



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

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO CAP 50/70
MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA PROVENIENTE DE PINUS E
EUCALIPTO**

Fllávio Marcell dos Santos Lucena

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Carina Silvani

Campina Grande - PB

Julho/2019

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES QUÍMICAS DO LIGANTE ASFÁLTICO CAP 50/70
MODIFICADO POR ADIÇÃO DE LIGNINA PROVENIENTE DE PINUS E
EUCALIPTO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Campina Grande - PB

Julho/2019

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

Fllávio Marcell dos Santos Lucena

Trabalho de Conclusão de Curso submetido à
Universidade Federal de Campina Grande como
parte dos requisitos necessários para obtenção
do Grau de Bacharel em Engenharia Civil.

Área de habilitação: Geotécnica.

Sub-área: Pavimentação.

Orientadora: Prof^ª. Dr^ª. Carina Silvani
Coorientadora: Prof^ª. Dr^ª. Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça

Campina Grande - PB

Julho/2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado saúde, força e esperança para superar todas as dificuldades encontradas durante essa jornada, e por ter me concebido a oportunidade de chegar até aqui.

A minha mãe, Suely, por todo empenho, dedicação e paciência, por ser minha base e meu porto seguro. Ao meu pai, Edmundo, por sempre ter acreditado no meu potencial e me apoiar sempre. Ao meu irmão Felipe, por sempre ter estado ao meu lado e ter acreditado na conquista dos meus sonhos.

À minha orientadora, Carina Silvani, pelo compromisso com seus alunos, apoio, paciência e compreensão, que tornaram possível a conclusão deste trabalho, serei eternamente grato.

À minha coorientadora, Ana Maria Gonçalves Duarte Mendonça, pela paciência, disponibilidade e atenção com seus alunos.

Aos meus amigos que dividiram o mesmo teto comigo durante esses anos, Filipe, Gutemberg, Higo, João Elias, João Vitor e Ramonn, pelo companheirismo e amizade.

Aos meus colegas e amigos proporcionados pelo curso de Engenharia Civil, especialmente, Raabi, Paula, Ricardo, Ítalo, Victor, Agleyson e Ana Cristina.

A todos os meus familiares e amigos, pelo otimismo e palavras de incentivo.

A Universidade Federal de Campina Grande, seu corpo docente, direção e administração, pela oportunidade pela oportunidade fazer o curso de Engenharia Civil.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho primeiramente a Deus, por ser essencial em minha vida, autor de meu destino, meu guia, socorro presente na hora da angústia, ao meu pai, minha mãe e ao meu irmão, por terem sempre me motivado e não me deixado desistir.

EPÍGRAFE

“O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis.”

(José de Alencar)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Esquema simplificado de refino do petróleo em um estágio.....	19
Figura 2 – Esquema de separação das frações do petróleo de acordo com a solubilidade.....	23
Figura 3 – Representação esquemática das estruturas químicas das frações: saturados, asfaltenos, resinas e aromáticos.....	24
Figura 4 – Microestrutura do asfalto proposta por Yen.....	25
Figura 5 – Envelhecimento do ligante durante a usinagem, aplicação e quando em serviço.....	26
Figura 6 – Representação esquemática de uma medida no FTIR.....	27
Figura 7 – Espectro na região do infravermelho de um ligante asfáltico em absorbância versus número de onda.	28
Figura 8 – Compostos formados da oxidação dos ligantes asfálticos devido ao envelhecimento: (a) ácidos carboxílicos, (b) carbonilas, (c) sulfóxidos e (d) anidridos.	29
Figura 9 – Estruturas moleculares de fenilpropano.	30
Figura 10 – Estrutura genérica de lignina.	31
Figura 11 – Ligante asfáltico CAP50/70.	34
Figura 12 – Lignina Pinus (a) e Eucalipto (b).	34
Figura 13 – Agitador mecânico FISATOM modelo 722.....	35
Figura 14 – Estufa de filme fino rotativo.....	36
Figura 15 – Espectrômetro BRUKER modelo FT-IR VERTEX 70.....	38

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Composição média de alguns tipos de petróleos.	22
Tabela 2 – Correlação simplificada dos grupos funcionais presentes nos ligantes asfálticos.	28
Tabela 3 – Composição média de madeiras de coníferas e folhosas.	29

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Especificações para Cimento Asfáltico de Petróleo - CAP	21
--------------------------------------------------------------------------	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CGS	Sistema de unidades (Centímetro-Grama-Segundo)
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura Terrestre
EVA	Etileno Acetato de Vinila
FTIR	<i>Fourier Transform Infrared</i>
IST	Índice de Susceptibilidade Térmica
NBR	Norma Brasileira
REDUC	Refinaria Duque de Caxias
RTFO	<i>Rolling Thin Film Oven</i>
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SBR	Borracha de Estireno-Butadieno
SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
SEBS	Estireno-Etileno-Butadieno-Estireno
SHRP	Strategic Highway Research Program
SI	Sistema Internacional de Unidades
SUPERPAVE	Superior Performing Asphalt Pavements
PG	Performance Grade

RESUMO

A introdução dos modificadores para os ligantes asfálticos e misturas asfálticas, no intuito de evitar o surgimento dos defeitos no pavimento, conferem melhorar a qualidade do ligante asfáltico e por conseguinte, proporcionar ao pavimento uma maior vida de serviço. A modificação de ligantes asfálticos é uma prática que visa aumentar a resistência às deformações permanentes, como 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. Assim, este trabalho tem o objetivo de estudar a modificação do ligante asfáltico 50/70 por dois tipos de lignina, provenientes de espécies diferentes, folhosa (Pinus) e coníferas (Eucalipto), nos teores de 3%, 6% e 9%. Nesta pesquisa foram realizados o procedimento de envelhecimento RTFO e o ensaio químico FTIR. Os resultados indicaram que incorporação da lignina ao CAP 50/70 pode reduzir o processo de envelhecimento, através da redução do processo de oxidação do ligante, tendo sido considerado como teor ótimo de 6% de lignina de Eucalipto, porém é necessário a realização de outros ensaios químicos que atestem as indicações verificadas neste trabalho. Dessa maneira, a utilização desse polímero natural pode ser uma alternativa viável para o aproveitamento do excedente de lignina das indústrias de papel e celulose, evitando o descarte inadequado no meio ambiente, como também, economicamente por poder substituir uma porcentagem em peso do ligante utilizado na pavimentação, gerando uma fonte de renda extra para as indústrias produtoras de papel e celulose, além de ser utilizada no lugar de polímeros sintéticos com custos elevados.

Palavras-chave: Propriedades químicas, Modificação do ligante asfáltico, Oxidação do ligante asfáltico, Ensaio químico FTIR.

ABSTRACT

The introduction of modifiers for asphalt binders and asphalt mixtures, in order to avoid the appearance of pavement defects, improves the quality of the asphalt binder and therefore provides a longer service life for the pavement. The modification of asphalt binders is a practice that aims to increase the resistance to permanent deformations, such as cracks caused by fatigue or thermal variations, as well as, consequently, improve road safety and comfort conditions and reduce maintenance costs. The objective of this work was to study the modification of the asphaltic binder 50/70 by two types of lignin, from different species, hardwood (Pinus) and conifers (Eucalyptus), at levels of 3%, 6% and 9%. In this research the RTFO aging procedure and the FTIR chemical test were performed. The results indicated that incorporation of lignin to the CAP 50/70 can reduce the aging process by reducing the binder oxidation process, but it is necessary to perform other chemical tests that attest to the indications verified in this work. In this way, the use of this natural polymer can be a viable alternative for the exploitation of the lignin surplus of the paper and cellulose industries, avoiding the inadequate disposal in the environment, as well as economically to be able to substitute a percentage by weight of the binder used in the paving, generating an extra source of income for the pulp and paper producing industries, as well as being used in place of high-cost synthetic polymers.

Keywords: Properties, asphalt binders, engineering.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	14
1.1 Justificativa.....	16
1.2 Objetivos	16
1.2.1 Objetivo Geral.....	16
1.2.2 Objetivos Específicos.....	16
2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 Ligantes Asfálticos.....	18
2.1.1 Propriedades físicas	20
2.1.2 Composição química.....	22
2.1.3 O processo de envelhecimento.....	25
2.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR	26
2.2 Liginina	29
2.2.1 A lignina como aditivo de ligantes asfálticos	31
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
3.1 Materiais.....	33
3.2 Métodos.....	34
3.2.1 Modificação do Ligante Asfáltico com lignina	34
3.2.2 Nomenclatura das amostras	36
3.2.3 Envelhecimento a curto prazo.....	36
3.2.3.1 Estufa de filme fino rotativo – RFTO.....	36
3.2.4 Caracterização química.....	37
3.2.4.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR	37
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1 Envelhecimento a curto prazo	39
4.2 Análise química dos ligantes asfálticos por meio do FTIR.....	40
5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS.....	45
5.1 Considerações finais.....	45
5.2 Sugestões para pesquisas futuras.....	46
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	48

1. INTRODUÇÃO

As rodovias são responsáveis pela integração econômica das diferentes regiões do território brasileiro e constituem um dos principais sistemas de transporte utilizado para o escoamento de produções e cargas, além da circulação e deslocamento de pessoas. Logo, essa infraestrutura necessita constantemente de avaliação e renovação devido a degradação dos pavimentos, especialmente pavimentos asfálticos, garantindo que as rodovias sejam mantidas em condições adequadas de uso, evitando acidentes e assegurando conforto e segurança aos usuários.

A deterioração dos pavimentos asfálticos dar-se-á devido a influência de fatores como aumento do volume de tráfego, excesso de carga transportada por eixo, pressão de enchimento dos pneus elevada, má execução do processo construtivo e emprego de materiais com características inapropriadas para compor a estrutura do pavimento. Estes fatores aliados a condições adversas de clima e grandes variações térmicas ao longo do ano, provocam a diminuição da vida útil das rodovias, elevando os custos de restauração e manutenção (SOBREIRO, 2014).

A degradação dos pavimentos asfálticos apresenta-se principalmente no formato de deformações permanentes como afundamentos nas trilhas de rodas, deformações plásticas no pavimento sob cargas cíclicas, e na formação de trincas por fadiga. Esses tipos de patologias comprometem o desempenho funcional e estrutural dos pavimentos, levando-os a perda de sua regularidade e serventia (CRAVO, 2016).

Dentro desse contexto, é imprescindível a busca por soluções e o desenvolvimento de tecnologias que melhorem a durabilidade e o desempenho da capa asfáltica, a partir de estudos com os materiais que constituem o revestimento asfáltico, com objetivo de melhorar as características do produto final. No que se refere ao Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP), vários estudos vêm sendo realizados, principalmente com a adição de modificadores poliméricos (BRINGEL, 2007; FERNANDES, 2009; SOBREIRO, 2014; ROSA JÚNIOR, 2015; NASCIMENTO, 2015), buscando o aprimoramento das propriedades químicas, reológicas e mecânicas dos ligantes convencionais (SOBREIRO, 2014).

A utilização de polímeros no ligante asfáltico proporciona o aumento da resistência às deformações permanentes, trincas ocasionadas por fadiga ou por variações térmicas e, por conseguinte, permite melhorar as condições de segurança e conforto das rodovias e reduzir custos com manutenções. Os polímeros mais comumente utilizados em estudos para a

modificação de ligantes asfálticos são o SBS (copolímero de estireno-butadieno-estireno), SIS (copolímero de estireno-isopreno-estireno), SEBS (copolímero de estireno-etileno-butadieno-estireno), ABS (copolímero de acrilonitrila-butadieno-estireno), EVA (copolímero de etileno-acetato de vinila), SBR (borracha de estireno-butadieno), polietileno e borracha de pneu moído (BERNUCCI *et al.*, 2008).

