



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE TRANSPORTES
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DE TRANSPORTES

LILIAN MEDEIROS GONDIM

**INVESTIGAÇÃO SOBRE A FORMULAÇÃO DE UM BIO-LIGANTE À BASE DA
SEIVA DE *EUPHORBIA TIRUCALLI* PARA EMPREGO EM PAVIMENTAÇÃO**

FORTALEZA

2017

LILIAN MEDEIROS GONDIM

INVESTIGAÇÃO SOBRE A FORMULAÇÃO DE UM BIO-LIGANTE À BASE DA
SEIVA DE *EUPHORBIA TIRUCALLI* PARA EMPREGO EM PAVIMENTAÇÃO

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes do Departamento de Engenharia de Transportes da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Transportes. Área de concentração: Infraestrutura de Transportes

Orientadora: Profa. Dra. Suelly Helena de Araújo Barroso

Coorientadora: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- G635i Gondim, Lilian Medeiros.
Investigação sobre a formulação de um bio-ligante à base da seiva de Euphorbia Tirucalli para emprego em pavimentação / Lilian Medeiros Gondim. – 2017.
214 f. : il. color.
- Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Fortaleza, 2017.
Orientação: Profa. Dra. Suelly Helena de Araújo Barroso.
Coorientação: Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares.
1. Bio-ligantes. 2. Euphorbia Tirucalli. 3. Modificantes Asfálticos. 4. Imprimação. 5. Agente Rejuvenescedor. I. Título.

CDD 388

LILIAN MEDEIROS GONDIM

INVESTIGAÇÃO SOBRE A FORMULAÇÃO DE UM BIO-LIGANTE À BASE DA
SEIVA DE *EUPHORBIA TIRUCALLI* PARA EMPREGO EM PAVIMENTAÇÃO

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes do Departamento de Engenharia de Transportes da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Transportes. Área de concentração: Infraestrutura de Transportes

Aprovada em 29/08/2017

BANCA EXAMINADORA

Profa. Dra. Suelly Helena de Araújo Barroso (Orientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Profa. Dra. Sandra de Aguiar Soares (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Adalberto Leandro Faxina
Universidade de São Paulo (EESC/USP)

Profa. Dra. Kamilla Vasconcelos Savasini
Universidade de São Paulo (POLI/USP)

Prof. Dr. Hosiberto Batista de Sant'ana
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Francisco Heber Lacerda de Oliveira
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Dedico este trabalho à minha amada Avó, Jovelina Alves de Medeiros, *in memoriam*, exemplo de garra e coragem de quem tive que me despedir durante a realização do sonho deste doutorado.

Dedico também aos meus pais Fabio e Lina, que sonharam, junto a mim, com a aventura deste doutorado.

AGRADECIMENTOS

À minha Orientadora Suelly Helena, por mais de uma década envolvida no processo de me educar, e principalmente por ter aceitado embarcar na aventura deste trabalho.

À minha Coorientadora Sandra Soares, que me aceitou de braços abertos e cujos conselhos e direcionamentos me são sempre muito preciosos.

Aos Professores Adalberto Faxina, Kamilla Vasconcelos, Hosiberto Sant'ana, e Heber Oliveira que tão prontamente se disponibilizaram a participar da banca avaliadora deste trabalho, agregando contribuições das mais diversas expertises. Agradeço também ao Professor Jorge Barbosa Soares por suas contribuições no Exame de Qualificação.

À FUNCAP, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de Doutorado.

Ao meu esposo Boris, que participou ativamente (e pacientemente) de todas as fases deste trabalho, desde a sua idealização, amadurecimento, testes iniciais, ajustes, coletas, longas madrugadas no laboratório, encorajamento nas horas de quase desistência, até a vibração nas pequenas e grandes vitórias. Não há nada nesse trabalho que eu não deva a você!

Aos amigos Luiz e Marta, que além de nos abrigarem durante todo o período de doutorado, enriqueceram grandemente esse trabalho com ideias, dicas, sugestões e, sobretudo, palavras amigas sempre.

Aos colegas do colegiado do curso de Engenharia Civil da Universidade Federal do Cariri, pela concessão da liberação por 4 anos seguidos, em especial ao amigo Ary Ferreira da Silva, que assumiu prontamente as disciplinas que ministro.

Aos meus alunos Ilânia, Saulo, Diego, Robson e Lucas, “Os Avelozes”, por terem dado asas aos primórdios desse trabalho.

A todos os que se envolveram nos processos de coleta da seiva: Ednaldo Maia, que buscou informações sobre a ocorrência das plantas e intermediou pedidos de acesso; Guilherme Augusto Figueiredo de Almeida, que permitiu a coleta em sua propriedade; D. Marina, que providenciou pessoas solícitas e confiáveis para ajudar no processo de coleta; Jailton, Davi e Micael que se aventuraram conosco na mata; Tiago, Nayara e D. Graça Maia, que nos abrigaram durante os períodos de coleta.

À Lubnor, pela cessão do ligante asfáltico estudado nesta pesquisa.

À Asfaltos Nordeste, em especial ao Dr Baima, ao Edson, ao Erivan e à Edilane pela constante atenção, cessão do asfalto diluído e disponibilidade do laboratório e do moinho coloidal.

Aos Professores Fernando José e Maria Goreth do Laboratório de Saneamento da UFCA, onde tentamos realizar a extração da seiva por moagem.

A todo o pessoal do Laboratório de Polímeros, em especial à Prof. Nágila Ricardo, pela prestatividade constante em várias fases deste trabalho.

Ao Prof. Adalberto Faxina, que abriu as portas do Laboratório de Estradas da EESC/USP e a todos que fazem o laboratório: Aline, Talita, Andressa, Lucas, Matheus, Javier, Gigante, Paulo e João pela paciência e disponibilidade que tiveram comigo.

À Tereza Lima Rocha, do Laboratório de Termoanálise, pela realização das análises térmicas.

Aos amigos Lucimar, Timbó e Francisco, com quem compartilho fase de vida muito semelhante. Nosso apoio mútuo tem sido muito importante para mim!

Aos colegas do Grupo de Ligantes do LMP, Ana Ellen, Aurélio, Ana Alice, Rodolfo, Janaína, Roberto, Régis, Bruno, Sérgio, Caio, Wesley, Bruna e, especialmente, ao amigo Johnny, que me ajudou em praticamente todas as fases deste trabalho.

Aos amigos do laboratório, Junior, Raimi, Sarah, Regilene, Marília, Camila, Gledson, Bruno Tiago, Daiane, Renan, Ana Tália, Saulo, Suyane, Wendell e Ricardo por terem tornado os dias no laboratório muito mais alegres.

Aos amigos Zacarias, Diego, Clélia, Telma, Annie, D. Maria e D. Eliania por toda a sabedoria compartilhada, e por todos os momentos de desabafo.

Ao Joel Pedroza de Souza do LAMIN, pela preparação do substrato mineral para os ensaios de adesividade, além de conversas muito animadas nas horas de almoço.

Ao Prof. Walney, à Ursula e à Roberta do Laboratório de Corrosão, por permitirem e ajudarem na realização dos ensaios de BBS.

Aos Professores Antonio Júnior Ribeiro e Perboyre do Instituto Federal do Ceará, pelo empréstimo do equipamento de aderência de argamassa.

Ao Prof. Aldo, ao Wesley e ao Manoel do Laboratório de Materiais de Construção pelo apoio na adaptação do ensaio de adesividade.

Ao grande amigo Fernando José, por iluminar por várias vezes o caminho nos momentos de escuridão.

A todos aqueles que direta ou indiretamente participaram da produção deste trabalho, meu muito obrigado!

“Entrega teu caminho ao Senhor, confia Nele, e o mais Ele fará. E Ele fará sobressair a tua justiça como a luz e o teu direito como o sol ao meio-dia.” (Salmo 37:5-6)

“A suficiência dos meus méritos está em saber que os meus méritos não são suficientes.” (Santo Agostinho).

“Quanto mais um sistema ou modo de vida está construído sobre o verde e a fotossíntese, mais ele é renovável e sustentável... Até que se apague o sol.” (Evaristo E. de Miranda)

RESUMO

O presente estudo tem o objetivo de contribuir para o desenvolvimento de um bio-ligante para uso em pavimentação, a partir da modificação ou substituição parcial do ligante asfáltico de petróleo pela seiva da *Euphorbia Tirucalli* (aveloz). Para tanto, bio-ligantes foram produzidos a partir da adição da seiva de aveloz a um ligante asfáltico 50/70 (PG 64-22) nos teores de 3% a 30%. Os parâmetros investigados para a análise dos bio-ligantes foram: (a) as características físicas (ponto de amolecimento e penetração); (b) a caracterização química (avaliada por meio de absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier e análise térmica em TG e DSC); (c) o comportamento reológico (viscosidade Brookfield, e ensaios em reômetros de cisalhamento dinâmico e de fluência em viga); e (d) os efeitos do envelhecimento oxidativo (por simulação do envelhecimento em RTFOT em PAV). Em seguida, foram realizados ensaios reológicos específicos para a observação do comportamento quanto à deformação permanente, por meio do ensaio de Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas (MSCR), e quanto à Fadiga, por Varredura Linear de Amplitude de Deformação (LAS). A adesividade dos bio-ligantes ao substrato mineral foi também mensurada, por meio do ensaio BBS (*Binder Bond Strength*). A partir do bio-ligante com o maior teor de seiva (30%) foram produzidos dois bio-asfaltos diluídos, empregando-se como solventes o querosene e o d-limoneno. Os bio-asfaltos diluídos foram investigados quanto ao seu potencial de aplicação em serviços de imprimação, por meio de dois métodos distintos (cápsula e Marshall). Por fim, a seiva foi também adicionada a ligante asfáltico previamente envelhecido para verificar o seu potencial como rejuvenescedor asfáltico. Os resultados das investigações de laboratório mostraram que: i) foi possível substituir até 10% do ligante asfáltico pela seiva sem que as propriedades reológicas observadas sofressem alterações consideráveis; ii) a adição da seiva tem um efeito de solvência sobre o ligante asfáltico; iii) as imprimações com os novos asfaltos diluídos apresentaram penetrações compatíveis com as obtidas com um asfalto diluído convencional do tipo CM-30 e iv) ao ser adicionada ao ligante envelhecido em RTFOT e PAV, a seiva foi capaz de retornar as propriedades deste a sua condição logo após RTFOT, mostrando potencial para emprego como rejuvenescedor asfáltico.

Palavras-Chave: Bio-ligantes, *Euphorbia Tirucalli*, Modificantes Asfálticos, Imprimação; Agente Rejuvenescedor

ABSTRACT

The present study aims to contribute to the development of a binder for use in pavement layers, from the modification or partial replacement of the asphalt binder by the sap of *Euphorbia Tirucalli* (Petroleum Plant). For this purpose, bio-binders were produced from the addition of the sap to an asphalt binder classified by penetration as 50/70 (PG 64-22) in the contents of 3% to 30%. The parameters investigated for the analysis of the binder were: (a) the physical characteristics (softening point and penetration); (b) the chemical characterization (evaluated by Fourier Transformed Infrared Absorption and thermal analysis in TG and DSC); (C) the rheological behavior (Brookfield viscosity, and dynamic shear and bending beam rheometers tests); and (d) the effects of oxidative aging (by simulating aging in RTFOT and in PAV). Then, specific rheological tests were performed to observe the behavior regarding the permanent deformation by means of the Multiple Stress Creep and Recovery Test (MSCR), and fatigue, by Linear Amplitude Sweep Test (LAS). The binder adhesive properties were also measured by the BBS (Binder Bond Strength) Test. From the bio-binder with the highest sap content (30%) two bio-cutbacks were produced, using kerosene and d-limonene as solvents. The bio-cutbacks were investigated for their potential application in priming, using two different methods (capsule and Marshall). Finally, the sap was also added to a previously aged asphalt binder to verify the potential as an asphalt rejuvenating agent. The results of the laboratory investigations showed that: i) it was possible to replace up to 10% of the asphalt binder by the sap without observing significant changes on the rheological properties; ii) the addition of the sap has a solvency effect on the asphalt binder; (iii) the primers with the new diluted bio-asphalts presented penetrations compatible with those obtained with a standard commercial cutback; and iv) when added to the binder aged in RTFOT and PAV, the sap was able to return its properties to the condition observed right after RTFOT, showing potential for employment as an asphaltic rejuvenator.

Keywords: *Bio-Binders, Euphorbia Tirucalli, Asphaltic Modifiers, Prime Coats, Rejuvenating Agent*

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Áreas desertificadas no Estado do Ceará.....	29
Figura 2	– Aspecto da <i>Mastic Roller Hybrid</i> com emprego do produto Geo320®	36
Figura 3	– Aplicação do Geo320®.....	37
Figura 4	– Penetração da ECC em uma base de solo arenoso.....	52
Figura 5	– Localização e aspecto do ponto de coleta na zona urbana da cidade de Campina Grande/Paraíba.....	59
Figura 6	– Localização e aspecto do ponto de coleta em Galante/Paraíba.....	60
Figura 7	– Equipamentos empregados na extração por sangria	61
Figura 8	– Etapas do processo de extração por sangria.....	62
Figura 9	– Etapas do processo de extração por moagem	63
Figura 10	– Evolução do aquecimento da fase líquida do sumo dos ramos da <i>Euphorbia Tirucalli</i>	64
Figura 11	– Aspectos da seiva durante o processo de desidratação	65
Figura 12	– Estrutura química do d-limoneno	67
Figura 13	– Organograma do programa experimental	69
Figura 14	– Misturador IKA® LABORTECHNIK RW20	72
Figura 15	– Expansão do ligante no momento de adição da seiva.....	72
Figura 16	– Espectrômetro FTIR 8300, da Shimadzu®.....	73
Figura 17	– Estufa de Filme Fino Rotativo (RTFO)	75
Figura 18	– Vaso de Pressão (Pressure Aging Vessel – PAV)	75
Figura 19	– Viscosímetro Brookfield® e Controlador de Temperatura	77
Figura 20	– Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR).....	78
Figura 21	– Representação esquemática do carregamento e da deformação durante o ensaio de MSCR.....	80
Figura 22	– Identificação das deformações em um ciclo do ensaio de MSCR	80
Figura 23	– Reômetro de Fluência em Viga (BBR).....	82
Figura 24	– Representação esquemática dos equipamentos empregados no ensaio BBS	83
Figura 25	– Equipamento utilizado no ensaio BBS	83
Figura 26	– Aspecto e dimensões do <i>stub</i> empregado no ensaio BBS (dimensões em mm)	84
Figura 27	– Rocha granítica utilizada como substrato no ensaio de adesividade	84
Figura 28	– Modos de falha do ensaio BBS: (a) coesão e (b) adesão	86
Figura 29	– Equipamento para ensaio de resistência da aderência de argamassa.....	86

Figura 30 – Adaptação do <i>stub</i> para o ensaio com aparelho de medição de aderência de argamassas	87
Figura 31 – Detalhes do ensaio de penetração segundo o método da cápsula	90
Figura 32 – Procedimentos do ensaio de penetração segundo Rabêlo (2006)	91
Figura 33 – Penetração dos ligantes original e modificados, antes e após envelhecimento em RTFOT	94
Figura 34 – Ponto de amolecimento dos ligantes original e modificados, antes e após RTFOT	95
Figura 35 – Curvas de fluxo do ligante original e dos ligantes modificados, a 135°C	97
Figura 36 – Viscosidade em função da temperatura para as amostras não envelhecidas	97
Figura 37 – Transbordamento da amostra de ligante modificado com 10% de seiva	98
Figura 38 – Viscosidade em função da temperatura para as amostras envelhecidas em RTFOT	99
Figura 39 – Curva Logarítmica da Viscosidade <i>versus</i> Temperatura para os ligantes original e modificados	101
Figura 40 – Isotermas do ângulo de fase para o ligante modificado com 3% de seiva	104
Figura 41 – Curvas mestras do G^* em função da frequência, para as amostras não envelhecidas	105
Figura 42 – Curvas mestras do δ em função da frequência, para as amostras não envelhecidas	105
Figura 43 – Curvas mestras do G' em função da frequência, para as amostras não envelhecidas	106
Figura 44 – Curvas mestras do G'' em função da frequência, para as amostras não envelhecidas	106
Figura 45 – Curvas mestras do G^* em função da frequência, após RTFOT	109
Figura 46 – Curvas mestras do δ em função da frequência, após RTFOT	109
Figura 47 – Curvas mestras do G' em função da frequência, após RTFOT	110
Figura 48 – Curvas mestras do G'' em função da frequência, após RTFOT	110
Figura 49 – Relação entre a compliância não recuperável e o percentual de recuperação .	115
Figura 50 – Espectro de FTIR da seiva da <i>Euphorbia Tirucalli</i> , de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1} .	122
Figura 51 – Curva termogravimétrica da seiva de <i>Euphorbia Tirucalli</i> em atmosfera inerte (N_2), razão de aquecimento: 10°C/min	124
Figura 52 – Curva termogravimétrica da seiva de <i>Euphorbia Tirucalli</i> em atmosfera oxidativa (Ar), razão de aquecimento: 10°C/min	125

Figura 53 – Curvas termogravimétricas da seiva da <i>Euphorbia Tirucalli</i> a diferentes razões de aquecimento	126
Figura 54 – Energia de ativação em função da conversão	127
Figura 55 – DSC da seiva da <i>Euphorbia Tirucalli</i> em atmosfera inerte (N ₂)	129
Figura 56 – DSC do ligante asfáltico de referência em atmosfera inerte (N ₂).....	130
Figura 57 – DSC de um bio-ligante (LA + 20% de seiva) em atmosfera inerte (N ₂).	130
Figura 58 – Penetração do ligante asfáltico e dos bio-ligantes, antes e após envelhecimento em RTFOT.....	132
Figura 59 – Ponto de amolecimento do ligante asfáltico e dos bio-ligantes, antes e após envelhecimento em RTFOT.....	133
Figura 60 – Curvas de fluxo do ligante de referência e dos bio-ligantes, a 135°C	134
Figura 61 – Viscosidade em função da temperatura para as amostras não envelhecidas ...	135
Figura 62 – Viscosidade em função da temperatura para as amostras envelhecidas em RTFOT.....	135
Figura 63 – Variações das viscosidades das amostras após envelhecimento de curto prazo	137
Figura 64 – Curva logarítmica da viscosidade <i>versus</i> temperatura para o ligante de referência e os bio-Ligantes.....	138
Figura 65 – Variação de massa no ligante de referência e nos bio-ligantes após RTFOT..	139
Figura 66 – Curvas mestras do G* em função da frequência, para amostras não envelhecidas	141
Figura 67 – Variações de G* com a adição de seiva, para amostras não envelhecidas	143
Figura 68 – Curvas mestras de δ em função da frequência, para amostras não envelhecidas	144
Figura 69 – Variações de δ com a adição de seiva, para amostras não envelhecidas	144
Figura 70 – Curvas mestras de G* em função da frequência, após RTFOT.....	146
Figura 71 – Curvas mestras de G* em função da frequência, após PAV.....	146
Figura 72 – Variações Percentuais de G*, para amostra após RTFOT.....	148
Figura 73 – Variações Percentuais de G*, para as amostras após PAV.....	148
Figura 74 – Variações percentuais de G* devido ao envelhecimento em RTFOT	149
Figura 75 – Variações percentuais de G*devido ao envelhecimento em PAV.....	150
Figura 76 – Curvas mestras de δ em função da frequência, após RTFOT.....	151
Figura 77 – Curvas mestras de δ em função da frequência, após PAV	152
Figura 78 – Variações percentuais de δ , para as amostras após RTFOT.....	153

Figura 79 – Variações percentuais de δ , para as amostras após PAV.....	153
Figura 80 – Variações percentuais de δ devido ao envelhecimento em RTFOT.....	154
Figura 81 – Variações percentuais de δ devido ao envelhecimento em PAV.....	155
Figura 82 – <i>Continuous Grade</i> das amostras	157
Figura 83 – Módulo de rigidez estática em função da temperatura	159
Figura 84 – Módulo de relaxação em função da temperatura	159
Figura 85 – Falha de adesividade durante ensaio LAS	163
Figura 86 – Comprimento da trinca na ruptura	164
Figura 87 – Curvas Integridade (C) \times Dano Acumulado (D)	165
Figura 88 – Curvas de fadiga dos bio-ligantes e do ligante de referência.....	165
Figura 89 – Isotermas de G^* em função da frequência do bio-ligante 10%, após ensaio de separação de fase	168
Figura 90 – Isotermas de δ em função da frequência do bio-ligante 10%, após ensaio de separação de fase	168
Figura 91 – Isotermas de G^* em função da frequência do bio-ligante 30%, após ensaio de separação de fase	169
Figura 92 – Isotermas de δ em função da frequência do bio-ligante 30%, após ensaio de separação de fase	170
Figura 93 – Resistência ao dano por umidade do ligante de referência e dos bio-ligantes.	172
Figura 94 – Mecanismos de ruptura da adesividade	173
Figura 95 – Correlação entre os ensaios de BBS e Aderência	175
Figura 96 – Penetrações das imprimações com o CADL em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método da cápsula	180
Figura 97 – Penetrações das imprimações com o CAQ em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método da cápsula	180
Figura 98 – Penetrações das imprimações com o CM-30 em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método da cápsula	180
Figura 99 – Penetrações das imprimações na umidade ótima – 2% em função da taxa e do tipo de ligante pelo método da cápsula	182
Figura 100 – Penetrações das imprimações na umidade ótima em função da taxa e do tipo de ligante pelo método da cápsula	182
Figura 101 – Penetrações das imprimações na umidade ótima + 2% em função da taxa e do tipo de ligante pelo método da cápsula	182

