energia. Portanto, é importante caracterizar os ligantes asfálticos a fim de se obter uma maior compreensão de suas propriedades físicas e reológicas e a partir dos resultados obtidos, analisar qual ligante desempenhará uma melhor função de acordo com o tipo de pavimento e local onde ele será executado.

A justificativa deste trabalho se encontra na importância de se procurar novas alternativas sustentáveis para melhorar as propriedades dos ligantes asfálticos e, conseqüentemente, a qualidade dos pavimentos.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Estudar as propriedades reológicas do CAP 50/70 modificado por adição de lignina proveniente de Pinus.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar reologicamente o CAP 50/70 modificado por adição de lignina extraída do Pinus antes e após o envelhecimento a curto prazo;
- Comparar os resultados obtidos para o CAP 50/70 modificado por adição de lignina extraída do Pinus aos resultados obtidos para o CAP 50/70 puro.

1.3 Organização do Trabalho de Conclusão de Curso

O texto deste TCC encontra-se em um volume único distribuído da seguinte forma:

- Introdução – Introdução, Justificativa, Objetivos da Pesquisa e Organização deste estudo.
- Fundamentação Teórica que trata de assuntos relacionados ao ligante asfáltico, propriedades, usos aplicações e sobre a lignina- extração, procedimentos e usos.
- 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 a adição de lignina extraída do pinus ao ligante convencional.
- Considerações Finais e sugestões para pesquisas futuras – São apresentadas as considerações obtidas acerca da pesquisa e as sugestões para estudos sobre o tema.

Por fim, estão as Referências, onde estão listadas as pesquisas citadas neste estudo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Ligante asfáltico

O ligante asfáltico é uma mistura de hidrocarbonetos derivada do petróleo que desempenha uma função aglutinante e impermeabilizante em misturas asfálticas utilizadas para pavimentação de rodovias. Esse material reduz os impactos que podem comprometer a estrutura do pavimento, conferindo-o a capacidade de resistir à ação mecânica produzida pela ação do tráfego e implementando uma vedação efetiva contra penetração de água (SOBREIRO, 2014).

Segundo Bernucci et al. (2008), o ligante asfáltico submetido a baixas temperaturas se comporta como um sólido elástico, em altas temperaturas se comporta como um líquido viscoso e em temperatura ambiente é viscoelástico, apresentando características elásticas e viscosas ao mesmo tempo. Essa característica de termoviscoelasticidade pronuncia-se no comportamento mecânico do pavimento, sendo passível ao tempo, velocidade e intensidade de carregamento e temperatura de serviço.

Além disso, é um material com baixa reatividade química. Essa característica, no entanto, não impede que o asfalto obtenha uma maior rigidez devido a um lento processo de envelhecimento por oxidação, visto que sua composição é constituída por moléculas orgânicas que reagem com o oxigênio presente no ambiente (SOBREIRO, 2014).

No Brasil utiliza-se a denominação CAP (cimento asfáltico de petróleo) para designar esse produto derivado do petróleo. Quase em sua totalidade, o asfalto em uso atualmente é obtido do processamento de petróleo bruto em unidades industriais especialmente projetadas denominadas refinarias. Segundo Amaral (2000), asfaltos naturais podem ser obtidos por evaporação natural de depósitos localizados na superfície da terra.

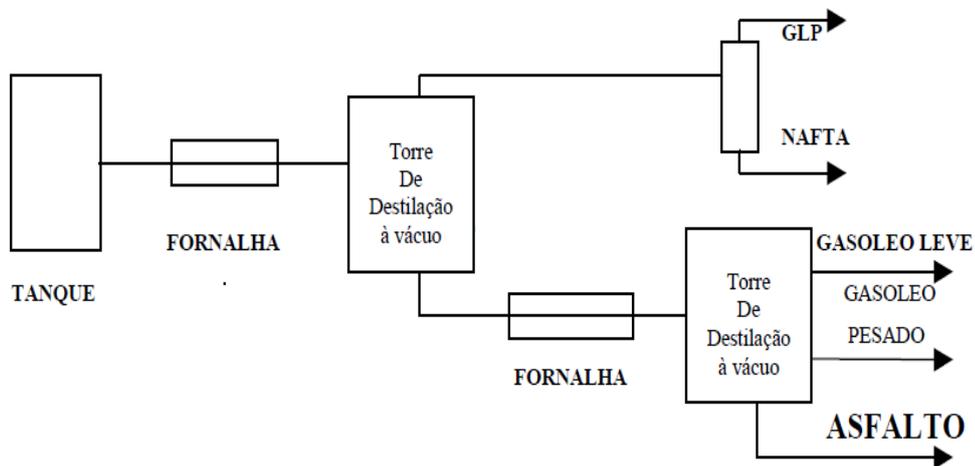
Segundo Instituto Brasileiro de Petróleo (1999), a quantidade de asfalto pode variar de acordo com as características do petróleo, podendo variar de 10 a 70%. Além disso, os processos de refinação do petróleo para obtenção de asfaltos dependem do tipo de petróleo e do rendimento em asfalto que ele apresenta:

- Se o petróleo cru apresentar características asfálticas e o rendimento em asfalto for alto, utiliza-se apenas a destilação a vácuo.

- Petróleos que apresentam médio rendimento em asfalto e são do tipo intermediário, necessitam passar por um processo de destilação em dois estágios: um a pressão atmosférica seguida de outro a vácuo.
- Para petróleos do tipo leve, além da destilação em duas etapas, inclui-se um processo de extração após o segundo estágio de destilação.

Segundo Negrão (2006), o asfalto é obtido no fundo da torre de vácuo da destilação do petróleo, no qual as frações mais leves são separadas por vaporização, fracionamento e condensação, como ilustra o esquema da Figura 1.

Figura 1- Torre de fracionamento do petróleo.



Fonte: IBP (1994).

2.2 Propriedades reológicas do ligante asfáltico

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).

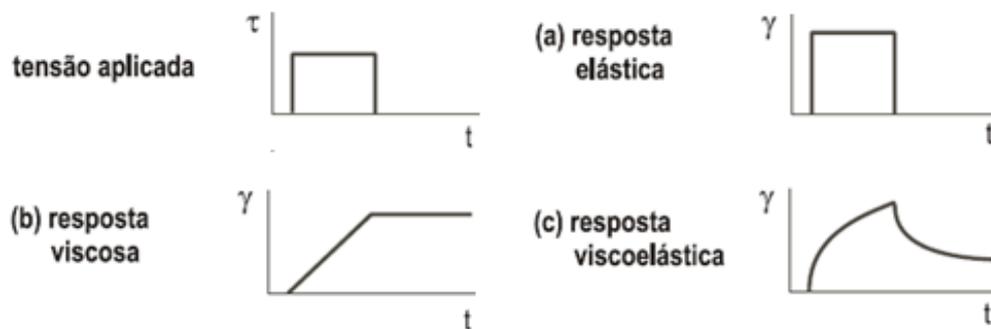
O termo reologia é originário do grego, rhéos, que significa fluxo e logia, que significa estudo; ou seja, a reologia é a ciência que estuda o comportamento do fluxo ou a deformação de um corpo sob a ação de uma força ou tensão (MOTHÉ, 2009).

Segundo Bringel et al.(2009), a importância do estudo das propriedades reológicas dos ligantes asfálticos é compreender a relação entre as tensões, deformações, tempos de aplicação

de carga, variação de temperatura e envelhecimento a que são submetidos. Além do mais, estes fatores atuam desde o processo de usinagem até ao longo do tempo em serviço do asfalto.

Em ensaios de fluência, uma carga constante é aplicada ao material no instante t_0 e removida no instante t_i , medindo-se as deformações em função do tempo. Como esquematizado na Figura 2, ocorre diferenças entre os comportamentos elástico, viscoso e viscoelástico.

Figura 2 – Comportamento dos materiais (a) elástico, (b) viscoso e (c) viscoelástico, no ensaio de fluência



Fonte: Adaptado de Faxina, 2006.

Em um material perfeitamente elástico sob um carregamento constante a deformação decorrente também é constante e ao retirar-se o carregamento o material retorna à sua condição inicial (Figura 2.a). Diferentemente, materiais viscosos deformam-se a uma taxa constante até que a carga seja removida. Nesse instante, o material se manterá deformado, sem a ocorrência de qualquer recuperação (Figura 2.b).

No entanto, o comportamento reológico do ligante asfáltico é complexo, considerando-se que possa estar exposto a uma ampla variação de temperatura, carregamento dinâmico proveniente do tráfego, exposição a diferentes frequências de carregamento, bem como ao efeito de envelhecimento do pavimento (SOBREIRO, 2014). Segundo Faxina (2006), as teorias clássicas da elasticidade linear e de fluidos newtonianos, para materiais perfeitamente elásticos e viscosos respectivamente, não descrevem apropriadamente o comportamento e o fluxo do asfalto, bem como da maioria dos materiais da natureza. Dessa forma, a reologia originou-se a partir da dificuldade de caracterizar o comportamento de tais materiais sob a ação de carregamentos externos. Com parâmetros reológicos, o fenômeno viscoelasticidade é bem delineado e procura expressar o comportamento mecânico de materiais cujo comportamento é de um sólido elástico e de um líquido viscoso ao mesmo tempo.

O ligante asfáltico, por ser um material viscoelástico, quando submetido a uma tensão constante, sofre uma deformação imediata, correspondente à resposta elástica, seguida de uma deformação gradual que se desenvolve ao longo do tempo. Após a remoção do carregamento, dependendo da intensidade e do período de tempo que ficou sujeito ao carregamento, apresenta uma deformação residual que pode ser recuperada ou uma dissipação do trabalho aplicado na forma de deformação permanente (Figura 2.c). Em temperaturas suficientemente baixas e em altas frequências de carregamento, o asfalto reage principalmente como um sólido elástico. Quando a temperatura aumenta ou quando a frequência de carregamento é reduzida, a propriedade viscosidade do asfalto se torna mais evidente (FAXINA, 2006).

As propriedades reológicas dos asfaltos podem influenciar a performance das misturas asfálticas em serviço e durante os processos de usinagem compactação. Por isso, vários tipos de testes reológicos são incluídos nas especificações dos asfaltos (LU et al., 1999 *apud* AMARAL 2000).

Segundo Cavalcante (2016), é importante entender a reologia dos ligantes asfálticos por três razões:

- Permite diferenciar ligantes asfálticos obtidos de diferentes petróleos e por diferentes processos de refino;
- Orienta a seleção das temperaturas para as operações de usinagem e construção das camadas asfálticas;
- Permite determinar como as propriedades reológicas se relacionam diretamente com os defeitos do pavimento.

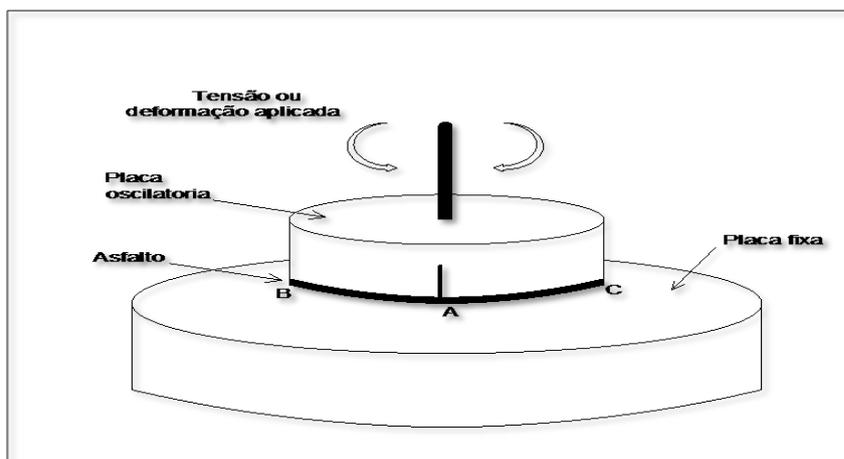
2.3 Ensaio reológicos

Os ensaios tradicionalmente utilizados para a caracterização reológica dos ligantes asfálticos possuem natureza empírica, apresentando limitações intrínsecas que não possibilitam a determinação de propriedades relacionadas com o desempenho das misturas em campo. Das quais as mais usuais são as medidas de penetração, de ponto de amolecimento, de viscosidade, de ductilidade e de retorno elástico (ANDERSON et. al., 1991, ANDERSON & KENNEDY, 1993).

Os ensaios de cisalhamento dinâmico são considerados os mais efetivos na caracterização do comportamento viscoelástico dos ligantes asfálticos. As deformações empregadas no ensaio são relativamente pequenas, podendo-se avaliar as propriedades do material na região de viscoelasticidade linear. Além disso, os ensaios dinâmicos simulam razoavelmente bem a ação das cargas do tráfego, que representam as principais solicitações que o ligante asfáltico está sujeito em campo (ANDERSON et al., 1991 apud FAXINA, 2006). Segundo Faxina (2006), parâmetros reológicos devem ser definidos dentro da região de viscoelasticidade linear, desta maneira o módulo do material não depende da tensão ou da deformação, permitindo-se selecionar a máxima tensão ou deformação a ser aplicada.

O Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR – Dynamic shear Rheometer) é utilizado para caracterizar as propriedades viscoelásticas do ligante. Neste ensaio uma amostra circular de material asfáltico de 1 a 2 mm de espessura é colocada entre dois pratos circulares paralelos, com 8 a 25 mm de diâmetro. O ligante é então submetido a variações de temperatura e tensões cisalhantes oscilatórias, o prato inferior é fixo e o superior oscila provocando deformações com amplitudes geralmente menores que 1 grau, a frequência adotada é igual a 10 rad/s para simular um tráfego a 100 km/h. O funcionamento do DSR está esquematizado na Figura 3.

Figura 3 – Demonstração esquemática do funcionamento do DSR



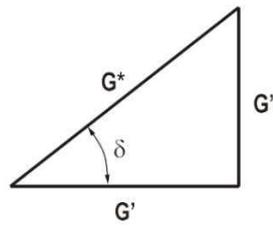
Fonte: Júnior (2015)

Um dos principais parâmetros viscoelásticos obtidos através do DSR é o módulo complexo (G^*), este parâmetro representa a resistência total à deformação da amostra submetida à tensão cisalhante. Segundo Fernandes (2009) o modulo complexo é a razão entre a máxima tensão de cisalhamento e a máxima deformação, normalmente dado em Pa, de acordo com a Equação 1:

$$G^* = \frac{\tau_{\text{máx}}}{\gamma_{\text{máx}}} \quad (1)$$

O módulo complexo pode ser decomposto em um componente que representa o componente em fase do módulo complexo (G') e outro componente que representa o componente defasado do módulo complexo (G''). Segundo Sobreiro (2014), o G' representa o componente elástico que se relaciona com a quantidade de energia armazenada nos ciclos de carregamento e o G'' representa a característica viscosa do ligante pois relaciona-se à quantidade de energia dissipada em cada ciclo. A Figura 4 ilustra essa decomposição, na qual o G^* se relaciona com seus componentes pelas Equações 2, 3 e 4.