Associado à procura por modificadores de ligantes asfálticos, destaca-se o conceito de sustentabilidade, impulsionando pesquisas com a utilização de modificadores naturais (óleos vegetais de canola, mamona, linhaça, algodão, dendê, soja, milho e moringa) e reaproveitados de processos industriais (fibras de biomassa, lodos, asfalto natural e enxofre), além de estudos recentes com lignina (DIAS, 2014; BATISTA, 2017; SANTOS, 2017).

A lignina é um dos principais componentes macromoleculares da madeira, constituinte da parede celular, que representa cerca de 16 a 30 % da massa seca, dependendo da espécie vegetal, sendo o segundo material mais abundante no reino vegetal depois da celulose (KLOCK *et al.*, 2013). É um polímero natural, formado principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano, composto por moléculas tridimensionais amorfas, sendo responsável por conferir rigidez, impermeabilidade e resistência mecânica aos tecidos vegetais, além de resistir a ataques de microrganismos (SANTOS, 2008).

A indústria de papel e celulose é responsável pela produção em larga escala de lignina em todo o mundo, sendo obtida como um subproduto do processo de polpação da madeira. A lignina extraída deste processo é aproveitada para geração de energia por meio da sua queima, na própria indústria, gerando ainda assim um excedente, que é descartado (OLIVEIRA, 2015). Assim, surge o interesse no desenvolvimento de alternativas de aproveitamento para este excedente de lignina, evitando o descarte inadequado no meio ambiente e gerando uma fonte de renda extra para as indústrias produtoras de papel e celulose (SANTOS, 2017).

Botaro *et al.*, (2006) comentam que a estrutura da lignina se assemelha, do ponto de vista macromolecular, aos componentes do CAP e assim como ocorre nos ligantes modificados com os demais polímeros, deve haver compatibilidade entre o polímero e a matriz asfáltica. Desta forma, levando em consideração as propriedades conferidas pela lignina ao tecido vegetal, agindo como um agente antioxidante, a lignina demonstra grande potencial como modificador, podendo melhorar o desempenho do ligante puro, potencializando suas propriedades reológicas e agindo como um retardante do envelhecimento oxidativo do ligante asfáltico (SANTOS, 2008).

1.1 Justificativa

A malha rodoviária no Brasil é constituída, principalmente, por pavimento asfáltico, sendo o principal meio de circulação de pessoas e bens de consumo, assim, fundamental para o crescimento social e econômico do país, bem como a interligação de suas regiões e integração da matriz de transporte brasileira. Além do que representa 95% na matriz de transporte de passageiros e mais de 61% na de cargas, conforme a Confederação Nacional de Transportes - CNT (2017). Neste contexto, é imprescindível a manutenção da estrutura dos pavimentos para garantir a qualidade do funcionamento deste modal.

O estudo do comportamento de ligantes asfálticos é interessante devido à relação existente entre qualidade do pavimento e desempenho do ligante. 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, químicas 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 o efeito da adição de lignina de diferentes espécies vegetais, Pinus e Eucalipto, nas propriedades químicas do ligante asfáltico CAP 50/70, nas condições normal e envelhecida.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Caracterizar quimicamente o ligante CAP 50/70 puro e modificado por adição de lignina proveniente do Pinus e do Eucalipto nos teores de 3%, 6% e 9%, antes e após envelhecimento a curto prazo;

- Verificar o efeito do envelhecimento a curto prazo nas propriedades químicas do ligante CAP 50/70 puro e modificado por adição de lignina proveniente do Pinus e do Eucalipto nos teores supracitados.

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 da Pesquisa e Organização deste estudo;
- Fundamentação Teórica – São tratados os assuntos mais relevantes ao desenvolvimento deste trabalho, tais como: propriedades, usos e aplicações do ligante asfáltico 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 e do Eucalipto ao ligante CAP 50/70 puro;
- Considerações Finais e Sugestões para pesquisas futuras – São apresentadas as considerações obtidas acerca da pesquisa e as sugestões para estudos sobre o tema;
- Referências – São listadas as pesquisas citadas neste estudo.

2. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 Ligantes Asfálticos

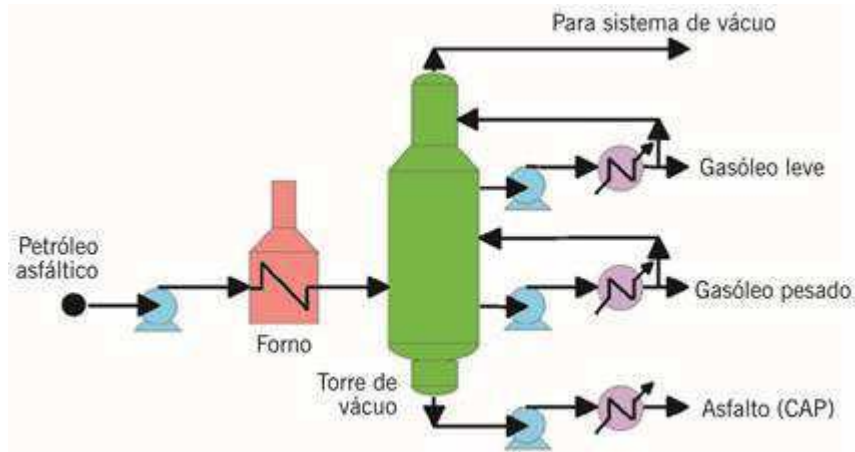
O asfalto, amplamente utilizado em pavimentação de rodovias, é um ligante betuminoso que provém da destilação do petróleo e que pode ser obtido através de um processo de evaporação lenta das frações mais leves de petróleo de lagos localizados na superfície da terra (asfaltos naturais) ou pelo processamento em refinarias (asfaltos de petróleo) (SOBREIRO, 2014). É um material aglutinante, não volátil, de cor escura, caracterizado por ser um adesivo termoviscoplastico, impermeável à água e pouco reativo. Entretanto, sua baixa reatividade química a agentes variados não evitam o processo de envelhecimento por oxidação lenta e perda de frações mais leves devido ao contato com o ar e a água (BALBO, 2007).

No Brasil, os asfaltos obtidos a partir de processos de refinamento do petróleo cru que se enquadram em limites de consistência para determinadas temperaturas, estabelecidas nas especificações da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), são designados como Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP). O CAP apresenta comportamento semissólido à baixas temperaturas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido à altas temperaturas (SANTOS, 2017).

A seleção do petróleo ideal para a produção de cimento asfáltico é realizada através da avaliação de resíduos de vácuo de petróleos, onde são obtidos resíduos de vácuo referentes a diferentes temperaturas de corte, baseadas no ponto de ebulição verdadeiro (PEV) para cada tipo de petróleo. Estes resíduos são caracterizados quimicamente e avaliados dentro dos parâmetros das especificações brasileiras, europeias e americanas (SUPERPAVE), do CAP.

A destilação consiste no conjunto de processos de separação e transformação dos resíduos constituintes do petróleo, podendo ser realizada em um ou dois estágios a depender da concentração do teor de resíduos. Os petróleos de base asfáltica são mais adequados a produção de cimento asfáltico, designados como petróleos pesados, por serem constituídos por uma grande proporção de asfalto, em relação as outras frações (BERNUCCI *et al.*, 2008). Os petróleos venezuelanos Boscan e Bachaquero, e o brasileiro Fazenda Alegre, são exemplos de petróleos pesados, podendo ser refinados através de apenas um estágio de destilação a vácuo, como ilustra a Figura 1.

Figura 1 – Esquema simplificado de refino do petróleo em um estágio.



Fonte: Adaptado de Bernucci *et al.*, 2008.

No processo de destilação em um estágio, o petróleo é bombeado do tanque de armazenamento até a torre de vácuo, sendo pré-aquecido no trajeto por um trocador de calor e, na sequência, aquecido em um forno até a temperatura de 380 °C sendo pré-vaporizado e encaminhado para a torre de vácuo. Na torre de vácuo ocorre a separação das frações do gasóleo leve e pesado através de condensadores, devido a vaporização das moléculas do petróleo, gerando como resíduo no fundo da torre o cimento asfáltico (LUCENA, 2005).

Para o refinamento de petróleos que não são de base asfáltica, como os intermediários (Khafji, Árabe Médio e Pesado) e leves (Árabe Leve, Safaniya, Kirkuk e Kuwait), necessitam de dois estágios de destilação: atmosférica e a vácuo. O petróleo é previamente destilado em uma torre sob pressão atmosférica, onde são separadas frações mais leves do petróleo como querosene, gasolina, nafta leve, nafta pesada, sendo o resíduo resultante da separação encaminhado para a destilação na torre a vácuo. Outros petróleos ainda mais leves podem ser utilizados para a produção de asfalto, desde que sejam submetidos a processos especiais de destilação, como a desasfaltação (BERNUCCI *et al.*, 2008).

O CAP, como material ligante ou aglutinante, possui geralmente boa aderência aos agregados, além de apresentar propriedades impermeabilizantes, o que torna propício o seu uso em obras de pavimentação. A ligação entre os agregados, proporcionada pela sua função aglutinante, viabiliza uma mistura asfáltica capaz de resistir à ação mecânica de desagregação produzida pela ação do tráfego. Enquanto as suas propriedades impermeabilizantes garantem o impedimento da penetração de água no pavimento, reduzindo o efeito de deterioração da estrutura do pavimento (SOBREIRO, 2014).

2.1.1 Propriedades físicas

Buscando assegurar o comportamento do material em campo são estabelecidos parâmetros, baseados em ensaios físicos, químicos e mecânicos, para a produção e utilização dos ligantes asfálticos. Todavia, para se classificar um asfalto como adequado, geralmente, utilizam-se medidas simples baseadas em propriedades físicas, pela facilidade de execução destas em laboratórios de obras (SANTOS, 2017).

O cimento asfáltico comercializado no Brasil deve seguir os critérios estabelecidos pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustível (ANP), instituída através da resolução normativa N. 19, de 11 de julho de 2005, premissa para a Norma 095/2006-EM do Departamento Nacional de Infraestrutura de Transporte (DNIT), que classifica os asfaltos brasileiros, baseada nos valores de penetração, conforme é apresentado na Tabela 1.

A avaliação da suscetibilidade térmica é um dos parâmetros mais usuais para a classificação dos cimentos asfálticos, através de ensaios que mensurem direta ou indiretamente viscosidade ou consistência em temperaturas variadas (BERNUCCI et al., 2008). A consistência está associada a condição física do ligante, sendo quantificada através de ensaios que determinam as principais propriedades físicas do material: penetração, ponto de amolecimento e viscosidade (SANTOS, 2017).

Segundo Bernucci *et al.*, (2008) a penetração é uma medida de consistência do ligante asfáltico determinada através da profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha de massa padronizada (100g) consegue penetrar verticalmente numa amostra de volume padronizado de cimento asfáltico, por 5 segundos, à temperatura de 25°C. A classificação do CAP é determinada a partir da penetração do ligante, o qual pode pertencer as seguintes classes: CAP 30-45, CAP 50-70, CAP 85-100 e CAP 150-200, determinadas a partir da profundidade atingida numa amostra de material. Quanto menor for o valor da penetração maior será a rigidez, ou seja, a consistência do CAP será maior (BATISTA, 2017).

O ponto de amolecimento é a temperatura em que uma amostra semissólida de CAP, confinada dentro de um anel metálico padronizado, quando aquecida amolece e uma esfera de aço de dimensões e peso especificados, colocada no centro do anel, empurra o ligante até atingir uma certa referência (BALBO, 2007). O ponto de amolecimento está relacionado as deformações plásticas do revestimento asfáltico, pois quanto menor for a temperatura de amolecimento, maior será a ocorrência de deformações (ROSA JÚNIOR, 2015).