Figura 102 – Coesões obtidas com o CADL em função da taxa de ligante e da umidade de compactação.....	183
Figura 103 – Coesões obtidas com o CAQ em função da taxa de ligante e da umidade de compactação.....	184
Figura 104 – Coesões obtidas com o CM-30 em função da taxa de ligante e da umidade de compactação.....	184
Figura 105 – Coesões na umidade ótima – 2% em função da taxa e do tipo de ligante	185
Figura 106 – Coesões na umidade ótima em função da taxa e do tipo de ligante.....	185
Figura 107 – Coesões na umidade ótima + 2% em função da taxa e do tipo de ligante	185
Figura 108 – Penetrações das imprimações com o CADL em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método Marshall	186
Figura 109 – Penetrações das imprimações com o CAQ em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método Marshall	187
Figura 110 – Penetrações das imprimações com o CM-30 em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método Marshall	187
Figura 111 – Penetrações das imprimações na umidade ótima – 2% em função da taxa e do tipo de ligante pelo método Marshall	188
Figura 112 – Penetrações das imprimações na umidade ótima em função da taxa e do tipo de ligante pelo método Marshall	188
Figura 113 – Penetrações das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva após envelhecimento de longo prazo	190
Figura 114 – Ponto de amolecimento das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva	191
Figura 115 – Viscosidade rotacional das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva após envelhecimento em longo prazo	192
Figura 116 – Curvas mestras do G^* das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva após envelhecimento de longo prazo	193
Figura 117 – Curvas mestras do δ das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva após envelhecimento em longo prazo	194

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais pesquisas sobre bio-ligantes como substitutos ao ligante asfáltico ..	42
Tabela 2 – Principais pesquisas sobre bio-ligantes como modificantes asfáltico	48
Tabela 3 – Informações adicionais sobre os pontos de coleta	60
Tabela 4 – Caracterização do ligante asfáltico de referência.....	66
Tabela 5 – Caracterização do asfalto diluído tipo CM-30	67
Tabela 6 – Caracterização das amostras de solo empregadas nos ensaios de imprimação .	68
Tabela 7 – Velocidade de rotação para cada temperatura de ensaio	77
Tabela 8 – Características dos ensaios realizados no reômetro de cisalhamento dinâmico	79
Tabela 9 – Valores da penetração retida dos ligantes original e modificados, após RTFOT	94
Tabela 10 – Aumento no ponto do amolecimento dos ligantes original e modificados, após RTFOT	95
Tabela 11 – Índice de envelhecimento viscosimétrico dos ligantes original e modificados	100
Tabela 12 – Faixas de temperaturas de usinagem e compactação, determinadas pelo método CLVT	100
Tabela 13 – Parâmetros reológicos para a determinação da temperatura máxima de PG das amostras não envelhecidas	102
Tabela 14 – Parâmetros reológicos para a determinação da temperatura máxima de PG das amostras envelhecidas em RTFOT	102
Tabela 15 – PG e CG dos ligantes original e modificados com a seiva de aveloz	103
Tabela 16 – Variação percentual de G^* após a adição da seiva, para amostras não envelhecidas	107
Tabela 17 – Variação percentual de δ após a adição da seiva, para amostras não envelhecidas	107
Tabela 18 – Variação percentual de G^* após a adição da seiva, para amostras envelhecidas em curto prazo	111
Tabela 19 – Variação percentual de δ após a adição da seiva, para amostras envelhecidas em curto prazo	111
Tabela 20 – Variação percentual de G^* das amostras após RTFOT	112
Tabela 21 – Variação percentual de δ das amostras após RTFOT	112
Tabela 22 – Resultados do ensaio de MSCR para as amostras de ligante original e modificadas	112

Tabela 23 – Alguns valores de J_{nr} e de $J_{nr-diff}$ disponíveis na literatura	113
Tabela 24 – Valores da massa específica das amostras de CAQ e CADL	116
Tabela 25 – Valores de penetração e coesão das imprimações com o CAQ e o CADL	117
Tabela 26 – Atribuições das bandas do espectro de FTIR da seiva de <i>Euphorbia Tirucalli</i>	122
Tabela 27 – Resumo dos eventos de decomposição e resíduos da seiva de <i>Euphorbia Tirucalli</i> em atmosfera oxidativa (Ar) e inerte (N ₂).....	124
Tabela 28 – Valores da penetração retida do ligante original e dos bio-ligantes, após RTFOT	132
Tabela 29 – Aumento do ponto de amolecimento do ligante original e dos bio-ligantes, após RTFOT.....	133
Tabela 30 – Redução na viscosidade dos bio-ligantes quando comparados ao ligante base	136
Tabela 31 – Faixas de temperatura de usinagem e compactação, determinadas pelo método CLVT	138
Tabela 32 – Variação de G^* com a adição de seiva, para amostras não envelhecidas.....	142
Tabela 33 – Variação percentual de δ com a adição se seiva, para amostras não envelhecidas	145
Tabela 34 – Variações percentuais de G^* , para as amostras após RTFOT	147
Tabela 35 – Variações percentuais de G^* , para as amostras após PAV.....	148
Tabela 36 – Variações percentuais de G^* devido ao envelhecimento em RTFOT	149
Tabela 37 – Variações percentuais de G^* devido ao envelhecimento em PAV.....	150
Tabela 38 – Variações percentuais de δ , para as amostras após RTFOT.....	152
Tabela 39 – Variações percentuais de δ , para as amostras após PAV.....	153
Tabela 40 – Variações percentuais de δ devido ao envelhecimento em RTFOT.....	154
Tabela 41 – Variações percentuais de δ devido ao envelhecimento em PAV.....	155
Tabela 42 – Temperaturas de grau de desempenho (PG)	156
Tabela 43 – Grau de desempenho dos bio-ligantes e do ligante de referência.....	157
Tabela 44 – Parâmetros de MSCR para o ligante de referência e os bio-ligantes, às temperaturas de PG	160
Tabela 45 – Parâmetro de MSCR para o ligante de referência e os bio-ligantes a 64°C.....	161
Tabela 46 – Classificação MSCR para o ligante asfáltico e para os bio-ligantes.....	162
Tabela 47 – Módulo complexo inicial dos bio-ligantes e do ligante de referência	162

Tabela 48 – Coeficientes de Variação do Parâmetro A pelas abordagens VECD e Índice de Tolerância ao Dano	164
Tabela 49 – Parâmetros dos ensaios de LAS para os bio-ligantes e o Ligante de Referência	164
Tabela 50 – Valores do ponto de amolecimento dos bio-ligantes após ensaio de separação de fases	167
Tabela 51 – Índices de separação para o bio-ligante 10%	169
Tabela 52 – Índices de separação para o bio-ligante 30%	170
Tabela 53 – Resultados do ensaio de BBS (MPa)	171
Tabela 54 – Resultados do ensaio de aderência (MPa)	171
Tabela 55 – Mecanismos de rupturas das amostras de ligante asfáltico e bio-ligantes	173
Tabela 56 – Propriedades dos Bio-ADPs	179
Tabela 57 – Incrementos na viscosidade do ligante base em cada fase de envelhecimento e rejuvenescimento	192
Tabela 58 – Parâmetro de MSCR para o ligante de referência original, envelhecido e rejuvenescido	195

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AAD-1	Tipo de asfalto do Programa SHRP
AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation Officials</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ADP	Asfalto Diluído de Petróleo
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ANTT	Agência Nacional de Transportes Terrestres
ARRB	<i>Australia Road Research Board</i>
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
BBR	Reômetro de Fluência em Viga
BBS	Resistência da Adesividade do Ligante
BIO-ADP	Bio-Asfalto Diluído
BRIC	Brasil, Rússia, Índia e China
CADL	Bio-Asfalto Diluído em D-Limoneno
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CAP/LCC	Asfalto Diluído em Líquido da Castanha de Caju
CAP/BIO	Asfalto Diluído em Biodiesel de Soja
CAQ	Bio-Asfalto Diluído em Querosene
CBR	Índice de Suporte Califórnia
CDI	Índice de Densificação pela Compactação
CLVT	Curvas Logarítmicas da Viscosidade <i>versus</i> Temperatura
CM-30	Asfalto Diluído de Cura Média
CNT	Confederação Nacional dos Transportes
CV	Coefficiente de Variação
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DSR	Reômetro de Cisalhamento Dinâmico
DTG	Termogravimetria Derivada
EBA	Etileno Butil Acrilato
ECC	Emulsão de Cera de Carnaúba
EPI	Equipamento de Proteção Pessoal
EVA	Poliacetato de Etil Vinila
FTIR	Infra-Vermelho por Transformada de Fourier

GC-MS	Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa
IE	Índice de Envelhecimento Viscosimétrico
IFSTTAR	<i>Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l'Aménagement et des Réseaux</i>
IRF	<i>International Road Federation</i>
LA	Ligante asfáltico de referência
LAMIN	Laboratório de Laminação
LAS	Varredura Linear de Amplitude de Deformação
LCC	Líquido da Castanha de Caju
LL	Limite de liquidez
LP	Limite de Plasticidade
LUBNOR	Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste
LWT	<i>Loaded Wheel Test</i>
MARC	<i>Modified Asphalt Research Center</i>
MEAS	Massa Específica Aparente Seca Máxima
MR	Módulo de Resiliência
MRH	<i>Mastic Roller Hybrid</i>
MSCR	Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas
NMR	Ressonância Nuclear Magnética
PA	Ponto de Amolecimento
PATTI	<i>Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument</i>
PAV	Vaso de Envelhecimento por Pressão
PEN	Penetração
PG	Grau de Desempenho
POTS	<i>Pull Off Tensile Strength</i>
RAP	Asfalto Reciclado de Pavimento
RCD	Resíduos Sólidos de Construção e Demolição
RPM	Rotações por minuto
RTA	<i>Road and Traffic Authority</i>
RTFOT	Estufa de Filme Fino Rotativo
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SAS	Borra de Soja Acidulada
SBS	Estireno Butadieno Estireno

SEBS	Estireno Etileno Butileno Estireno
SHRP	<i>Strategic Highway Research Program</i>
SSF	Segundos Saybolt-Furol
<i>Superpave</i>	Pavimento de Desempenho Superior
TC	Temperatura de Compactação
TDI	Índice de densificação pelo tráfego
TGA	Análise Termogravimétrica
TRB	<i>Transportation Research Board</i>
TTSP	Princípio da Superposição Tempo-Temperatura
TU	Temperatura de Usinagem
TUC	Temperaturas de Usinagem e Compactação
VECD	Dano Contínuo Viscoelástico
WLF	<i>Williams, Landel and Ferry</i>
WTAT	<i>Wet Track Abrasion Test</i>

LISTA DE SÍMBOLOS

A, B	Parâmetros da lei de potência que relaciona o número de ciclos na ruptura com um nível de deformação máximo
a_f	Comprimento da trinca na ruptura
C_f	Integridade do material na ruptura
CV	Coefficiente de variação
D_f	Dano acumulado na ruptura
G^*	Módulo complexo
$G^* \cdot \text{sen} \delta$	Parâmetro <i>Superpave</i> relacionado fadiga
$G^* / \text{sen} \delta$	Parâmetro <i>Superpave</i> relacionado à deformação permanente
G'	Módulo de armazenamento
G''	Módulo de perda
I_s	Índice de Separação
J_{nr}	Compliância não-recuperável
$J_{nr \text{ diff}}$	Diferença percentual entre as compliâncias não-recuperáveis a 100 Pa e a 3200 Pa
J_{nr100}	Compliância não-recuperável a 100 Pa
J_{nr3200}	Compliância não-recuperável a 3200 Pa
m	Módulo de relaxação
N_f	Número de ciclos na ruptura
R 100	Percentual de recuperação a 100 Pa
R 3200	Percentual de recuperação a 3200 Pa
R_{diff}	Diferença percentual entre os percentuais de recuperação a 100 Pa e a 3200 Pa
S	Módulo de rigidez estática
T_d	Temperatura de velocidade máxima de conversão de massa
T_f	Temperatura final do evento de decomposição
T_i	Temperatura de início do evento de decomposição
A	Constante que representa as propriedades do material não danificado
γ_{max}	Nível esperado de deformação máxima em uma estrutura e um pavimento
δ	Ângulo de fase
ϵ_0	Deformação no início do ciclo de fluência

ε_c	Deformação no final do ciclo de fluência
ε_r	Deformação no final do ciclo de recuperação
σ	Desvio padrão amostral
τ	Tensão cisalhante aplicada

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	26
1.1	Justificativa	28
1.2	Objetivos	30
1.3	Etapas Metodológicas da Pesquisa	30
1.4	Estrutura da Tese	31
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	33
2.1	Bio-ligantes	33
2.1.1	Bio-ligantes como Substitutos dos Ligantes Asfálticos	34
2.1.2	Bio-ligantes como Modificantes ou Extensores Asfálticos	42
2.2	Uso de Produtos de Origem Vegetal em Imprimação Betuminosa	48
2.3	Uso de Produtos de Origem Vegetal Como Rejuvenescedores Asfálticos	52
2.4	Considerações Finais	55
3	MATERIAIS E MÉTODOS	57
3.1	Materiais	57
3.1.1	Seiva da Euphorbia Tirucalli	57
3.1.1.1	Processo de Coleta da Seiva	61
3.1.1.2	Preparação da Seiva	64
3.1.2	Ligante Asfáltico	66
3.1.3	Querosene	66
3.1.4	D-limoneno	66
3.1.5	Asfalto diluído CM-30	67
3.1.6	Solos	68
3.2	Programa Experimental	68
3.3	Métodos	71
3.3.1	Preparação dos Bio-ligantes com a Seiva de Aveloz	72
3.3.2	Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)	73
3.3.3	Análise Térmica	73
3.3.4	Envelhecimento Oxidativo em Estufa de Filme Fino Rotativo (RTFOT)	74
3.3.5	Envelhecimento Oxidativo em Sistema de Vaso de Pressão (PAV)	75
3.3.6	Penetração	76
3.3.7	Ponto de Amolecimento	76

3.3.8	<i>Viscosidade Brookfield</i>	76
3.3.9	<i>Ensaio Reológicos em DSR (Reômetro de Cisalhamento Dinâmico)</i>	78
3.3.10	<i>Reômetro de Fluência em Viga (BBR)</i>	81
3.3.11	<i>Caracterização da Adesividade e do Dano por Umidade</i>	82
3.3.11.1	<i>O ensaio BBS</i>	82
3.3.11.2	<i>Preparação do substrato mineral</i>	84
3.3.11.3	<i>Preparação da amostra</i>	85
3.3.11.4	<i>Procedimento de teste</i>	85
3.3.11.5	<i>Adaptação do teste</i>	86
3.3.12	<i>Separação de Fases</i>	87
3.3.13	<i>Rejuvenescimento</i>	87
3.3.14	<i>Produção dos Bio-Asfaltos Diluídos</i>	88
3.3.15	<i>Avaliação das Imprimações</i>	89
3.4	<i>Considerações Finais</i>	92
4	<i>AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS PRELIMINARES</i>	93
4.1	<i>Ligantes Asfálticos Modificados com a Seiva de Euphorbia Tirucalli</i>	93
4.1.1	<i>Propriedades Físicas: Penetração e Ponto de Amolecimento</i>	93
4.1.2	<i>Viscosidade Brookfield</i>	96
4.1.2.1	<i>Temperaturas de Usinagem e Compactação</i>	100
4.1.3	<i>Parâmetros Viscoelásticos Determinados por Meio do Reômetro de Cisalhamento Dinâmico</i>	102
4.1.3.1	<i>Determinação do Grau de Desempenho (PG)</i>	102
4.1.3.2	<i>Curvas Mestras</i>	103
4.1.3.3	<i>Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas (MSCR)</i>	112
4.2	<i>Bio-Asfaltos Diluídos - Estudo Preliminar da Imprimação e da Coesão</i>	116
4.3	<i>Considerações sobre os Resultados e Ajustes de Metodologia</i>	118
4.4	<i>Considerações Finais</i>	120
5	<i>RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DA ETAPA II</i>	121
5.1	<i>Caracterização da Seiva da Euphorbia Tirucalli</i>	122
5.1.1	<i>Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier</i>	122
5.1.2	<i>Análise Termogravimétrica</i>	124
5.1.3	<i>Análise Cinética</i>	126
5.1.4	<i>Calorimetria Exploratória Diferencial</i>	128
5.2	<i>Resultados da Etapa II</i>	131

5.2.1	<i>Propriedades físicas: Penetração e Ponto de Amolecimento</i>	132
5.2.2	<i>Viscosidade Brookfield</i>	134
5.2.3	<i>Variação de Massa após Envelhecimento de Curto Prazo</i>	139
5.2.4	<i>Parâmetros Viscoelásticos Determinados por Meio do Reômetro de Cisalhamento Dinâmico</i>	141
5.2.4.1	<i>Efeitos da Seiva Sobre o Módulo Complexo em Amostras Não-Envelhecidas</i>	141
5.2.4.2	<i>Efeitos da Seiva Sobre o Ângulo de Fase em Amostras Não-Envelhecidas</i>	143
5.2.4.3	<i>Efeitos da Seiva sobre o Módulo Complexo Após Envelhecimento</i>	145
5.2.4.4	<i>Efeitos da Seiva sobre o Ângulo de Fase Após Envelhecimento</i>	151
5.2.5	<i>Parâmetros de Desempenho Superpave</i>	155
5.2.6	<i>Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas</i>	160
5.2.7	<i>Varredura Linear de Amplitude de Deformações (LAS)</i>	162
5.2.8	<i>Estabilidade à Estocagem</i>	166
5.2.9	<i>Caracterização do Dano por Umidade</i>	171
5.2.9.1	<i>Comparação entre os Ensaio BBS e Aderência de Argamassa</i>	174
5.3	<i>Considerações Finais</i>	175
6	APLICAÇÕES DOS BIO-LIGANTES EM PAVIMENTAÇÃO	178
6.1	<i>Aplicação do Bio-ligante em Imprimação Betuminosa</i>	178
6.1.1	<i>Formulação dos Bio-ADs</i>	178
6.1.2	<i>Penetração das Imprimações pelo Método da Cápsula</i>	179
6.1.3	<i>Coesões Superficiais pelo Método da Cápsula</i>	183
6.1.4	<i>Penetração das Imprimações pelo Método Marshall</i>	186
6.1.5	<i>Considerações gerais acerca dos ensaios de imprimação</i>	189
6.2	<i>O Bio-ligante como Rejuvenescedor Asfáltico</i>	189
6.2.1	<i>Propriedades Físicas: Penetração e Ponto de Amolecimento</i>	190
6.2.2	<i>Viscosidade Rotacional Brookfield</i>	191
6.2.3	<i>Parâmetros Reológicos Determinados em DSR</i>	193
6.2.4	<i>Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas</i>	195
6.2.5	<i>Considerações Sobre o Emprego da Seiva como Agente Rejuvenescedor</i>	196
6.3	<i>Considerações Finais</i>	196
7	CONCLUSÕES, SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES	198
7.1	<i>Principais Conclusões Obtidas do Programa Experimental</i>	200
7.1.1	<i>Quanto às propriedades físicas dos bio-ligantes</i>	200
7.1.2	<i>Quanto à avaliação da atividade antioxidante dos bio-ligantes</i>	201

7.1.3	<i>Quanto à avaliação da adesividade e do Dano por unidade dos bio-ligantes....</i>	202
7.1.4	<i>Quanto à aplicabilidade dos bio-ligantes em imprimações betuminosas.....</i>	202
7.1.5	<i>Quanto à aplicabilidade dos bio-ligantes em reciclagem de revestimentos asfálticos.</i>	203
7.2	Sugestão para Trabalhos Futuros	203
	REFERÊNCIAS	205

1 INTRODUÇÃO

Em todo o mundo, questões como o aquecimento global, emissão de gases de efeito estufa, aumento significativo da população, esgotamento de recursos naturais e necessidade de ampliação da infraestrutura urbana têm gerado grande discussão com relação ao desenvolvimento sustentável e a criação de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente.

A perspectiva de que ocorra, em médio prazo, o colapso do petróleo tem reforçado a reflexão de que, embora o petróleo desempenhe um papel muito importante na economia mundial, não se trata de um recurso renovável. Desta forma, à medida que se aumenta o consumo de petróleo no mundo, mais escassas vão ficando suas reservas. Nesse contexto, a busca por produtos de fontes renováveis, com efeitos menos degenerativos ao meio ambiente e que sejam capazes de substituir os cimentos asfálticos torna-se cada vez mais importante.

Desde a década dos anos 80 que pesquisadores vêm tentando estudar materiais que se assemelhem, em comportamento, aos ligantes asfálticos. Como exemplo desses materiais pode-se citar o *Geo320*®, desenvolvido pela empresa australiana Ecopave (ECOPAVE, 2011); o *Végecol*, patenteado pelo grupo Colas (COLAS, 2015) e ainda um material estudado por Vasconcelos (2010) que consistiu da mistura de uma resina de pinho com óleo de linhaça.

A lógica que parece operar para a formulação desses ligantes vegetais é que usualmente se trata de uma mistura de um produto resinoso, mais consistente, com um óleo solvente, mais fluído (VASCONCELOS, 2010; COLAS, 2004). O material resinoso tem várias origens, como a seiva e a resina retiradas artesanalmente das plantas, resinas comerciais onde essas seivas são manufaturadas, ou ainda o resíduo da destilação de matéria orgânica em decomposição. Com relação aos óleos, há a menção de utilização de óleos vegetais e óleos minerais.