Figura 4 – Decomposição vetorial do módulo complexo.



Fonte: Adaptado de Amaral (2000)

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

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

$$G^* = \sqrt{(G'^2 + G''^2)} \quad (4)$$

Outro importante parâmetro viscoelástico que pode ser obtido pelo DSR é o ângulo de fase, como ilustrado na Figura 4. “ δ , o ângulo de fase, representa a distribuição relativa desta resistência entre um componente em fase e outro defasado. O componente em fase é o componente elástico e pode ser diretamente relacionado à energia armazenada em uma amostra a cada ciclo de carregamento, ao passo que o componente defasado representa o componente viscoso e pode ser diretamente relacionado à energia dissipada a cada ciclo de carregamento. A distribuição relativa destes componentes é função da composição do material, do tempo de carregamento e da temperatura” (BAHIA e ANDERSON, 1995).

Para um material puramente elástico a resposta à deformação é imediata e o δ é igual a zero, para um material puramente viscoso tem-se uma defasagem entre a tensão aplicada e

deformação do material, neste caso o ângulo de fase é igual a 90° (BRINGEL, 2007). A Figura 5 ilustra essa relação entre o ângulo de fase e o comportamento elástico e viscoso.

Figura 5 – Relação entre comportamento viscoelástico e ângulo de fase.



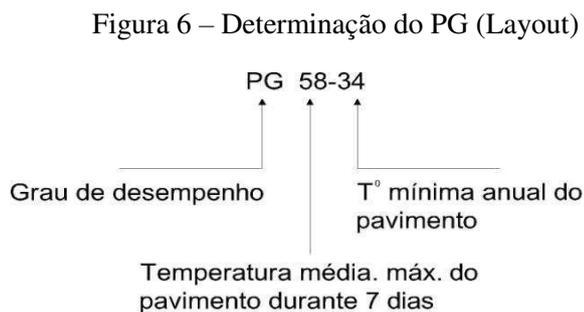
Fonte: Adaptado de Faxina (2006)

2.3.1 Grau de desempenho (PG)

Para a seleção de um CAP cuja finalidade é compor um pavimento de bom desempenho, torna-se importante analisar as propriedades reológicas nas faixas de temperaturas correspondentes às condições climáticas, com o intuito de avaliar a temperatura de uso máxima do ligante asfáltico. Para tal fim, utiliza-se o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ e o grau de desempenho (PG).

Segundo Júnior (2015), o $G^*/\text{sen}\delta$ determina a temperatura máxima do asfalto para que se tenha uma adequada resistência ao cisalhamento, em termos de elasticidade a altas temperaturas. A escolha dessa temperatura relaciona-se ao fato de que quando o pavimento é submetido a cargas que tendem a deformá-lo, parte dessa deformação torna-se permanente devido ao trabalho desenvolvido e não recuperado que é dissipado em forma de calor. De acordo com o trabalho dissipado por ciclo de carregamento, valores limites foram estabelecidos para o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$. Para os ligantes asfálticos antes do RTFO o valor de $G^*/\text{sen}\delta$ é superior a 1,0 KPa, enquanto que para as amostras após o RTFO o valor do $G^*/\text{sen}\delta$ deve ser superior a 2,2 KPa, esses valores correspondem ao o limite superior de temperatura do PG. Vale salientar que o procedimento RTFO simula o efeito do envelhecimento do ligante que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura.

O grau de desempenho (*Performance Grade - PG*) é definido como os graus de temperaturas máxima e mínima nos quais o ligante asfáltico apresenta determinadas propriedades. Como ilustra a Figura 6, a temperatura máxima representa a temperatura mais alta do pavimento, de acordo com as temperaturas durante os sete dias consecutivos mais quentes do ano, e a temperatura mínima representa a menor temperatura que atua no mesmo ponto do pavimento no dia mais frio do ano (SOBREIRO, 2014).

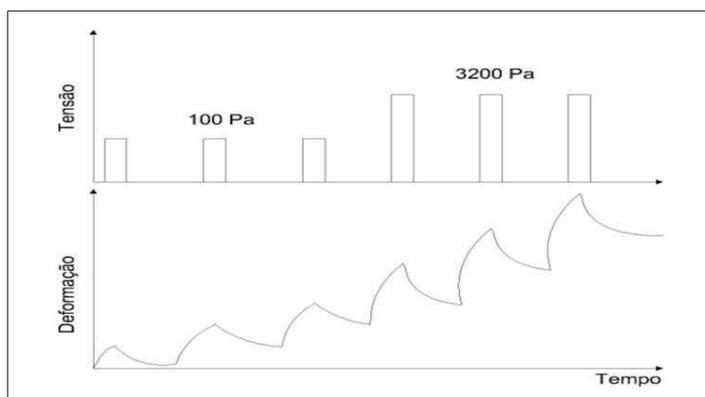


Fonte: Traduzido de Gonzales (2006)

2.3.2 MSCR (Multiple Stress Creep Recovery)

O MSCR é realizado no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), aplicando-se uma carga constante durante 1s em uma amostra de asfalto, retirando-a em seguida proporcionando que o material repouse por um tempo de 9 s. São utilizados dois níveis de tensão, uma de 100 Pa aplicada para os dez primeiros ciclos, simulando uma condição de tráfego normal, e uma segunda de 3200 Pa, que simula a ação do tráfego intenso, com o objetivo de avaliar a capacidade do material em manter sua resposta elástica (SOBREIRO, 2014). Na Figura 7 são ilustrados os ciclos de aplicação de tensões e deformações durante a realização do ensaio de Fadiga com DSR.

Figura 7 – Aplicação de tensões e deformações durante o MSCR



Fonte: D'Ángelo (2012).

Os parâmetros obtidos da realização do teste de Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas buscam avaliar:

- O comportamento elástico do ligante, através da análise dos resultados do percentual de recuperação (%R).
- A vulnerabilidade do ligante ao acúmulo de deformação permanente, com a compliância não-recuperável (Jnr).
- A sensibilidade dos ligantes asfálticos à mudanças no nível de tensão, pela diferença percentual entre as compliâncias não- recuperáveis (Jnr, diff).

Segundo Cavalcante (2016), o ensaio foi desenvolvido pela Administração Rodoviária Federal dos Estados Unidos por meio de um aperfeiçoamento dos ensaios de fluência repetida e recuperação (RCRT), sendo uma alternativa ao ensaio do Superpave em regime oscilatório para a caracterização da resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente.

O parâmetro $G^*/\sin\delta$ não representam de maneira adequada a resistência à deformação permanente em ligantes modificados com a adição de polímeros por causa dos baixos níveis de tensão e de deformação aplicados durante o ensaio de regime oscilatório, assim a rede polimérica presente no ligante asfáltico não é ativada e atua apenas como um agente enrijecedor do asfalto. Segundo D'Angelo (2010) o MSCR fornece parâmetros mais adequados para indicar a resistência à deformação permanente do material em comparação ao $G^*/\sin\delta$, em virtude de tensões e deformações de ensaio mais elevadas.

Outra vantagem é que o valor de Jnr tem proporcionado correlações melhores com as deformações permanentes de pistas experimentais de campo e laboratório em relação ao parâmetro $G^*/\sin\delta$ (D'ANGELO 2010).

Segundo Sobreiro (2014), as propriedades obtidas no MSCR são o percentual de recuperação (R) e a compliância não-recuperável (Jnr), determinadas através das seguintes leituras de deformações do ligante para cada um dos dez ciclos de fluência e recuperação. No ensaio são encontradas as seguintes deformações:

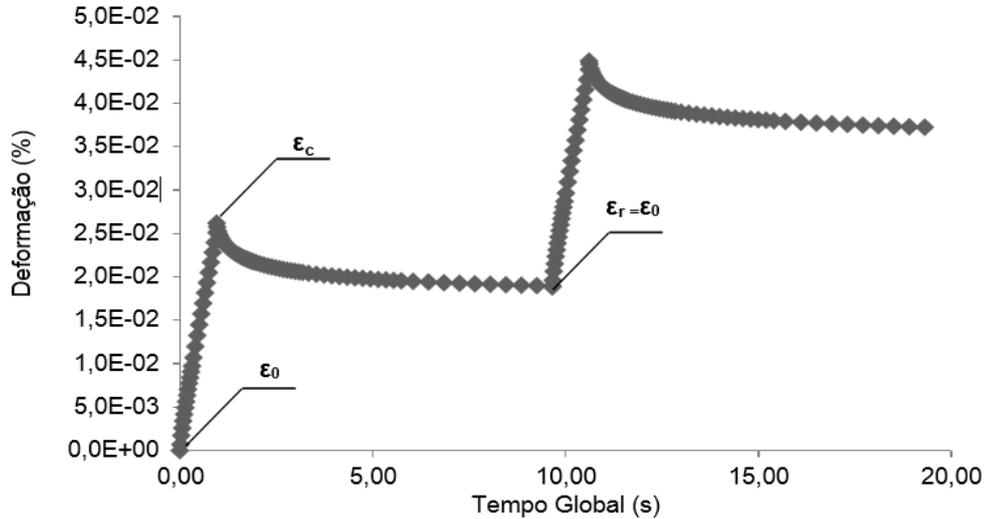
$\epsilon_0 = \epsilon_r =$ fluência no início de cada ciclo, em 0 segundo;

$\epsilon_c =$ fluência no final de cada ciclo, em 1 segundo;

$\epsilon_t =$ fluência no final da recuperação de cada ciclo, em 10 segundos.

A Figura 8 mostra a posição destas deformações em dois ciclos de fluência e recuperação.

Figura 8 - Localização das deformações em um ciclo do ensaio de MSCR.



Fonte: Sobreiro (2014).

A norma ASTM D7405 determina os cálculos da compliância não-recuperável e do percentual de recuperação. A compliância não-recuperável é calculada através da razão entre a tensão aplicada e a deformação não-recuperável, de acordo com a Equação 5. Onde $J_{nr}(\sigma, N)$ é a compliância não-recuperável na tensão de σ (para $\sigma = 100$ Pa ou 3.200 Pa) e no ciclo de fluência e recuperação número N ($1 \leq N \leq 10$).

$$J_{nr}(\sigma, N) = \frac{\epsilon_r - \epsilon_0}{\sigma} \quad (5)$$

Para determinar o percentual de recuperação de um ligante asfáltico, utiliza-se a Equação 6:

$$R(\sigma, N) = \frac{[(\epsilon_c - \epsilon_0) - (\epsilon_r - \epsilon_0)] \times 100}{(\epsilon_c - \epsilon_0)} \quad (6)$$

Segundo Anderson et. al. (2010 apud CAVALCANTE, 2016), os valores individuais de $R(\sigma, N)$ e $J_{nr}(\sigma, N)$ nos 10 ciclos de fluência e recuperação são calculados por meio da média aritmética simples dos valores obtidos nestes 10 ciclos, em cada uma das temperaturas de realização do ensaio de MSCR. Para assegurar que o material não seja demasiadamente sensível a mudanças no nível de tensão, a relação entre as compliâncias não-recuperáveis ($J_{nr, diff}$) a 100 Pa (J_{nr100}) e a 3.200 Pa (J_{nr3200}) não deve superar os 75% (SOBREIRO, 2014).

Com base nas propriedades do CAP encontradas pelo MSCR, uma nova classificação foi desenvolvida a partir dos valores limites de Jnr para o ligante na condição envelhecida a curto prazo (após o ensaio do RTFO) para diferentes níveis de carregamento de tráfego S (padrão), H (Pesado), V (muito pesado) e E (extremamente pesado), de acordo com a Tabela 1 (D'ANGELO, 2010).

Tabela 1 – Classificação quanto ao valor de Jnr de acordo com o critério proposto pelo FHWA.

PROPRIEDADE	LIMITEMÁXIMO (kPa-1)	TIPO DE TRÁFEGO	NÚMERO DE PASSADAS DE UM EIXO PADRÃO
Jnr a 3200 Pa na temperatura do PG	4,0	Padrão (S)	< 10 milhões
	2,0	Pesado (S)	> 10 milhões
	1,0	Muito Pesado (S)	< 30 milhões
	0,5	Extremamente Pesado (S)	> 100 milhões

Fonte: Adaptado de AASHTO M320 (2010 apud CAVALCANTE, 2016).

Como mostra a Tabela 2, recomendações são feitas de acordo com valores mínimos do percentual de recuperação para os ligantes asfálticos, conforme a compliância não-recuperável.

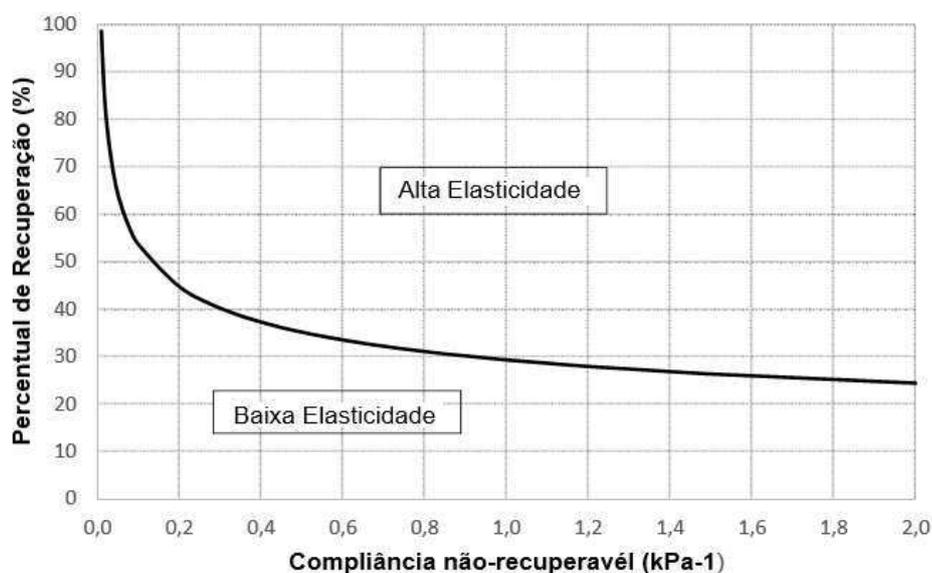
Tabela 2 – Percentual de recuperação de acordo com o critério proposto pelo FHWA.

Jnr a 3.200 Pa (kPa-1)	%R mínimo (%)
1,01 – 2,0	30
0,51 – 1,0	35
0,251 – 0,50	45
0,125 – 0,25	50

Fonte: Adaptado de D'Angelo J., (2010).

Segundo Asphalt Institute (2010 apud SOBREIRO, 2014), esse percentual fornece uma indicação da resposta elástica retardada do ligante asfáltico, sendo que valores elevados indicam um componente elástico significativo no material na temperatura de realização do ensaio MSCR. Esses valores também podem ser representados em um gráfico, como ilustra a Figura 9.