Quadro 1 – Especificações para Cimento Asfáltico de Petróleo - CAP

Características	Unidade	Limites				Métodos	
		CAP 30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP 150-200	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 a 45	50 a 70	85 a 100	150 a 200	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín.	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt-Furol							
a 135°C, mín.	s	192	141	110	80	NBR 14950	E 102
a 150°C, mín.		90	50	43	36		
a 177°C		40 a 150	30 a 150	15 a 60	15 a 60		
Viscosidade Brookfield							
a 135°C, mín. SP 21, 20rpm, mín.	cP	374	274	214	155	NBR 15184	D 4402
a 150°C, mín.		203	112	97	81		
a 177°C, SP 21		76 a 285	57 a 285	28 a 114	28 a 114		
Índice de Suscetibilidade Térmica		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	-	-
Ponto de fulgor, mín.	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín.	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042
Dutilidade a 25°C, mín.	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113
Efeito do calor e do ar a 163°C por 85 minutos							
Varição em massa, máx.	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5		D 2872
Dutilidade a 25°C, mín.	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, máx.	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín.	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

Fonte: Adaptado da Resolução ANP nº 19/2005.

A viscosidade é um indicador da consistência do CAP, por resistência ao escoamento e influencia diretamente na sua trabalhabilidade. A partir das temperaturas relacionadas a medida

de viscosidade, obtém-se as condições adequadas para a mistura do ligante com os agregados e consequentemente para sua aplicação (FERNANDES, 2009).

No Brasil, o viscosímetro de maior utilização para os cimentos asfálticos é o de Saybolt-Furol, que fornece uma medida indireta de viscosidade, em segundos. É colocado um tubo contendo a amostra num recipiente com óleo, estando o orifício do aparelho fechado. Quando o material é estabilizado na temperatura especificada, abre-se o orifício e inicia-se a contagem do tempo que leva para escoar 60 ml da amostra (BERNUCCI et al., 2008). Atualmente, o viscosímetro Brookfield, que segue as especificações *Superior Performing Asphalt Pavements* (SUPERPAVE), tem sido mais utilizado internacionalmente e o seu uso também vem sendo disseminado no Brasil. A viscosidade é dada no sistema CGS em centipoise (cP), equivalente a 1 g/cm.s, e no SI é dada em Pa.s ou 1 N.s/m² (SANTOS, 2017).

2.1.2 Composição química

Os petróleos brutos divergem em suas propriedades físicas e químicas, variando de líquidos negros viscosos até líquidos castanhos fluidos, composto por estruturas químicas complexas constituídas por anéis naftênicos e aromáticos e ramificações de diversos tipos, que divergem dependendo de sua origem. Desta forma, os asfaltos resultantes de cada tipo de petróleo terão composições químicas distintas (SHELL, 2003). A Tabela 2 ilustra a composição média em massa de alguns tipos de petróleo, demonstrando as variações de sua composição.

Tabela 1 – Composição média de alguns tipos de petróleos.

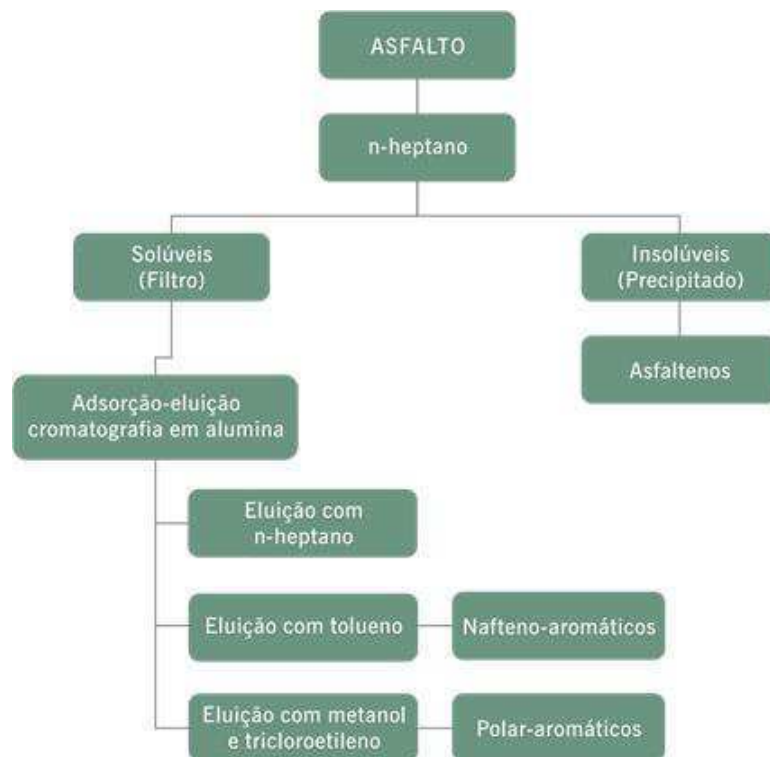
Origem	Mexicano	Boscan	Califórnia	Bacia de Campos	Bacia de Campos	Árabe Leve
Refinaria	-	RLAM	-	REGAP	REPLAN	REDUC
Carbono (%)	83,8	82,9	86,8	86,5	85,4	83,9
Hidrogênio (%)	9,9	10,4	11,1	11,5	10,9	9,8
Nitrogênio (%)	0,3	0,8	1,1	0,9	0,9	0,5
Enxofre (%)	5,2	5,4	1,0	0,9	2,1	4,4
Vanádio (ppm)	180	1380	4	38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

Fonte: Adaptado de Manoel, 2008.

Os cimentos asfálticos de petróleo são compostos, aproximadamente, de 90 a 95% de hidrocarbonetos, tornando complexa sua composição devido ao número de átomos de carbono por molécula que pode variar de 20 a 120. Além do que, possuem de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais) (BERNUCCI et al., 2008). A composição química dos ligantes asfálticos determina as propriedades físicas, mecânicas e reológicas do ligante e está condicionada a origem do petróleo cru, ao processo de refino e ao envelhecimento desde a usinagem e quando em serviço.

Diante da complexidade das estruturas dos compostos e a grande variedade de moléculas que compõe os ligantes asfálticos, a determinação exata da sua composição química é uma tarefa extremamente complexa. A constituição química dos ligantes asfálticos também varia com o tipo de fracionamento a que são submetidos. A metodologia mais utilizada para caracterizar os seus constituintes, considera que o ligante asfáltico pode ser fracionado em quatro famílias genéricas de acordo com a sua solubilidade: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. Este método de fracionamento é denominado de frações SARA, normalizado pela ASTM D2007-11 (SOBREIRO, 2014). A Figura 2 ilustra um esquema da separação química supracitada.

Figura 2 – Esquema de separação das frações do petróleo de acordo com a solubilidade.



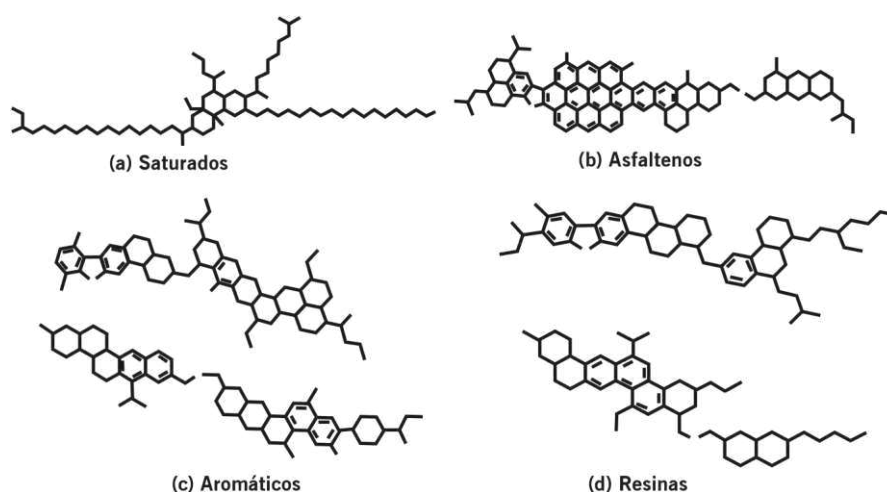
Fonte: Adaptado de Bernucci *et al.*, 2008.

No processo de fracionamento SARA, os asfaltenos são separados por precipitação a partir do acréscimo de n-heptano, seguida de adsorção dos maltenos (saturados, aromáticos e resinas) em alumina e posterior desorção com solventes de polaridade crescente (tolueno, metanol e tricloroetileno) separando-os em saturados, nafteno-aromáticos e polar-aromáticos (SHELL, 2003).

Segundo Bernucci *et al.* (2008) as principais frações químicas do ligante asfáltico separadas pelo método SARA, ilustradas na Figura 3, são:

- Saturados (a): cadeias lineares e ramificadas de hidrocarbonetos que constituem de 5% a 20% do CAP, possuem peso molecular igual aos aromáticos;
- Aromáticos (b): possuem baixa massa molar e são os componentes em maior proporção, constituindo cerca de 40 a 60% do asfalto, sendo o meio de dispersão e peptização dos asfaltenos;
- Resinas (c): compostas de baixas quantidades de hidrogênio, enxofre, nitrogênio, constituem de 5% a 20% do CAP e colaboram para o melhoramento da ductilidade e dispersão dos asfaltenos;
- Asfaltenos (d): aglomerados de compostos polares e polarizáveis formados por associações intermoleculares, de elevada massa molecular, constituídos de macromoléculas condensadas de aromáticos e alifáticos, que constituem, em geral, de 5 a 25% do CAP.

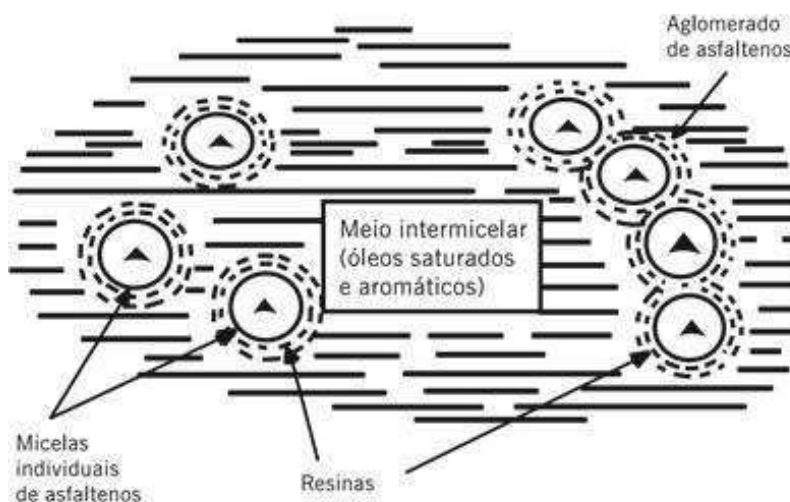
Figura 3 – Representação esquemática das estruturas químicas das frações: saturados, asfaltenos, resinas e aromáticos.



Fonte: Bernucci *et al.*, 2008.

O modelo estrutural proposto pelo Strategic Highway Research Program (SHRP) não considera válida a classificação das frações asfálticas em polares e não polares, a partir do conceito de asfaltenos e maltenos. O programa propõe que as forças de ligações dos compostos formadores do cimento asfáltico são responsáveis pela formação de redes tridimensionais que resultam em características viscoelásticas do ligante asfáltico, formado por um sistema coloidal. A Figura 4 ilustra o modelo apresentado por Yen (1991) para a estrutura coloidal do CAP.

Figura 4 – Microestrutura do asfalto proposta por Yen.



Fonte: Bernucci *et al.*, 2008.