O processamento de biomassa por diversos métodos é outra forma de obtenção de bio-ligantes que vem sendo estudada. Mohamed Metwally (2010) desenvolveu e estudou o comportamento de três bio-ligantes provenientes da pirólise rápida de diferentes tipos de biomassa: carvalho, podas de grama e palhas de milho. Audo *et al.* (2012a, b) estudaram a formulação de um bio-ligante a partir de lipídios e carboidratos provenientes da biomassa de microalgas.

Mais recentemente, de 2011 aos dias atuais, os trabalhos com foco em bio-ligantes voltaram-se mais para a modificação de ligantes asfálticos com diversos aditivos de origem animal e vegetal, em vários teores (desde 1% até 75%). Muitos são os aditivos em teste: borra de soja acidulada (SEIDEL; HADDOCK, 2012a, b), óleo descartado de cozimento (WEN; BHUSAL; WEN, 2012; LEITE *et al.*, 2012a), cera de carnaúba (LEITE *et al.*, 2012a; FEITOSA, 2015), grãos de café moídos (ZOFKA; YUT, 2012), biomassa de diversas fontes (ÇELIK; ATASAĞUM, 2012; YOU *et al.*, 2012; IOWA STATE UNIVERSITY FOUNDATION, 2014), melação de cana-de-açúcar (PRAKASH *et al.*, 2014), entre outros.

Há um material no nordeste brasileiro com potencial a ser empregado na confecção de ligantes verdes. Trata-se de uma seiva extraída de uma planta conhecida como aveloz, que tem como características a alta viscosidade e a adesividade. Esse produto é muito utilizado por crianças para compor um adesivo usado em armadilhas para captura de aves, na região do Cariri, localizada ao sul do estado do Ceará. Esse material é obtido por meio do aquecimento de uma mistura da seiva com um óleo mineral residual, proveniente da troca de óleos lubrificantes de motores a combustão interna.

O aveloz é um arbusto muito comum no nordeste brasileiro, empregado como planta ornamental ou para divisão de áreas de pastagem. Eshel *et al.* (2010) ressaltam que se trata de um vegetal típico de ambientes desérticos e que são naturalmente adaptadas à salinidade e condições secas.

Essa planta, cujo nome científico é *Euphorbia Tirucalli*, foi estudada pelo Químico Melvin Calvin na década dos anos 70, quando a denominou de “*Petroleum Plant*” (planta de petróleo), pois encontrou em seu látex a presença de hidrocarbonetos de peso molecular semelhantes aos encontrados em produtos derivados do petróleo, como a gasolina (CALVIN, 1980). Calvin (1980) complementou ainda que esse material rico em hidrocarbonetos se assemelha ao petróleo, podendo inclusive ser processado para gerar frações semelhantes a todos os produtos comerciais da indústria petroquímica.

Baseando-se no fato da seiva de aveloz apresentar esses hidrocarbonetos e observando-se que o comportamento do material obtido a partir dessa seiva é aparentemente similar ao comportamento dos ligantes asfálticos, vislumbrou-se a possibilidade de se obter um ligante verde a partir dessa planta que possa ser aplicado na área de pavimentação.

A motivação desta tese consistiu do desenvolvimento de um ligante alternativo, de base vegetal, obtido por meio da substituição parcial do ligante asfáltico de petróleo, que apresente consistência, comportamento reológico e adesividade compatíveis com aplicações em pavimentação asfáltica.

Com base no que foi relatado nos parágrafos anteriores, pode-se enunciar o problema de pesquisa da presente tese: o petróleo é um recurso não renovável e que polui a atmosfera e as áreas que demandam esse produto, como é o caso da pavimentação, precisam desenvolver alternativas econômicas, com efeitos menos degenerativos ao meio ambiente e que sejam capazes de substituir seus derivados, como os ligantes asfálticos.

1.1 Justificativa

Vianna (2007) realizou uma análise baseando-se em dados publicados pela *International Road Federation* (IRF, 2006), Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT, 2005) e na Pesquisa Rodoviária da Confederação Nacional do Transporte (CNT, 2006), revelando que embora o Brasil tivesse a quarta maior extensão rodoviária do mundo, àquela época, o percentual de rodovias pavimentadas era de apenas 12,2%. Em 2016, esse dado praticamente não mudou: CNT (2016) mostrou que o percentual pavimentado da malha viária brasileira continuou sendo de apenas 12,3%.

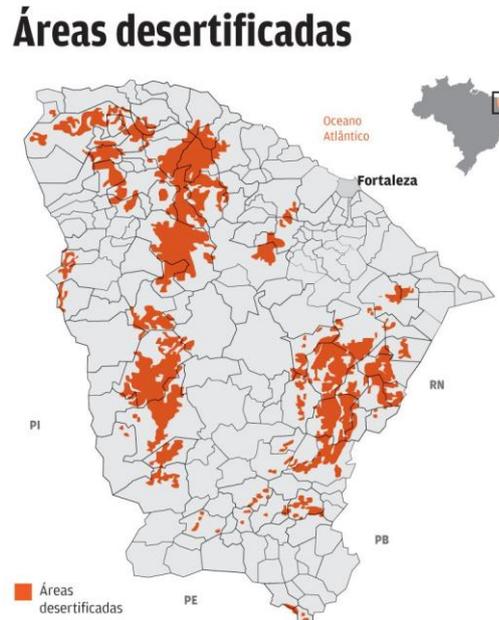
Ao comparar a extensão pavimentada brasileira com a dos países competidores do grupo dos BRIC (Brasil, Rússia, Índia e China), Vianna (2007) mostrou que a Índia e a China tinham de estradas pavimentadas 1.603.705 km e 1.515.797 km (47% e 81% das respectivas malhas viárias), aproximadamente o que o Brasil tinha de extensão total de rodovias (1.610.081 km em 2007/1.720.756 em 2016). Com isso, esse autor comprovou a urgente necessidade em se manter, reabilitar e expandir as rodovias nacionais. Neste cenário, a formulação de um ligante alternativo de baixo custo seria importante para a ampliação da rede rodoviária nacional.

Por outro lado, ao contrário do asfalto derivado do petróleo, a seiva de aveloz é um material renovável, além de ser de alta produtividade. Na experiência de Calvin (1980) sem que fossem empregadas sementes selecionadas ou qualquer melhoramento agrícola, plantas com apenas um ano de idade, que pesavam cerca de 2 kg foram capazes de produzir 15 barris de óleo por acre (4.046,86 m² - aproximadamente meio campo de futebol), em um ano. Esse autor comentou ainda sobre uma experiência em Okinawa, no Japão, onde a produção da *Euphorbia Tirucalli* foi estimada entre 10 e 20 barris de óleo por acre, em um ano.

O poder regenerativo que essa planta apresenta sobre áreas de desertificação é notadamente importante. Por exemplo, 11% do território do Estado do Ceará se encontram em

estado de desertificação, o que significa que áreas somando um pouco mais de 16.000 km² perderam a sua capacidade produtiva, conforme ilustrado na Figura 1 (FEITOSA, 2016).

Figura 1 – Áreas desertificadas no Estado do Ceará



Utilizando-se as estimativas de produção de Calvin (1980), vê-se que as áreas desertificadas do estado do Ceará apresentariam capacidade para produzir cerca de 60.000.000 barris de óleo em um ano, o que representaria mais de nove milhões de toneladas de seiva.

A produção anual média de asfalto no Brasil nos últimos 10 anos (2007–2016) foi de 14.952.241 barris, o que equivale a 2,3 milhões de toneladas, sendo a produção recorde de 3,3 milhões de toneladas registrada em 2014, segundo dados divulgados pela Agência Nacional do Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP, 2016). Isso significa que as áreas desertificadas do estado do Ceará teriam potencial de suprir, sozinhas, toda a demanda de seiva do país, caso constatada a viabilidade técnica de aplicação deste material.

A formulação de um ligante verde a partir de uma planta tão bem adaptada ao semiárido nordestino possibilitaria a exploração comercial desse produto, desenvolvendo arranjos produtivos em locais de clima árido e semiárido, promovendo assim o desenvolvimento sustentável em regiões pobres e sem capacidade produtiva.

Dessa forma, o estudo do ligante verde à base de seiva de aveloz tem relevância por subsidiar o desenvolvimento de tecnologias menos agressivas ao meio ambiente, que

possivelmente reduzirão os custos em empreendimentos rodoviários, além de propiciar o desenvolvimento sustentável em áreas improdutivas.

1.2 Objetivos

O objetivo geral desta tese é contribuir para o desenvolvimento de um bio-ligante para uso em pavimentação, a partir da modificação ou substituição parcial, do Cimento Asfáltico de Petróleo pela seiva da *Euphorbia Tirucalli* (aveloz).

Para que o objetivo geral fosse atingido, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- a) estudar as propriedades físicas dos bio-ligantes obtidos por meio da substituição parcial de um ligante asfáltico pela seiva de aveloz (em diversos teores), segundo especificações empíricas e especificações *Superpave* aplicadas aos ligantes asfálticos convencionais;
- b) avaliar desempenho dos bio-ligantes quanto à fadiga e deformação permanente;
- c) verificar a estabilidade térmica dos bio-ligantes;
- d) avaliar a atividade antioxidante pelos efeitos do envelhecimento a curto e longo prazo nas características destes novos ligantes;
- e) examinar a estabilidade à estocagem dos bio-ligantes;
- f) verificar adesividade e o dano por umidade na interface entre os bio-ligantes e os agregados comumente utilizados em camadas de revestimento de pavimentos flexíveis;
- g) avaliar a aplicabilidade dos bio-ligantes em imprimções betuminosas;
- h) investigar a aplicabilidade dos bio-ligantes em reciclagem de revestimentos asfálticos.

1.3 Etapas Metodológicas da Pesquisa

O método empregado para o alcance dos objetivos consistiu da realização das seguintes atividades:

- a) realização de revisão bibliográfica sobre bio-ligantes e sobre as peculiaridades da *Euphorbia Tirucalli*;
- b) levantamento dos pontos de ocorrência da *Euphorbia Tirucalli* e realização de coleta, preparação e caracterização da seiva;

- c) escolha e caracterização do ligante asfáltico base;
- d) fabricação dos bio-ligantes, a partir da substituição parcial do ligante asfáltico base pela seiva da *Euphorbia Tirucalli*, empregando-se vários teores de seiva (de 3% a 30%);
- e) realização da caracterização física e reológica com os bio-ligantes não envelhecidos e envelhecidos a curto e longo prazo, por meio de ensaios de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade rotacional *Brookfield*, ensaios em reômetro de cisalhamento dinâmico (varredura de frequência, determinação do PG – *Performance Grade*) e ensaios em reômetro de fluência em viga (BBR - *Bending Beam Rheometer*);
- f) avaliação do comportamento das misturas com relação à deformação permanente e à fadiga por meio dos ensaios de Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas (MSCR - *Multiple Stress Creep and Recovery*) e Varredura Linear de Amplitude de Deformação (LAS - *Linear Amplitude Sweep*), respectivamente;
- g) análise térmica dos bio-ligantes, por meio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC – *Differential Scanning Calorimetry*);
- h) verificação da estabilidade à estocagem dos bio-ligantes;
- i) escolha do bio-ligante (teor de seiva) de características mais favoráveis para aplicação em pavimentação;
- j) estudo da adesividade e do dano por umidade na interface entre o bio-ligante escolhido e agregados convencionalmente empregados na pavimentação do estado do Ceará;
- k) diluição do bio-ligante escolhido em diferentes solventes, formando bio-ADPs (bio-asfaltos diluídos);
- l) avaliação da viabilidade técnica do emprego dos bio-ligante em imprimações e em reciclagem de revestimentos asfálticos;
- m) avaliação dos resultados obtidos;
- n) proposição de soluções técnicas.

1.4 Estrutura da Tese

Esta tese é composta por sete capítulos, descritos como se segue.

O presente capítulo consiste da introdução do trabalho, onde são apresentados a justificativa, o problema de pesquisa, os objetivos geral e específicos, bem como o resumo da metodologia empregada na pesquisa.

O segundo capítulo consta da revisão bibliográfica, onde foram abordados assuntos relacionados ao desenvolvimento de bio-ligantes como substitutos ou modificantes de ligantes asfálticos.

O levantamento de informações sobre as ocorrências da *Euphorbia Tirucalli* e os processos de coleta e preparação da seiva são apresentados no Capítulo 3. Fazem parte deste capítulo ainda as informações sobre os outros materiais empregados na pesquisa, bem como o programa experimental e os detalhes dos ensaios realizados.

O Capítulo 4 destina-se à apresentação e à análise dos resultados dos ensaios realizados de maneira preliminar, sendo levantadas as limitações de metodologia a serem ajustadas na etapa seguinte.

No Capítulo 5 são apresentados e analisados os resultados dos ensaios realizados de maneira mais concisa, com os devidos ajustes de metodologia apontados no capítulo 4, mostrando as tendências de comportamento das amostras estudadas.

O sexto capítulo destinou-se a apresentar e discutir os resultados dos testes dos bio-ligantes em aplicações de engenharia, como na formação de ADPs (asfaltos diluídos), em serviços de imprimações, e como rejuvenescedores asfálticos.

No Capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões, obtidas a partir das análises dos ensaios, bem como a principal contribuição da Tese na área de Engenharia. Esse capítulo apresenta ainda as sugestões para pesquisas futuras.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem o propósito de reunir subsídios para investigação sobre a formulação e o uso de um ligante alternativo à base de aveloz. Buscou-se nesta fase do trabalho realizar o levantamento do estado da arte do desenvolvimento de ligantes alternativos.

O levantamento de informações relevantes sobre o desenvolvimento de ligantes alternativos mostrou-se bastante complexo. Grande parte do desenvolvimento dos bio-ligantes foi inicialmente tratada como segredo industrial.

Além disso, há indícios de disputa de patentes pelas empresas pioneiras do setor, o que fez com que as envolvidas tivessem ainda um maior rigor na divulgação de seus produtos. Durante a realização desta pesquisa, muitas referências, principalmente de empresas, foram excluídas da rede mundial de computadores, de forma que alguns registros não podem mais ser visualizados.

Este é o caso da empresa australiana Ecopave, que excluiu todo o seu sítio da internet em 2014 e, posteriormente, mudou seu nome para Biopave. As informações ficaram inacessíveis até o início de 2015, quando a empresa as liberou novamente em um novo sítio (BIOPAVE, 2015).

2.1 Bio-ligantes

Um bio-ligante pode ser definido como um ligante alternativo, produzido a partir de materiais renováveis, não oriundos do petróleo. Esses materiais podem ter origem vegetal ou animal. De maneira mais específica, Vasconcelos (2010) define um ligante vegetal como sendo um material de engenharia civil, formulado a partir de substâncias vegetais, que mantenha propriedades semelhantes a um ligante tradicional, em particular a viscoelasticidade, sob um dado intervalo de temperaturas.

De acordo com Mohamed Metwaly (2010), os bio-ligantes podem ser utilizados de três maneiras diferentes, com o objetivo de reduzir o emprego de ligantes betuminosos: (i) como um ligante alternativo que substitui 100% do ligante asfáltico; (ii) como um extensor betuminoso, substituindo de 25 a 75%; ou ainda (iii) como um modificante, quando se substitui menos de 10% do ligante convencional.

Algumas pesquisas relacionadas ao uso de bio-ligantes como modificantes mostram materiais alternativos alterando a susceptibilidade térmica ou a trabalhabilidade dos

ligantes asfálticos convencionais. Entre esses bio-materiais, citam-se a borra de soja acidulada (SEIDEL; HADDOCK, 2012), óleo de rícino, óleo de soja e lignina (LEITE *et al.*, 2012) e dejetos suínos processados (FINI *et al.*, 2011).

Como extensor betuminoso, pode-se citar os estudos de You *et al.* (2012) e de Wen, Bhusal e Wen (2012). No primeiro trabalho foram avaliados os efeitos da adição de 10%, 30% e 70% de um bio-asfalto em um ligante asfáltico convencional. O bio-asfalto estudado consistiu do produto da pirólise rápida de material proveniente de podas de madeira. Wen, Bhusal e Wen (2012) estudaram os efeitos da inserção de 10%, 30% e 60% de óleo descartado de cozimento, após polimerização, em um ligante asfáltico. Esses trabalhos serão melhor detalhados nos itens que se seguem.

As pesquisas realizadas com intuito de desenvolver materiais capazes de substituir integralmente os ligantes asfálticos têm trabalhado basicamente com dois tipos de processos: (i) processamento (decomposição, pirólise, destilação e liquefação) de diversos tipos de biomassa (ECOPAVE, 2011; MOHAMED METWALLY, 2010); (ii) misturas de materiais resinosos com ácidos graxos (PINOMAA, 1991; COLAS, 2004; VASCONCELOS, 2010; EUROVIA; NOVANCE, 2011 a,b).

2.1.1 Bio-ligantes como Substitutos dos Ligantes Asfálticos

O maior desafio no campo dos bio-ligantes tem sido o desenvolvimento de substâncias capazes de substituir completamente o asfalto oriundo do petróleo. A metodologia para a avaliação das propriedades nos novos ligantes constitui, provavelmente, a maior complicação do processo. Kluttz (2012) adverte que as especificações em vigor para os ligantes asfálticos foram definidas com base nas suas características físicas e químicas, que por sua vez são um reflexo da sua composição química. Diferenças substanciais nas composições químicas dos materiais devem gerar comportamentos físicos inesperados, mas não necessariamente inadequados para aplicação em pavimentação.

As reflexões de Kluttz (2012) sobre as questões que envolvem as características de ligantes alternativos para uso em pavimentação foram apresentadas em um *Workshop* sobre ligantes alternativos organizado pelo *Transportation Research Board (TRB)*, durante o seu 91º Encontro Anual, em janeiro de 2012 (TRB, 2012).

Segundo este autor, a principal pergunta que deve ser feita ao se refletir sobre a metodologia de análise de um novo material é: “*sob a perspectiva científica, os resultados de*

um dado ensaio para um novo material indicam necessariamente o seu desempenho da mesma forma que o fazem para o asfalto?” (KLUTTZ, 2012, p. 2, tradução nossa) ¹.

Nesse contexto, por exemplo, o Princípio da Superposição Tempo-Temperatura (TTSP), assumido para a maior parte dos ensaios reológicos em asfaltos convencionais, pode não ser adequado ao comportamento dos novos materiais. Dessa forma as curvas mestras dos materiais alternativos podem apresentar descontinuidades e/ou formas desconhecidas. Essas variações podem ser observadas como indicativos de transições termodinâmicas importantes nos materiais alternativos.

Kluttz (2012) enumerou algumas características cuja previsibilidade é de fundamental importância para a análise do desempenho dos materiais alternativos: envelhecimento, propriedades reológicas, adesividade, comportamento quando aplicado em misturas para revestimento e trabalhabilidade. Elencou ainda outras questões como: características de lixiviação, solubilidade em água, interações com óleos e combustíveis, odor, características ambientais e disponibilidade.

Um dos primeiros estudos para a formulação de um bio-ligante para a substituição integral de asfalto foi desenvolvido na Austrália no início dos anos 80, pela empresa Ecopave (2011). Essa empresa desenvolveu um ligante alternativo, conhecido como Geo320®, a partir de resíduos de biomassa de baixo peso molecular (como lignina, celulose, açúcar, melão, vinhaça, resinas e gomas naturais de árvores, látex de borracha natural, resíduos de óleos vegetais de palma, coco, amendoim e canola, e amidos de batata, trigo e arroz) e de produtos petroquímicos recicláveis, tais como óleos usados de motores. Por empregar apenas rejeitos orgânicos como matéria prima, a confecção do Geo320® não compete com a indústria alimentícia.

A empresa afirma que o ligante é fabricado sob o controle das reações de ramificação e nas formulações de *crosslinks* em sua matriz, o que resulta em um material insolúvel em água e de baixa solubilidade até mesmo em uma grande variedade de solventes orgânicos, como a gasolina e o diesel, por exemplo. Por esse motivo, o Geo320® é indicado a ser aplicado em locais onde a superfície do pavimento seja susceptível a tais solventes, como pistas de postos de combustível.

O Geo320® é comercializado na forma de granulados secos, apresenta longa validade e é utilizado em uma mistura morna conhecida como *Mastic Roller Hybrid* (MRH).

¹Texto original: “*From a scientific perspective, should the results of test XYZ for this new material translate to the necessary performance characteristics the same as they do for asphalt?*”

Nessa mistura, ilustrada na Figura 2, utiliza-se um baixo teor de ligante (cerca de 4,5%) e obtém-se um material com baixo volume de vazios (ECOPAVE, 2011). A empresa afirma ainda que, por se tratar de uma mistura morna, a MRH utiliza 60% menos energia e reduz em até 98% as emissões de fumaça e CO₂. Diferentes agregados podem ser empregados nessas misturas, incluindo agregados alternativos como resíduos de construção e demolição.

Figura 2 – Aspecto da *Mastic Roller Hybrid* com emprego do produto Geo320®



Fonte: Ecopave (2011)

Como pode ser observado na Figura 2, o Geo320® apresenta coloração clara e pode ser pigmentado de diversas cores. O aspecto da coloração clara é apontado com uma das vantagens ambientais desse material, por contribuir positivamente para a redução das ilhas urbanas de calor. Além disso, esferas de vidro podem ser adicionadas à sua composição, com o objetivo de refletir a luz à noite, aumentando a segurança viária.