Figura 9 – Relação entre a compliância não-recuperável e o percentual de recuperação, $\sigma = 3200\text{Pa}$.



Fonte: Adaptado de Sobreiro (2014).

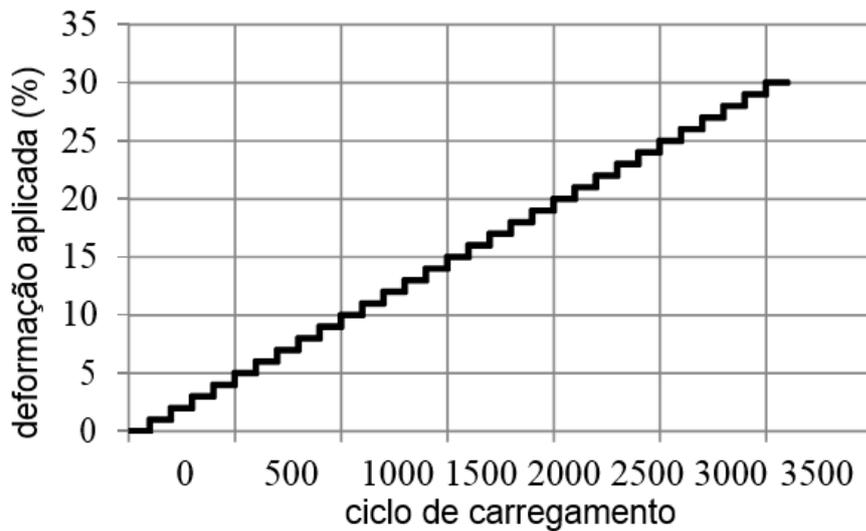
Os ligantes asfálticos com pares ordenados (J_{nr} , R) acima da curva são considerados de alta elasticidade e aqueles com pares ordenados (J_{nr} , R) abaixo da curva são considerados de baixa elasticidade.

2.3.3 LAS (Linear Amplitude Sweep)

O ensaio LAS é um teste de torção cíclico utilizado para a determinação da resistência à fadiga de ligantes asfálticos. Este ensaio divide-se em duas etapas, a primeira é a varredura de frequência, as propriedades viscoelásticas na região linear são determinadas com o intuito de estabelecer um quadro de referência apropriado para avaliar o acúmulo do dano na amostra. Na etapa de varredura de amplitude de deformação é realizado um ensaio no qual o material é levado à fratura e, assim, os parâmetros do modelo de fadiga são determinados. Este ensaio utiliza o desvio do comportamento viscoelástico linear e a redução na rigidez da amostra para caracterizar o acúmulo do dano (PAMPLONA, 2014).

Segundo Johnson (2010), a sequência de carregamento consiste em intervalos de 10 segundos a uma amplitude de deformação constante, sendo cada intervalo seguido por outro intervalo com uma amplitude de deformação maior, como ilustrado na Figura 10.

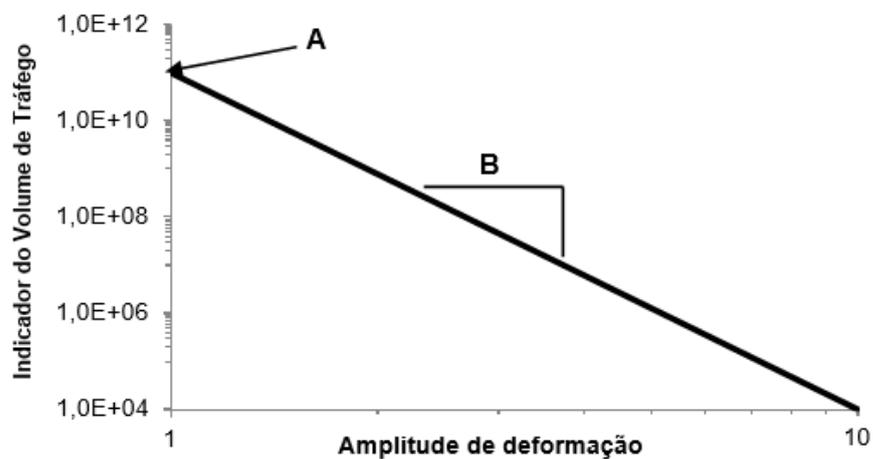
Figura 10 – Incremento da deformação em graus no ensaio LAS.



Fonte: Johnson (2010).

A Figura 11 expõe o gráfico para determinação do modelo de fadiga mediante o princípio de dano contínuo viscoelástico (VECD), obtido com os resultados da varredura de amplitude de deformação e da caracterização reológica do material na região de viscoelasticidade linear.

Figura 11 – Modelo de fadiga.



Fonte: Johnson (2010).

A vida de fadiga (Nf) é um indicador da vida de fadiga de ligantes asfálticos. De acordo com a Equação 7:

$$Nf = A x (\gamma_{m\acute{a}x})^B \quad (7)$$

No qual $\gamma_{m\acute{a}x}$ é a deformação máxima esperada para uma dada estrutura do pavimento e A e B são parâmetros característicos do material.

Segundo Nuñez (2013) o parâmetro B representa a sensibilidade ao nível de deformação. Quanto mais elevados forem os valores absolutos de B maior é a taxa de decréscimo da vida de fadiga do ligante asfáltico quando a amplitude de deformação aumenta. Enquanto o parâmetro A está relacionado integridade do material em função do dano acumulado, maiores valores desse parâmetro inferem que a integridade inicial da amostra de ligante asfáltico foi mantida.

O cálculo do parâmetro B é realizado mediante Equação 8:

$$B = 2 \times \alpha \quad (8)$$

Em que α é dado pela Equação 9:

$$\alpha = 1 + \frac{1}{m} \quad (9)$$

Sendo m a inclinação da reta do gráfico log-log do módulo de armazenamento ($|G^*| \times \cos\delta$) versus frequência.

Calcula-se o parâmetro A de acordo com a Equação 10:

$$A = \frac{f(D_f)^k}{k(\pi I_d C_1 C_2)^\alpha} \quad (10)$$

No qual f é a frequência (10 Hz); D_f é o valor de D(t) na ruptura; I_D é o valor inicial de $G^* \sin\alpha$, em MPa, do intervalo de amplitude de deformação de 1,0%. O valor k é definido como indica a Equação 11:

$$k = 1 + (1 - C_2)\alpha \quad (11)$$

Os coeficientes C_0 , C_1 e C_2 podem ser determinados a partir da linearização do modelo da relação entre $G^* \sin\delta$ e D(t) de acordo com a Equação 12, o dano acumulado na amostra (D(t)) é calculado de acordo com a Equação 12:

$$G^* \text{sen} \delta = C_0 - C_1(D)^{C_2} \quad (12)$$

$$D(t) = \sum_{i=1}^N [\pi I_D \gamma_0^2 (G^* \text{sen} \delta_{i-1} - G^* \text{sen} \delta_i)]^{\frac{1}{1+\alpha}} (t_i - t_{i-1})^{\frac{1}{1+\alpha}} \quad (13)$$

2.4 Lignina

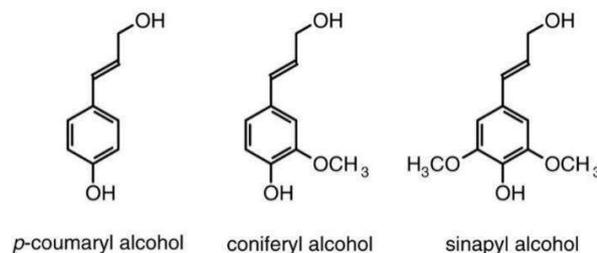
A lignina é um componente da parede celular dos vegetais com função proporcionar aos vegetais integridade estrutural, impermeabilidade e resistência contra a decomposição microbiana. Além disso, constitui entre 15 e 35% da biomassa vegetal e, juntamente com a celulose e a hemicelulose, representa um dos principais componentes constituintes da madeira (AZADI, 2013).

Segundo Oda (2000), os polímeros são substâncias macromoleculares que podem ser produzidas pela natureza (lignina) ou podem ser obtidas artificialmente pela união sequenciada de pequenas moléculas, chamadas monômeros.

A lignina tem um papel fundamental na madeira, atuando como um composto de ligação entre as moléculas componentes da parede celular, conferindo rigidez e gerando uma estrutura resistente a impacto, compressão e dobra. Além da redução que causa na permeação de água, a lignina tem uma função importante no transporte interno de água e nutrientes (PHILIPP, 1988).

A estrutura química da lignina é complexa, visto que a formação dessa macromolécula não segue um mecanismo regular e geneticamente ordenado, mas sim um acoplamento randômico, formando uma macromolécula não linear (FENGEL; WEGENER, 1989 OLIVEIRA, 2015). Segundo Batista (2017), a lignina é um polímero que consiste em unidades de fenilpropano, originárias de três álcoois aromáticos precursores, coniferílico, cumaril e sinapril, como ilustra a Figura 12.

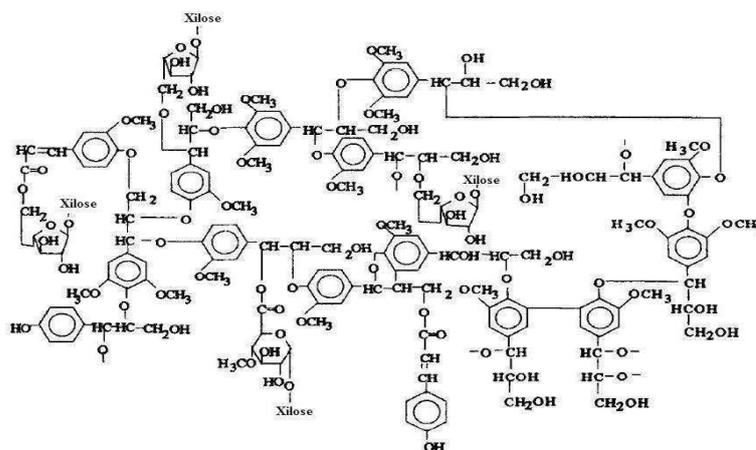
Figura 12 – Álcoois coniferílico, cumaril e sinapril.



Fonte: Hatfield (2001).

Segundo Morais et al. (2005), o conhecimento dos componentes da estrutura química da lignina é de fundamental importância para seu posterior aproveitamento. As unidades fundamentais da lignina estão ligadas entre si pelos anéis aromáticos e pelas cadeias alifáticas, originam estruturas tridimensionais extremamente complexas. Uma representação de uma estrutura sugerida de lignina pode ser observada na Figura 13, visto que não é possível a representação de sua constituição por uma única estrutura.

Figura 13 – Representação da estrutura da lignina.



Fonte: Adaptada de Sun et al., (1997 apud OLIVEIRA, 2015).

As ligninas são obtidas em larga escala, em todo o mundo, como subproduto da indústria de polpação cujo aproveitamento principal é como fonte de energia obtida pela sua queima, no entanto grande parte acaba sendo descartada como rejeito (MORAIS et al., 2005). Segundo Miranda (2008), apesar dos resíduos sólidos gerados na indústria de papel e celulose serem considerados pela legislação brasileira como não-perigosos, é considerável a quantidade e variedade desses resíduos. Dessa forma, a utilização de lignina como agente modificador de ligantes asfálticos reduz a necessidade de deposições desse subproduto em aterro além de diminuir o impacto ambiental causado pelo uso excessivo de combustíveis fósseis.

A fonte da qual a lignina é obtida e o método de extração tem uma forte influência sobre as suas propriedades (LORA; GLASSER, 2002). Na indústria de papel e celulose, as madeiras mais utilizadas como matéria-prima tem origem das espécies coníferas (pinus) e folhosas (eucalipto) (LIMA et al., 1988). A composição química da lignina é composta por carbono, hidrogênio e oxigênio, na Tabela 3 encontram-se os valores das porcentagens desses elementos de acordo com as espécies.

Tabela 3 – Composição elementar da lignina.

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

Fonte: Britt (1970 apud SANTOS, 2017).

Durante o processo de isolamento de lignina das fibras vegetais podem ocorrer reações de condensação e oxidação, dificultando sua isolação. Além disso, todos os processos de extração de lignina levam a algum grau de modificação estrutural que afeta suas propriedades físicas (PASQUINI et al., 2002).

Segundo Gomes (2009), o processo de polpação mais utilizado na atualidade é o kraft ou sulfato, em virtude da qualidade das fibras obtidas e possibilidade de recuperação dos reagentes utilizados. O Kraft consiste em uma aplicação de sulfato de sódio (Na_2SO_4), que torna-se sulfeto após reações químicas. Dessa forma, nesse método os principais reagentes são o sulfeto de sódio (Na_2S) e o hidróxido de sódio ($NaOH$). D’Almeida (1988) esclarece o procedimento do processo Kraft, em uma solução contendo os reagentes químicos alcalinos a madeira é cozida sob pressão e temperatura elevadas. Após essa etapa, as fibras da madeira são separadas e lavadas, o líquido proveniente da lavagem passa um processo de recuperação dos produtos químicos envolvidos. Por fim, resta ainda um licor negro residual, de cor marrom escura devido à lignina presente, de alta viscosidade e cheiro característico originário de compostos reduzidos de enxofre. Philipp (1988) afirmou que a lignina obtida do Kraft, fica dissolvida no licor negro e a acidificação da solução promove a sua precipitação.

2.5 Pinus

As principais espécies utilizadas no Brasil pela indústria de polpação são as espécies dos gêneros Pinus e Eucalyptus, dando origem polpas de “fibras longas” e polpas de “fibras curtas” respectivamente. A utilização de um certo tipo de madeira e o processo de produção determinam as características da polpa celulósica e o tipo de papel a ser obtido (BASSA, 2006).

O gênero Pinus engloba mais de 100 espécies e apresenta as principais coníferas utilizadas no mundo para fabricação de celulose. Visto que sua madeira possui boas propriedades para a indústria de polpação, os recursos florestais são facilmente renováveis e as

polpas celulósicas obtidas são de boa qualidade (FOELKEL; BARRICHELO, 1975 apud GOMES, 2009).

Segundo a Depec (2018), no período de janeiro até agosto do ano de 2018, a produção de polpa celulósica no Brasil foi de 14.019 toneladas. A Figura 14 ilustra o perfil do mercado brasileiro de celulose para o ano de 2016.

Figura 14 – Perfil do mercado de celulose do Brasil.



Fonte: DEPEC, 2018.

Nota-se que a produção brasileira de celulose de fibra curta é bastante superior à de fibra longa, em razão do grande desenvolvimento silvicultural e tecnológico voltado às espécies de Eucalyptus. Dessa forma, para suprir a necessidade do mercado interno, o Brasil é um dos principais países importadores de polpa celulósica de fibra longa (GOMES, 2009).