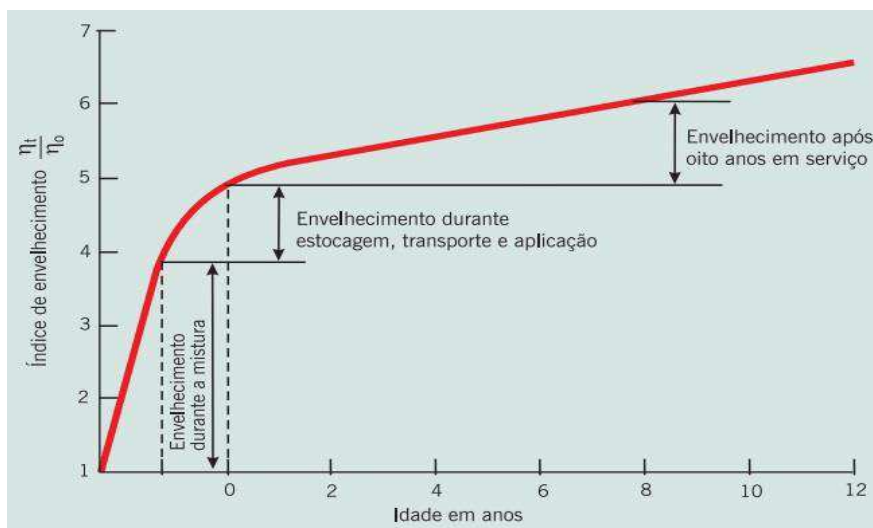
Segundo Yen (1991), o asfalto é um sistema coloidal composto por micelas de asfaltenos espalhadas num meio intermicelar oleoso, constituído pela mistura de resinas, óleos aromáticos e saturados, que recebem o nome de maltenos.

2.1.3 O processo de envelhecimento

Durante a usinagem, aplicação e quando em serviço, o ligante endurece devido a temperaturas elevadas nas duas primeiras situações e, principalmente, ao processo oxidativo que ocorre nos três casos. Evidenciando, assim, os mecanismos mais relevantes no processo de envelhecimento dos ligantes: a perda de componentes voláteis (saturados e aromáticos) e a oxidação do asfalto (MORILHA JUNIOR, 2004). Deste modo, os efeitos da variação de temperatura e da presença de oxigênio, aliados à solicitação do tráfego de veículos e radiação, são fatores responsáveis pela degradação do pavimento (CRAVO, 2016).

Na Figura 5 está ilustrado um gráfico que representa o envelhecimento do ligante asfáltico nas etapas de construção e de utilização do pavimento, onde no eixo das ordenadas tem-se o índice de envelhecimento, dado pela razão $\frac{\eta_t}{\eta_0}$, η_t sendo a viscosidade a cada tempo e η_0 a viscosidade inicial do ligante, e no eixo das abcissas o tempo de vida do pavimento, em anos.

Figura 5 – Envelhecimento do ligante durante a usinagem, aplicação e quando em serviço.



Fonte: Adaptado de Whiteoak, 1980 *apud* Bernucci *et al.*, 2008.

Ensaio de envelhecimento acelerado são usados para tentar simular o envelhecimento sofrido pelo ligante na usinagem. O *Rolling Thin Film Oven* (RTFO) ou película delgada rotacional mede o envelhecimento por oxidação e evaporação, sendo o seu resultado expresso através da verificação da perda de massa do ligante. Nesse ensaio, uma película delgada de ligante de 35g é constantemente rotacionada dentro de um recipiente de vidro a 163°C por 85 minutos, sendo aplicada uma injeção de ar a cada 3 a 4 segundos.

2.1.4 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier - FTIR

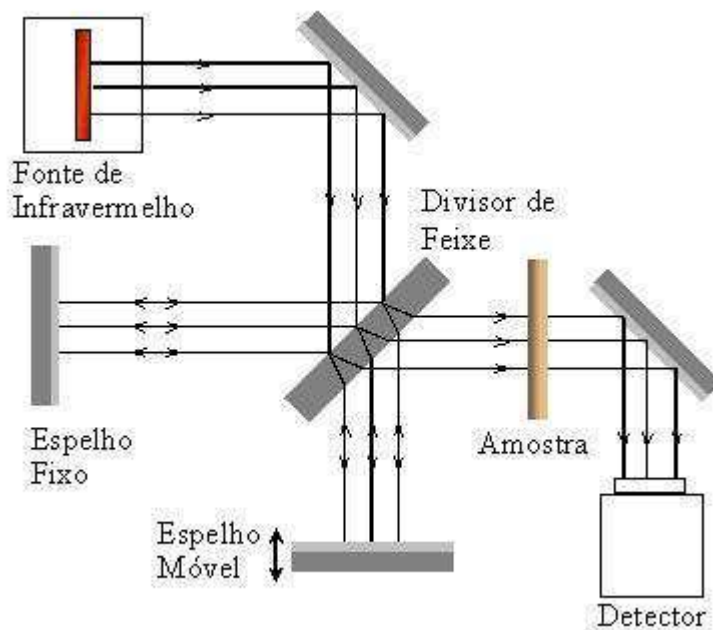
O método mais utilizado na atualidade para a análise da composição química dos ligantes asfálticos é a determinação das frações SARA. Entretanto este procedimento é relativamente demorado, podendo durar até dois dias dependendo do método, e consome grandes quantidades de solvente, tornando-se um processo complexo e oneroso para a separação das frações do ligante (LUZ, 2019).

Segundo Santos (2017) uma técnica que vem sendo utilizada de forma alternativa ao método SARA para a análise da composição química dos ligantes asfálticos é a Espectroscopia

de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR). Este método permite analisar várias funções orgânicas presentes no ligante, entre elas grupos funcionais característicos de processos oxidativos com cetonas, alcoóis, ácidos carboxílicos, aldeídos e outros compostos contendo carbonila (C=O), sendo um procedimento que não requer grandes quantidades de amostra, realizado de forma rápida e com baixos custos (LIMA *et al.*, 2004).

A técnica é baseada na aplicação de um feixe de radiação eletromagnética, formado de vários comprimentos de onda, onde os compostos químicos orgânicos presentes na amostra os absorvem a radiação em faixas de comprimentos de onda variadas, relacionados com as substâncias puras conhecidas e grupos funcionais, e são identificados através de sua transmitância (PORTUGAL, 2016). A Figura 6 ilustra como é realizada uma medida de espectroscopia por transformada de Fourier de transmitância no infravermelho.

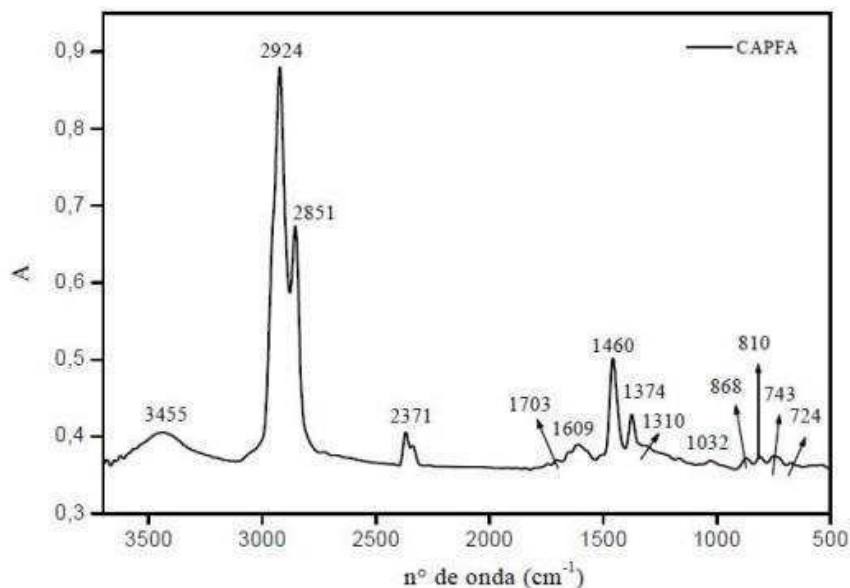
Figura 6 – Representação esquemática de uma medida no FTIR.



Fonte: Lucena, 2005.

Mothé (2009), define o espectro de infravermelho como a representação da energia de radiação absorvida pela matéria, convertida em vibração molecular que é representada na forma de um gráfico de intensidades (% de transmitância ou absorbância) versus comprimento de onda ou frequência de absorção, como ilustrado na Figura 7.

Figura 7 – Espectro na região do infravermelho de um ligante asfáltico em absorvância versus número de onda.



Fonte: Bringel, 2007.

A análise do nível de interação molecular e das ligações químicas do ligante asfáltico no FTIR é realizada com base na intensidade das bandas do espectro, representados graficamente como transmitância e absorvância, e no posicionamento dos comprimentos de onda (LI *et al.*, 2017). A Tabela 3 identifica os números de ondas referentes aos principais grupos funcionais presentes no ligante asfáltico.

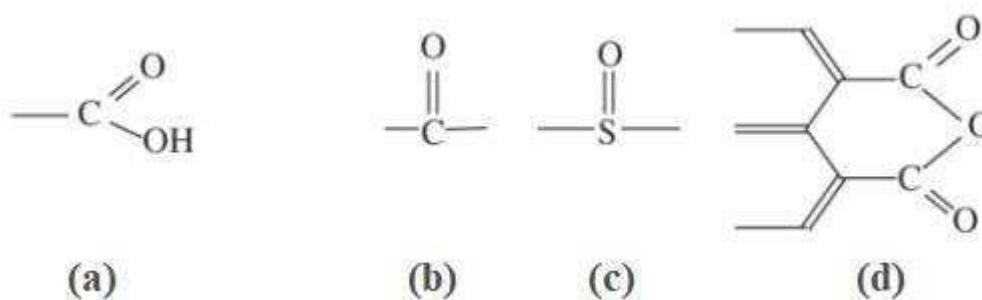
Tabela 2 – Tabela de correlação simplificada dos grupos funcionais presentes nos ligantes asfálticos.

Assinatura de banda	Número de onda (cm ⁻¹)
Deformação angular <i>rocking</i> de (CH ₂) _n , n > 4	724
Dobramentos de C-H em aromáticos substituídos	743, 810 e 868
Estiramento de S=O (Sulfóxidos)	1032
Estiramento de SO ₂	1310
Deformação angular de CH ₃	1374
Deformação angular de CH ₂ , CH ₃	1460
Estiramento de C=C (Aromáticos)	1609
Estiramento de C=O (Carbonilas)	1703
Estiramento de C-H (CH ₂)	2851
Estiramento de C-H (CH ₃)	2924
Estiramento de O-H	3455

Fonte: Adaptado de Bringel, 2007.

Segundo Cravo (2016), a Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) é válida para a identificação do grau de oxidação de ligantes asfálticos a partir da visualização de compostos carbonilados, como ácidos carboxílicos, anidridos e cetonas, e sulfóxidos, formados durante os processos oxidativos. Na Figura 8 estão ilustrados os principais compostos formados na oxidação dos ligantes asfálticos.

Figura 8 – Compostos formados da oxidação dos ligantes asfálticos devido ao envelhecimento: (a) ácidos carboxílicos, (b) carbonilas, (c) sulfóxidos e (d) anidridos.



Fonte: Santos, 2017.

2.2 Lignina

Segundo Klock *et al.*, (2013), a madeira é um biopolímero tridimensional composto basicamente por macromoléculas de celulose, hemicelulose e lignina, presentes em todas as madeiras, e pelos componentes de baixo peso molecular, como extrativos e substâncias minerais, os quais dependendo da espécie da madeira podem variar quanto ao tipo e quantidade. As proporções e composição química da lignina e hemicelulose diferem em coníferas e folhosas, enquanto a celulose é um componente uniforme da madeira. A Tabela 3 expressa a porcentagem das macromoléculas e extrativos que compõe a madeira das espécies coníferas e folhosas.