Os produtos da Ecopave foram desenvolvidos ao longo de mais de 20 anos e muitas variações do Geo320® foram testadas durante esse tempo. O primeiro grande teste de campo foi realizado em 1991, em *Newport* (Subúrbio de *Sidney*), em uma via privada, com um protótipo baseado em materiais renováveis. Em 1996, outro protótipo foi testado pela RTA (*Road and Traffic Authority*) dos estados de *South Australia* e *New South Wales*. Dessa vez o material de base eram hidrocarbonetos substitutos. Em 2000, a empresa iniciou novo ciclo de testes, na planta da empresa *Boral Asphalt*, em *Deer Park, Melbourne*. Por último, em 2002, o Geo320® foi novamente testado, agora pela *ARRB (Australia Road Research Board)*, entidade sem fins lucrativos, formada por órgãos federais, estaduais e locais responsáveis pelo setor de transportes da Austrália e da Nova Zelândia. A Figura 3 ilustra a aplicação do MRH para os testes realizados em 2000, na planta da *Boral Asphalt*.

Figura 3 – Aplicação do Geo320®



Fonte: Ecopave (2011)

Como resultado desses testes, Ecopave (2011) elencou as seguintes vantagens do seu produto:

- a) maior desempenho das propriedades reológicas e mecânicas, com uma maior vida de fadiga, podendo ser aplicado em camadas menos espessas;
- b) resistência aos solventes e aos danos causados pela abrasão, gelo, salinidade, calor, deformação da base granular, etc;
- c) aumento na resistência à abrasão e à derrapagem;
- d) produção em forma granulada, não havendo, portanto, nenhum armazenamento a quente;
- e) aplicação em temperaturas mais baixas e melhor trabalhabilidade (misturas mornas), o que confere uma redução na emissão de voláteis;
- f) não é fumegante e tem baixa toxicidade;
- g) apresenta superfície colorida, com sistema de coloração resistente ao desgaste e ao desbotamento;
- h) possui baixa absorção de calor.

Antes das questões ambientais e da sustentabilidade, a criação de ligantes de coloração clara e pigmentável parece ter sido a motivação para o desenvolvimento de materiais alternativos de pavimentação nas décadas dos anos 70 e 80. Antecedendo o Geo320®, ainda na década dos anos 70, resinas pigmentáveis substituíram o asfalto em algumas misturas para pavimentos nos Estados Unidos e na Finlândia (PINOMAA, 1991). Pinomaa (1991) afirmou que eram empregadas resinas hidrocarbonáceas petroquímicas, obtidas como subproduto da polimerização de hidrocarbonetos insaturados C₅–C₁₀, e que tinham o nome comercial de *Escorez 1100* ou *Piccopale*. Esses materiais, no entanto, além de quebradiços, eram de custo elevado.

Com o intuito de lançar um produto igualmente pigmentável, mas de custo reduzido e de origem em materiais renováveis, em 1991, o finlandês Pinomaa Olli teve seu registro de patente número 5.021.476 publicado nos Estados Unidos. A patente consta de um “*Material Pigmentável para Pavimentação*”² (Pinomaa, 1991, p. 1, tradução nossa) que consiste na mistura de resinas de *tall oil*, madeira e terebentina com óleos fluidificantes, podendo ser empregados pigmentos, elastômeros e termoplásticos como agentes auxiliares.

Em 2004, o grupo Francês Colas entrou com a solicitação de patente européia para a invenção de Michel Ballie, que consta de “*um ligante de origem vegetal para a concepção de um material para construção e/ou obras públicas*” (COLAS, 2004, p. 1, tradução nossa)³. Esse documento requisitava a patente de um material que consistia de uma mistura:

- a) de 2 a 98 % em peso, de uma resina natural ou modificada, de origem vegetal, com ponto de amolecimento entre 80 e 200°C;
- b) de 98 a 2% em peso, de um óleo de origem vegetal, com viscosidade a 25°C de 50 mPa.s a 1000 Pa.s.
- c) Essa mistura deveria elencar uma das seguintes características: (i) penetração a 25°C de 20 a 300 décimos de milímetros e um ponto de amolecimento entre 30°C e 75°C, ou (ii) penetração a 15°C de 300 a 900 décimos de milímetros e uma viscosidade a 60°C de 2 a 20 Pa.s.

Esse ligante deve ainda estar livre de elastômero natural ou sintético e de qualquer polímero termoplástico. O documento cita que a resina pode ser escolhida entre as resinas acróides, damar, resíduo de terebentina natural ou modificado, ésteres e sabões de resíduo de terebentina e resinas metálicas, enquanto o óleo pode ser de linhaça, canola, soja, girassol, gergelin, semente de uva, azeite, palma, rícino, madeira, milho, jojoba e de diversas amêndoas. Esse novo material seria uma alternativa viável ao produto de Pinomaa (1991), uma vez que não necessita de polímeros para manter um comportamento viscoelástico na faixa de -20°C a 70°C.

Em seguida, o grupo Colas lançou o produto Végécol, um ligante vegetal formulado a partir de matéria-prima renovável a base de plantas. As principais vantagens do Végécol, elencadas por Colas (2015) são: transparência; resistência ao derramamento acidental de hidrocarbonetos solventes; alta resistência à fadiga; boa resistência à abrasão;

²Texto original: “*Dyeable Pavement Material*”

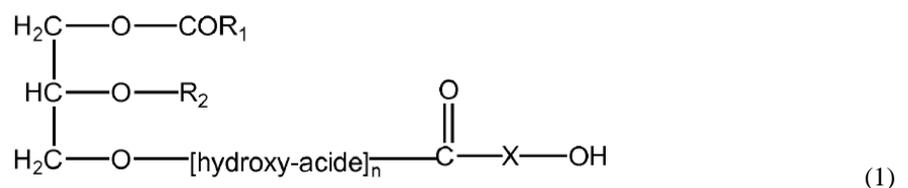
³Texto original: “*Liant de nature végétale pour la réalisation de matériaux pour le bâtiment et/ou les travaux publics*”

módulo de rigidez e resistência à deformação permanente que podem ser adaptadas às condições requeridas de uso; e redução de cerca de 40°C na temperatura de usinagem.

Vasconcelos (2010) desenvolveu uma pesquisa cujo objetivo era a formulação de um ligante verde. Para tanto, esse autor misturou resina de pinheiro (obtida como um produto comercial conhecido por *Granolite P*), e óleo de linhaça, nas proporções resina/óleo em peso de 75/25, 80/20 e 85/15, seguindo a descrição da patente do grupo Colas sobre a invenção de Ballie (COLAS, 2004). Vasconcelos (2010) descreveu os materiais obtidos como uma borracha elástica em uma faixa mais ou menos larga de temperatura, em função do percentual de óleo empregado.

Em 2009, o grupo Colas registrou mais um pedido de patente, sobre a invenção de Christine Deneuvillers (COLAS, 2009). Esse documento reivindica direitos sobre um produto formulado a partir de pelo menos uma resina à base de hidroácidos polimerizados. As resinas empregadas podem ser de três tipos:

- a) resinas orgânicas derivadas de um óleo ou gordura de origem natural, composta por monoglicérides e diglicérides, esterificadas por um poli-hidroxiácido correspondente à Fórmula 1:



Onde:

R_1 é uma cadeia alifática, com 6 a 31 átomos de carbono, saturados ou insaturados, eventualmente substituídos por grupos alquilas ou hidroxilas;

R_2 é um átomo de hidrogênio, um grupo COR_1 , ou um grupo esterificado de poli-hidroxiácido;

- b) resinas orgânicas correspondentes aos ésteres de poliácido Lático e de Polioliol, ou um poliácido mono ou polihidroxilado;
- c) resinas orgânicas à base de poliácido lático, ou derivado de poliácido lático.

A patente reivindica ainda o direito sobre o uso desse ligante em: revestimentos e tratamentos superficiais empregando misturas do ligante com agregados, nas proporções de 3% a 15% de ligante para 97% a 85% de agregado, no caso de misturas; produto para pintura de pista, utilizando de 1 a 40% de pigmento; ou ainda como uma geo-membrana, resultado da mistura do ligante com fíler calcário.

Outro grupo que vem desenvolvendo trabalhos voltados para a substituição do ligante asfáltico por bio-ligantes é o *Iowa Highway Research Board*, da *Iowa State University*, nos Estados Unidos. Em 2010, Williams e Mohamed Metwally (2010) apresentaram o relatório final do projeto “*Development of a Non–Petroleum Based Binder for Use in Flexible Pavements*” que consistiu da tese de doutorado do primeiro autor, sendo orientado pelo segundo.

Em sua Tese, Mohamed Metwally (2010) tratou, em escala de laboratório, do desenvolvimento de ligantes alternativos a partir da pirólise rápida de três tipos de biomassa (carvalho, grama e casca de milho) acrescidas de polímeros. Segundo o autor, os bio-óleos derivados da pirólise (mesmo modificados com polímeros) apresentaram-se inicialmente bastante fluidos, com um alto teor de água e voláteis em sua composição, o que fez necessário “pré-tratar” os bio-óleos com calor para que passassem a apresentar viscosidades compatíveis com as atividades esperadas. Após o estudo das viscosidades das amostras pelos períodos de aquecimento de 30 minutos, 1, 2, 4 e 8 horas, verificou-se que as amostras deveriam ser previamente aquecidas a 110°C, pelo período de 2 horas, para que pudessem ser empregadas em pavimentação.

Por saber que os bio-óleos se degradavam facilmente em temperaturas relativamente baixas devido à grande quantidade de oxigênio em sua constituição (cerca de 40%), o autor propôs modificações nos procedimentos experimentais *Superpave*, de forma a adequar a metodologia aos bio-ligantes. As principais modificações propostas foram: (i) a temperatura e o tempo de ensaio para a simulação do envelhecimento em estufa de filme fino rotativo (RTFOT), que passariam a ser de 120°C, por 20 minutos, no lugar de 163°C por 85 minutos; (ii) o ensaio para determinação da temperatura máxima de PG foi iniciado em 40°C, uma vez que as amostras apresentavam baixos valores de $G^*/\sin\delta$; (iii) o tempo de ensaio de envelhecimento de longo prazo em vaso de pressão seria realizado em 2,5 horas, em vez de 20 horas.

Ao final do estudo concluiu-se que:

- a) os bio-óleos não podiam ser empregados sem o pré-tratamento com aquecimento e que o procedimento de pré-tratamento deveria ser determinado para cada tipo de bio-óleo;
- b) as especificações *Superpave* devem ser modificadas para contemplar as especificidades dos bio-óleos, devido ao alto teor de oxigênio das amostras;
- c) a faixa de temperaturas em que as amostras apresentam comportamento viscoso deveria ser determinada com precisão, uma vez que foram

- encontradas variações de valores em cerca de 40°C, se comparadas aos ligantes asfálticos convencionais;
- d) as propriedades reológicas dos bio-óleos eram distintas das propriedades dos ligantes asfálticos, mas ao se adicionar modificantes poliméricos essas propriedades melhoravam consideravelmente;
 - e) a alta temperatura do PG dos ligantes alternativos não era muito distinta das temperaturas usuais do ligante asfáltico, mas o desempenho em baixa temperatura variava significativamente;
 - f) foi ainda proposto um protocolo de teste adequado aos bio-ligantes

No ano seguinte, *Iowa State University Research Foundation* (2011) teve a aprovação da patente mundial de uma mistura de agregados com bio-ligantes conforme descritos na pesquisa, para uso em pavimentação. Três anos depois, *Iowa State University Research Foundation* (2014) teve outra patente aprovada. Desta vez, o produto patenteado consistiu de uma mistura asfáltica de agregados, ligante asfáltico convencional e bio-ligante de natureza parecida com a descrição da patente de 2011.

Um dos desdobramentos mais recentes dessa pesquisa do *Iowa Highway Research Board* foi o trabalho desenvolvido em parceria com pesquisadores da Universidade do Minho, em Portugal (PERALTA *et al.*, 2012 e 2013) que consistiu da adição de borracha triturada, ao invés de polímeros convencionais, ao bio-ligante obtido por meio de pirólise rápida do carvalho vermelho. Esses bio-ligantes mostraram-se mais flexíveis em baixas temperaturas que os bio-ligantes obtidos anteriormente, de forma que apresentaram um comportamento mais parecido ao dos ligantes asfálticos convencionais.

As algas também têm sido foco de estudo como fonte para a confecção de ligantes alternativos, como no caso do “*Algoroute Project*” desenvolvido no IFSTTAR (*Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de l’Aménagement et des Réseaux*), na França (AUDO *et al.*, 2012a, b). Esse projeto tinha o objetivo de investigar a possibilidade da criação de um ligante a partir de subprodutos da biomassa de microalgas.

Audo *et al.* (2012a, b) estudaram um resíduo de microalga da qual parte da proteína havia sido removida para outra aplicação, deixando o material rico em lipídios e carboidratos. O objetivo do trabalho era verificar a influência de cada uma dessas frações no comportamento reológico do bio-ligante. As principais conclusões dos autores foram que: (i) a fração lipídio das microalgas estudadas consistia de ácidos graxos poliméricos (algaenans) suspensos em ácidos graxos oleosos; (ii) os materiais apresentavam comportamento

viscoelástico dependente da temperatura, de maneira similar aos asfaltos e (iii) que ao se variar o teor de algaenans nas misturas foi possível obter-se diferentes tipos de bio-ligantes.

As principais pesquisas desenvolvidas sobre bio-ligantes como substitutos aos ligantes asfálticos que foram abordados no presente trabalho são apresentados resumidamente na Tabela 1.

Tabela 1 – Principais pesquisas sobre bio-ligantes como substitutos ao ligante asfáltico

Referência	Local	Material
Ecopave (2011)	Austrália	Biomassa de diversas fontes
Pinomaa (1991)	Finlândia	Misturas de resinas de <i>tall oil</i> , madeira e terebentina com óleos fluidificantes, pigmentos, elastômeros e termoplásticos.
Colas (2004)	França	Resina Natural (acróides, damar, resíduo de terebentina natural ou modificado, ésteres e sabões de resíduo de terebentina e resinas metálicas) e óleos (linhaça, canola, soja, girassol, gergelin, semente de uva, azeite, palma, rícino, madeira, milho, jojoba e de diversas amêndoas)
Colas (2009)	França	Resina à base de hidroácidos polimerizados
Vasconcelos (2010)	França	Resina de Pinheiro com Óleo de Linhaça
Williams e Mohamed	EUA (Iowa)	Produto da pirólise rápida da biomassa de Carvalho, grama e palha de milho, polímeros
Metwally (2010)		
Peralta <i>et al.</i> (2012, 2013)	EUA (Iowa)	Produto da pirólise rápida da biomassa de Carvalho, borracha triturada
Audo <i>et al.</i> (2012a, b)	Portugal França	Biomassa de Algas rica em lipídios (algaenans) e carboidratos

Fonte: Elaborada pela autora

2.1.2 Bio-ligantes como Modificantes ou Extensores Asfálticos

As pesquisas sobre o desenvolvimento de bio-ligantes voltaram-se, nos últimos anos, para aplicações dos novos materiais como modificantes e extensores asfálticos. Um reflexo dessa tendência pode ser observado no *Workshop “Alternative Binders for Sustainable Asphalt”* (Ligantes Alternativos para Asfaltos Sustentáveis), organizado pelo TRB (*Transportation Research Board*) em janeiro de 2012. Nesse evento, dos 8 trabalhos apresentados, 6 trataram de bio-materiais como modificantes ou extensores, enquanto apenas 2 apresentaram substitutos integrais ao asfalto.

Muitos são os materiais em estudo com o propósito de reduzir o consumo total de asfalto, sem causar prejuízo às suas propriedades, e muitas vezes, até promovendo melhoramentos. Neste contexto, bio-massas de origem animal e vegetal, lignina, óleo residual de cozinha, óleos e ceras vegetais têm se mostrado aditivos bastante promissores.

A aplicação de um bio-ligante proveniente da biomassa de dejetos suínos em um ligante asfáltico foi avaliada por Fini *et al.* (2011), na Carolina do Norte, nos Estados Unidos. Nesse estudo, os dejetos suínos foram transformados em bio-óleos por meio de liquefação

termoquímica e em seguida submetidos ao fracionamento, visando separar a água, o óleo e os resíduos sólidos. O óleo foi submetido à destilação a vácuo, para que os componentes leves que podem ser empregados como biocombustíveis fossem separados. O resíduo da destilação foi então quimicamente modificado, gerando um bio-ligante apropriado para uso em pavimentação.

O bio-ligante encontrado foi caracterizado quimicamente por meio de fracionamento SARA (*Saturated, Aromatic, Resins, Asphaltenes*), Ressonância Magnética Nuclear (NMR), Cromatografia Gasosa - Espectrometria de Massa (GC-MS), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Determinador de Asfaltenos. Em seguida, 2%, 5% e 10% desse bio-ligante foram adicionados em um ligante PG 64-22 e as misturas foram então submetidas aos ensaios reológicos em temperaturas baixas (BBR) e em temperaturas de compactação e usinagem (Viscosidade Rotacional).

Os resultados químicos indicaram que o bio-ligante de dejetos suínos apresentou níveis elevados de oxigênio e nitrogênio, se comparado ao ligante AAD-1 do programa SHRP (*Strategic Highway Research Program*), enquanto a relação carbono-hidrogênio foi bastante similar entre os dois materiais. Esse excesso de nitrogênio pode ser um indicativo de boa resistência ao dano por umidade induzida. Observou-se também uma baixa concentração de compostos saturados e praticamente não foram encontrados aromáticos naftênicos, o que indica que o material é composto basicamente por resinas, aromáticos polares e asfaltenos.

As análises de GC-MS indicaram uma distribuição de peso molecular de aproximadamente 250g/mol a 450 g/mol, abaixo dos pesos tipicamente observados para asfaltos. Os espectros de FTIR indicaram estiramentos das ligações C-H e baixas absorções indicativas de aromáticos, além da presença de bandas entre 1100 e 1800 cm^{-1} que podem estar associados aos grupos funcionais de aldeídos, aminas, carbonilas e nitrilas.

Os ensaios reológicos realizados nas misturas indicaram que a adição de bio-ligante de dejetos suínos ao asfalto resultou em viscosidades mais baixas em temperaturas elevadas, gerando uma diminuição nas temperaturas de compactação e usinagem. Ao mesmo tempo, os ensaios no BBR mostraram uma redução nas temperaturas de trincamento térmico em cerca de 5°C, após a inserção de 10% de bio-ligante.

Na continuação desse trabalho, realizado em conjunto com pesquisadores da *California Baptist University*, da *Michigan Technological University* e da *North Carolina A&T University* (MILLS-BEALLE *et al.*, 2014), mais propriedades reológicas foram avaliadas. Um ligante asfáltico PG 64-22 e sua mistura com 5% de bio-ligante de dejetos suínos foram submetidos ao envelhecimento de curto prazo em RTFOT e de longo prazo em

vaso de pressão. Os materiais originais e envelhecidos foram submetidos aos ensaios de viscosidade rotacional *Brookfield*, varredura de frequência e determinação do grau de desempenho em DSR, comportamento com relação ao trincamento térmico em BBR e efeitos do envelhecimento por meio de espectroscopia de infravermelho.

Os resultados indicaram, mais uma vez, redução nas temperaturas de usinagem e compactação, além da diminuição da rigidez (S) e aumento da relaxação (m) em baixas temperaturas, o que conduziu a uma redução na temperatura mínima do PG. As curvas mestras indicaram uma diminuição do ângulo de fase, mesmo nas amostras envelhecidas, mostrando que o ligante asfáltico ficou mais elástico após a inserção do bio-ligante. Esse resultado foi compatível com a determinação da temperatura máxima de PG: mesmo havendo uma diminuição na rigidez do ligante asfáltico em todas as temperaturas, o parâmetro $G^*/\sin\delta$ aumentou, o que resultou em uma maior temperatura máxima de PG. Por último, os índices de envelhecimento da região das carbonilas e sulfóxidos também decresceram com a adição do bio-ligante, evidenciando as propriedades antioxidantes desse material.

Outro bio-ligante desenvolvido foi obtido a partir da pirólise rápida da biomassa de aparas e raspas de madeira. Este bio-ligante foi estudado por You *et al.* (2012) como modificante e extensor asfáltico. Nesse trabalho, o bio-ligante não tratado, o bio-ligante pré-tratado por aquecimento (conforme descrito por Mohamed Metwally, 2010) e o ligante pré-tratado por aquecimento e modificado com polímero foram adicionados a um ligante asfáltico convencional PG 58–28. Nesse estudo foram avaliados: (i) a compatibilidade química entre os bio-ligantes e o ligante asfáltico; (ii) as propriedades reológicas do ligante asfáltico modificado (teores de 5% e 10%) ou parcialmente substituído (teores de 10%, 30% e 70%) pelo bio-ligante e (iii) as propriedades mecânicas de misturas asfálticas modificadas pelo bio-ligante.