No entanto, o Brasil possui grande vantagem em relação à produtividade do gênero Pinus quando comparado com países do hemisfério norte. Segundo a BRACELPA (2008, apud GOMES, 2009) o incremento médio anual de *Pinus taeda* no Brasil é 35 m³/ha/ano, com rotação de 15 anos, enquanto no principal produtor mundial (Estados Unidos) seu incremento anual é de 10 m³/ha/ano, com rotação de 25 anos.

2.6 Lignina como modificador de ligantes asfálticos

O uso de modificadores para melhorar as propriedades reológicas de um CAP e consequentemente de misturas asfálticas tem aumentado a cada ano. A procura de materiais que possam ser usados como aditivos e modificadores do ligante tem como objetivo o desenvolvimento de misturas asfálticas que possam aumentar a resistência às deformações

permanentes, diminuir o aparecimento de trincas por fadiga, maior flexibilidade quando submetido a baixas temperaturas e retardar o envelhecimento prematuro do CAP (JÚNIOR, 2015).

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

Wang & Derewecki (2013) estudaram as propriedades reológicas do ligante asfáltico com lignina de madeira como um modificador. Na pesquisa, os ligantes asfálticos PG 64- 22 e 76- 22 modificado por SBS foram associados com os teores de lignina de 5% e 10%. Com base nos resultados dos ensaios, as seguintes conclusões foram obtidas:

- A adição de lignina no ligante aumenta a viscosidade, conduzindo a maiores temperaturas de usinagem e compactação.
- A adição de lignina melhorou a resistência à deformação permanente à elevadas temperaturas. Assim, o grau de desempenho de alta temperatura foi aumentado significativamente.

Xu, Wang & Zhu (2017) avaliaram o potencial de uso de lignina proveniente de madeira como substituto parcial e modificador de desempenho em ligantes asfálticos. Os resultados obtidos nos ensaios reológicos da pesquisa indicaram que:

- A adição de lignina afetou positivamente o desempenho do ligante em altas temperaturas, teste DSR.
- A lignina melhorou a recuperação elástica e reduziu a deformação não recuperável do aglutinante asfáltico, ensaio do MSCR.
- Os resultados do teste LAS mostraram que a resistência à fadiga do asfalto foi negativamente afetada pela lignina.

Dado o exposto, entende-se a lignina extraída da madeira é um modificador promissor para materiais asfálticos com melhorias em propriedades reológicas e redução de impactos ambientais.

Dessa forma, o presente estudo busca avaliar as propriedades reológicas do CAP 50/70 modificado por adição de lignina proveniente de Pinus.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais

Para realização desta pesquisa foram utilizados os seguintes materiais:

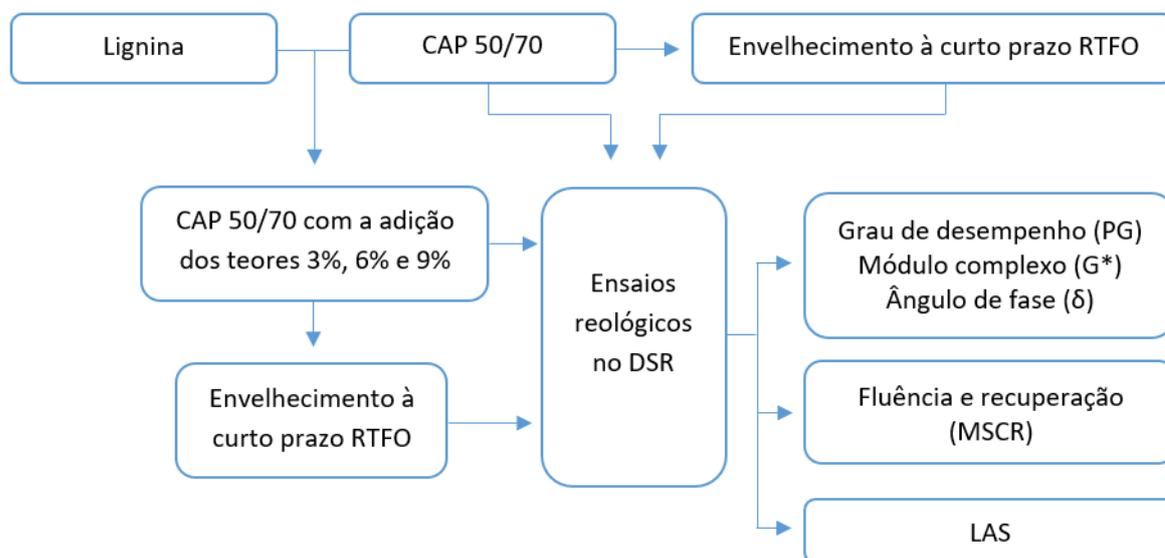
- CAP 50/70, obtido pelo processo de destilação do petróleo pela refinaria Duque de Caxias (REDUC), pertencente à Petrobras S/A, e distribuído, pela empresa Brasquímica Produtos Asfálticos Ltda, localizada no município de Candeias-BA.
- Lignina, utilizada neste estudo foi extraída da madeira do Pinus e cedida pelo Laboratório de Química Inorgânica da Universidade Federal de Viçosa.

3.2 Métodos

A metodologia utilizada para desenvolvimento desta pesquisa segue as normas da ASTM (American Society for Testing Materials), da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e da American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO).

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). O fluxograma da Figura 15 ilustra a sequência de atividades realizadas para a determinação das propriedades reológicas dos ligantes com a adição de lignina e na condição pura.

Figura 15 – Fluxograma de atividades realizadas para o estudo do comportamento reológico do ligante modificado com lignina proveniente de Pinus.



3.2.1 Mistura da lignina ao ligante

No processo de produção de amostras do CAP modificado com lignina proveniente de Pinus, foi utilizado um agitador mecânico FISATOM Modelo 72, Figura 16.

Figura 16 – Misturador (FISATOM, Modelo 72)



Foram preparadas amostras denominadas de “Pinus 3%”, “Pinus 6%” e “Pinus 9%” em conformidade com o teor de lignina presente em peso, no intuito de analisar as melhorias no comportamento reológico que a adição de lignina confere ao ligante puro. Para tal fim, seguindo as instruções do fabricante, o CAP 50/70 foi aquecido até 160°C e adicionou-se gradativamente a quantidade de lignina correspondente para cada amostra, mantendo-se constantes a rotação de 2000 rpm e 160°C de temperatura durante 30 minutos.

3.2.2 RTFO (Estufa de Filme Rotativo)

No procedimento RTFO, que segue a norma ASTM D 2872-97, uma fina película de asfalto de 35g é continuamente girada dentro de um recipiente de vidro a 163°C por 85 minutos, com injeção de ar. A amostra de ligante asfáltico em movimento sofre oxidação e evaporação devido aos efeitos do calor e do ar, determinados a partir de alterações nos valores das análises físicas medidas antes e depois do tratamento no forno.

Realizado no aparelho ilustrado da Figura 17, o procedimento possibilita a identificação de mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem e compactação da mistura, verificadas por variações nas propriedades de consistência. Também pode ser usado para se determinar a variação de massa indicando assim a volatilidade ou oxidação do asfalto.

Figura 17 - Aparelho de RTFO



3.2.3 DSR (Reômetro de Cisalhamento Dinâmico)

O reômetro de cisalhamento dinâmico é utilizado na determinação de parâmetros viscoelásticos do ligante asfáltico, como a máxima temperatura do Grau de desempenho (PG) e indicadores da elasticidade e da rigidez, o ângulo de fase (δ) e o módulo complexo de cisalhamento (G^*), respectivamente.

Para encontrar tais parâmetros, utilizou-se um DSR, modelo Discovery Hybrid Rheometer - DHR 1, ilustrado na Figura 18. No ensaio uma amostra circular de material asfáltico é colocada entre dois pratos circulares paralelos, o inferior é fixo e o superior oscila submetendo o ligante a tensões cisalhantes oscilatórias, numa frequência de 10 rad/s e deformação de 10% nas amostras. Além disso, a temperatura no DSR varia de 6 em 6°C na faixa de 46 a 82°C.

Figura 18 – Reômetro de cisalhamento dinâmico.



Outros testes realizados no DSR foram o MSCR (Multiple Stress Creep Recovery) e o LAS, que tem como objetivo avaliar a capacidade do material em manter sua resposta elástica e determinar a resistência à fadiga de ligantes asfálticos.

3.2.3.1 MSCR (Multiple Stress Creep Recovery)

A American Association of State Highway and Transportation Officials (AASHTO) utiliza o reômetro de cisalhamento dinâmico ou DSR (*Dynamic Shear Rheometer*) para um ensaio conhecido como *Repeated Creep and Recovery Test* (RCRT), para a caracterização da resistência dos ligantes asfálticos à deformação permanente. Recentemente foi proposto aperfeiçoamento desse ensaio que agora é conhecido como ensaio de Fluência e Recuperação Sob Tensão Múltipla (*Multiple Stress Creep Recovery*-MSCR).

A execução do MSCR é feita com a amostra submetida ao envelhecimento de curto prazo no RTFO. No ensaio é utilizado o reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) para aplicar uma carga constante que é estabelecida pela norma ASTM D7405, cujos valores são de 100 e 3200 Pa, o tempo de execução dessa carga é determinado em 1s e 9s de repouso formando um ciclo que é repetido por 10 vezes. Como resultado do ensaio tem-se indicadores da deformação permanente do asfalto, os parâmetros Jnr e % Rec.

3.2.3.2 PG (Performance Grade)

A especificação de ligantes SUPERPAVE é baseada na rigidez do material virgem e envelhecido, medidas numa combinação de propriedades viscoelásticas, influenciadas por temperatura e tempo de carregamento (MCGENNIS *et al*, 1994). São estabelecidas classes pelo grau de desempenho dos ligantes (PG-Performance Grade) ligado a temperatura de campo, por exemplo, PG 64-22, onde o primeiro número 64, chamado de grau a alta temperatura, significa que o mesmo possui propriedades físicas adequadas até 64°C e o -22 chamado grau a baixa temperatura, significa que o ligante possui propriedades físicas compatíveis com a temperatura do pavimento até -22°C.

3.2.3.3 LAS

Este ensaio preconizado pela norma AASHTO TP101-14, busca caracterizar o comportamento do ligante asfáltico através de esforços de fadiga. Para isto, o ensaio é feito em duas etapas distintas: Na primeira, faz-se uma varredura de frequência de 0,1-30Hz, a uma amplitude de deformação de 0,1%. Já na segunda etapa faz-se uma varredura de amplitude de

deformação a uma amplitude de 0,1-30% de deformação, a uma frequência fixa de 10Hz. Para estes ensaios foi utilizada a temperatura de 25°C e a sequência de carregamentos consiste em intervalos de 10 segundos a uma amplitude de deformação constante, sendo cada intervalo seguido por outro intervalo com uma amplitude de deformação maior. Após estas etapas são feitas leituras do comprimento das trincas ocasionadas nas rupturas por fadiga para posterior análise (PAMPLONA, 2013).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste item serão apresentados os resultados obtidos a partir de ensaios realizados no reômetro de cisalhamento dinâmico – DSR, considerando as condições antes e após o RTFO dos ligantes asfálticos puro e modificados com adição de lignina proveniente de Pinus.

4.1 PG - Grau de Desempenho (Performance Grade)

Durante a pesquisa optou-se por não determinar o PG mínimo, visto que dificilmente registra-se temperaturas abaixo de zero em grande parte do território brasileiro.

O parâmetro $G^*/\sin \delta$ expressa a resistência à deformação do ligante ao ser submetido a uma carga cisalhante em termos da elasticidade do ligante. Segundo a especificação Superpave, o PG é a temperatura na qual os valores do parâmetro $G^*/\sin \delta$ são superiores a 1,0kPa para amostras na condição antes do RTFO e 2,2kPa após o RTFO, estes valores garantem uma resistência adequada ao acúmulo de deformações permanentes.

As Figuras 19 e 20 ilustram o comportamento do parâmetro $G^*/\sin \delta$, nas temperaturas de 46 a 76°C, para as amostras de CAP puro e modificado com adição de lignina proveniente de Pinus, respectivamente para as amostras antes e após o RTFO.

Figura 19 – Parâmetro $G^*/\sin \delta$ antes do RTFO.

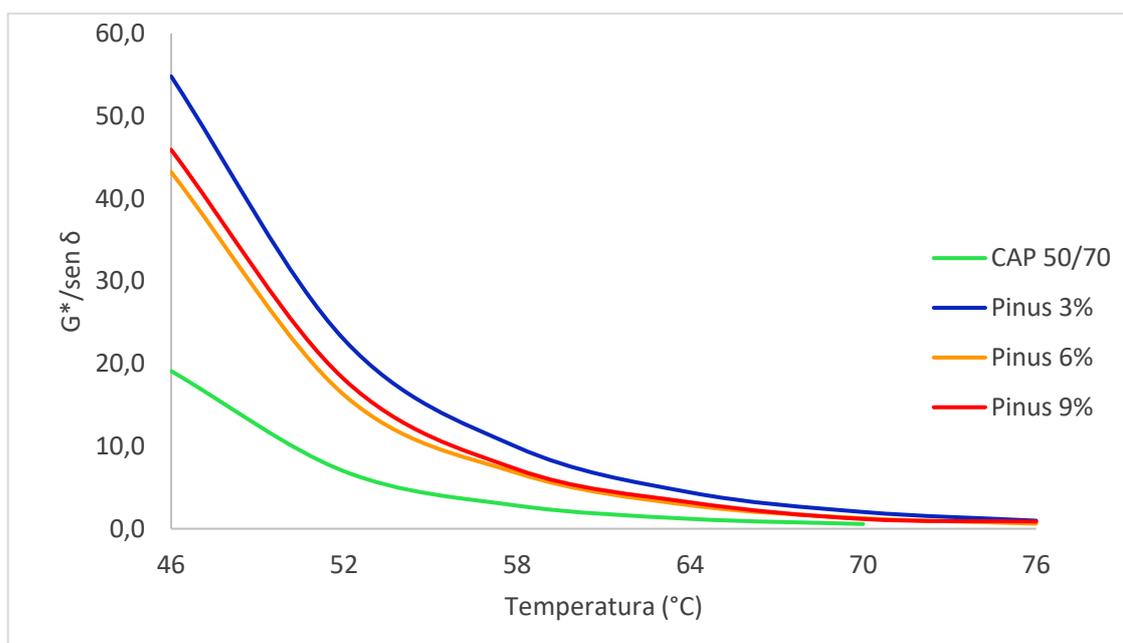
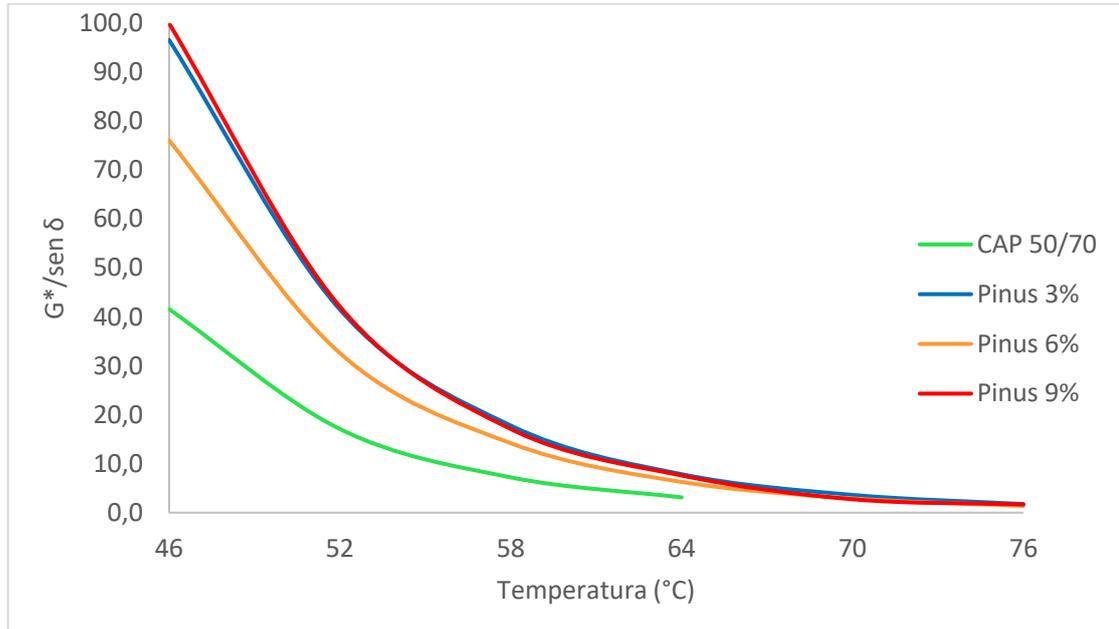


Figura 20 – Parâmetro $G^*/\text{sen } \delta$ depois do RTFO.