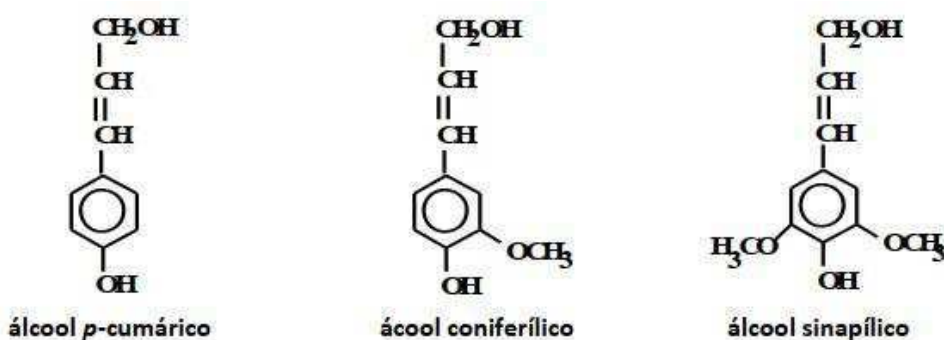
Tabela 3 – Composição média de madeiras de coníferas e folhosas.

Constituinte	Coníferas	Folhosas
Celulose	42 ± 2%	45 ± 2%
Polioses	27 ± 2%	30 ± 5%
Lignina	28 ± 2%	20 ± 4%
Extrativos	5 ± 3%	3 ± 2%

Fonte: Santos, 2017.

A lignina, constituinte da parede celular das células vegetais, representa cerca de 16 a 30% da massa seca da madeira, dependendo da espécie vegetal, sendo o segundo material mais abundante no reino vegetal depois da celulose (KLOCK *et al.*, 2013). É um polímero natural, constituído principalmente por unidades aromáticas de fenilpropano, sendo responsável por conferir rigidez, impermeabilidade e resistência mecânica aos tecidos vegetais, além de resistir a ataques de microrganismos (SANTOS, 2008). Na Figura 9 estão ilustradas as estruturas moleculares dessas unidades de fenilpropano.

Figura 9 – Estruturas moleculares de fenilpropano.

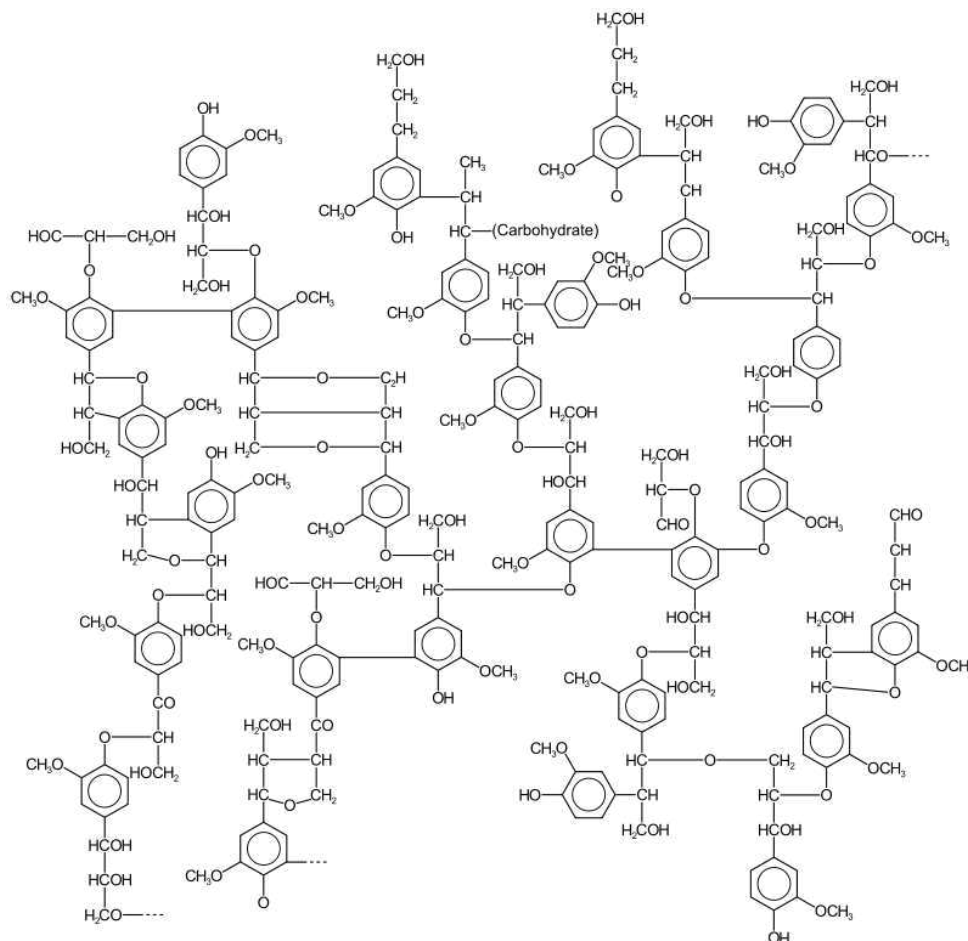


Fonte: Fengel e Wegener, 2008 *apud* Oliveira, 2015

A lignina é um subproduto da indústria de papel e celulose, sendo obtida através do processo de polpação da madeira, produzida em larga escala em todo o mundo (OLIVEIRA, 2015). A partir deste processo para obtenção de fibras celulósicas, as macromoléculas de celulose e a lignina são separadas através da deslignificação da madeira, da qual resulta o licor residual contendo lignina e hemicelulose (BELGACEM *et al.*, 2003).

Segundo Luo (2010), a lignina é um polímero natural complexo, amorfo e aromático, derivado de unidades fenilpropanóides. A lignina é uma molécula com estrutura tridimensional, como alto teor de carbono, hidrofóbica, altamente ramificada, podendo ser classificada como um polifenol, o qual é constituído por um arranjo irregular de várias unidades de fenilpropano derivadas dos álcoois hidroxicinâmicos: *p*-cumarílico, coniferílico e sinapílico, e sua composição pode variar dependendo a depender da espécie vegetal (FENGEL; WEGENER, 1989). A Figura 10 ilustra uma estrutura genérica de lignina, tendo em vista que não é possível a definir uma estrutura única para sua composição.

Figura 10 – Estrutura genérica de lignina.



Fonte: Luz, 2019.

A lignina atua na proteção do tecido vegetal contra a oxidação e a ação de micro-organismos indesejáveis, como também, é responsável pela resistência mecânica promovendo rigidez à parede celular e ainda pelo transporte de nutrientes, água e metabólitos (PILÓ-VELOSO et al., 1993; SANTOS, 2008). As aplicações de ligninas incluem sua utilização como aditivo na fabricação de blocos e porcelana, queima para geração de energia, na construção de asfalto para aumentar a resistência a água e a rachaduras (trincas), sem que o substrato sofra modificações específicas (KRUTOV et al., 2014).

2.2.1 A lignina como aditivo de ligantes asfálticos

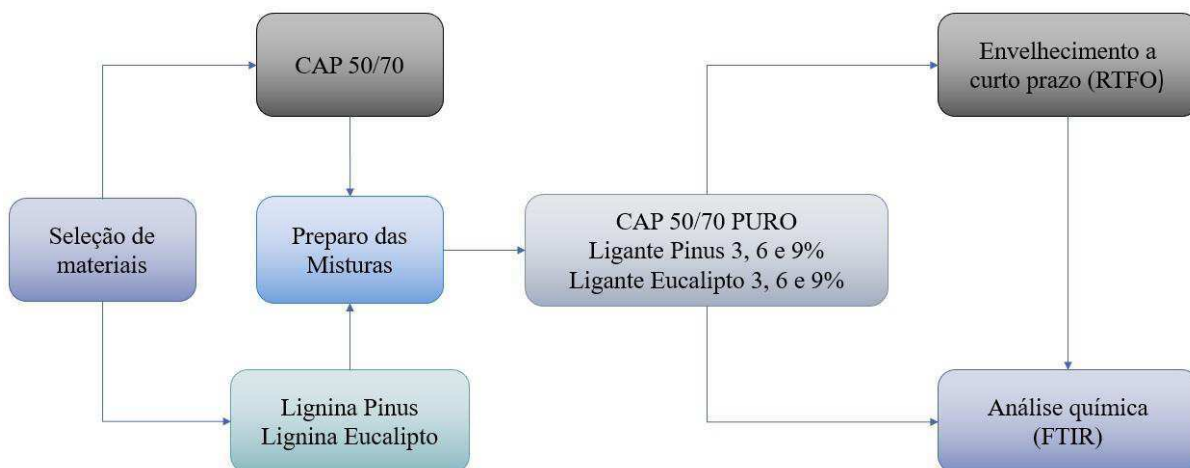
Devido a sua propriedade de inibir o processo de oxidação, oxidando-se preferencialmente, a lignina vem sendo pesquisada como aditivo ao ligante asfáltico, obtendo-se resultados promissores no que se refere ao aumento da resistência a deformações plásticas das misturas asfálticas (BATISTA, 2017).

Wang & Derewecki (2013) estudaram a viabilidade da utilização de lignina de madeira como modificador do ligante asfáltico em amostras de PG 64-22 e PG 76-22 modificado por SBS (Estireno-butadieno-Estireno). Os resultados dos ensaios realizados nas amostras modificadas com lignina indicaram que a lignina atua como um antioxidante observando diminuições em alguns produtos de envelhecimento oxidativo. Como também, melhora a resistência do ligante de asfáltico, antes e após o envelhecimento RTFO, apesar de gerar aumento da viscosidade proporcionalmente ao teor de lignina empregado nas amostras.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

No Fluxograma da Figura 11 está ilustrada a sequência de atividades utilizadas na fase experimental para a caracterização química dos ligantes na condição pura e com adição da lignina de Pinus e Eucalipto, antes e após o envelhecimento a curto prazo.

Figura 11 - Fluxograma das atividades realizadas no trabalho.



Os procedimentos laboratoriais dos ensaios supracitados foram realizados no Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG) e no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN) e baseados em normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) e da American Society for Testing Materials (ASTM).

3.1 Materiais

3.1.1 Ligante Asfáltico

O ligante asfáltico utilizado na pesquisa foi obtido por meio de doação através da empresa JBR Engenharia LTDA e classificado por penetração como um CAP 50/70, ilustrado na Figura 12.

Figura 12 – Ligante asfáltico CAP50/70.



3.1.2 Lignina

A lignina utilizada na pesquisa foi obtida por meio de doação através da empresa Klabin, produtora e exportadora de papéis do Brasil, que forneceu amostras extraídas de madeiras de diferentes espécies vegetais: Eucalipto e Pinus, ilustradas na Figura 13.

Figura 13 – Lignina Pinus (a) e Eucalipto (b).



Fonte: Luz (2019).

3.2 Métodos

3.2.1 Modificação do Ligante Asfáltico com lignina

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizadas amostras de ligantes puro (CAP 50/70) e modificados com lignina, produzidas por Luz (2019) em sua pesquisa. A modificação do CAP 50/70 puro, ocorreu através da mistura do ligante puro com teores, em peso, de 3%,

6% e 9% de lignina extraída do Pinus e do Eucalipto, no Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG).

A mistura do ligante asfáltico com os teores de lignina das espécies vegetais supracitados foi realizado em agitador mecânico FISATOM modelo 722, ilustrado na Figura 14. Os parâmetros utilizados para a produção das misturas foram definidos de acordo com Santos (2017), onde foram utilizados uma rotação de 2000 rpm, em um intervalo de 30 minutos, a uma temperatura de $160^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$.

Figura 14 – Agitador mecânico FISATOM modelo 722.



O ligante asfáltico puro foi aquecido em estufa até a temperatura de 150°C . Posteriormente, foram separadas 1200g de ligante puro e adicionadas ao recipiente do agitador mecânico. Após a estabilização da temperatura de trabalho prevista para a mistura, adicionou-se a lignina ao ligante, mantendo-se constantes a temperatura e a rotação pré-definidas por 30 minutos, sendo este procedimento repetido para todos os teores e tipos de lignina. Em seguida, o ligante modificado foi removido do misturador, esfriado à temperatura ambiente e armazenado em recipiente fechado.