As principais conclusões dessa pesquisa foram:

- a) o bio-ligante pré-tratado, que apresenta limitado teor de água em sua constituição, pode ser um bom modificante asfáltico por apresentar uma boa compatibilidade com o ligante;
- b) a adição de altos teores de bio-ligante tratado pode provocar a formação de conglomerados de asfaltenos, o que resulta no enrijecimento e na perda de propriedades elásticas;
- c) o bio-ligante não tratado apresentou uma consistência mais mole que o ligante convencional PG58–28;

- d) os bio-ligantes são mais susceptíveis aos efeitos de envelhecimento oxidativo que o ligante convencional;
- e) a adição de bio-ligante melhora o desempenho do CAP quanto à resistência à deformação permanente, mas piora a resistência à fadiga e ao trincamento térmico;
- f) os valores do módulo dinâmico das misturas com o bio-ligante foram, em geral, mais baixos que nas misturas convencionais;
- g) as medidas dos afundamentos de trilha de roda foram levemente maiores nas misturas com bio-ligante;
- h) as vidas de fadiga foram maiores para as misturas modificadas com o ligante alternativo;
- i) a implementação do bioasfalto pode reduzir a emissão de voláteis;
- j) o envelhecimento oxidativo durante a mistura e compactação pode causar irritação nos olhos e na pele.

Essa pesquisa indicou uma inconsistência entre o comportamento dos bio-ligantes antes e após as misturas com agregados. Os ensaios com os ligantes indicavam que a adição do bio-ligante deveria aumentar a resistência à deformação permanente, e diminuir à resistência à fadiga e ao trincamento térmico. No entanto, as misturas asfálticas com o bio-ligante experimentaram maiores deformações permanentes e maiores vidas de fadiga. Os autores creditaram essa inconsistência às condições mais brandas de envelhecimento na confecção das misturas. Eles suspeitaram que o envelhecimento durante a confecção das misturas em laboratório teria sido menos severo que a simulação em RTFOT.

Outro exemplo de biomassa vegetal como modificante asfáltico encontra-se no trabalho desenvolvido por Çelik e Atasağum (2012) na Turquia. Esses autores adicionaram a um ligante asfáltico 50/70 a polpa da planta *Nigella Sativa* liquefeita por meio de pirólise, nos teores de 3% e 6%, em peso. As amostras foram então submetidas aos ensaios de penetração, ponto de amolecimento, envelhecimento em RTFOT, Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) e Reômetro de Fluência em Viga (BBR).

Os resultados mostraram que a biomassa da *Nigella Sativa* reduziu a rigidez do ligante asfáltico base, o que resultou em uma maior penetração, um menor ponto de amolecimento e uma redução nas temperaturas máximas e mínimas de PG. Foi observado ainda que à medida que o teor de biomassa é aumentado, os efeitos do envelhecimento oxidativo diminuam, mostrando que esse material apresentava propriedades antioxidantes. Os

autores concluíram que a biomassa pode vir a ser utilizada com sucesso em regiões de clima frio e ainda em capas selantes.

Os rejeitos da indústria alimentícia como a borra do café (ZOFKA; YUK, 2012), a borra de soja acidulada (SEIDEL; HADDOCK, 2012 a,b) e o óleo descartado de cozimento (WEN; BHUSAL; WEN, 2012) têm sido avaliados como possíveis modificantes/extensores asfálticos.

A modificação de ligantes asfálticos com grãos de café moídos e com borra resultante do preparo da bebida foi pesquisada por Zofka e Yuk (2012) na Universidade de Connecticut nos Estados Unidos, motivados pelas propriedades antioxidantes desse grão. Nesse estudo, grãos secos de café moídos manualmente e borra de café foram adicionados a um ligante PG 64-22, nas proporções de 2% e 4% de grãos secos, em peso, e de 4% e 8% de borra. As misturas foram envelhecidas em RTFOT e em PAV e submetidas à análise de espectroscopia de infravermelho (FTIR) e do comportamento reológico, por meio de ensaio em DSR à deformação controlada de 12%, a uma frequência de 10 rad/s, a uma temperatura de 64°C (para amostras não envelhecidas e envelhecidas em RTFOT) e à deformação controlada de 1%, a uma frequência de 10 rad/s, a uma temperatura de 25°C (para amostras após PAV).

Os resultados mostraram que a adição da borra de café não preveniu contra os efeitos oxidantes do envelhecimento. O aumento no teor de borra aplicada, no entanto, não interferiu no índice de envelhecimento das amostras, ao mesmo tempo em que diminuiu a susceptibilidade ao enrijecimento. Os autores concluíram que o alto teor olefínico e a baixa aromaticidade observados nos espectros de infravermelho trabalham, não como antioxidantes, mas como um solvente para o asfalto base enrijecido, prevenindo o aumento de viscosidade devido à oxidação.

Outro rejeito da indústria alimentícia, estudado por Seidel e Haddock (2012 a,b) na *Purdue University*, nos Estados Unidos, é a borra de soja acidulada (SAS). Nessa pesquisa, 1% e 3% de SAS foram adicionadas em quatro amostras de asfalto catalogadas no programa SHRP. As propriedades reológicas das misturas em temperaturas altas, intermediárias e baixas foram estudadas por meio dos ensaios de viscosidade rotacional *Brookfield*, Reômetro de Cisalhamento Dinâmico e Reômetro de Fluência em Viga, respectivamente.

Os resultados mostraram que a adição da SAS teve um efeito de solvência sobre as amostras, gerando menor rigidez (observado por menores viscosidades e menores valores de módulo complexo) e maiores ângulos de fase. Isso resultou em menores temperaturas de usinagem e compactação (redução de 2°C a 3°C para cada 1% de SAS adicionado), redução

na resistência à deformação permanente e em valores menores de rigidez (S) em baixas temperaturas, aumentando a resistência das amostras ao trincamento térmico. Esse efeito de solvência mostra-se notadamente útil para aplicação em asfaltos de consistência mais rígida, como ligantes asfálticos reciclados.

O óleo descartado de cozimento foi o objeto de pesquisa de Wen, Bhusal e Wen (2012). Nesse trabalho, um bio-ligante formulado a partir da polimerização de óleo descartado de cozimento foi adicionado a três ligantes asfálticos distintos, em diferentes proporções. Ao PG 58-28 foram adicionados os teores de 30% e 60%. Aos ligantes de PG 82-16 e PG 76-22 foram adicionados 10% e 30% do bio-asfalto. Os ligantes modificados foram caracterizados reologicamente e depois foram aplicados em misturas asfálticas a quente.

De maneira semelhante ao que Seidel e Haddock (2012) haviam observado para a borra de soja, a adição do bio-ligante de óleo de cozimento reduziu as temperaturas máximas e mínimas do PG dos ligantes originais, reduzindo a resistência à deformação permanente e aumentando a resistência ao trincamento térmico. A redução da resistência ao trincamento por fadiga também foi observada com a adição do bio-ligante.

Os resultados dos ensaios nas misturas asfálticas refletiram os resultados encontrados para os ligantes modificados: a adição do bio-ligante de óleo descartado reduziu o módulo dinâmico, deixou as misturas mais susceptíveis à deformação permanente e ao trincamento por fadiga e tornou-as mais resistentes com relação ao trincamento térmico.

Leite *et al.* (2012a) encontraram resultados diferentes ao adicionar de 3% a 5% de diferentes tipos de óleos vegetais, inclusive óleos descartados de cozimento, a um ligante classificado por penetração como 30/45. De um modo geral, os óleos vegetais melhoraram a susceptibilidade térmica do ligante asfáltico, a vida de fadiga, o módulo dinâmico e a deformação permanente das misturas asfálticas. Dentre os óleos estudados, as menores contribuições foram observadas após a adição do óleo descartado de cozimento.

Nesse mesmo trabalho, Leite *et al.* (2012a) estudaram os efeitos da adição de cera de carnaúba e da lignina resultante da liofilização do licor preto em ligantes asfálticos convencionais. A adição da cera de carnaúba resultou em redução considerável das temperaturas de compactação e usinagem, na melhoria na resistência à deformação permanente do ligante e da mistura asfáltica e na redução da perda de massa em ensaio de envelhecimento e no ensaio de resistência ao jato de combustível. Já a adição da lignina obtida da liofilização do licor preto mostrou efeito similar ao da lignina comercial, no que diz respeito à influência antioxidante no ligante asfáltico.

A cera de carnaúba foi também investigada por Feitosa (2015) como aditivo para misturas mornas. Este autor verificou que a adição da cera de carnaúba, além de reduzir a temperatura de usinagem em até 10°C, aumentou a rigidez do ligante asfáltico, uma vez que reduziu a penetração e aumentou o ponto de amolecimento e o módulo complexo. Feitosa (2015) notou também que a cera melhorou a elasticidade do ligante, aumentando o ângulo de fase em temperaturas intermediárias. A adição da cera aumentou o percentual de recuperação e reduziu a compliância não recuperável em ensaio de creep dinâmico, indicando um melhor comportamento com relação à deformação permanente.

A Tabela 2 resume os principais estudos sobre bio-ligantes como modificantes asfálticos, abordados na presente pesquisa.

Tabela 2 – Principais pesquisas sobre bio-ligantes como modificantes asfáltico

Referência	Local	Material
Fini <i>et al.</i> (2011)	EUA (Carolina do Norte)	Produto da liquefação termoquímica de dejetos suínos
Mills-Bealle <i>et al.</i> (2014)	EUA (Carolina do Norte, Califórnia, Michigam)	Produto da liquefação termoquímica de dejetos suínos
You <i>et al.</i> (2012)	EUA (Iowa)	Pirólise Rápida da Biomassa de Aparas de Madeira
Çelik e Atasağun (2012)	Portugal (Minho)	Biomassa de Nigella Sativa
Zofka e Yuk (2012)	Turquia	Biomassa de Nigella Sativa
Seidel e Haddock (2012a, b)	EUA (Connecticut)	Grãos moídos e borra de café
Wen, Bhusal e Wen (2012)	EUA (Indiana)	Borra de Soja Acidulada
Leite <i>et al.</i> (2012a, b)	EUA (Washington)	Óleo descartado de Cozimento
Feitosa (2015)	Brasil (Ceará-UFC)	Cera de Carnaúba; Lignina resultante da liofilização do licor preto; Óleos Vegetais
		Cera de Carnaúba

Fonte: Elaborada pela autora

2.2 Uso de Produtos de Origem Vegetal em Imprimação Betuminosa

O principal produto utilizado em imprimções betuminosas no Brasil é o asfalto diluído, que consiste de uma mistura de ligante asfáltico e solventes orgânicos. Os solventes têm a função de reduzir a viscosidade do ligante asfáltico, permitindo sua penetração nas camadas granulares. Depois de servirem ao seu propósito, esses materiais evaporam, deixando no pavimento apenas o ligante asfáltico. Os solventes usualmente empregados na formação dos asfaltos diluídos são produtos provenientes da destilação do petróleo, como o querosene, e tem um alto poder de gerar poluição ambiental, seja por meio da emissão de compostos voláteis na atmosfera, ou por meio de seu arraste, com potencial risco de contaminação dos solos e dos lençóis freáticos.

A procura por materiais alternativos aos solventes de petróleo que causem menos danos ambientais inspirou algumas pesquisas sobre o uso de produtos de origem vegetal como solventes em imprimações betuminosas.

Um dos primeiros produtos vegetais a serem testados com esse propósito foi o LCC (líquido da castanha de caju). Rabêlo (2006) estudou o emprego desse material como substituto ao querosene, com a motivação de reduzir os impactos ao meio-ambiente e ainda reduzir custos, uma vez que os solventes orgânicos, sendo frações mais leves, possuem um valor agregado maior que o próprio ligante asfáltico.

Para tanto, este autor formulou um asfalto diluído por meio de uma mistura de 60% de um ligante asfáltico 50/70 com 40% de LCC. As proporções dos elementos dessa mistura foram determinadas por meio de ensaios de sedimentação, que indicaram que nessa dosagem os materiais formaram uma mistura bastante homogênea. A mistura foi produzida em misturador mecânico, a 130°C e 200 rpm pelo período de 15 minutos.

O produto CAP/LCC foi testado em imprimações sobre base de solos de diferentes características, e o seu desempenho foi comparado ao de um asfalto diluído de cura média, CM-30, convencionalmente utilizado para este fim. De acordo com a norma DNER-ME ES-306/97, em vigência à época da pesquisa de Rabêlo (2006), a viscosidade Saybolt Furol dos asfaltos diluídos a serem aplicados em imprimações betuminosas deveria ser de 20 a 60 SSF. A temperatura adequada de aplicação do CAP/LCC, para atender a esse critério, foi de 90°C, enquanto o CM-30 pôde ser aplicado a 50°C.

Rabêlo (2006) verificou que o CAP/LCC apresentou penetrações menores que o CM-30 em todas as condições observadas, mas que o CAP/LCC atingiu penetrações adequadas nas amostras compactadas de solos, especialmente nos solos de graduação mais abertas. Este autor concluiu que o LCC apresentou potencial para o serviço de diluição de ligantes asfálticos para aplicação em imprimações betuminosas, embora necessite para isso empregar temperaturas mais elevadas.

Silva (2009) e Vasconcelos (2009) tentaram utilizar o óleo bruto da mamona como substituto ao querosene na produção de asfaltos diluídos. A mistura encontrada, no entanto, não apresentou homogeneidade, e não pode ser aplicada em testes de imprimação betuminosa. O insucesso da mistura foi atribuído, por ambos os autores, a uma possível incompatibilidade entre as estruturas químicas dos compostos.

Silva (2009) e Vasconcelos (2009) optaram então por testar o biodiesel de soja para este fim, produzindo uma mistura de 60% de CAP 50/70 com 40% de biodiesel de soja. A mistura, denominada de CAP/BIO, foi produzida em misturador de baixo cisalhamento, a

120°C e 500 rpm, pelo período de 30 minutos. O CAP/BIO apresentou viscosidade Saybolt Furol a 50°C de 58 SSF, indicando que esta temperatura é adequada para sua aplicação em imprimações betuminosas.

Vasconcelos (2009) testou a imprimação com o CAP/BIO sobre amostras compactadas de uma mistura de um solo com resíduos sólidos de construção e demolição (RCD), na dosagem de 50% de solo e 50% de RCD. As misturas foram compactadas à umidade ótima, umidade ótima – 2% e umidade ótima + 2%, sob a energia intermediária. Foram aplicadas as taxas de ligante de 0,8 l/m², 1,0 l/m² e 1,2 l/m², à temperatura de 30°C. Os resultados do CAP/BIO foram comparados aos resultados obtidos com o convencional CM-30.

As imprimações com o CAP/BIO mostraram-se satisfatórias em todas as situações testadas, apresentando valores de penetração semelhantes às observadas com o CM-30, embora a aplicação do ligante tenha sido realizada em temperatura abaixo da recomendada. Vasconcelos (2009) percebeu ainda que a menor taxa de ligante aplicada (0,8 l/m²) já se mostrou suficiente para considerar as imprimações satisfatórias, do ponto de vista da penetração.

Silva (2009) aplicou o novo asfalto diluído em 6 misturas de 2 solos com 40, 50 e 60% de RCD, compactadas em três condições de umidade (umidade ótima e variações de \pm 2%), sob as energias de compactação intermediária, inter-modificada e modificada. O CAP/BIO foi aplicado às taxas de 0,8 l/m², 1,0 l/m² e 1,2 l/m² e seu desempenho foi comparado ao do CM-30, sob as mesmas condições.

Os resultados de Silva (2009) apontaram que o CAP/BIO promoveu penetrações satisfatórias sobre as amostras de um solo mais granular com o RCD, embora essas penetrações tenham sido menores que as obtidas com o CM-30. Para as misturas com esse solo, esse autor verificou o mesmo já atestado por Vasconcelos (2009): o teor de 0,8 l/m² foi suficiente para gerar penetrações adequadas. Nas amostras com o solo mais argiloso, tanto para as imprimações com o CAP/BIO como para as imprimações com o CM-30, as penetrações só foram satisfatórias em condições baixas de umidade de compactação e com a aplicação de taxas mais elevadas de ligantes.

Silva (2009) concluiu que o CAP/BIO é tecnicamente competitivo com o CM-30, uma vez se mostrou homogêneo, de fácil trabalhabilidade e com resultados de penetração semelhantes aos obtidos pelo ligante convencional.

Também com a intenção de propor alternativas ao uso de solventes oriundos do petróleo, Longaraj (2011) formulou asfaltos diluídos emulsionados empregando o que

chamou de solventes biológicos: óleo de soja, biodiesel de soja e nitrilas de ácido graxo. Esses materiais, juntamente com um asfalto diluído de cura média, foram submetidos a testes de penetração em areia (*pueba de penetración de arena*), que consiste em aplicar 5g do asfalto diluído em uma camada de uma areia quartzosa muito fina, compactada em um recipiente a uma pressão de 100 psi. Nesse ensaio são determinadas as profundidades das penetrações e o tempo em que estas estabilizam.

Os resultados mostraram que os asfaltos diluídos em solventes de fontes renováveis penetraram mais e de maneira mais rápida que o material convencionalmente utilizado. Este autor concluiu que os solventes testados podem ser utilizados em asfaltos diluídos emulsionados para aplicação em imprimações.

O líquido da castanha de caju voltou a ser estudado como solvente de asfaltos diluídos por Quintanilha, Silva e Barroso (2017). Nesta pesquisa, o asfalto diluído em LCC (CAP/LCC) foi aplicado sobre uma base de solo arenoso e uma base de solo-cimento. O CAP/LCC não apresentou penetrações adequadas na maior parte das condições testadas, sendo as penetrações ainda menores na base estabilizada com cimento. Rabêlo (2006) havia observado que o CAP/LCC penetra melhor em solos de natureza arenosa que em solos de graduação mais fechada. Os resultados das duas pesquisas indicam que a mistura CAP/LCC apresenta compatibilidade apenas com alguns tipos de base, notadamente as que apresentem graduação mais aberta.

Quintanilha e Barroso (2017) testaram também uma emulsão de cera de carnaúba (ECC) para a imprimação dos mesmos tipos de base. Os autores perceberam que emulsão penetrou prontamente nas amostras de solo e de solo-cimento, sendo rapidamente absorvida por estas. No entanto, a emulsão apresenta coloração clara e, mesmo utilizando um corante, não foi possível realizar as medidas de sua penetração nas amostras, como indica a Figura 4.

Aparentemente, baseando-se nos relatos dos autores e na Figura 4, tem-se a impressão que o corante utilizado ficou retido na superfície das amostras, enquanto a emulsão penetrou no solo. Sugere-se a utilização de um pigmento de menor granulometria, tendo em vista possibilitar a leitura da penetração da emulsão no solo.

Outro produto de origem vegetal testado como substituto ao querosene em asfaltos diluídos é o d-limoneno, solvente natural produzido por destilação por arraste de vapor de cascas de laranja. Almeida (2017) investigou o potencial desse material para aplicação em imprimações betuminosas. Para tanto, este autor misturou um ligante asfáltico 50/70 e o d-limoneno em proporções iguais, em misturador de baixo cisalhamento a 500 rpm

e 75°C, pelo período de 30 minutos. O asfalto diluído formulado foi identificado como ligante alternativo.

Figura 4 – Penetração da ECC em uma base de solo arenoso



Fonte: Almeida, Quintanilha e Barroso (2014)

O ligante alternativo e o CM-30 foram utilizados para imprimir uma base de um solo arenoso, e a qualidade das imprimações foi mensurada por meio da penetração, da coesão superficial, da aderência e do desgaste superficial em WTAT (*Wet Track Abrasion Test*) e LWT (*Loaded Wheel Test*) adaptados.

Esse autor observou que o ligante alternativo apresentou bons resultados em todos os parâmetros testados, quando comparado ao CM-30. Observou também que o ligante alternativo apresentou comportamento estável, mesmo frente a condições críticas de umidade e taxa de aplicação. A cura do ligante alternativo também foi mais rápida que o ligante de referência, e rigidez conferida à base imprimada de solo foi mais elevada. Assim, Almeida (2017) concluiu que o d-limoneno se mostrou uma alternativa viável ao querosene, possibilitando a formulação de asfaltos diluídos alinhados com o conceito da auto-sustentabilidade.

2.3 Uso de Produtos de Origem Vegetal Como Rejuvenescedores Asfálticos

O uso crescente de asfaltos reciclados em camadas de pavimentos tem sido uma resposta à demanda por práticas mais sustentáveis no setor de pavimentação, tendo em vista reduzir o consumo de ligantes asfálticos e de agregados na construção de novas camadas. A reciclagem consiste em adicionar um percentual de RAP (*Reclaimed Asphalt Pavement*) à uma nova mistura asfáltica, de forma que as características do ligante asfáltico virgem possam se contrapor ao comportamento rígido e quebradiço do envelhecido RAP.

O grande desafio da utilização de asfaltos reciclados tem sido empregar teores cada vez maiores de RAP às novas misturas. Para isso, torna-se necessário empregar aditivos que consigam reduzir os efeitos do envelhecimento oxidativo nos asfaltos recuperados. Estes materiais são conhecidos como agentes rejuvenescedores.

Os agentes rejuvenescedores comercialmente disponíveis são, de um modo geral, aditivos derivados do petróleo ou contêm derivados de petróleo, e por isso apresentam uma considerável toxicidade. Por isso, a busca por agentes rejuvenescedores de fontes renováveis e que causem menos danos à saúde dos operários e o meio ambiente também tem sido incentivada.

Nesse contexto, o rejuvenescimento de asfalto reciclado a frio com óleos vegetais foi estudado, em laboratório e em campo, por Hugener, Partl e Morant (2012) na Suíça. Nessa pesquisa, um óleo rejuvenecedor comercial de origem vegetal, um óleo de semente de uva, um óleo de linhaça e um óleo descartado de cozimento foram misturados a frio com um RAP.