Antes do envelhecimento, o CAP 50/70 + 3% de lignina de Pinus obteve valores do parâmetro $G^*/\text{sen } \delta$ superiores aos demais ligantes ensaiados na faixa de temperatura do ensaio. Após o envelhecimento, os ligantes CAP 50/70 + 3% e 9% de lignina obtiveram os maiores valores de $G^*/\text{sen } \delta$ e possuem praticamente os mesmos valores do parâmetro.

O CAP Puro apresentou valores de $G^*/\text{sen } \delta$ inferiores aos dos ligantes com os teores de 3%, 6% e 9% de lignina de Pinus em todas as temperaturas do ensaio, antes e após o RTFO. Assim, verifica-se que a adição de lignina proporcionou o aumento do $G^*/\text{sen } \delta$ e, portanto, da temperatura máxima de uso do CAP. Este aumento do PG indica que o acréscimo no Módulo Complexo (G^*) foi maior que o acréscimo no $\text{sen } \delta$, o que representa um aumento da viscosidade nas amostras com a adição da lignina proveniente de Pinus.

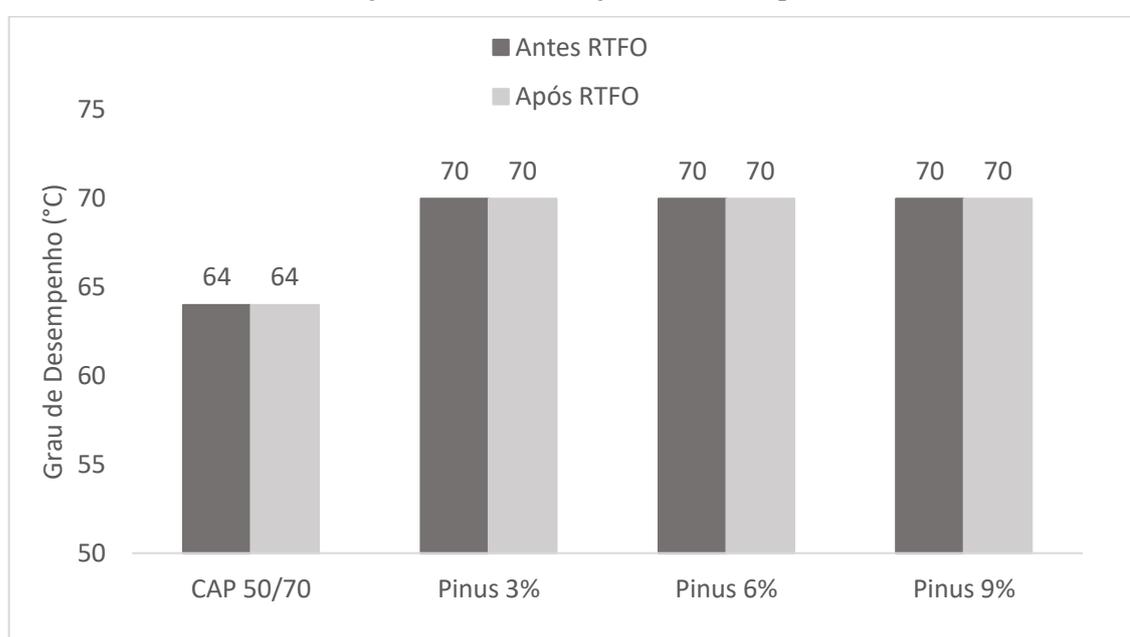
Dessa forma, a modificação de ligantes asfálticos com lignina proporciona um produto com maior rigidez e resistência à deformação permanente. No entanto, a viscosidade também está diretamente relacionada com a sua capacidade em envolver-se com os agregados da mistura asfáltica. Por isso, a adição da lignina diminui a sua trabalhabilidade em campo, um ligante com maior viscosidade necessita de maiores temperaturas durante a pavimentação.

De acordo com os resultados das Figura 19 e 20, o ligante com 3% de lignina de Pinus se sobressai aos demais ligantes, pressupondo-se que este teor atribuiu uma maior resistência ao material.

Todos os ligantes asfálticos apresentaram um aumento do valor da razão $G^*/\text{sen}\delta$ após o RTFO na faixa de temperatura cujo ensaio foi realizado, uma vez que ocorre um acréscimo do teor de asfaltenos em virtude do processo de oxidação.

Considerando os valores de $G^*/\text{sen}\delta$ nos estados virgem e após o envelhecimento a curto prazo, respectivamente ilustrados nas Figuras 19 e 20, foram lançadas em gráfico as temperaturas máximas para os CAPs Puro e com a adição dos teores de 3%, 6% e 9% de lignina proveniente de Pinus. Na Figura 21 encontra-se o Grau de Desempenho dos ligantes antes e após o RTFO.

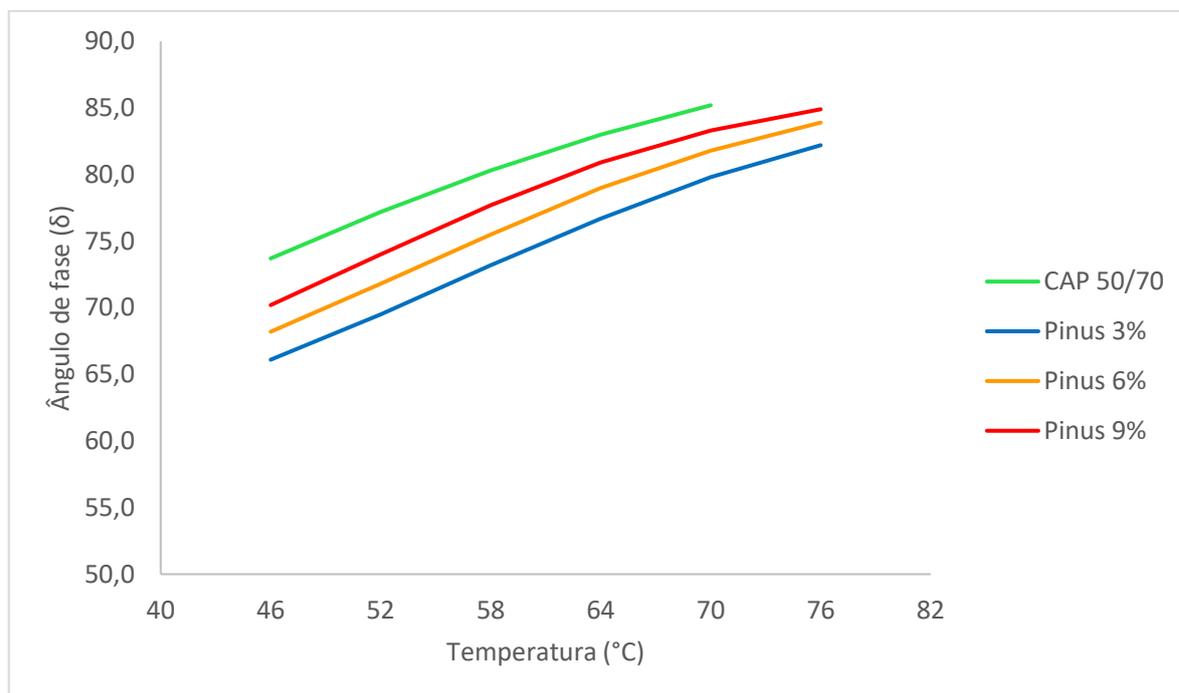
Figura 21 – PG dos ligantes antes e após RTFO.



A adição dos modificadores proporcionou um incremento da temperatura máxima do PG de 64°C (PG 64-XX) para 70°C (PG 70-XX). Pode-se inferir que todas as amostras com a adição de lignina proveniente de Pinus podem apresentar em serviço uma maior resistência à deformação permanente, quando comparadas as possíveis misturas asfálticas com a utilização de CAP Puro.

Na Figura 22 estão apresentados os resultados para os ângulos de fase dos ligantes puro e modificados com a adição dos teores de 3%, 6% e 9% de lignina proveniente de Pinus antes do RTFO.

Figura 22 – Ângulos de fase dos ligantes antes do RTFO.

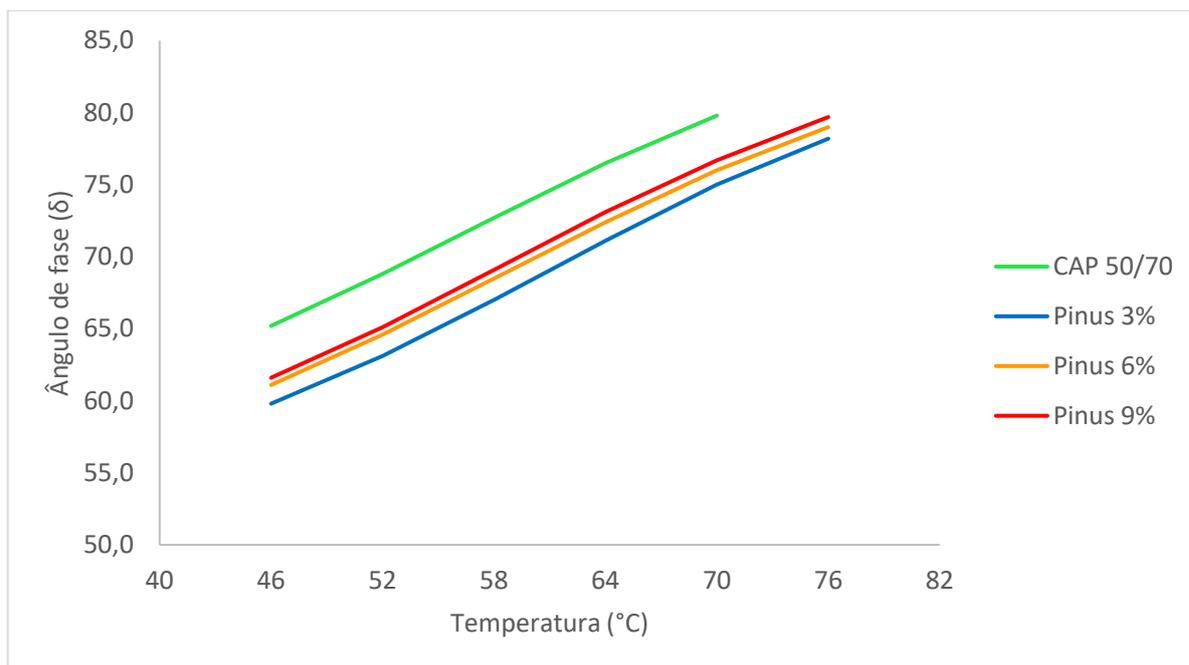


De acordo com os resultados ilustrados na Figura 22, a adição da lignina de Pinus favorece o aumento da elasticidade do CAP Puro, em consequência das curvas que representam os ligantes com a adição dos teores de 3%, 6% e 9% de lignina apresentarem valores de δ inferiores à curva do ligante puro, entre as temperaturas de 46°C e 76°C. Sabe-se que um pavimento mais elástico possui maior resistência ao trincamento ocasionado pela variação térmica e à deformação permanente. Dessa forma, os resultados indicam que os ligantes modificados com lignina podem conferir uma maior durabilidade à camada asfáltica quando comparados com o CAP puro.

O ligante com o percentual de 3% de lignina proveniente de Pinus apresentou os menores valores de δ , logo possui o maior comportamento elástico dentre os ligantes ensaiados. Analisando individualmente os resultados obtidos pelos ligantes ilustrados na Figura 22, percebe-se que todos apresentaram uma decréscimo da elasticidade ao longo do incremento da temperatura do ensaio.

Os resultados dos ângulos de fase dos ligantes puro e modificados com a adição dos teores de 3%, 6% e 9% de lignina após o RTFO estão ilustrados na Figura 23.

Figura 23 – Ângulos de fase dos ligantes após o RTFO.



Na Figura 23, as curvas que representam os ligantes com a adição de lignina de Pinus apresentam valores de δ inferiores à curva do ligante puro para toda a faixa de temperatura do ensaio.

Sabendo-se que ângulos de fase próximos a 90° indicam ligantes com comportamento mais viscoso do que elástico, o ligante com a adição de 3% de lignina de Pinus possui o maior comportamento elástico enquanto o CAP Puro tem menor elasticidade dentre os ligantes.

Comparando os resultados antes e após o envelhecimento, verifica-se que após o envelhecimento os ligantes obtiveram maior rigidez. Tal fato é explicado pela oxidação e evaporação sofrida pelos ligantes durante o envelhecimento, causando mudanças nas propriedades reológicas do asfalto.