3.2.2 Envelhecimento a curto prazo

3.2.3.1 Estufa de filme fino rotativo – RTFO

A simulação do envelhecimento a curto prazo do ligantes foi realizada através do ensaio com a estufa de filme fino rotativo (RTFO), ilustrada na Figura 15, no Laboratório de Engenharia de Pavimentos (LEP) da Universidade Federal de Campina Grande (UFCG). O ensaio avalia o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação pelo efeito de calor e ar sobre uma película de material asfáltico em movimento e foi executado conforme a norma NBR 15235/2009, com o asfalto convencional e os modificados com os teores de lignina supracitados.

Figura 15 – Estufa de filme fino rotativo.



O procedimento possibilita a identificação de mudanças nas propriedades do asfalto que podem ocorrer durante a usinagem a 150°C, verificadas por variações nas propriedades de constância. Também pode ser usado para se determinar a variação de massa indicando assim a volatilidade ou oxidação do asfalto.

Uma fina película de asfalto de 35g, previamente aquecida, é continuamente girada dentro de um recipiente de vidro a 163°C por 85 minutos, submetidas a aplicação de injeções de ar a cada 3 a 4 segundos. Os efeitos do calor e do ar são determinados a partir de alterações nos valores das análises físicas, medidos antes e depois do tratamento na estufa.

3.2.3 Nomenclatura das amostras

Na Tabela 3 encontram-se as amostras utilizadas neste estudo e suas respectivas nomenclaturas para identificação, de acordo com a pesquisa de Luz (2019).

Tabela 3 – Nomenclatura das amostras do estudo.

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

3.2.4 Caracterização química

3.2.4.1 Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier – FTIR

Após incorporação da lignina de Pinus e de Eucalipto nos teores de 3%, 6% e 9%, conforme o procedimento de mistura, foi realizada a análise da composição química dos ligantes puro e modificados, antes e após o envelhecimento a curto prazo, por meio do ensaio de espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), para analisar a composição química das amostras e as alterações no comportamento dos grupos funcionais, assim, como dos compostos resultantes do processo de oxidação dos ligantes.

Os espectros obtidos para os ligantes puro e modificados, antes e após o envelhecimento, foram provenientes de análise em um espectrômetro BRUKER, modelo FTIR VERTEX 70, ilustrado na Figura 16.

Figura 16 – Espectrômetro BRUKER modelo FT-IR VERTEX 70.



O ensaio foi realizado no Laboratório de Materiais Multifuncionais e Experimentação Numérica (LAMMEN) da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), cuja faixa considerada foi de 500 a 4000 cm^{-1} no módulo de refletância total atenuada (ATR), com resolução de 4 cm^{-1} e 16 varreduras.

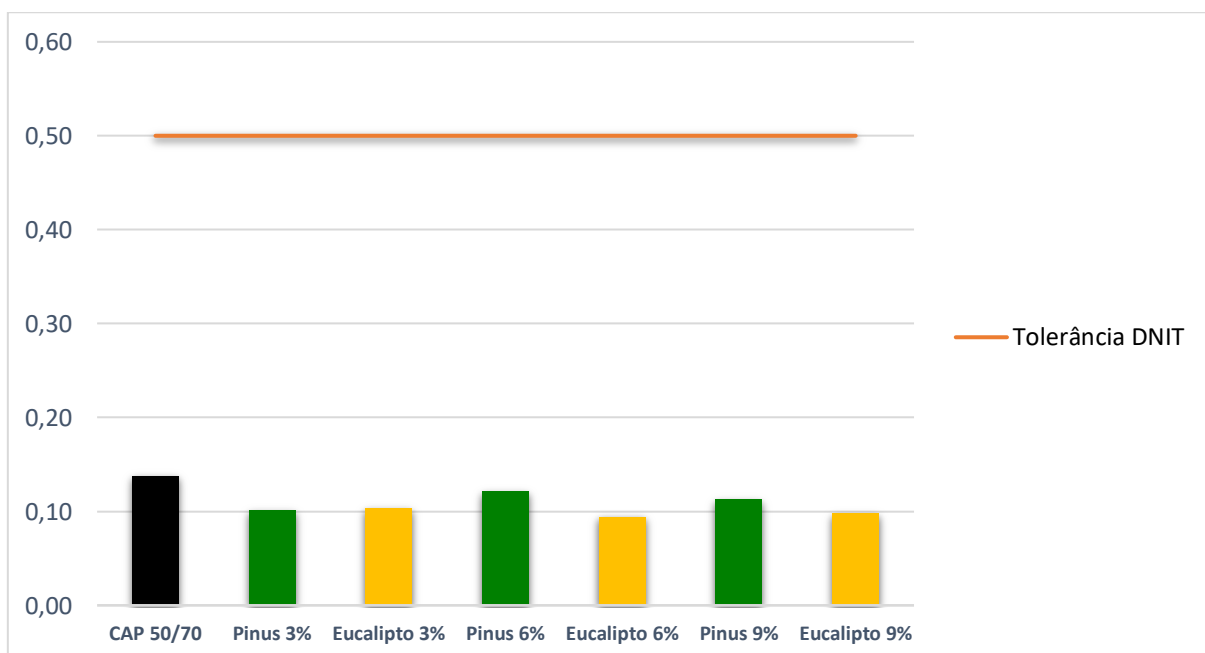
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Envelhecimento a curto prazo

O envelhecimento simulado pelo ensaio com a estufa de filme fino rotativo (RTFO), permite avaliar o processo oxidativo do ligante asfáltico provocado pela usinagem, aplicação e compactação da mistura asfáltica. O ensaio nos fornece como resultado a variação da perda de massa das amostras, além deste ser pré-requisito para a análise da composição química e o comportamento dos ligantes puro e modificados sob a condição de envelhecimento.

A perda de massa das amostras de ligante demonstra quanto o material sofreu o efeito do processo de envelhecimento acelerado, em consequência de alterações na composição química, devido a ocorrência dos processos de oxidação e volatilização das frações mais leves do ligante asfáltico (CRAVO, 2016). A Figura 17 expressa os resultados obtidos para as variações de perda de massa (%) dos ligantes puro e modificados com a lignina Pinus e Eucalipto após o envelhecimento.

Figura 17 – Perda de massa após RTFO.



Os valores encontrados para os ligantes analisados enquadram-se nos critérios estabelecidos pela norma DNIT- ME 095/2006 e pela Resolução ANP n° 19/2005 que limitam essa perda de massa a variações que devem ser inferiores a 0,5%.

Notou-se que a variação de massa dos ligantes modificados com a lignina de Pinus e do Eucalipto apresentaram valores menores do que os obtidos para o ligante puro, sem apresentar alguma variação muito expressiva, a depender do tipo de lignina utilizada. Desta forma, as amostras analisadas demonstraram uma redução de até 0,04% da perda de massa para as amostras modificadas com lignina 6% Eucalipto e 3% Pinus, o que pode indicar um acréscimo na resistência a susceptibilidade dos ligantes modificados ao envelhecimento causada pela presença da lignina presente nas amostras.

4.2 Análise química dos ligantes asfálticos por meio do FTIR

A análise da espectroscopia dos ligantes puro e modificados por lignina de Pinus e Eucalipto nos teores de 3%, 6% e 9% através do ensaio de FTIR, foi utilizada caracterizar quimicamente as amostras através da identificação dos grupos funcionais presentes nos ligantes e avaliar as alterações sofridas pelos compostos devido a modificação com a adição de lignina. As Figuras 18, 19 e 20 apresentam os resultados obtidos para o ligante puro e modificado com lignina Pinus e Eucalipto nos teores supracitados, antes do envelhecimento.

Figura 18 - Espectro dos ligantes puro e modificados com Lignina Pinus.

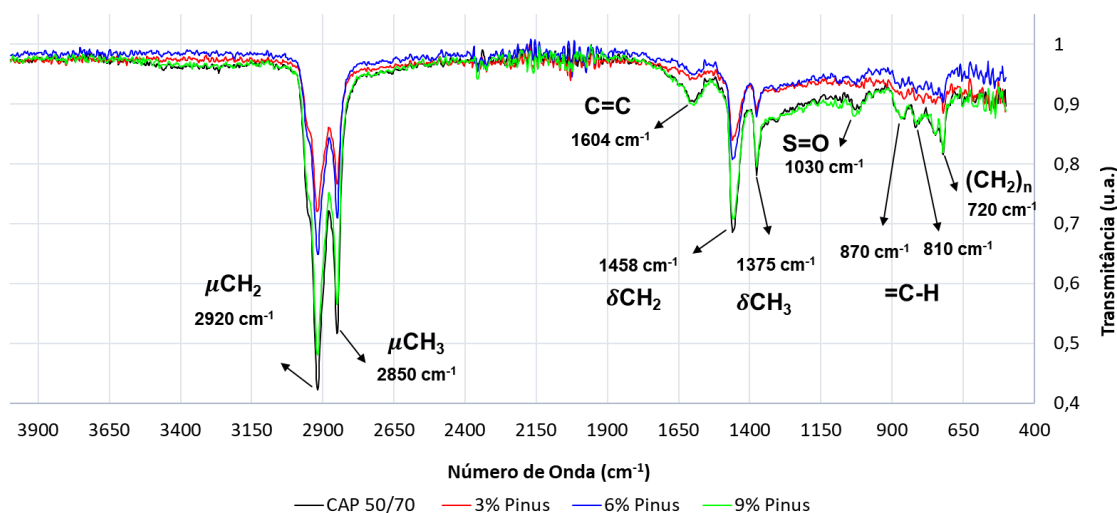


Figura 19 - Espectro dos ligantes puro e modificados com Lignina Eucalipto.