Inicialmente as amostras de laboratório apresentaram resistências inferiores à resistência de misturas a quente, mas esses valores cresceram com o tempo de cura. As misturas a frio mostraram-se susceptíveis à ação da água, apresentando redução na resistência à tração quando no estado saturado, e recuperação da resistência perdida quando em estado seco, o que mostrou a importância da aplicação de uma capa selante em campo. Os autores recomendaram ainda que a técnica não deva ser aplicada sobre agregados não recobertos, uma vez que os óleos são capazes de reativar o asfalto, mas não possuem características adesivas por si só. O óleo descartado de cozimento exerceu influência na qualidade final do pavimento, sendo necessário investigar mais profundamente o emprego desse material. Ao fim do estudo, os autores concluíram que os óleos vegetais foram adequados para a reativação das características do RAP.

O emprego do óleo descartado de cozimento como agente rejuvenecedor inspirou o desenvolvimento de várias outras pesquisas como as de Asli *et al.* (2012), Chen *et al.* (2014) e Orešković *et al.* (2017).

Asli *et al.* (2012) aplicaram diversos teores de óleo descartado de cozimento a um ligante asfáltico classificado por penetração como 85/100, em diferentes estágios de envelhecimento. O ligante base foi envelhecido em um misturador mecânico, sob o efeito de diversas rotações e temperaturas, resultando em ligantes com diferentes níveis de envelhecimento. Em seguida, vários teores de óleo foram adicionados aos ligantes envelhecidos, que foram então caracterizados com relação à penetração, ponto de amolecimento, viscosidade e relação asfaltenos/maltenos. Os resultados indicaram que o óleo

descartado de cozimento tem potencial para emprego como rejuvenescedor, uma vez que a adição do óleo reduziu a relação asfaltenos/maltenos dos ligantes envelhecidos, além de retornar seus valores de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade a praticamente os mesmos valores que o ligante apresentou antes do envelhecimento.

Chen *et al.* (2014) realizaram um experimento semelhante ao de Asli *et al.* (2012). Nesta pesquisa, os autores envelheceram 3 amostras de ligante asfáltico em RTFOT e PAV e aplicaram em seguida diversos teores de óleo descartado. Os ligantes envelhecidos e rejuvenescidos foram avaliados conforme penetração, ponto de amolecimento, viscosidade, propriedades reológicas e propriedades químicas. Em adição ao que Asli *et al.* (2012) haviam observado, os resultados indicaram que a adição de um teor ótimo de óleo (que é diferente para cada amostra de ligante) é capaz de recuperar o módulo complexo, o ângulo de fase e o parâmetro *Superpave* ligado à deformação permanente dos ligantes envelhecidos.

A influência da aplicação de óleo descartado de cozimento como agente rejuvenescedor sobre a formação de aglomerados de RAP foi investigada por Orešković *et al.* (2017). Estes autores realizaram um experimento que consistiu em misturar o RAP com agregados virgens, utilizando frações de diferentes tamanhos destes. Por exemplo, frações de RAP de 0,063 mm a 0,5 mm são misturadas a uma fração de agregado virgem de 0,5 mm a 1 mm de dimensão. Após a mistura, o material é peneirado novamente na peneira de 0,5 mm. A diferença entre as massas dos materiais passantes na peneira de referência antes e após a mistura é considerada como a massa de RAP que formou os aglomerados. Esse experimento é repetido, considerando diferentes frações de RAP e de agregados virgens.

Esses ensaios foram conduzidos com e sem aplicação de agentes rejuvenescedores, sendo eles o óleo descartado de cozimento e um agente industrializado. Os resultados indicaram que ambos os agentes rejuvenescedores aumentaram a formação de aglomerados, provavelmente devido ao amolecimento que produzem, o que resulta em uma maior adesividade do ligante envelhecido. Os autores concluíram que a formação de aglomerados é indesejável, uma vez que podem promover heterogeneidade das misturas contendo RAP e podem impedir a distribuição uniforme do ligante virgem. Os autores sugeriram ainda que, para prevenir os efeitos da formação de aglomerados, deve-se considerar o uso de aditivos específicos para este fim.

Lusher e Richardson (2015) desenvolveram um estudo sobre a utilização de extratos da planta Guayule como agentes rejuvenescedores em misturas contendo teor elevado de RAP. Os autores explicam que a Guayule (cujo nome científico é *Parthenium Argentatum*)

é um arbusto lenhoso, nativo das regiões norte do México e sudoeste dos Estados Unidos, que cresce em clima árido e semiárido, e é fonte de uma borracha natural de alta qualidade.

Essa pesquisa foi dividida em três partes. Na primeira parte os pesquisadores avaliaram onze produtos derivados diretamente da planta ou de refugos na produção da borracha e selecionaram 2 produtos de comportamento mais promissor, baseando-se na relação viscosidade/temperatura, na simplicidade do processo de coleta e na capacidade de produção de cada extrato. Foram selecionados dois materiais, um extrato proveniente das folhas e caules, (que apresentou viscosidade equivalente a um ligante PG 52-28) e um extrato proveniente do bagaço da produção da borracha (que se comportou como um agente rejuvenescedor comercial conhecido por *Cyclogen L*).

A segunda parte da pesquisa consistiu na avaliação do desempenho dos agentes rejuvenescedores quando aplicados aos ligantes envelhecidos, extraídos de diferentes RAP. A avaliação foi feita com base nas temperaturas máxima e mínima de PG dos ligantes rejuvenescidos. Nessa fase observou-se que o ligante proveniente de folhas e caules não apresentou o mesmo desempenho que o ligante PG 52-28, e por isso foi descartado dos testes posteriores. Por outro lado, o extrato proveniente do refugo de produção da borracha apresentou comportamento semelhante ao *Cyclogen L*, e foi submetido à avaliação em misturas asfálticas na terceira parte dessa pesquisa.

A análise das misturas asfálticas com o extrato de Guayule e o *Cyclogen L*, empregando apenas 5,62% de ligante virgem, mostraram que as misturas com o agente alternativo se mostraram mais resistentes à deformação permanente, porém mais susceptíveis ao dano por umidade (sob certas condições) e ao trincamento térmico. Não obstante, os autores concluíram que o extrato da Guayule apresentou grande potencial como uma fonte renovável de ligante alternativo ou de aditivo asfáltico.

2.4 Considerações Finais

Esse capítulo tratou das principais pesquisas concernentes ao desenvolvimento de bio-ligantes e ao emprego de materiais de origem vegetal em imprimações betuminosas e em rejuvenescimento asfáltico.

Foram relatadas várias pesquisas que aplicaram materiais de diferentes fontes renováveis na formulação de bio-ligantes. Os principais procedimentos empregados na formulação desses materiais foram o processamento de bio-massa (principalmente por pirólise ou liquefação) e a mistura de um material resinoso a um material oleoso.

Foram apresentados em seguida diversos trabalhos que consistiram da formulação de bio-ligantes por meio da adição de materiais alternativos ao ligante asfáltico, fazendo o papel de modificantes ou extensores asfálticos. Esses materiais promoveram as mais diversas modificações, desde melhoramento da trabalhabilidade até variações nas propriedades reológicas do ligante asfáltico em temperaturas de serviço.

O emprego de materiais de origem renovável em imprimações betuminosas também foi contemplando. Observou-se que a maior parte das pesquisas envolvendo o uso de materiais alternativos para imprimação focou na substituição dos solventes orgânicos derivados do petróleo.

Por fim, foram levantadas informações acerca do uso de materiais renováveis como agentes rejuvenescedores a ser empregados em reciclagem de pavimentos asfálticos. Percebeu-se que óleos de origem vegetal têm sido fortes candidatos a este tipo de aplicação, e que o óleo descartado de cozimento tem chamado muito a atenção dos pesquisadores. Viu-se ainda que, mais recentemente, extratos vegetais de comportamento não oleoso começaram a ser investigados para esse fim.

No capítulo a seguir serão apresentados os procedimentos de coleta e preparação da seiva da *Euphorbia Tirucalli*, bem como os materiais empregados nesta pesquisa, além dos procedimentos experimentais utilizados para o alcance dos objetivos dessa tese.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Este capítulo tem o objetivo de apresentar os materiais estudados nesta pesquisa, a forma de coleta, os procedimentos envolvidos na confecção dos bio-ligantes e o programa experimental empregado.

A metodologia de pesquisa consistiu da realização das etapas relacionadas a seguir:

- a) levantamento das informações sobre a ocorrência da *Euphorbia Tirucalli* nos estados do Ceará, Paraíba e Rio Grande do Norte;
- b) determinação do local de coleta das amostras da seiva da *Euphorbia Tirucalli*, baseado na facilidade de acesso, na capacidade de produção e nas recomendações para coleta de material apropriado;
- c) preparação da seiva, por meio da desidratação;
- d) caracterização física e reológica do ligante asfáltico a ser parcialmente substituído pela seiva, antes e após envelhecimento termo-oxidativo;
- e) formulação dos bio-ligantes por meio da substituição parcial do ligante asfáltico pela seiva da *Euphorbia Tirucalli*;
- f) realização de ensaios químicos, físicos e reológicos nas amostras de bio-ligantes, antes e após envelhecimento termo-oxidativo;
- g) determinação do bio-ligante de comportamento mais adequado à aplicação em pavimentação;
- h) análise laboratorial da aplicação do bio-ligante de melhor comportamento em soluções de pavimentação (imprimação e reciclagem);
- i) compilação dos dados da pesquisa e análise dos resultados;
- j) redação da Tese.

3.1 Materiais

São descritos neste item os materiais empregados na presente pesquisa.

3.1.1 Seiva da *Euphorbia Tirucalli*

Uma das grandes motivações para se estudar a aplicabilidade da seiva da *Euphorbia Tirucalli* na confecção de um ligante alternativo era a grande incidência, em 2011,

dessa planta na região do Cariri Cearense, localizada ao sul do estado, e em regiões vizinhas, como o Centro-Sul Cearense e o Sertão Pernambucano. No entanto, quando do início das atividades da pesquisa experimental deparou-se com enorme dificuldade em se encontrar exemplares dessa planta nessas áreas.

Descobriu-se por relatos locais que, nos últimos anos, os proprietários de terra do Cariri Cearense e de regiões vizinhas como o Sertão Pernambucano julgaram viável exterminar as árvores dessa espécie, uma vez que enfrentavam o grave problema da cegueira do gado que entrava em contato com a seiva da planta em questão. Além disso, alegavam que a planta não possuía valor produtivo e que a sua fisiologia possibilitava a ocorrência de tocaias e ataques às propriedades, aumentando os problemas de violência. Os poucos proprietários que ainda conservavam as suas árvores, não concederam autorização para a realização da coleta.

Tornou-se imprescindível localizar outros pontos de ocorrência da *Euphorbia Tirucalli* no Nordeste Brasileiro, preferencialmente próximos à cidade de Fortaleza, local de realização desta pesquisa. Resolveu-se procurar por ocorrências da planta nos estados do Ceará, Rio Grande do Norte e Paraíba. O procedimento empregado para o levantamento dos pontos de coleta consistiu da realização de viagens de reconhecimento e do levantamento de informações junto às populações locais.

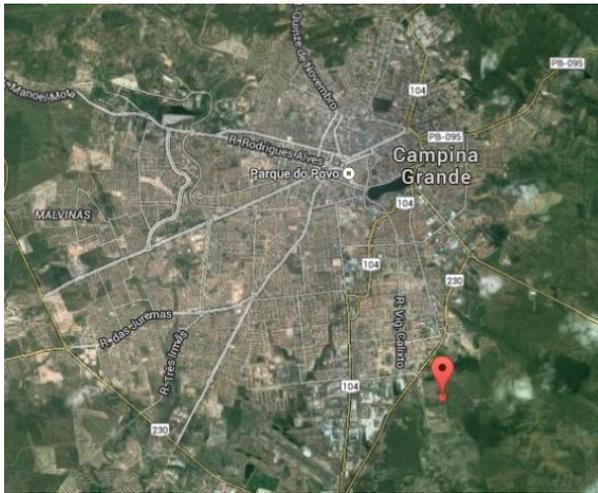
Ressalta-se que esta pesquisa pretendia avaliar a seiva de maneira genérica, não se limitando a árvores que ocorressem em um espaço geográfico específico. Assim, o levantamento de informações sobre a ocorrência de plantas em diversas localidades serviria apenas para indicar o ponto mais viável de coleta. Não se pode afirmar que todos os exemplares encontrados seriam essencialmente da mesma espécie de planta e não se pretendia aqui realizar coleta em vários pontos e comparar a qualidade dos materiais selecionados. Desta forma, seria importante realizar toda a pesquisa com material coletado no mesmo ponto geográfico.

Na Paraíba, descobriu-se que, em um raio de 100 km a partir da cidade de Campina Grande, na região da Borborema, a ocorrência da *Euphorbia Tirucalli* é abundante. Foi possível encontrar uma longa extensão de cercas vivas com a planta, delimitando territórios e também espalhados na faixa de domínio da Rodovia BR-230. Buscou-se encontrar amostras mais próximas à cidade de Campina Grande, em local que facilitasse a logística e propiciasse segurança ao processo de coleta.

Encontrou-se um ponto de coleta em uma chácara, ainda na zona urbana de Campina Grande, no Bairro Catolé. No centro da propriedade havia uma cerca de quase 100

metros, com aproximadamente 25 árvores em tamanho que propiciava a sangria, e outras ainda em desenvolvimento. A Figura 5 apresenta a localização e a árvore que marca o início da cerca. Essa se encontrava rodeada por mata densa, o que impossibilitou o registro fotográfico da sua extensão.

Figura 5 – Localização e aspecto do ponto de coleta na zona urbana da cidade de Campina Grande/Paraíba



a) Localização do ponto de coleta
Fonte: Google Earth, em maio/2015



b) Árvore que marca o início da cerca
Fonte: Elaborada pela autora

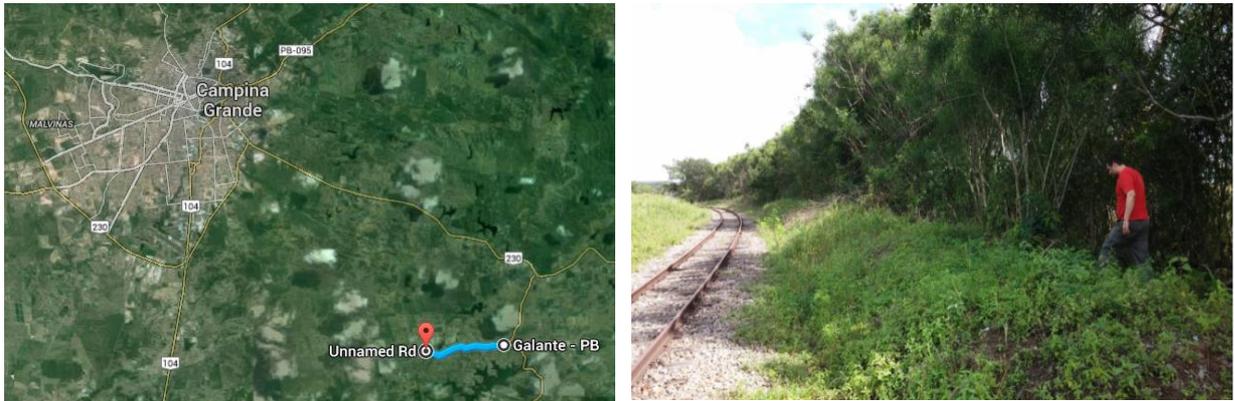
Todas as 25 árvores em tamanho de corte foram submetidas à sangria em um processo que ocorreu em 4 dias. Foi observado o cuidado de não sangrar uma mesma árvore por mais de uma vez, ainda que em dias diferentes, posto que era desconhecido se o procedimento seria prejudicial à planta. Ao todo, foram coletados cerca de 1 litro de seiva em todo o período. Essa amostra de seiva é denominada nessa pesquisa como seiva A.

Após esse processo, seguiu-se com a viagem para a observação de outros possíveis pontos de coleta. No sertão do Rio Grande do Norte, nas proximidades de Cerro Corá, foram encontradas outras ocorrências de longa extensão, que poderiam ser definidos como futuros pontos de coleta. Verificou-se que existem ocorrências pontuais no litoral do Rio Grande do Norte, da Paraíba e do Ceará. Especificamente na cidade de Natal, foram encontradas algumas árvores em áreas de dunas. No entanto, as ocorrências encontradas foram sempre isoladas, o que não permitiu que se definissem outros pontos de coleta na região litorânea dos três estados.

Quando do retorno para a coleta de material para a continuação desta pesquisa, descobriu-se que o local de coleta definido anteriormente (Catolé) não mais estava disponível, pois o terreno estava sendo limpo para a implantação de um loteamento. Foi necessário estabelecer um novo ponto de coleta.

O novo ponto escolhido consistiu de uma cerca viva de aproximadamente 15 km de extensão na zona rural de Campina Grande, em uma localidade conhecida por Galante. A localização e o aspecto desse novo ponto de coleta são apresentados na Figura 6. A cerca apresenta árvores de porte grande e vários pontos de acesso razoavelmente fácil. Procedeu-se novamente a coleta por sangria em um trecho de aproximadamente 200 metros, observando-se os mesmos critérios empregados na coleta anterior. Foram obtidos cerca de 3 litros de seiva, pela sangria de 40 árvores. Essa amostra foi denominada de seiva B.

Figura 6 – Localização e aspecto do ponto de coleta em Galante/Paraíba



a) Localização do ponto de coleta
Fonte: Google Earth, em maio/2015

b) Aspecto do ponto de coleta
Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela 3 apresenta os detalhes relativos aos dois pontos de coleta, tais como coordenadas geográficas e quantidade de seiva coletada.

Tabela 3 – Informações adicionais sobre os pontos de coleta

Seiva	Ponto de Coleta	Quantidade (l)	Coordenadas Geográficas	
			Latitude	Longitude
A	Católé/PB	1	7°15'37"S	35°52'21"W
B	Galante/PB	3	7°18'28"S	35°48'23"W

Fonte: Elaborada pela autora

Reconhecendo-se o risco da heterogeneidade entre o segundo material e o material colhido na primeira coleta, os dados da primeira fase da pesquisa foram tratados como preliminares, que auxiliaram na definição de uma metodologia de pesquisa mais robusta, como será explicado mais adiante.

3.1.1.1 Processo de Coleta da Seiva

Para a extração da seiva da *Euphorbia Tirucalli* foram experimentados dois processos: (i) a sangria, que consiste em abrir um canal no tronco da planta por onde a seiva flui e (ii) a moagem, que consiste em extrair a seiva da planta por meio da moagem de seus ramos.

Para a extração da seiva por sangria, foram seguidos os passos recomendados para a sangria da seringueira, conforme descrito por Teixeira (2013). Nesta fase foram utilizados os aparelhos listados a seguir, conforme ilustrado na Figura 7.

- a) Bandeira de marcação (a);
- b) riscador (b);
- c) faca de corte, com lâmina em V (c);
- d) bica (d);
- e) tesoura de jardinagem (e);
- f) depósito com tampa (f);
- g) fita adesiva.

Figura 7 – Equipamentos empregados na extração por sangria



O procedimento empregado na coleta por sangria, adaptado de Teixeira (2013) é descrito a seguir e ilustrado na Figura 8.

1. Retirada de galhos secos e velhos com auxílio da tesoura de jardinagem;

2. marcação da linha onde deve ser realizado o corte, utilizando-se a bandeira para dar a referência de altura mínima e da angulação de corte, e um riscador com ponta fina curta, para não ferir a árvore inadequadamente;
3. corte do tronco da árvore e abertura do canal, utilizando-se a faca de corte em V, observando o cuidado de não aprofundar o canal demasiadamente;
4. posicionamento da bica e do depósito de coleta;
5. observação da sangria, até que haja sinais de coagulação da seiva no canal;
6. recolhimento do material ao final da coagulação ou ao surgimento de sinais de contaminações mais visíveis.

Após o recolhimento do material, os depósitos de coleta foram tampados e guardados em lugar protegido de luz, calor e variações excessivas de umidade.

Figura 8 – Etapas do processo de extração por sangria



Fonte: Elaborada pela autora

Para a extração por moagem, empregou-se:

- a) tesoura de jardinagem;
- b) extrator de suco (centrífuga de uso doméstico);
- c) centrífuga para tubos, para separação de fases;
- d) becker de 100 ml e 600ml;

e) placa aquecedora.

Os procedimentos da extração por moagem, desenvolvidos na presente pesquisa, foram realizados no Laboratório de Saneamento da Universidade Federal do Cariri. Para essa extração, ilustrada na Figura 9, foram idealizados os seguintes passos:

1. corte dos ramos da árvore com o auxílio da tesoura de jardinagem, buscando coletar ramos de galhos diferentes da árvore;
2. moagem dos ramos da *Euphorbia Tirucalli*, por meio do extrator de suco;
3. centrifugação do líquido extraído da moagem para acelerar a separação das fases e possibilitar a exclusão das partículas sólidas (fase verde na Figura 9.c);
4. submissão da fase líquida ao aquecimento em banho-maria, a 100°C, para promover a evaporação da água e possibilitar a obtenção de um líquido viscoso esbranquiçado, com características semelhantes às da seiva extraída por meio de sangria. A evolução do processo de aquecimento é ilustrada na Figura 10.