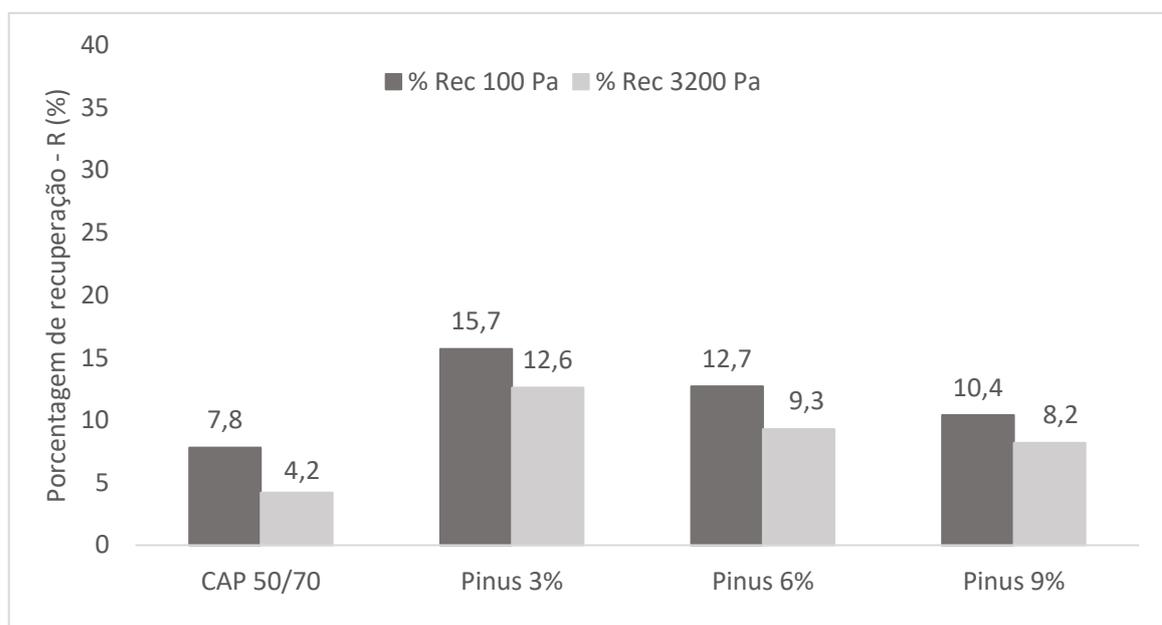
4.2 MSCR (Multiple Stress Creep and Recovery)

Com a realização do ensaio de Fluência e Recuperação sob tensões Múltiplas obtém-se parâmetros mais adequados que o $G^*/\text{sen}\delta$ para avaliar a resistência à deformação permanente dos ligantes asfálticos modificados com a adição de lignina de Pinus. Sabe-se que a rede de polímeros não é ativada com os níveis de tensão e deformação utilizados para a obtenção do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$.

Os ensaios de MSCR foram realizados para as temperaturas máximas do PG, visto que é recomendável que as análises sejam efetuadas na temperatura que o ligante estará submetido durante sua vida útil, segundo Asphalt Institute (2010).

Na Figura 24 são apresentados os resultados para o percentual de recuperação (%R) do CAP puro e ligantes com a adição dos teores de 3%, 6% e 9% de lignina proveniente de Pinus em peso.

Figura 24 – Percentual de recuperação (%R) à 100 e 3200 Pa.

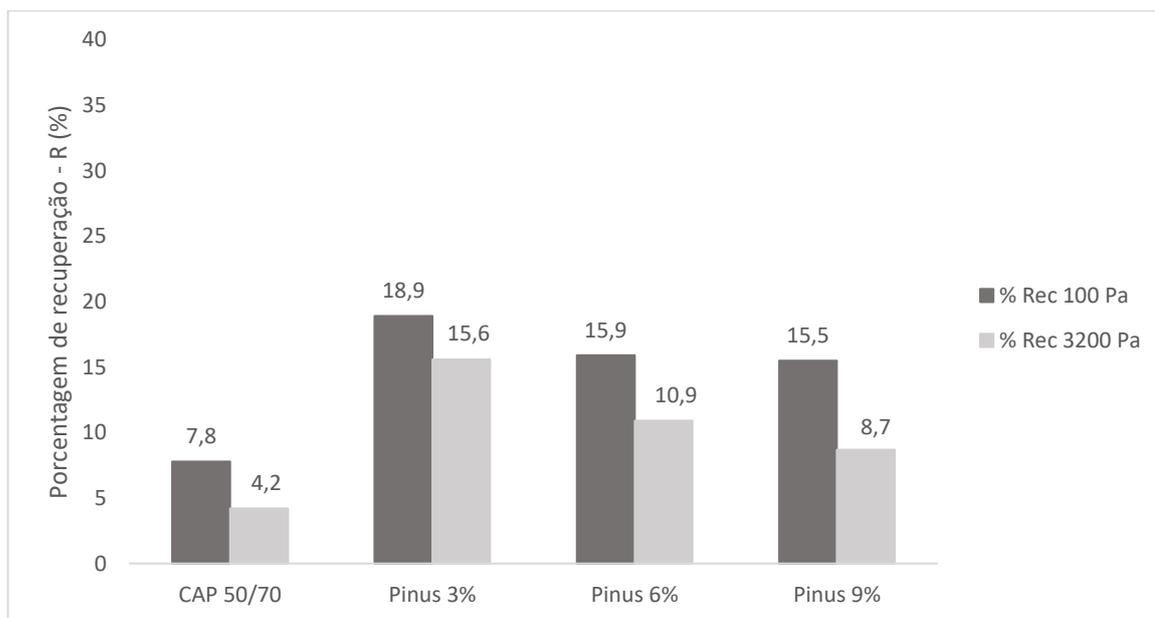


Avaliando os resultados dos percentuais de recuperação dos ligantes, observa-se a adição de lignina de Pinus proporcionou um incremento nos valores do percentual de recuperação em ambos os níveis de tensões de 100Pa e 3200Pa, visto que o CAP puro obteve os menores valores do parâmetro. Dessa forma, pode-se inferir que os ligantes modificados com a adição de lignina possuem um maior comportamento elástico e resistência à deformação permanente quando comparados ao CAP puro. Além disso, as amostras Pura e Modificadas apresentaram melhores percentuais de recuperação ao nível de tensão de 100Pa.

O ligante com a adição de 3% de lignina apresentou os maiores percentuais de R, à 100Pa e 3200Pa. Dessa forma, esse ligante possui o menor acúmulo de deformação plástica após cada ciclo de fluência e de recuperação dentre os ligantes, o que evidencia uma maior resistência à deformação permanente.

Vale ressaltar que os valores de R encontrados são para temperaturas de PG diferentes, 64°C para o CAP puro e 70°C para os ligantes com a adição de lignina de Pinus. Sabe-se que submetidos a temperaturas inferiores, os ligantes asfálticos apresentam um maior comportamento elástico. Dessa forma, o ensaio foi realizado com todos os ligantes na temperatura de PG do CAP puro, 64°C. A Figura 25 ilustra os resultados obtidos.

Figura 25 – Percentual de recuperação (%R) à 100 e 3200 Pa, à 64°C.

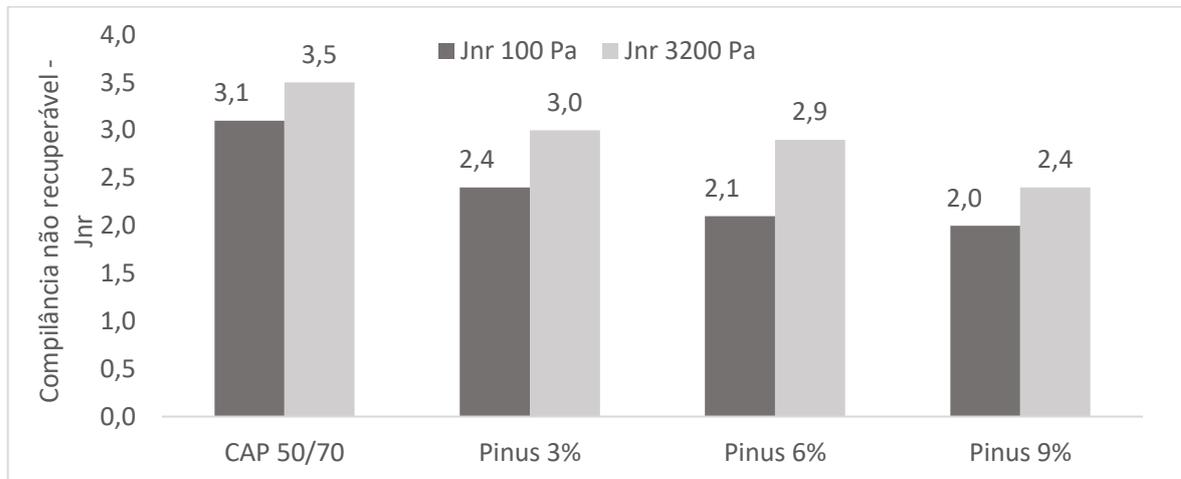


Comparando os resultados ilustrados na Figura 24 e Figura 25, observa-se um aumento dos valores de R dos ligantes modificados quando submetidos a temperatura de 64°C. Sabe-se que ligantes asfálticos são materiais viscoelásticos que quando submetidos a menores temperaturas ocorre um incremento do comportamento elástico e em elevadas temperaturas se comportam como um líquido viscoso. Dessa maneira, o aumento dos valores de R estão em concomitância com essa propriedade dos ligantes asfálticos.

O ensaio realizado na temperatura de PG máximo do CAP puro indica que a adição de lignina de Pinus confere ao ligante a capacidade de recuperar uma parcela maior de sua deformação após cada ciclo de fluência. Além disso, à 64°C, o ligante com 3% de lignina de Pinus apresenta o maior comportamento elástico dentre as amostras.

Outro parâmetro obtido por meio do ensaio de MSCR é a compliância não recuperável (Jnr). Na Figura 26 estão ilustrados os valores de Jnr para os CAPs Puro e modificados com adição de lignina de Pinus.

Figura 26 – Valores da compliância não recuperável 100 e 3200 Pa.



Para ambos os níveis de tensões de 100Pa e 3200Pa, os valores da compliância não recuperável (Jnr) são menores para os ligantes modificados. Segundo D'angelo (2010) utiliza-se o parametro Jnr para avaliar a resistência à deformação permanente dos ligantes asfálticos modificados à altas temperaturas.

Valores mais baixos de Jnr indicam uma suscetibilidade menor do ligante asfáltico à deformação permanente. Analisando a Figura 26 verifica-se que quanto maior é o teor de lignina na amostra menores são os valores da compliância não recuperável para ambos níveis de tensão. Dessa maneira, pode-se inferir que ocorre um aumento resistência do CAP Puro à deformação permanente após a adição da lignina de Pinus.

Considerando os resultados obtidos para o Jnr a 3200 Pa, apresenta-se na Tabela 4 a classificação das amostras do CAP Puro e Modificado quanto ao critério de tráfego do FHWA (Federal Highway Administration).

Tabela 4 – Classificação do CAP segundo critério da FHWA.

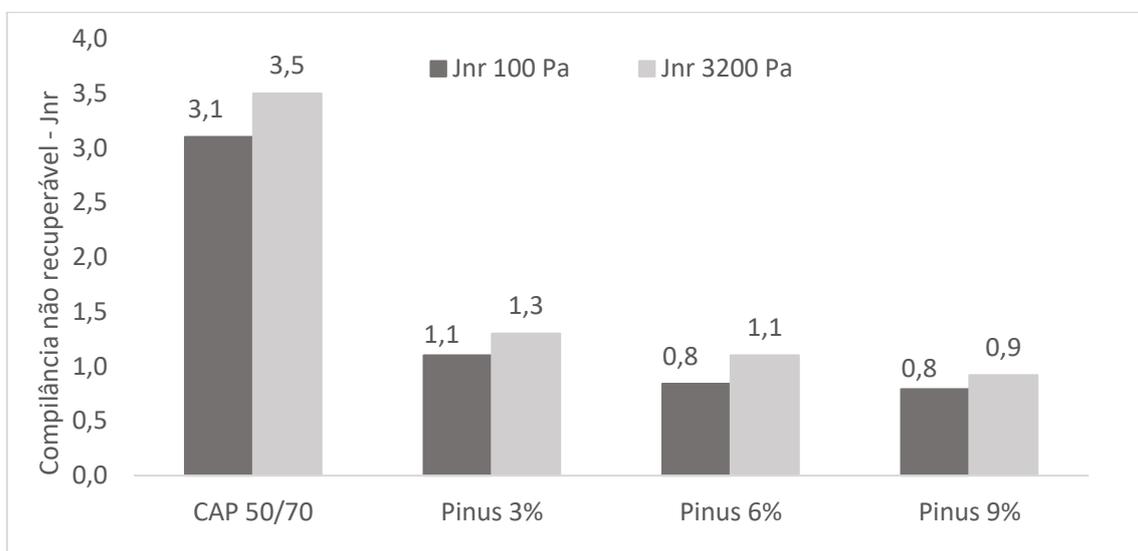
Amostra	PG	Jnr 3.2 (kPa)	Intervalo Jnr (kPa^{-1})	Nível de tráfego
CAP 50/70	64	3,5	$2,0 \leq Jnr \leq 4,0$	Padrão (S)
3% Pinus	70	3,0	$2,0 \leq Jnr \leq 4,0$	Padrão (S)
6% Pinus	70	2,9	$2,0 \leq Jnr \leq 4,0$	Padrão (S)
9% Pinus	70	2,4	$2,0 \leq Jnr \leq 4,0$	Padrão (S)

Observa-se que de acordo com a classificação das amostras quanto o critério de tráfego, todos os ligantes atenderam ao volume de tráfego padrão.

Vale salientar que as temperaturas de PG divergem entre os ligantes puro e os modificados. Dessa forma, à uma temperatura de 64°C, as amostras de CAP com a adição de lignina podem não manter os resultados de Jnr obtidos pelo o ensaio realizado na temperatura máxima do PG desses ligantes, 70°C.

A Figura 27 ilustra os resultados obtidos do ensaio realizado em todas as amostras na temperatura de 64°C, PG máximo do CAP Puro.

Figura 27 – Valores da compliância não recuperável 100 e 3200 Pa à 64°C.



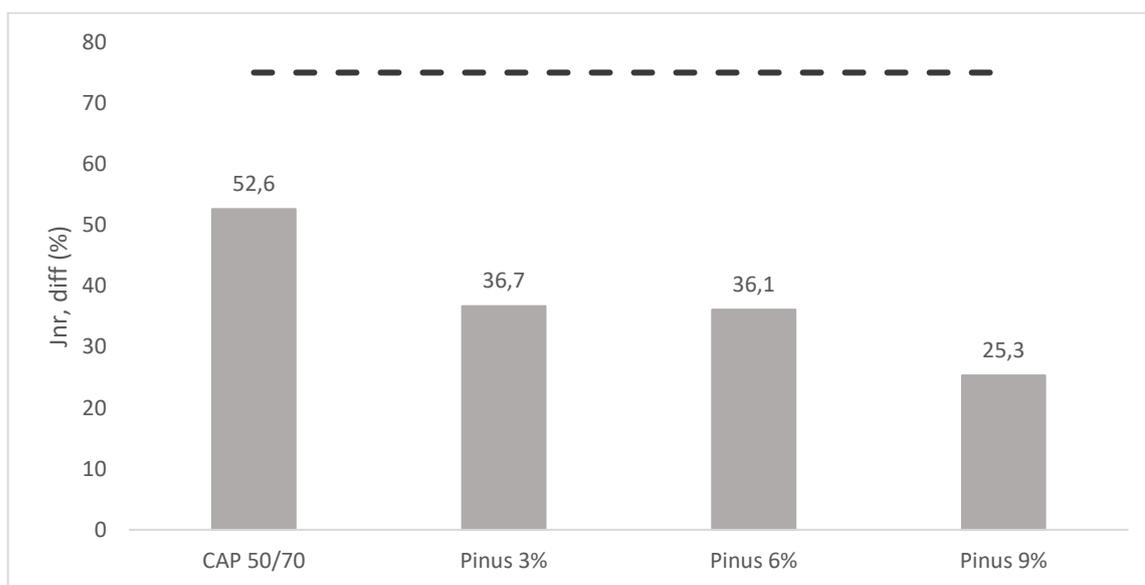
Observa-se que os ligantes com adição de lignina obtiveram menores valores de Jnr na temperatura do PG do CAP Puro em ambos os níveis de tensões de 100Pa e 3200Pa, obtendo maior resistência à deformação permanente.