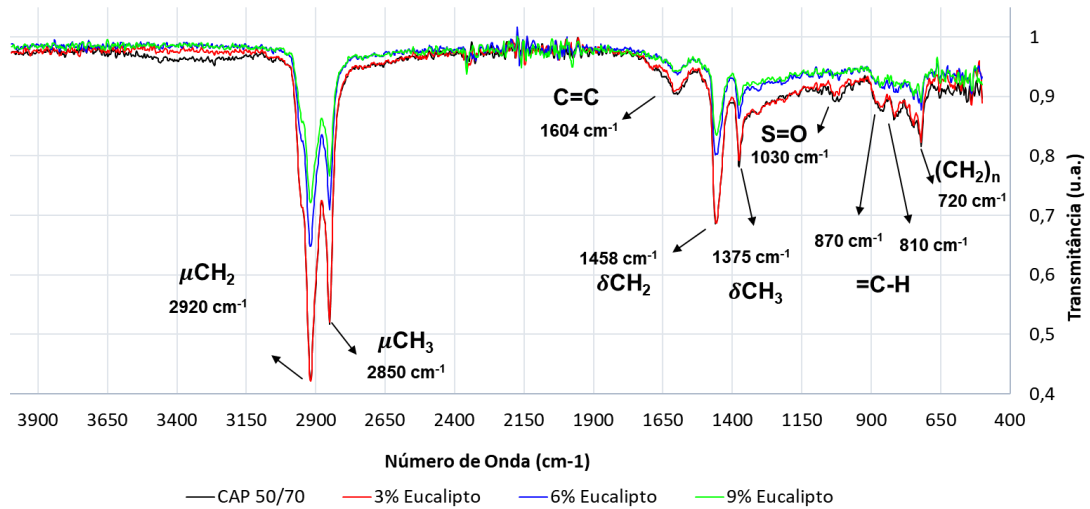
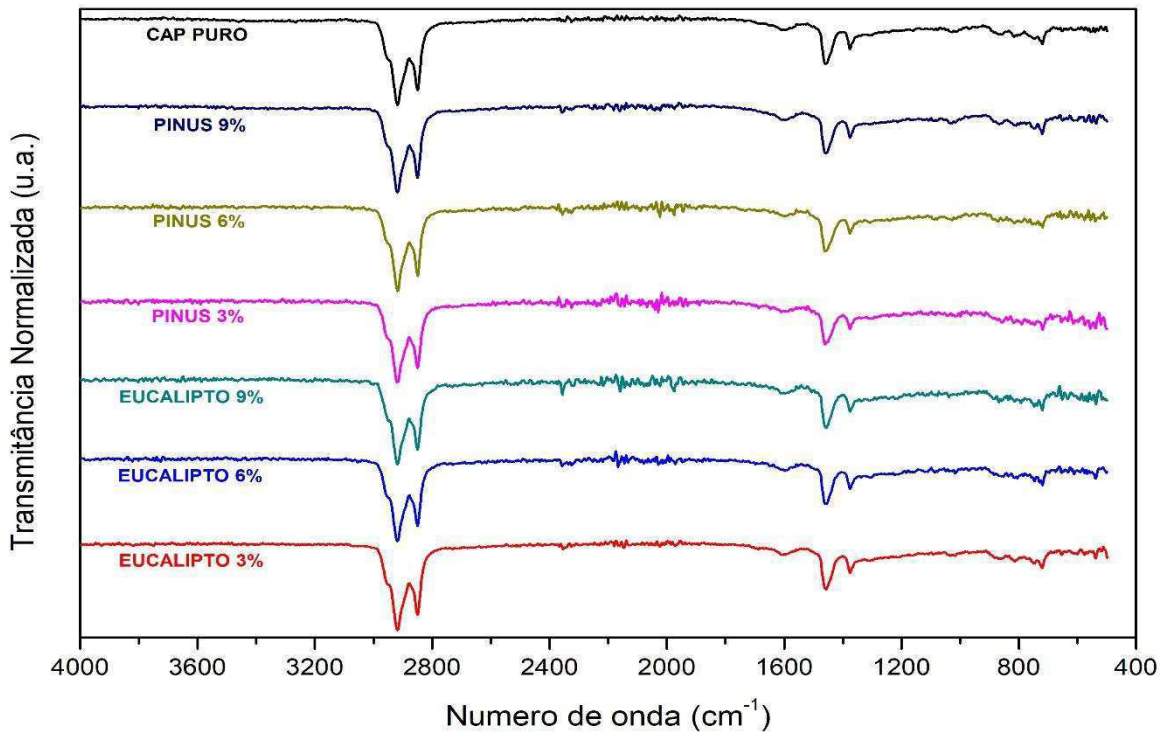


Figura 20 - Espectro dos ligantes puro e modificados com Lignina Eucalipto e Pinus.



Verificou-se através da análise dos o espectro de FTIR ilustrados nas Figuras 18, 19 e 20, do CAP puro e com adições de lignina de Pinus e Eucalipto, não apresentou variações quanto aos grupos funcionais identificados, antes do envelhecimento através do RTFO, e apresentam as seguintes bandas características: um duplete em 2920 cm^{-1} e 2850 cm^{-1} indicando vibrações de estiramentos axiais simétricos e assimétricos de grupos CH_2 e CH_3 (alifático); banda em 1604 cm^{-1} indicando vibrações de estiramento do grupo $\text{C}=\text{C}$ em anéis

aromáticos; as bandas em 1458 cm^{-1} e 1375 cm^{-1} , são relativas às deformações angulares dos grupos, CH_2 e CH_3 ; a banda em torno de 1030 cm^{-1} associada a $\text{S}=\text{O}$ de grupos sulfóxidos; as bandas em 870 e 810 cm^{-1} indicam dobramentos de grupos $=\text{C}-\text{H}$ em anéis aromáticos, e banda em 720 cm^{-1} indicando deformação do tipo *rocking* para cadeias de $(\text{CH}_2)_n$ com $n \geq 4$.

O processo de envelhecimento causado pela oxidação do CAP, gera modificações na matriz dos ligantes, verificadas no espectro de absorção no infravermelho através do alargamento na banda 1730 cm^{-1} do grupo carbonila ($\text{C}=\text{O}$), indicando a presença de compostos formados pelo processo de oxidação como ácidos carboxílicos, aldeídos, carboxilas (hidroxilas e peroxilas) e cetonas, e ainda, aumento da transmitância na banda de 1030 cm^{-1} , referente ao grupo dos sulfóxidos. As Figuras 21e 22 apresentam os resultados obtidos para o ligante puro e modificado com lignina Pinus e Eucalipto, respectivamente, após o envelhecimento.

Figura 21 - Espectro dos ligantes puro e modificados com Lignina Pinus antes e após o RTFO.

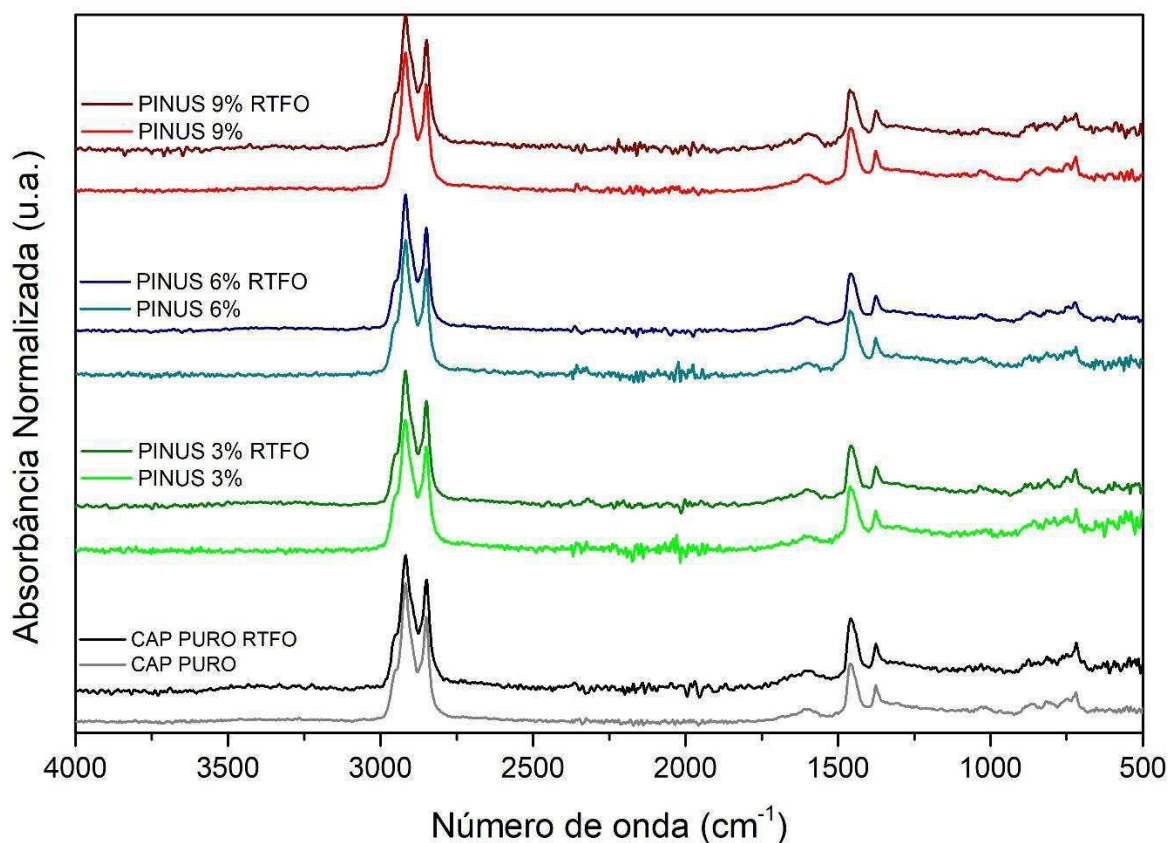
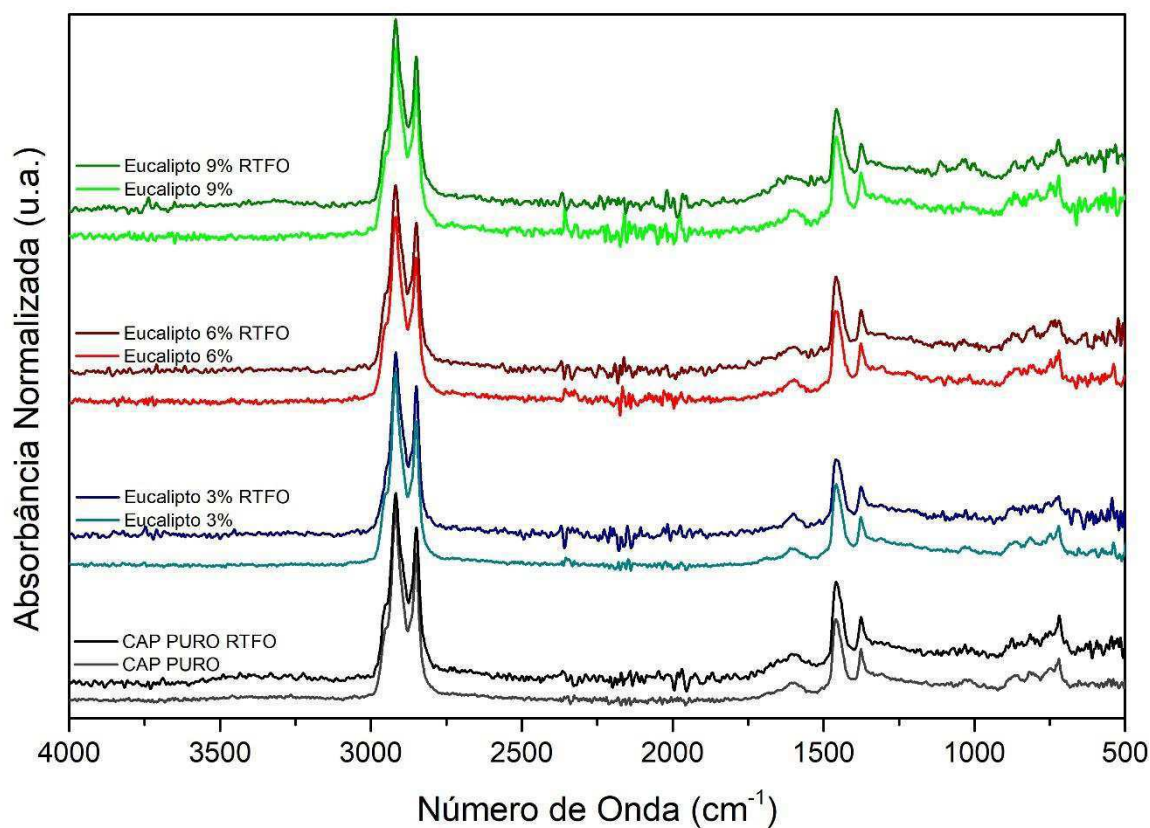


Figura 22 - Espectro dos ligantes puro e modificados com Lignina Eucalipto antes e após o RTFO.



Verificou-se através dos o espectro de FTIR ilustrados nas Figuras 21 e 22, do CAP puro e com adições de lignina de Pinus e Eucalipto baixa variação da intensidade da transmitância nas bandas 1730 cm⁻¹ do grupo carbonila (C=O) e 1030 cm⁻¹ do grupo dos sulfóxidos, ligados ao processo de oxidação, entre os espectros dos ligantes puro e modificados com lignina, antes e após o envelhecimento a curto prazo. Entretanto notou-se o aumento da variação de intensidade nas bandas 1738 cm⁻¹ e 1716 cm⁻¹ referentes a deformações axiais dos grupos funcionais de ácidos carboxílico e centonas, respectivamente, e entre as bandas 3600 cm⁻¹ e 3100 cm⁻¹ referente a deformações axiais de carboxilas, no espectro do CAP 50/70 puro após o RTFO, ilustrados nas ampliações da Figuras 23 e 24.