Figura 9 – Etapas do processo de extração por moagem



a) Ramos destacados



b) Moagem dos ramos



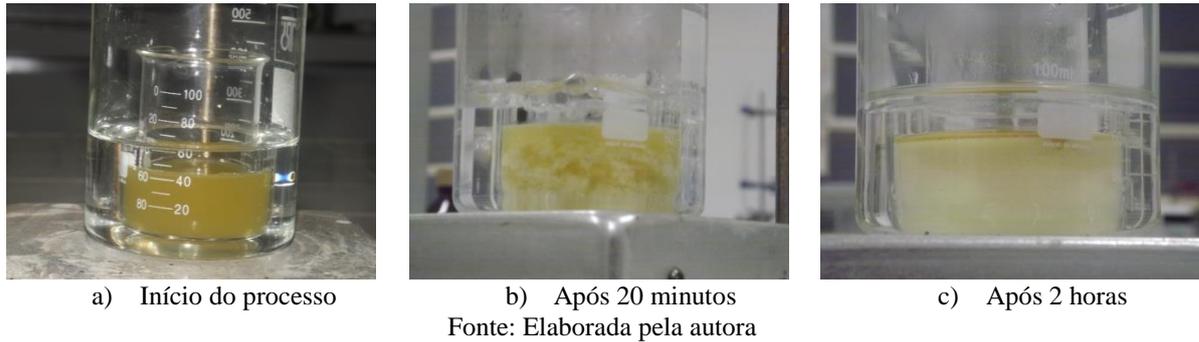
c) Centrifugação do líquido extraído



d) Evaporação da água

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 10 – Evolução do aquecimento da fase líquida do sumo dos ramos da *Euphorbia Tirucalli*



Ao se chegar ao passo final do procedimento, que consiste do aquecimento da amostra, ocorreu um acidente: a seiva, com bastante água em sua constituição, entrou em ebulição e espirrou no rosto de um dos pesquisadores deste projeto. Embora os riscos de um acidente como este sejam minimizados pelo uso de EPI, o fato é de extrema relevância, uma vez que se trata de uma seiva tóxica, e conhecida por causar cegueira (NOGUEIRA, 2012; BATISTA *et al.*, 2014). Para evitar maiores riscos de acidente, o procedimento foi abandonado e decidiu-se empregar apenas a extração por sangria.

3.1.1.2 Preparação da Seiva

A seiva *in natura* apresenta um aspecto leitoso e bastante fluido, devido à grande quantidade de água em sua composição. A presença de um elevado teor de água na seiva *in natura* pode torná-la incompatível com a modificação de ligante asfáltico. Desta forma, foi necessário desidratar a seiva antes de sua aplicação no programa experimental.

A seiva mostrou comportamento semelhante ao de uma emulsão aquosa quando exposta ao ar: ficou estável por alguns dias, mas logo começou a desidratar naturalmente por evaporação. O material vai se assemelhando a uma goma, com a formação de uma película elástica na superfície (ver Figura 11.a). A formação desse filme indica a possibilidade de que o material contenha um polímero natural e que haja a formação de *crosslinks* em sua estrutura ao ser exposto ao ar. Com o passar do tempo de exposição, a seiva foi se tornando mais rígida e quebradiça, tomando a forma de grumos, restando ainda um baixo teor de umidade (Figura 11.b).

O tempo total desse processo depende de variáveis como a temperatura e a umidade do ar. Uma amostra ressecada na cidade de Juazeiro do Norte, localizada na região do Cariri, no período de outubro (período mais seco do ano nessa região) levou apenas 2 dias

para atingir a forma de grumos. Já em Fortaleza, no mês de março (na quadra chuvosa do estado), a amostra não ressecou adequadamente nem mesmo após 10 dias.

Figura 11 – Aspectos da seiva durante o processo de desidratação



a) Durante o processo de desidratação -
Aspecto de goma, película elástica



b) Após o processo de desidratação -
Formação de grumos

Fonte: Elaborada pela autora

Para uniformizar e acelerar o processo de desidratação da amostra, resolveu-se ressecá-la em estufa. O material foi posto em recipientes metálicos retangulares, em uma camada bastante delgada, para facilitar a evaporação. Tentou-se manter uma temperatura controlada de $30^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, para simular a temperatura ambiente mediana no estado do Ceará. No entanto, o tempo de ressecamento da amostra mostrou-se demasiadamente longo (cerca de oito dias). Determinou-se então um limite máximo de temperatura de $55^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$, para acelerar o processo, e ao mesmo tempo evitar que o material seja superaquecido. Essa temperatura foi inspirada na recomendação para preparação de solos, determinada, por sua vez, como uma temperatura segura para que as amostras de solo não percam sua umidade higroscópica. Com essa temperatura, o período de secagem da seiva ficou em torno de 60 horas. Após esse período, os grumos ficaram unidos, como se houvesse ocorrido coalescência. O material foi então fragmentado por meio de ação mecânica de mão de grau.

Mesmo após o procedimento de secagem, assim que o material foi introduzido no ligante asfáltico a uma temperatura de 160°C , observou-se a formação de bolhas, indicando que ainda havia água em sua constituição. A presença dessa água de constituição na seiva pode ser benéfica, uma vez que pode reduzir a viscosidade do ligante no momento do aquecimento para recobrimento dos agregados, reduzindo as temperaturas de usinagem e compactação, como acontece com as zeólitas empregadas em misturas mornas, conforme observado por Souza Filho (2006) e Amoni *et al.* (2014).

Observou-se ainda que enquanto a seiva não está desidratada, é possível diluí-la em água sem que haja separação de fases. No entanto, uma vez que a amostra se encontra

ressecada, não é mais possível dissolvê-la em água, apenas em solventes orgânicos como o querosene.

3.1.2 Ligante Asfáltico

O ligante asfáltico empregado nesta pesquisa, identificado como LA, é classificado por penetração como 50/70, da Refinaria Lubnor, proveniente da destilação a vácuo do petróleo do Campo Fazenda Alegre, no Espírito Santo.

Essa amostra foi recebida em dois recipientes, sendo o primeiro deles (LA 1) utilizado nos experimentos preliminares. Quando da continuação dos ensaios, foi necessário recorrer ao segundo recipiente (LA 2), e foram percebidas algumas variações na caracterização do material, especialmente na penetração e na variação de massa após RTFOT. A Tabela 4 apresenta os resultados dos ensaios de caracterização dos ligantes nos dois recipientes.

Tabela 4 – Caracterização do ligante asfáltico de referência

Característica	Método	LA 1	LA 2
Penetração (0,1 mm)	ABNT NBR 6576	59	55
Ponto de Amolecimento (°C)	ABNT NBR 6560	48	47
Viscosidade Brookfield 135°C (cP)	ASTM D 4402	556	536
Viscosidade Brookfield 150°C (cP)	ASTM D 4402	259	264
Viscosidade Brookfield 177°C (cP)	ASTM D 4402	106	96
RTFOT - Penetração Retida (%)	ABNT NBR 6576	72	75
RTFOT - Aumento Ponto de Amolecimento (°C)	ABNT NBR 6560	5	4
RTFOT - Variação de Massa (%)	ASTM D 2872	-0,408	-0,351
Grau de Desempenho (PG)	ASTM D 6373	64-XX	64-22

Fonte: Elaborada pela autora

3.1.3 Querosene

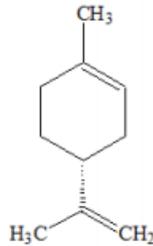
Nesta pesquisa foi utilizado querosene como diluente na formação de bio-asfaltos diluídos (bio-ADPs). O querosene empregado foi proveniente do fabricante Arcoflex, disponível no comércio local. Esse solvente foi fornecido em garrafas PET de 900 ml, com custo de R\$ 9,00 a garrafa à época da compra, em março de 2015.

3.1.4 D-limoneno

O d-limoneno foi empregado nesta pesquisa como um solvente na formulação de bio-ADPs, como alternativa ao uso do querosene. O d-limoneno é um solvente orgânico

biodegradável obtido a partir de resíduos da indústria de processamento de cítricos. Sua fórmula química é C₁₀H₁₆, sendo a sua estrutura química apresentada na Figura 12.

Figura 12 – Estrutura química do d-limoneno



Fonte: Oliveira (2013)

A amostra utilizada é comercializada livremente pela empresa Fax Química, especialista em limpeza industrial, com sede em Fortaleza. O material é fornecido em garrafas PET de 1 litro, com custo de R\$ 20,00 por litro à época da compra, em março de 2015.

3.1.5 Asfalto diluído CM-30

Como base para comparação para o desempenho dos Bio-ADPs, foi utilizado um asfalto diluído de cura média tipo CM-30, cedido pela empresa Asfaltos Nordeste, com caracterização apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 – Caracterização do asfalto diluído tipo CM-30

Característica	Método	Especificação	Resultados
Viscosidade Cinemática a 60°C (cSt)	ASTM D2170	30 a 60	36
Ponto de Fulgor (°C)	ASTM D3143	38 (mínimo)	> 93
Destilado a 225°C (% volume)	ASTM D402	25 (máximo)	5,6
Destilado a 260°C (% volume)	ASTM D402	40 a 70	48,3
Destilado a 316°C (% volume)	ASTM D402	75 a 93	86,5
Resíduo a 360°C por Diferença (% volume)	ASTM D402	50 (mínimo)	55,5
Água por Destilação (% volume)	ASTM D95	0,2 (máximo)	< 0,05
Viscosidade a 60°C no Resíduo da Destilação (p)	ASTM D2171	300 a 1200	350
Solubilidade em Tricloroetileno no Resíduo da Destilação (% massa)	ASTM D2042	99,0 (mínimo)	100,0
Ductilidade a 25°C no Resíduo da Destilação (cm)	ASTM D113	100 (mínimo)	101
Densidade Relativa a 20/4°C	ASTM D4052	–	0,9202

Fonte: Certificado de Ensaio Número 1164-16 G, emitido pela empresa Petrobras

3.1.6 Solos

Para realização dos ensaios preliminares de imprimação, empregou-se o mesmo solo trabalhado por Almeida (2013), intitulado Solo A, com o objetivo de ter, previamente, resultados que servissem como base de comparação. Os resultados da caracterização dessa amostra realizada por Almeida (2013) são apresentados na Tabela 6.

Na realização dos ensaios de imprimação da etapa II essa amostra de solo não mais estava disponível. Resolveu-se estudar os efeitos da imprimação em outra amostra disponível no laboratório (Solo B), empregada nas pesquisas de Ribeiro (2016) e Vasconcelos (2016). A caracterização dessa amostra, realizada por Vasconcelos (2016), é apresentada na Tabela 6.

Tabela 6 – Caracterização das amostras de solo empregadas nos ensaios de imprimação

Característica	Método	Resultados	
		Solo A	Solo B
Resumo da Granulometria (%)			
% Passante # N° 10		98	100
% Passante # N° 40	DNER ME 51-94	75	96
% Passante # N°200		32	14
Densidade Real	DNER ME 93-94	2,48	2,65
LL (%)	DNER ME 122-94	NP	25
LP (%)	DNER ME 82-94	NP	18
Classificação	AASHTO	A-2-4	A-2-4
Umidade Ótima (%)	DNER ME 162-94	9,2	15,1
MEAS (g/cm ³)	DNER ME 162-94	1,728	1,97
CBR (%)	DNER ME 49-94	39,5	20
Expansão (%)	DNER ME 49-94	0,05	0,00
MR (modelo composto) (MPa)	Método COPPE/UFRJ	680,2 $\sigma_3^{0,460} \sigma_d^{-0,209}$	16,79 $\sigma_3^{0,062} \sigma_d^{-1,162}$

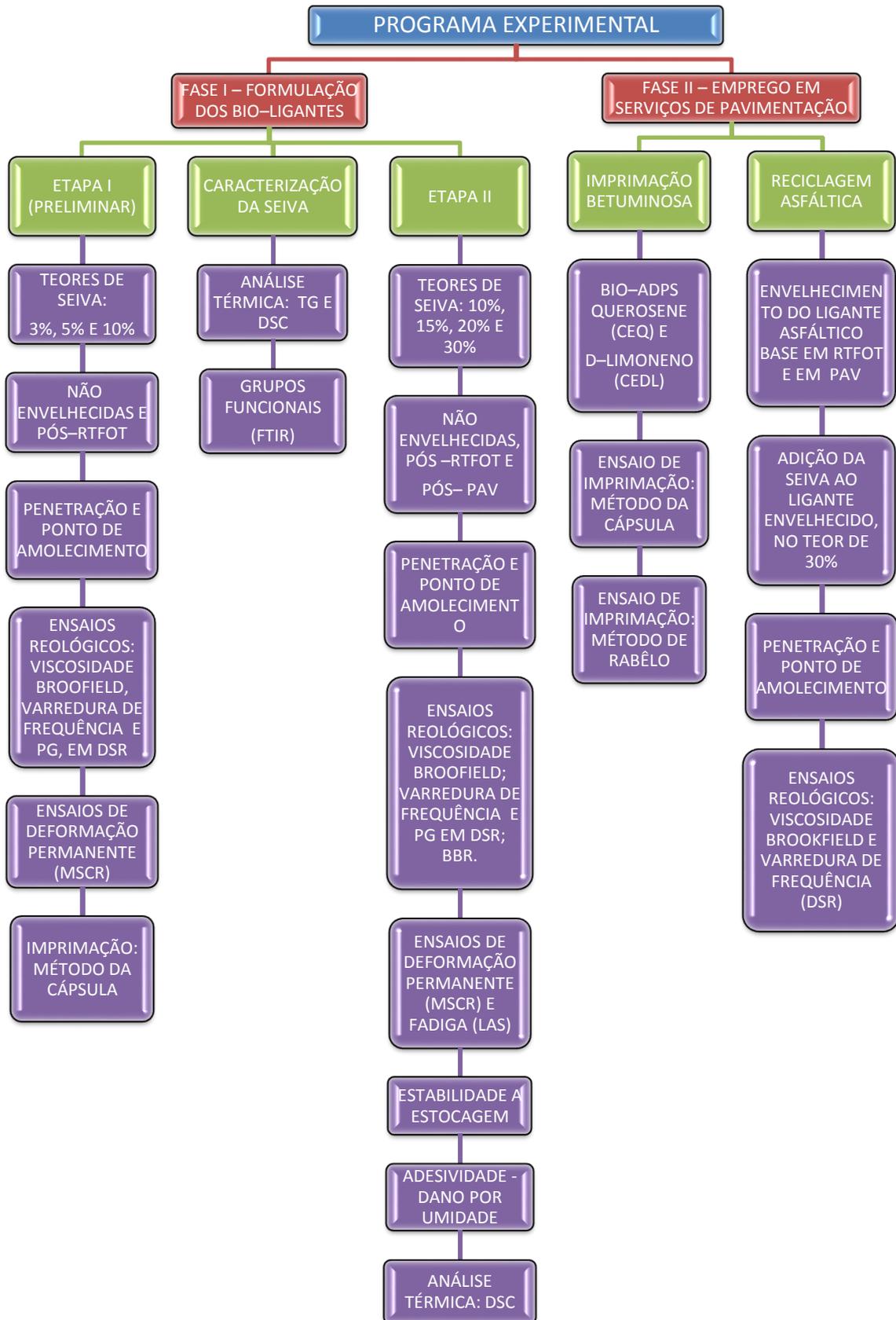
Fonte: Almeida (2013) e Vasconcelos (2016)

3.2 Programa Experimental

O programa experimental desta pesquisa foi dividido em duas fases, a fim de atingir os dois objetivos principais, sendo elas: (i) fase I de verificação do potencial da seiva da *Euphorbia Tirucalli* para a composição de um bio-ligante, por meio da substituição parcial do ligante asfáltico e (ii) fase II de verificação do potencial de aplicação do bio-ligante proposto em serviços de pavimentação. Um organograma descritivo do programa experimental é apresentado na Figura 13.

A primeira fase contou com uma etapa preliminar, onde baixos teores da seiva A da *Euphorbia Tirucalli* foram incorporados a um CAP 50/70 (3%, 5% e 10%, em peso), com o objetivo de observar as principais alterações ocorridas no comportamento do ligante asfáltico de referência.

Figura 13 – Organograma do programa experimental



Fonte: Elaborada pela autora

Nesta etapa, as amostras não envelhecidas e envelhecidas em curto prazo (em RTFOT) foram submetidas à determinação das propriedades físicas (ponto de amolecimento, penetração) e reológicas (viscosidade rotacional, módulo complexo, ângulo de fase e determinação do grau de desempenho - PG - em altas temperaturas) e do comportamento quanto à deformação permanente (MSCR).

A amostra com maior teor de seiva foi ainda utilizada para compor dois asfaltos diluídos (com diferentes solventes – querosene e d-limoneno), que foram aplicados em imprimação betuminosa, em escala de laboratório, utilizando-se o Método da Cápsula, desenvolvida por Almeida (2013), conforme será apresentado mais adiante.

Após esses primeiros testes foram verificadas algumas limitações na metodologia empregada, principalmente no que se refere às temperaturas utilizadas na preparação das misturas e no envelhecimento em RTFOT. Percebeu-se que as temperaturas empregadas (160°C e 163°C) pareciam estar degradando a seiva da *Euphorbia Tirucalli*. A seiva B foi então caracterizada por meio de termogravimetria, para que fosse possível escolher temperaturas de trabalho mais adequadas. Foram ainda realizadas Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), a fim de caracterizar a seiva em estudo.

Realizados os ajustes da metodologia, seguiu-se com a etapa II da primeira fase desta pesquisa. Nesta etapa, teores mais elevados do ligante asfáltico foram substituídos pela seiva B (10%, 15%, 20% e 30%).

Os parâmetros eleitos para a análise das amostras dos bio-ligantes foram as características físicas (ponto de amolecimento, penetração), o comportamento térmico (calorimetria exploratória diferencial), o comportamento reológico (viscosidade rotacional *Brookfield*, módulo complexo e ângulo de fase em temperaturas altas e intermediárias), os efeitos do envelhecimento oxidativo a curto e longo prazo (RTFOT e PAV), a susceptibilidade à separação de fases (por meio de teste em tubo cilíndrico) e a caracterização da adesividade e do dano por umidade (por meio do ensaio BBS -*Binder Bond Strength*).

Foram realizados ainda ensaios reológicos específicos para a determinação do grau de desempenho (PG) em temperaturas elevadas e intermediárias e para a observação do comportamento quanto à deformação permanente por meio do ensaio de Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas (MSCR), onde se obtém o percentual de recuperação e a compliância não recuperável.

Foi também avaliado o comportamento das misturas quanto à fadiga (por meio da Varredura Linear de Amplitude de Deformação - LAS) e quanto aos parâmetros de rigidez

estática (S) e módulo de relaxação (m), relativos à resistência em baixas temperaturas, com o uso do Reômetro de Fluência em Viga (*Bending Beam Rheometer* - BBR). Para a execução desses ensaios, as amostras foram previamente submetidas ao envelhecimento de curto e longo prazo em RTFOT e PAV, nesta sequência.

A segunda fase desta pesquisa consistiu da avaliação do potencial do emprego dos bio-ligantes em serviços de pavimentação, dando ênfase em serviços de rodovias de baixo custo. O bio-ligante com o maior teor de seiva B (30%) foi então diluído em d-limoneno e em querosene, nas mesmas proporções convencionais de um CM-30, tendo em vista empregá-los em ensaios capazes de avaliar a qualidade de uma imprimação betuminosa.

Para a análise do potencial de aplicação do material em imprimação, empregou-se nesta fase a método desenvolvido por Almeida (2013), que consiste em medir a penetração da imprimação aplicada em amostras de solo previamente compactadas em cápsulas. As condições de imprimação mais favoráveis foram ainda submetidas aos ensaios de imprimação seguindo o método Marshall, recomendada por Rabêlo (2006), como será explicado nos itens que se seguem.

A seiva de aveloz foi testada também como rejuvenescedor, sendo adicionada a um ligante betuminoso previamente envelhecido em estufas RTFOT e PAV, e observadas as modificações ocorridas nas propriedades físicas e reológicas.

Tentou-se ainda formular uma emulsão asfáltica de ruptura rápida a partir do bio-ligante, para emprego em tratamento superficial em escala de laboratório. Para isso, o bio-ligante foi triturado em moinho coloidal de pequeno porte, e misturado à fase aquosa normalmente empregada pela indústria na formulação desse tipo de emulsão asfáltica. No entanto, a fase aquosa preparada mostrou-se ineficiente para o bio-ligante, e a emulsão que saiu do moinho mostrou a ocorrência de alguns grumos de asfalto, indicando seu rompimento precoce, não estando própria para aplicação. Para dar continuidade a essa investigação sugere-se aplicar uma maior quantidade de fase aquosa, empregar uma fase aquosa semelhante à utilizada em emulsões de ruptura lenta, ou ainda testar outros tipos de tensoativos como agentes emulsificantes.

3.3 Métodos

Os métodos empregados para a confecção dos bio-ligantes e dos bio-ligantes diluídos (Bio-ADPs), bem como o detalhamento dos procedimentos experimentais dos ensaios realizados são descritos nos itens que se seguem.

3.3.1 Preparação dos Bio-ligantes com a Seiva de Aveloz

A preparação dos bio-ligantes (misturas do ligante asfáltico com a seiva do aveloz) foi realizada por meio do misturador de baixo cisalhamento IKA® LABORTECHNIK RW20 (ilustrado na Figura 14), dotado de manta aquecedora e controlador de temperatura.

Figura 14 – Misturador IKA® LABORTECHNIK RW20



Fonte: Elaborada pela autora

Na etapa preliminar, as misturas (3%, 5% e 10% de seiva, em peso) foram realizadas a uma temperatura de $160 \pm 5^\circ\text{C}$, a uma rotação de 1500 rpm, durante uma hora. O ligante asfáltico foi inicialmente aquecido a 160°C . Após a estabilização da temperatura e com o misturador já em funcionamento, a seiva de aveloz desidratada foi introduzida.