De acordo com a classificação do FHWA quanto ao tráfego, os ligantes com os teores de 3% e 6% de lignina proveniente de Pinus estariam classificados a suportar tráfego pesado (H), visto que os valores de Jnr estão entre entre os limites de 1,0 kPa-1 e 2 kPa-1 à 3,2kPa. Os valores de compliância não recuperável obtidos pelo ligante com 9% de lignina indicam tráfego muito pesado (V).

Outro parâmetro obtido no ensaio de MSCR é a diferença percentual entre as compilâncias não- recuperáveis (Jnr, diff) que corresponde à relação entre a diferença do Jnr à 100Pa e 3200Pa.

A Figura 28 ilustra os resultados obtidos de Jnr,diff para o CAP Puro e modificado com a adição de lignina.

Figura 28 – Percentual entre as compilâncias não- recuperáveis.

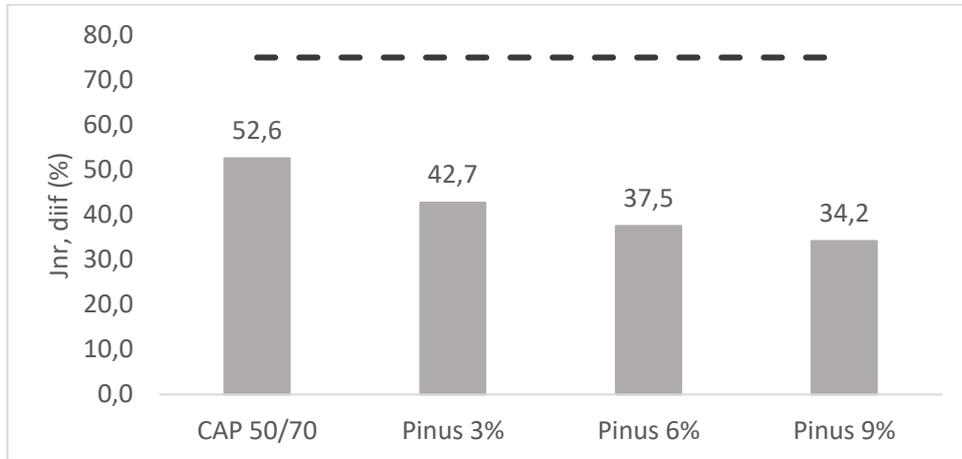


Segundo Sobreiro (2014), para que o CAP não seja excessivamente sensível à variação do nível de tensão, o valor de Jnr, diff não deve exceder 75%. Em relação aos resultados do Jnr, diff observa-se todas as amostras de CAP apresentam diferenças de percentuais inferiores ao limite de 75%, representado pela linha tracejada.

Verifica-se também que quando comparadas ao CAP 50/70 todas amostras com a adição de lignina de Pinus são menos sensíveis a variação de tensões, por apresentarem valores de Jnr, diff inferiores ao do CAP Puro. O Ligante com o teor de 9% apresenta a maior resistência à variação de tensões.

A Figura 29 ilustra os valores de Jnr, diff dos ligantes à temperatura do PG máximo do CAP Puro.

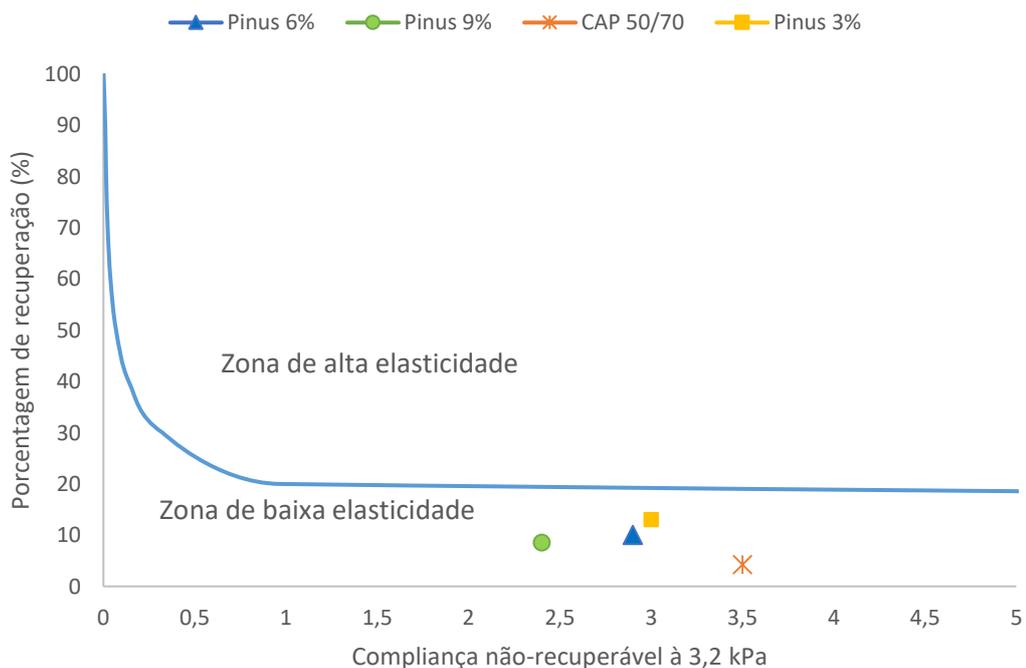
Figura 29 – Percentual entre as compilâncias não- recuperáveis à 64°.



Observa-se que os resultados foram semelhantes ao ensaio realizado ilustrado na Figura 27. As amostras com maiores teores lignina obtém menores valores de Jnr,diff, podendo-se inferir que a adição dos modificadores diminuiu a sensibilidade do ligante às variações de tensão. Nenhuma amostra apresentou diferenças de percentuais inferiores a 75%.

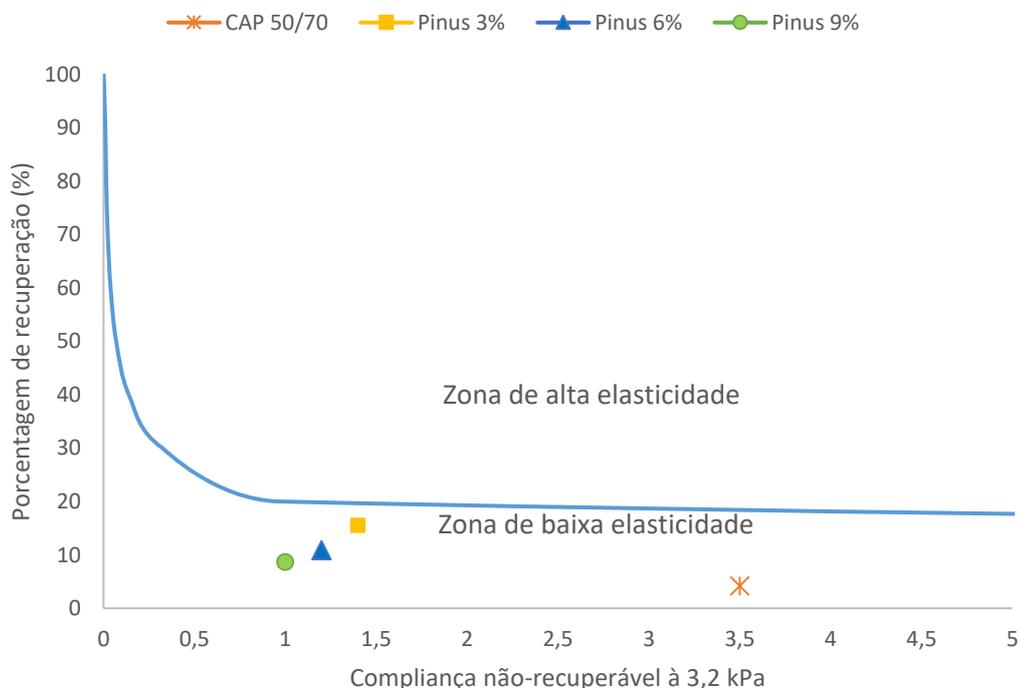
A Figura 30 apresenta o gráfico dos valores dos percentuais de recuperação versus a compliância não-recuperável (Jnr), com o objetivo de analisar o nível elasticidade do CAP Puro e modificados com adição de lignina.

Figura 30 – Percentual de recuperação versus a compliância não recuperável.



O gráfico dos valores dos percentuais de recuperação versus a compliância não-recuperável (Jnr), com todas amostras submetidas à 64°C é apresentado na Figura 31.

Figura 31 – Percentual de recuperação versus a compliância não recuperável à 64°C.

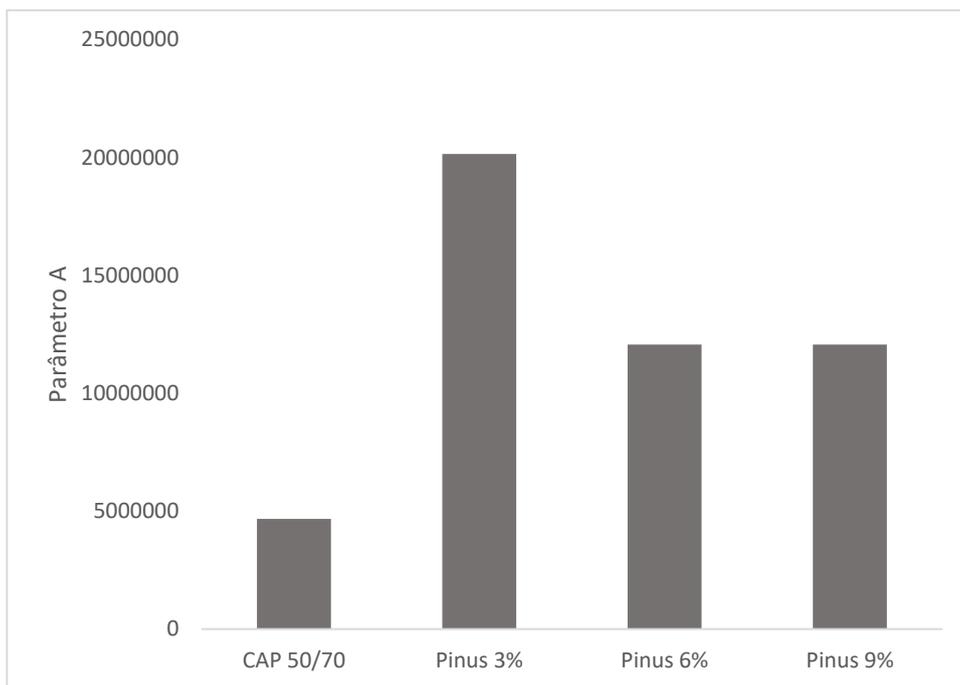


Observando os resultados percebe-se que todas as amostras estão localizadas na zona de baixa elasticidade, para ambas condições de ensaio. Porém, é notável que a adição dos teores de 3%, 6% e 9% de lignina proveniente de Pinus promovem a aproximação das amostras modificadas à zona da alta elasticidade, visto que o percentual de recuperação das amostras e redução dos valores da compliância não recuperável tem valores superiores nos ligantes modificados quando comparados ao CAP Puro.

4.3 LAS

A Figura 32 ilustra os valores do parâmetro “A” obtidos para o CAP Puro e modificados com a adição dos teores de 3%,6% e 9% de lignina proveniente de Pinus.

Figura 32 – Valores do parâmetro A.

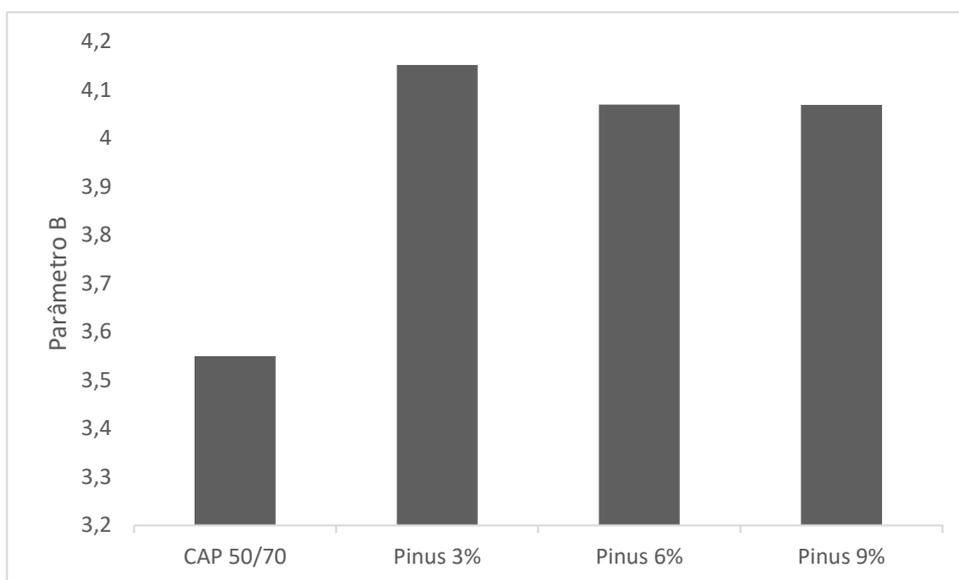


O parâmetro A está relacionado integridade do material em função do dano acumulado, maiores valores desse parâmetro inferem que a integridade inicial da amostra de ligante asfáltico foi mantida. Observa-se que o ligante com a adição do teor de 3% de lignina de Pinus apresentou integridade significativamente maior quando comparando ao CAP Puro. Inere-se também que a adição dos teores de 6% e 9% de lignina aumentou os valores de A e consequentemente uma maior característica de manter à sua integridade inicial.