Figura 23 – Espectro ampliado nas bandas 1738 cm^{-1} e 1716 cm^{-1} do ligante puro CAP 50/70 antes e após o RTFO.

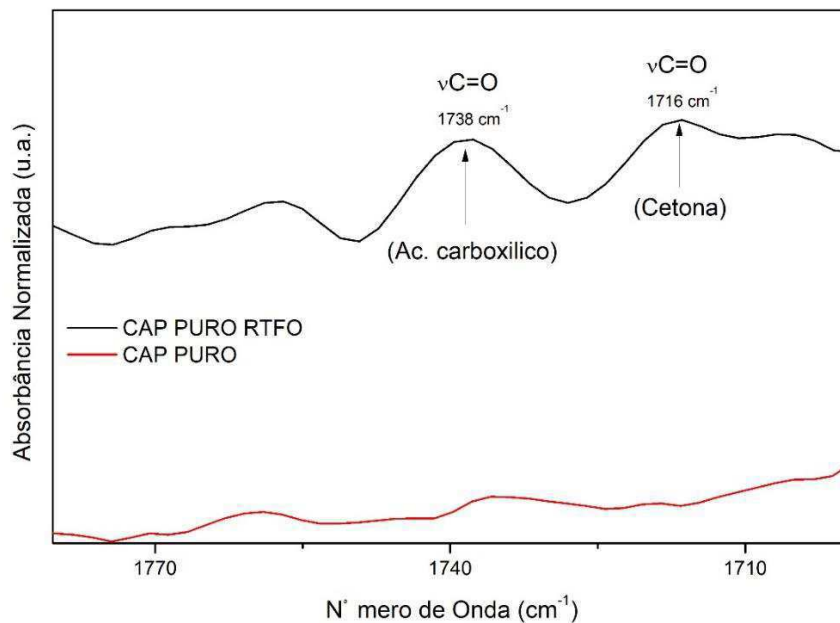
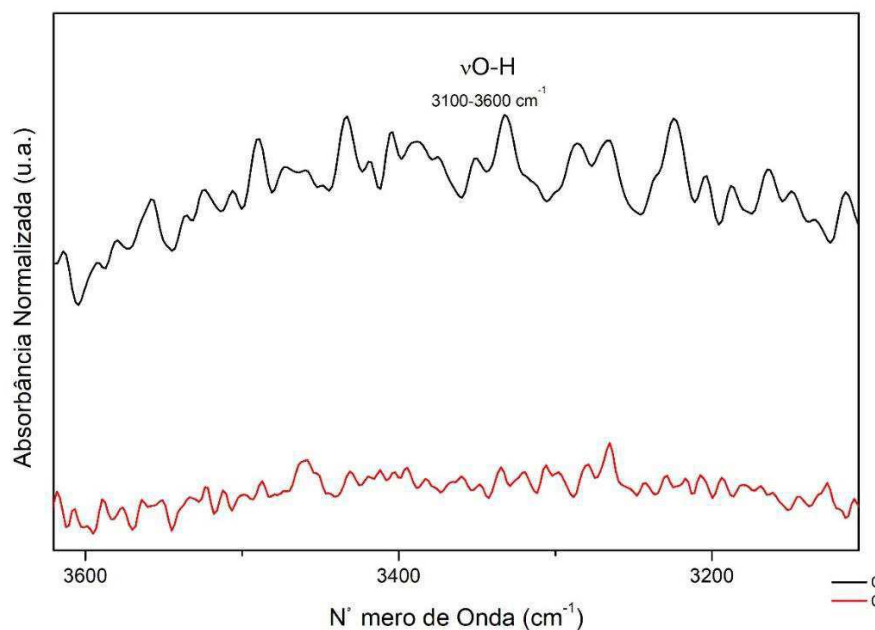


Figura 24 – Espectro ampliado nas bandas entre 3600 cm^{-1} e 3100 cm^{-1} do ligante puro CAP 50/70 antes e após o RTFO.



Como também não foi verificada variação de intensidade nas bandas citadas nas amostras modificadas com lignina de ambas as espécies vegetais, em especial na amostra com teor de 6% de lignina Eucalipto que apresentou variação mínima de intensidade, quando comparadas ao ligante puro.

5. CONSIDERAÇÕES FINAIS E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

5.1 Considerações finais

O efeito da modificação do ligante com os teores de lignina sugeridos nesta pesquisa, puderam primeiramente ser observados a partir do envelhecimento a curto prazo e da verificação da composição química dos ligantes, para a análise das alterações no processo de oxidação das amostras. Desta forma, foi verificada a formação dos grupos funcionais na composição dos ligantes puro e modificados através do ensaio de espectroscopia (FTIR), com o intuito de analisar a atuação da lignina como agente antioxidante.

A partir da análise dos resultados dos ensaios, o ligante convencional CAP 50/70 puro, apresentou redução de massa superior as amostras modificadas com lignina, após o envelhecimento a curto prazo (RTFO), demonstrando a ocorrência dos processos de oxidação e volatilização das frações mais leves no ligante. Quanto a análise química através do FTIR componentes químicos do ligante, após a identificação dos componentes químicos da amostra antes do RTFO, verificou-se o aumento sutil de intensidade de transmitância nas bandas referentes aos compostos associados a oxidação do ligante (carbonila, sulfóxidos e carboxilas) no espectro da amostra envelhecida, esperado para o ligante puro.

Os ligantes modificados com lignina pinus apresentaram redução de massa inferior a amostra de CAP 50/70 puro, após o envelhecimento a curto prazo (RTFO), demonstrando uma possível influência da lignina pinus a susceptibilidade do ligante aos processos de oxidação. Quanto a análise química através do FTIR, após a identificação dos componentes químicos das amostras antes do RTFO, percebeu-se uma redução no aumento de intensidade de transmitância nas bandas referentes aos compostos associados a oxidação do ligante (carbonila, sulfóxidos e carboxilas), nos espectros das amostras envelhecidas, indicando uma possível atuação da lignina pinus contra a oxidação do ligante, em especial para o teor de 3%.

Os ligantes modificados com lignina eucalipto apresentaram redução de massa inferior a amostra de CAP 50/70 puro, após o envelhecimento a curto prazo (RTFO), demonstrando uma possível influência da lignina eucalipto a susceptibilidade do ligante aos processos de oxidação. Quanto a análise química através do FTIR, após a identificação dos componentes químicos das amostras antes do RTFO, percebeu-se uma redução no aumento de intensidade de transmitância nas bandas referentes aos compostos associados a oxidação do ligante (carbonila

e sulfóxidos), nos espectros das amostras envelhecidas, indicando uma possível atuação da lignina eucalipto contra a oxidação do ligante, em especial para o teor de 6%.

Portanto, levando em consideração os resultados obtidos através do ensaio com estufa de filme fino rotativo (RTFO) e a análise do comportamento dos componentes químicos das amostras através de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), verificou-se que o teor ótimo de lignina empregado como modificador do ligante convencional CAP 50/70 com o objetivo de melhorar suas propriedades contra o processo de envelhecimento, foi o de 6% de lignina de Eucalipto. Entretanto o ensaio (FTIR), mostrou-se pouco conclusivo devido à baixa intensidade identificada nas bandas referentes aos grupos funcionais relacionados ao envelhecimento em todas as amostras.

Desta forma, conclui-se que a utilização da lignina como modificador de ligantes pode ser viável, através da análise química dos resultados alcançados neste trabalho, porém é necessária a realização de novos ensaios químicos que possam validar a interpretação dos resultados extraídos da análise dos espectros do FTIR. Quanto ao ponto de vista ambiental, é interessante o aproveitamento do excedente de lignina das indústrias de papel e celulose, evitando o descarte inadequado no meio ambiente. Como também, economicamente, por poder substituir em torno de 6% em peso do ligante utilizado na pavimentação e gerando uma fonte de renda extra para as indústrias produtoras de papel e celulose.

5.2 Sugestões para pesquisas futuras

De acordo com os resultados encontrados, e com a finalidade de aprofundamento desta pesquisa, são feitas as seguintes sugestões de estudo nesta área:

- Utilizar ligantes distintos dos usados nesta pesquisa buscando avaliar a interação dos diferentes tipos de lignina com ligantes de composição química diferente;
- Determinar as frações SARA do ligante puro e modificado por adição de lignina, antes e após envelhecimento;
- Analisar as propriedades mecânicas das misturas asfálticas utilizando um ligante asfáltico modificado com lignina, empregando os dois tipos de lignina, Pinus e Eucalipto;
- Estudar a associação da lignina com ligante modificado por polímero de característica elástica, como SBS ou Borracha de pneu moído;

- Realizar uma análise de custo da incorporação desse material no ligante ou diretamente na mistura asfáltica.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS
RESOLUÇÃO. ANP Nº 19, DE 11.7.2005 DOU 12.7.2005 REPUBLICADA DOU 13.7.2005
- RETIFICADA DOU 25.7.2005 - RETIFICADA DOU 17.3.2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D2007-11**, Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method. 2011. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International

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

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS. **ASTM D4402**. Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer. West Conshohocken, PA, 2015. West Conshohocken, Pennsylvania: ASTM International

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

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

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

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

BATISTA, Kenia Barros. **Desenvolvimento de ligantes asfálticos modificado com lignina como aditivo antienvelhecimento**. 2017. 48 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal Minas Gerais, Belo Horizonte, 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**. Rio de Janeiro: PETROBRAS: ABEDA, 2008.

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

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

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

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.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES – **DNIT ME 130/2010**. Determinação da recuperação elástica de materiais asfálticos pelo ductilômetro, Rio de Janeiro, 2010.

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

FENGEL, D.; WEGENER, G. **Wood: chemistry, ultrastructure, reactions**. Berlin: Walter de Gruyter, p.613, 1989.

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

ROSA JÚNIOR, José Manoel. **Estudo das propriedades reológicas do cimento asfáltico de petróleo (cap50/70) modificado com polímeros funcionalizados**. 2015. 39 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2015.

KLOCK, Umberto; MUÑIZ, Graciela Ines Bolzon de; ANZALDO, José Hernandez; ANDRADE, Alan Sulato de. **QUÍMICA DA MADEIRA - 3 ED**. Curitiba: Fupef do Paraná, 2005.

KRUTOV, S. M. et al. **Lignin wastes: past, present, and future**. Russian Journal of General Chemistry, v.84, n. 13, p3 2642, 2014.

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

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

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

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

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

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

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

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

LUZ, Priscila Maria Sousa Gonçalves. **Avaliação reológica do ligante asfáltico 50/70 modificado com lignina pinus e eucalipto**. 108 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Campina Grande. Campina Grande, 2019.

PORTUGAL, A. C. X. **Avaliação Reológica de Cimentos Asfálticos de Petróleo Modificados com Óleo de Soja e de Milho**. 2016. 127 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil e Ambiental). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

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

SANTOS, Nataliene Silva dos. **Propriedades reológicas do ligante asfáltico (CAP 50/70) modificado por adição de lignina**. 2017. 100 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, Paraíba, 2017.

SHELL. **The Shell bitumen handbook**. 5. ed. Cambridge, 2003.

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

SOBREIRO, Fernanda Pilati. **Efeito da adição de ácidos fosfóricos no comportamento reológico de ligantes asfálticos puros e modificados com copolímero SBS**. 2014. 173 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Carlos, São Paulo, 2014.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DE TRANSPORTES. **Transporte rodoviário: desempenho do setor, infraestrutura e investimentos**. – Brasília: CNT, 2017

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