Segundo Nuñez (2013) se o material preserva sua integridade ao longo do número de ciclos medida por meio do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$, o valor do parâmetro A será elevado. Caso contrário, o ligante asfáltico sofre uma queda rápida dos valores de $G^*/\text{sen}\delta$, o parâmetro A será baixo. Dessa forma, os resultados obtidos com o parâmetro A estão em concomitância aos resultados do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ obtidos nessa pesquisa, visto que o ligante com 3% de lignina apresentou o maior valor de $G^*/\text{sen}\delta$ e a adição de lignina também promoveu o aumento de $G^*/\text{sen}\delta$, visto que o CAP Puro apresentou os menores valores de $G^*/\text{sen}\delta$.

Na Figura 33 apresentam-se os valores do parâmetro “B” obtidos para ao ligantes puro e modificados.

Figura 33 – Valores do parâmetro B.



Segundo Nuñez (2013) o parâmetro B representa a sensibilidade ao nível de deformação. Maiores valores absolutos de B indicam que a vida de fadiga do ligante asfáltico decresce a uma taxa maior quando a amplitude de deformação aumenta. Da mesma forma, baixos valores absolutos de B indicam que a vida de fadiga do ligante asfáltico decresce a uma taxa menor com o aumento da amplitude de deformação (NUÑEZ, 2013).

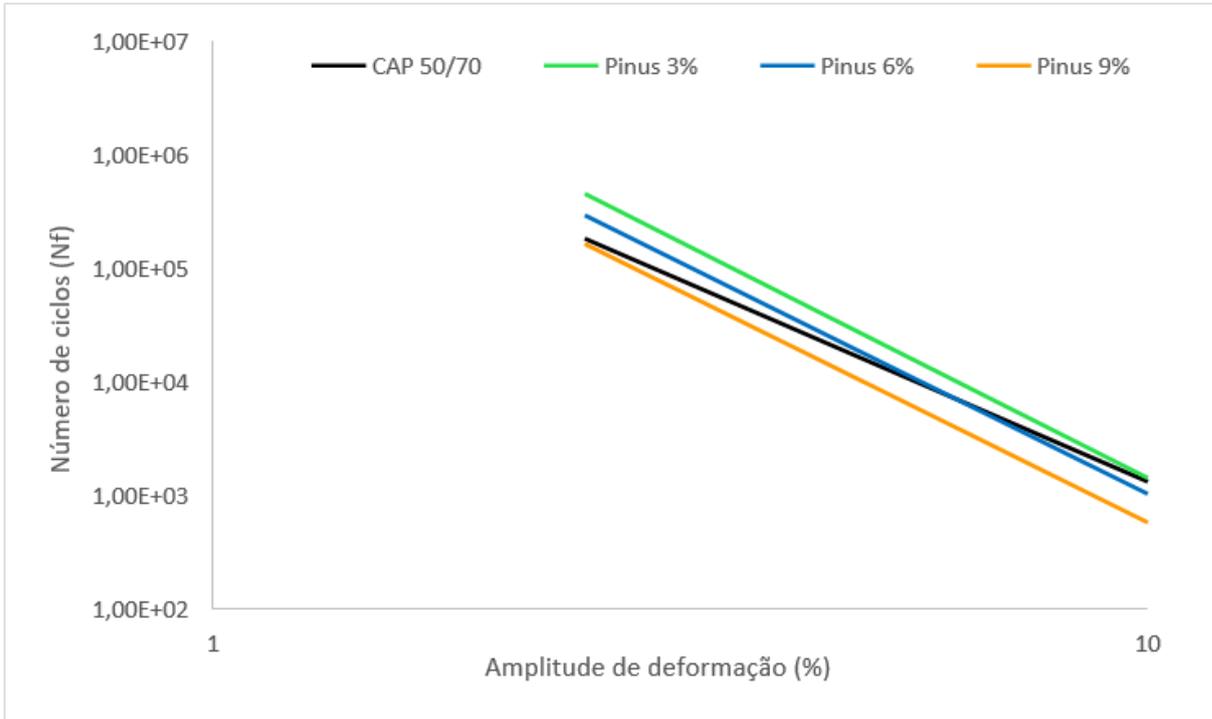
Maiores valores do parâmetro B foram apresentados pelos ligantes com a adição de lignina, implicando que a adição de lignina proveniente de Pinus aumentou a sensibilidade à variação do nível de deformações do CAP Puro.

Segundo Pamplona (2014) o parâmetro B depende da inclinação do gráfico do módulo de armazenamento (G') versus a frequência, obtido a partir do ensaio de varredura de frequência. Dessa forma, a diminuição do parâmetro B dos ligantes modificados implica que a adição de lignina de Pinus aumentou a suscetibilidade ao tempo e variação de temperatura do CAP Puro, visto que há uma diminuição na inclinação do gráfico de G' versus frequência.

Segundo Nuñez (2013) o volume de tráfego suportado pelo ligante em função das deformações aplicadas está relacionado com o número de ciclos até a falha (N_f), indicador da vida de fadiga do material.

A Figura 34 apresenta valores do parâmetro N_f em diferentes níveis de deformação, no intuito de estabelecer uma relação entre a carga aplicada e a vida de fadiga do material, utilizando o princípio de dano contínuo viscoelástico (VECD) a temperatura de 25°C.

Figura 34 – Variação do número de ciclos na ruptura em função da amplitude de deformação.



Dessa forma, de acordo com os dados da Figura 33, o material que se destaca com o melhor comportamento à fadiga é o ligante com o teor de 3% de lignina de Pinus que apresentou valores superiores de Nf para todas amplitudes de deformação. Esse resultado está coerente com os resultados do parâmetro A, já que a amostra com 3% de lignina obteve resultados de maior integridade ao material para diferentes níveis de deformação. Ao analisar a curva referente ao ligante com 3% de lignina observa-se a sua inclinação é maior que a inclinação da curva da amostra de CAP Puro, esse comportamento está em concomitância com os resultados obtidos do parâmetro B, que indicaram uma menor sensibilidade ao nível de deformação para o CAP Puro.

O ligante com 9% de lignina proveniente de Pinus em comparação com o CAP Puro possui pior comportamento à fadiga, uma vez que obteve valores de Nf inferiores ao CAP Puro em todas amplitudes de deformação.

O ligante com 6% de lignina de Pinus apresentou em menores amplitudes uma melhor característica de manter à sua integridade inicial em função do dano acumulado que o CAP Puro. No entanto, como o ligante possui maior sensibilidade ao nível de deformação, CAP Puro obteve melhor comportamento à fadiga em maiores amplitudes.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

5.1 Considerações Finais

Os resultados dos ensaios reológicos dos ligantes mostrou que a adição da lignina proveniente de Pinus ao CAP puro confere um maior comportamento elástico, maior resistência ao trincamento ocasionado pela variação térmica e à deformação permanente, além de elevar a temperatura máxima de uso do CAP.

Diante dos resultados do MSCR, a modificação do CAP 50/70 com lignina foi benéfica pois proporcionou uma maior resistência à deformação permanente quando comparados ao CAP puro.

Os resultados obtidos no ensaio LAS indicam que os ligantes com a adição de lignina mantiveram uma maior integridade do material em função do dano acumulado, principalmente o ligante com o teor de 3% de lignina de Pinus que apresentou integridade significativamente superior ao CAP Puro. No entanto, a adição de lignina aumentou a sensibilidade à variação do nível de deformações do ligante puro. Apenas o ligante com o teor de 3% de lignina de Pinus que apresentou melhor comportamento à fadiga que o CAP Puro.

5.2 Sugestões para Pesquisas Futuras

Com a finalidade de aprofundamento desta pesquisa, são feitas as seguintes sugestões de estudo nesta área:

- Analisar reologicamente o comportamento do ligante com teores de lignina diferentes aos utilizados neste estudo;
- Realização de ensaios reológicos com diferentes tipos de lignina, provenientes de madeiras de espécies vegetais diferentes;
- Realizar análise química por FTIR;
- Estudar as propriedades mecânicas de misturas asfálticas que utilizam ligante asfáltico modificado com lignina proveniente de Pinus.

REFERÊNCIAS

AZADI, POOYA; OLIVER R. "Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 21:p 506–523, 2013.

AMARAL, Simonne da Costa. Estudos de misturas asfálticas densas com agregados do estado do Pará, utilizando asfalto convencional (CAP-40) e asfalto modificado com polímero SBS (BETUFLEX B 65/60). 2000. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

ANDERSON, David A.; CHRISTENSEN, Donald W.; BAHIA, Hussain. Physical properties of asphalt cement and the development of performance-related specifications. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 60, 1991.

ANDERSON, David A.; KENNEDY, Thomas W. Development of SHRP binder specification (with discussion). *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 62, 1993.

BAHIA, Hussain U.; ANDERSON, David A. Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binders (with discussion). *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 62, 1993.

BASSA, Ana Gabriela Monnerat Carvalho. Misturas de madeira de *Eucalyptus grandis* x *Eucalyptus urophylla*, *Eucalyptus globulus* e *Pinus taeda* para produção de celulose Kraft através do Processo Lo-Solids®. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

BERNUCCI, L.B.; MOTTA, L.G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J.B.; Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros. PETROBRAS: Abeda, 739p., Rio de Janeiro, 2008.

BRINGEL, Raquel Moraes. Estudo químico e reológico de ligantes asfálticos modificados por polímeros e aditivos. 2007. Tese de Doutorado. Tese de Mestrado, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza/CE.

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, 2009.

BRUNDTLAND, Gro Harlem. What is sustainable development. *Our common future*, p. 8-9, 1987.

CAVALCANTE, Fabiano Pereira et al. Efeito da adição dos óleos de *ricinus communis* e *linus usitatissimum* nas propriedades reológicas do cimento asfáltico de petróleo puro e modificado. 2016.

DEPEC (Economia em Dia). Papel e Celulose. Disponível em:<http://www.economiaemdia.com.br/EconomiaEmDia/pdf/infset_papel_e_celulose.pdf>. Consultado em: 04 dez. 2018.

DUTTA, S.; DE, S.; ALAM, I.; ABU-OMAR, M. M.; SAHA, B. Direct Conversion Of Cellulose And Lignocellulosic Biomass Into Chemicals And Biofuel With Metal Chloride Catalysts. *Journal of Catalysis*, v. 288, p. 8-15, 2012.

D'ANGELO, J. The multiple stress creep recovery (MSCR) procedure. Technical brief, p. 11-38, 2010.

D'Angelo J. A. Effect of Polyphosphoric Acid on Asphalt Binder Properties. *Transportation Research*, p. 27–39, 2012.

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.

FAXINA, Adalberto Leandro. Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha. 2006. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

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.

GOMES, Fabiana Aparecida. Avaliação dos processos kraft convencional e Lo-Solids® para madeira de *Pinus taeda*. 2009. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.

GONZÁLEZ, S. M.; HUAMÁN, A. O. Diseño moderno de pavimentos asfálticos. ICG, lima, 2006.

HATFIELD, Ronald; VERMERRIS, Wilfred. Lignin formation in plants. The dilemma of linkage specificity. *Plant physiology*, v. 126, n. 4, p. 1351-1357, 2001.

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo. Informações básicas sobre materiais asfálticos. Comissão de asfalto. 1999.

JOHNSON, Carl Moody. Estimating asphalt binder fatigue resistance using an accelerated test method. 2010. Tese de Doutorado. University of Wisconsin-Madison.

JÚNIOR, José Manoel Rosa. Estudo das propriedades reológicas do cimento asfáltico de petróleo (CAP50/70) modificado com polímeros funcionalizados. 2015. Tese de Doutorado. Universidade Federal de Campina Grande.

LIMA, A. F.; JARÁ, E. R. P.; ALFONSO, V. A. Madeira como matéria-prima para fabricação de pasta celulósica. PHILIPP, P.; D'ALMEIDA, MLO *Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica*, v. 2, p. 129-167, 1988.

- LORA, Jairo H.; GLASSER, Wolfgang G. Recent industrial applications of lignin: a sustainable alternative to nonrenewable materials. *Journal of Polymers and the Environment*, v. 10, n. 1-2, p. 39-48, 2002.
- MAITY, S. K. Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 43, p. 1427-1445, 2015.
- MIRANDA, Roselane Estela dos Santos de. Impactos ambientais decorrentes dos resíduos gerados na produção de papel e celulose. 2008.
- MORAIS, Sérgio Antônio L.; DO NASCIMENTO, Evandro Afonso; DE MELO, Dárley Carrijo. Análise da madeira do Pinus oocarpa parte II: caracterização estrutural da lignina de madeira moída. *Rev Árvore*, v. 29, p. 471-478, 2005.
- MOTHÉ, Michelle Gonçalves. Estudo do comportamento de ligantes asfálticos por reologia e análise térmica. 2009. Tese de Doutorado. Dissertação, UFRJ.
- NEGRÃO, D.P. Estudo de Asfaltos Modificados por Polímeros do tipo RET para Aplicações em Pavimentos. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2006.
- NUÑEZ, Javier Yesid Mahecha. Caracterização à fadiga de ligantes asfálticos modificados envelhecidos a curto e longo prazo. 2013. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- ODA, Sandra. Análise da viabilidade técnica da utilização do ligante asfalto-borracha em obras de pavimentação. São Paulo, 2000.
- OLIVEIRA, Fernanda de Carvalho. Oxidação de lignina proveniente de resíduos lignocelulósicos agroindustriais para obtenção de compostos químicos aromáticos de maior valor agregado. 2015. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo.
- PAMPLONA, Thaís Ferreira; NUÑEZ, Javier Yesid Mahecha; FAXINA, Adalberto Leandro. Desenvolvimentos recentes em ensaios de fadiga em ligantes asfálticos. *TRANSPORTES*, v. 22, n. 3, p. 12-25, 2014.
- PASQUINI, Daniel et al. Surface Morphology and Molecular Organization of Lignins in Langmuir–Blodgett Films. *Langmuir*, v. 18, n. 17, p. 6593-6596, 2002.
- PHILIPP, Paul; D'ALMEIDA, M. L. O. Celulose e papel: tecnologia de fabricação da pasta celulósica. São Paulo: ITP, 1988.
- SANTOS, Iris Dias. Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e na contração da madeira e no rendimento e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado. 2008.
- SANTOS, Nataliene Silva dos et al. Propriedades reológicas do ligante asfáltico (CAP 50/70) modificado por adição de lignina. 2017.

SILVA, T.; ALBUQUERQUE, B; MIRANDA, M. Estudo da lignina e seu potencial como bioaditivo para uso em misturas asfálticas. ANPET, 2014.

SOBREIRO, Fernanda Pilati. Efeito da adição de ácidos fosfóricos no comportamento reológico de ligantes asfálticos puros e modificados com copolímero SBS. 2014. Tese de Doutorado. Universidade de São Paulo

VANDERGHEM, C. Impact of formic/acetic acid and ammonia pre-treatments on chemical structure and physico-chemical properties of *Miscanthus giganteus* lignin. *Polymer Degradation and Stability*, v. 96, p. 1761-1770, 2011.

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

XU, Guangji; WANG, Hao; ZHU, Hongzhou. Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin. *Construction and Building Materials*, v. 151, p. 801-808, 2017.