No momento da adição da seiva, percebeu-se que o material borbulhou por alguns instantes, aumentando consideravelmente de volume, indicando a presença de água na seiva. A expansão observada foi da ordem de 20%, e está ilustrada na Figura 15.

Figura 15 – Expansão do ligante no momento de adição da seiva



Volume da mistura no momento da adição da seiva



Volume da mistura ao fim do processo

Fonte: Elaborada pela autora

Na etapa II da primeira fase desta pesquisa, onde maiores teores de seiva foram adicionados (10%, 15%, 20% e 30%, em peso), a temperatura de mistura foi reduzida para $140\pm 5^{\circ}\text{C}$, tendo em vista proteger a seiva da degradação térmica. A rotação de 1500 rpm e o período de 60 minutos foram, no entanto, mantidos.

3.3.2 *Espectroscopia na Região do Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)*

A identificação dos grupos funcionais presentes na seiva de aveloz desidratada foi realizada por meio da Espectroscopia da Região de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), empregando-se o espectrômetro FTIR-8300, da marca Shimadzu® (ilustrado na Figura 16).

Figura 16 – Espectrômetro FTIR 8300, da Shimadzu®



Fonte: Elaborada pela autora

A amostra da seiva desidratada foi submetida à análise por meio de pastilha de KBr, e as análises foram realizadas através de espectros de Absorvância, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , no módulo de transmissão.

3.3.3 *Análise Térmica*

A seiva desidratada do aveloz (seiva B) foi submetida à análise térmica por meio da Termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). O ligante asfáltico base e o bio-ligante com 20% de seiva foram também submetidos à DSC.

A técnica da termogravimetria consiste em monitorar a variação da massa de uma amostra mediante aquecimento. Por meio dela é possível avaliar a estabilidade térmica de um material, determinar a energia de ativação necessária à ocorrência de certa degradação e ainda verificar o teor de voláteis e umidade de uma dada amostra.

A calorimetria exploratória diferencial, por sua vez, consiste em comparar o fluxo de calor necessário para manter constante uma dada variação de temperatura entre duas amostras, sendo uma delas a amostra em análise e a outra amostra uma referência (normalmente o cadinho vazio). Por meio dessa técnica é possível determinar as transições de primeira ordem (aquelas onde há calor latente - como cristalização e fusão) e as transições de segunda ordem (onde não há calor latente, mas ocorre mudança na capacidade calorífica do material, como a transição vítrea). A calorimetria possibilita ainda determinar as entalpias envolvidas nas transições de primeira ordem, bem como a determinação do grau de cristalinidade de uma amostra.

As amostras foram encaminhadas ao Laboratório de Termoanálise, no Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, que dispõe dos seguintes equipamentos: TGA Q-50, para a análise termogravimétrica; e o DSC Q-10 para a calorimetria exploratória diferencial, ambos produzidos pela empresa TA Instruments.

Para a realização da TGA, cerca de 7 mg da seiva desidratada do aveloz foram aquecidas a uma razão de 5°C/min, 10°C/min, e 40°C/min, numa faixa de temperatura de 20 a 700°C, em atmosfera inerte (N₂) e em atmosfera oxidativa (Ar).

Para a realização da DSC foram empregadas cerca de 5 mg de amostra, razão de aquecimento de 10°C/min, no intervalo de temperaturas de -30°C a 220°C, em atmosfera inerte (N₂).

3.3.4 Envelhecimento Oxidativo em Estufa de Filme Fino Rotativo (RTFOT)

As amostras de ligante asfáltico puro e modificado com a seiva de aveloz foram submetidas à estufa de filme fino rotativo (RTFO) da empresa DESPATCH (Figura 17), seguindo as recomendações da norma ASTM D2872-12 (2012), para simular o envelhecimento oxidativo que ocorre nos procedimentos de usinagem e compactação.

Para a realização deste ensaio, 35g de amostra foram dispostas em vidros específicos, aquecidos a uma temperatura equivalente à de usinagem, e sujeitos a jatos de ar quente pelo período de 85 minutos. Na etapa preliminar e no estudo da seiva como rejuvenescedor asfáltico utilizou-se a temperatura recomendada (163°C). Na etapa II da primeira fase dos ensaios utilizou-se a temperatura de 140°C, tendo em vista evitar a degradação da seiva.

Figura 17 – Estufa de Filme Fino Rotativo (RTFO)



Fonte: Elaborada pela autora

Os materiais resultantes do processo foram submetidos aos ensaios físicos, determinação da viscosidade *Brookfield*, ensaios reológicos, MSCR e determinação do PG em temperaturas elevadas. Esse resíduo foi ainda submetido ao envelhecimento de longo prazo em PAV.

3.3.5 Envelhecimento Oxidativo em Sistema de Vaso de Pressão (PAV)

As amostras previamente oxidadas em estufa RTFOT foram também envelhecidas em um sistema de Vaso de Pressão (PAV), a fim de simular o envelhecimento dos ligantes asfálticos ao final da vida útil de serviço. O equipamento utilizado foi a estufa de modelo 9300, da Prentex (Figura 18).

Figura 18 – Vaso de Pressão (Pressure Aging Vessel – PAV)



Fonte: Elaborada pela autora

O procedimento regido pela norma ASTM D6521-13 (2013), consiste em submeter placas contendo 50 gramas de amostra, envelhecidas previamente em RTFOT, a uma pressão de ar de 2,1 MPa, a 100°C, pelo período de 20 horas.

O material resultante foi utilizado para a determinação do PG em temperaturas baixas (por meio do BBR) e intermediárias (no Reômetro de Cisalhamento Dinâmico) e também na verificação do comportamento dos ligantes modificados quanto à fadiga (por meio do LAS).

3.3.6 Penetração

A penetração é uma propriedade física relacionada à consistência do ligante asfáltico. É definida como sendo a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha de 100g penetra em 5 segundos em uma amostra de ligante asfáltico a 25°C. Esse ensaio é normatizado pela ABNT NBR 6576 (2007).

3.3.7 Ponto de Amolecimento

O ponto de amolecimento é outra propriedade física do ligante asfáltico ligada à consistência. Essa propriedade se relaciona à temperatura em que o ligante amolece e começa a fluir, e é notadamente importante, uma vez que esse material não possui ponto de fusão de fácil determinação. O ensaio consiste em aquecer gradativamente dois corpos de prova idênticos de asfalto que dão suporte a uma esfera padronizada cada. O ponto de amolecimento é definido como a temperatura em que as amostras fluem, de forma que não conseguem mais suportar o peso das esferas. A temperatura é determinada no momento em que as esferas atingem o fundo do suporte do ensaio, e não podem divergir em mais de 1°C. A norma que rege o ensaio é a ABNT NBR 6560 (2008).

3.3.8 Viscosidade Brookfield

Para a determinação da viscosidade, empregou-se o viscosímetro rotacional Brookfield®, modelo DVII+, acoplado a um controlador de temperatura THERMOSEL e seguiu-se as recomendações da norma ASTM D 4402-06 (2006). O equipamento é apresentado na Figura 19.

O procedimento consiste em determinar a viscosidade por meio do torque necessário para girar uma haste metálica padrão (*spindle*), imersa em ligante asfáltico a uma dada temperatura, sob várias taxas de cisalhamento.

Figura 19 – Viscosímetro Brookfield® e Controlador de Temperatura



Fonte: Elaborada pela autora

Neste trabalho foram determinadas as viscosidades às temperaturas de 135°C, 150°C e 177°C na etapa preliminar e 120°C, 135°C, 150°C e 177°C na etapa II, sob as taxas de cisalhamento de 20, 30, 40, 50 e 60 rpm, antes e após RTFOT, utilizando-se os *spindle* 21.

Segundo a norma ASTM D 4402-06 (2006), só devem ser consideradas as medidas de viscosidade cujas leituras de torque estejam entre 10% e 98%. Para obedecer a este critério, convencionou-se uma velocidade de rotação para cada temperatura aplicada, tendo em vista uniformizar a análise entre as diversas amostras. As velocidades de rotação associadas a cada temperatura são apresentadas na Tabela 7.

Tabela 7 – Velocidade de rotação para cada temperatura de ensaio

Temperaturas (°C)	Velocidades de Rotação (rpm)
120	30
135	40
150	50
177	60

Fonte: Elaborada pela autora

Para cada ligante asfáltico foram realizados dois ensaios por temperatura, e a viscosidade considerada foi determinada pela média aritmética dos resultados. Para controlar a variabilidade, só seriam aceitos pares de ensaios cuja diferença de resultados não excedessem mais de 3,5% de sua média (critério determinado por ASTM D 4402-06 (2006), com 95% de confiabilidade). Este critério foi atendido por todos os ligantes.

Com as viscosidades determinadas a 135°C, foi calculado o Índice de Envelhecimento Viscosimétrico (IE), que consiste da relação entre as viscosidades obtidas após e antes RTFOT. Foram determinadas ainda as Temperaturas de Usinagem e Compactação (TUC), de acordo com a norma ASTM D 2493-09 (2009).

3.3.9 Ensaios Reológicos em DSR (Reômetro de Cisalhamento Dinâmico)

Para a execução dos ensaios reológicos foi utilizado o Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR), modelo AR 2000 da TA Instruments®, ilustrado na Figura 20.

Figura 20 – Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR)



Fonte: Elaborada pela autora

A metodologia básica dos ensaios realizados no DSR consiste em aplicar uma tensão cisalhante em uma amostra circular de pequenas dimensões (25 mm de diâmetro por 1 mm de espessura, em temperaturas elevadas ou 8 mm de diâmetro por 2 mm de espessura, em temperaturas intermediárias), seguida pela aplicação de uma tensão cisalhante no sentido contrário, formando uma oscilação, em dadas condições de frequência e temperatura.

Durante a realização do ensaio são determinadas as variáveis tensão e deformação, sob diferentes condições de frequência e temperatura. Normalmente, estabelece-se uma variável (tensão ou deformação) cujo valor deve ser mantido constante ao longo do ensaio, enquanto se mensura a outra variável, bem como a defasagem entre as duas. Quanto às condições do ensaio, estabelece-se uma temperatura e varia-se a frequência (varredura de frequência), ou se estabelece uma frequência e faz-se variar a temperatura (varredura de temperatura). Os parâmetros medidos por esses ensaios são o módulo complexo (G^*), o módulo de armazenamento (G'), o módulo de perda (G'') e o ângulo de fase (δ). Para a determinação do PG, os parâmetros medidos são o $G^*/\sin\delta$, para temperaturas elevadas, e $G^*\times\sin\delta$, em temperaturas intermediárias.

Os ensaios reológicos realizados no âmbito desta pesquisa foram: varredura de frequência, determinação do Grau de Desempenho (PG), Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas (MSCR) e Varredura Linear de Amplitude de Deformação (LAS). As características de cada um desses ensaios são apresentadas na Tabela 8.

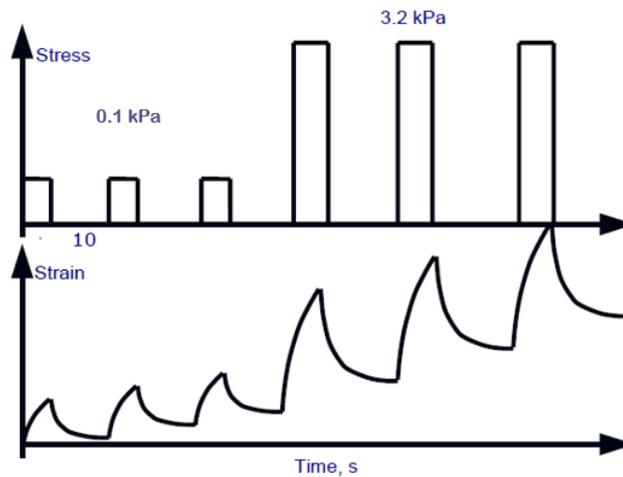
Tabela 8 – Características dos ensaios realizados no reômetro de cisalhamento dinâmico

Ensaio	Varredura de Frequência	PG	MSCR	LAS
Condição da amostra	Original, Pós-RTFOT, Pós-PAV	Original, Pós-RTFOT Pós- PAV	Pós-RTFOT	Pós-PAV
Dimensões do Corpo de Prova	25 mm×1 mm (altas temperaturas) 8 mm×2mm (temperaturas intermediárias)	25 mm×1mm (altas temperaturas) 8 mm×2mm (temperaturas intermediárias)	25 mm×1mm	8 mm×2mm
Regime	Oscilatório	Oscilatório	Fluência e Recuperação	Oscilatório
Temperatura	46°C a 88°C 40°C a 4°C	46 a 88°C (cada 6°C) 40 a 4°C (a cada 3°C)	PG Temperatura elevada	PG Temperatura intermediária
Frequência	1 a 160 rad/s	10 rad/s	-	I) 0,2 a 30 Hz II) 10 Hz
Variável controlada	Tensão Oscilatória (Original e Pós-RTFOT) % Deformação (Pós-PAV)	% Deformação	Tensão Cisalhante	% Deformação
Valor Variável Controlada	120 Pa (Original) 220 Pa (Pós-RTFOT) 1% (Pós-PAV)	12% (Original) 10% (Pós- RTFOT) 1% (Pós-PAV)	100 Pa e 3200 Pa	Fase 1) 0,1% Fase 2) 0-30%
Tempo de Fluência e Recuperação	-	-	1s de fluência, 9s de recuperação	-
Parâmetros	G*, G', G'' e δ ; Curva Mestra Curva Black	G*/sen δ (altas temperaturas) G*×sen δ (temperaturas intermediárias)	R (100), R (3200), Jnr (100), Jnr (3200)	N _f , a _f
Critério associado	Caracterização Reológica	Deformação Permanente (altas temperaturas) e Fadiga (temperaturas intermediárias)	Deformação Permanente	Fadiga
Norma	ASTM D7175-15	ASTM D7175-15 ASTM D6373-15	AASHTO D7405-15	AASHTO TP 101-14

Fonte: Elaborada pela autora

Os ensaios de MSCR e de LAS apresentam especificidades que mudam um pouco a metodologia básica de experimento. O ensaio de MSCR, por exemplo, não formula um movimento oscilatório. Neste ensaio, aplica-se uma tensão cisalhante fixa por 1 segundo, e em seguida remove-se a tensão deixando a amostra se recuperar por 9 segundos, conforme gráfico esquemático ilustrado na Figura 21.

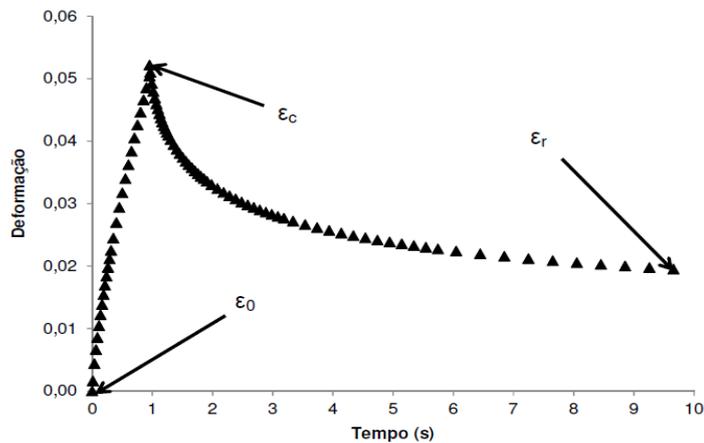
Figura 21 – Representação esquemática do carregamento e da deformação durante o ensaio de MSCR



Fonte: D'Angelo (2009)

São realizadas várias leituras de deformação durante os 10 segundos totais equivalentes a um ciclo de ensaio, sendo que os valores de interesse são as deformações no início (ϵ_0) e no fim (ϵ_c) do carregamento, e no final da recuperação (ϵ_r), identificadas na Figura 22.

Figura 22 – Identificação das deformações em um ciclo do ensaio de MSCR



Fonte: Domingos (2011)

A relação entre essas deformações indica o percentual de recuperação da amostra (R), conforme a Equação 2, e a relação entre a deformação ao fim da recuperação e a tensão aplicada (τ) indica a compliância não recuperável (J_{nr}), de acordo com a Equação 3.

$$R = \frac{(\epsilon_c - \epsilon_r) * 100}{\epsilon_c - \epsilon_0} \quad (2)$$

$$J_{nr} = \frac{\epsilon_r - \epsilon_0}{\tau} \quad (3)$$

O ensaio é realizado em duas fases: a uma baixa tensão de 100 Pa, com 20 repetições; e a uma elevada tensão de 3200 Pa, com 10 repetições. Este ensaio é notadamente importante por relacionar o comportamento reológico da amostra com a resistência à deformação permanente.

A varredura linear de amplitude de deformação (LAS) também apresenta maiores especificidades. Trata-se de um ensaio de medida de dano acumulado, onde se pretende descrever o comportamento do material quanto à fadiga. O LAS é um ensaio de deformação controlada, realizado em duas fases, uma varredura de frequência e uma varredura de amplitude de deformações.

A fase de varredura de frequência tem o objetivo de definir o parâmetro α , que representa as propriedades reológicas do material não danificado. Essa fase consiste em variar a frequência de 0,2 a 30 Hz, mantendo-se a deformação constante no valor de 0,1%, e determinando-se o módulo complexo e o ângulo de fase para cada frequência. Em seguida, plota-se um gráfico linear em escala logarítmica do módulo de armazenamento em função da frequência. O parâmetro α é dado pelo inverso do coeficiente angular da reta encontrada.

A fase de varredura de amplitude de deformação tem o objetivo de mensurar as características do dano sofrido pelo material. Essa fase consiste em aplicar tensões oscilatórias na amostra, a uma frequência fixa de 10 Hz, de forma que a deformação aumente linearmente de 0 a 30%, ao longo de 3100 ciclos aplicados. A cada 10 ciclos são determinados o pico de tensão e o pico de deformação, bem como o módulo complexo e o ângulo de fase. O dano acumulado é então calculado pelo somatório do dano medido a cada instante. Por meio das variações do dano acumulado é possível determinar o parâmetro de desempenho à fadiga (N_f), que é definido como o número de ciclos de carregamento que conduz à ruptura, em função da deformação máxima esperada para uma dada estrutura de um pavimento.

3.3.10 Reômetro de Fluência em Viga (BBR)

O grau de desempenho em baixa temperatura do ligante asfáltico base e dos bio-ligantes foi determinado por meio do Reômetro de Fluência em Viga (BBR), seguindo os procedimentos recomendados pelas normas ASTM D6648-08 (2008) e ASTM D6816-11 (2011). O equipamento utilizado é da marca *Cannon Instrument Company*® e se encontra ilustrado na Figura 23.

Figura 23 – Reômetro de Fluência em Viga (BBR)



Fonte: Elaborada pela autora

Esse ensaio consiste em aplicar um carregamento concentrado no ponto médio de uma viga prismática de asfalto, a uma dada temperatura, e medir a deformação no ponto de aplicação da carga ao longo de 240 segundos.

Desse ensaio são extraídos dois parâmetros: o módulo de rigidez estática (S), dada pela razão entre a máxima tensão de flexão e a máxima deformação à flexão; e o módulo de relaxação (m), que é a inclinação da curva da rigidez em função do tempo, em escala logarítmica.

3.3.11 Caracterização da Adesividade e do Dano por Umidade

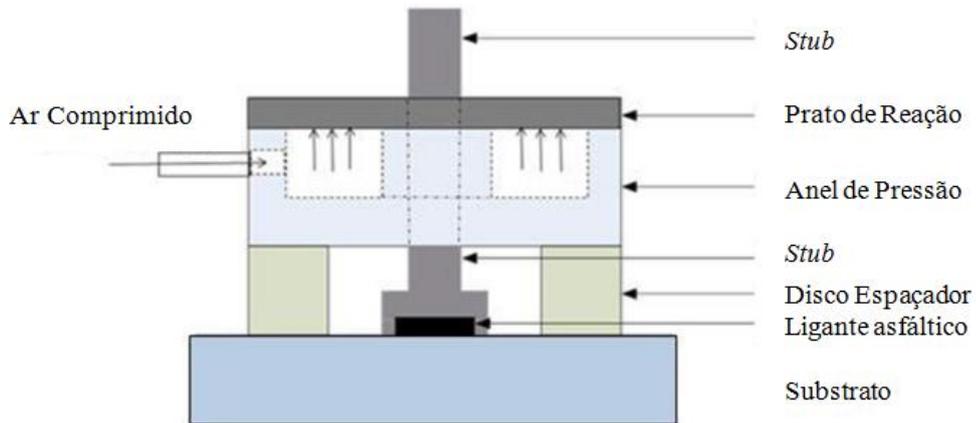
A caracterização da adesividade e do dano por umidade na ligação entre os bio-ligantes e os agregados foi realizada por meio de ensaio BBS (*Binder Bond Strength*), seguindo a norma AASHTO TP 91-11 (2011), disponibilizada pelo Grupo MARC (*Modified Asphalt Research Center*) da Universidade de Wisconsin, nos Estados Unidos. Foi ainda testada uma adaptação do referido ensaio, substituindo o equipamento de aplicação de carga pneumática pelo equipamento usualmente empregado em ensaio de resistência da aderência de argamassa.

3.3.11.1 O ensaio BBS

Esse ensaio consiste em medir a tração necessária para remover uma peça metálica (*stub*) fixada a um substrato mineral por meio de uma camada de ligante asfáltico. A tração é aplicada por um equipamento conhecido como PATTI (*Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument*), originalmente desenvolvido para teste na indústria de tintas. O PATTI,

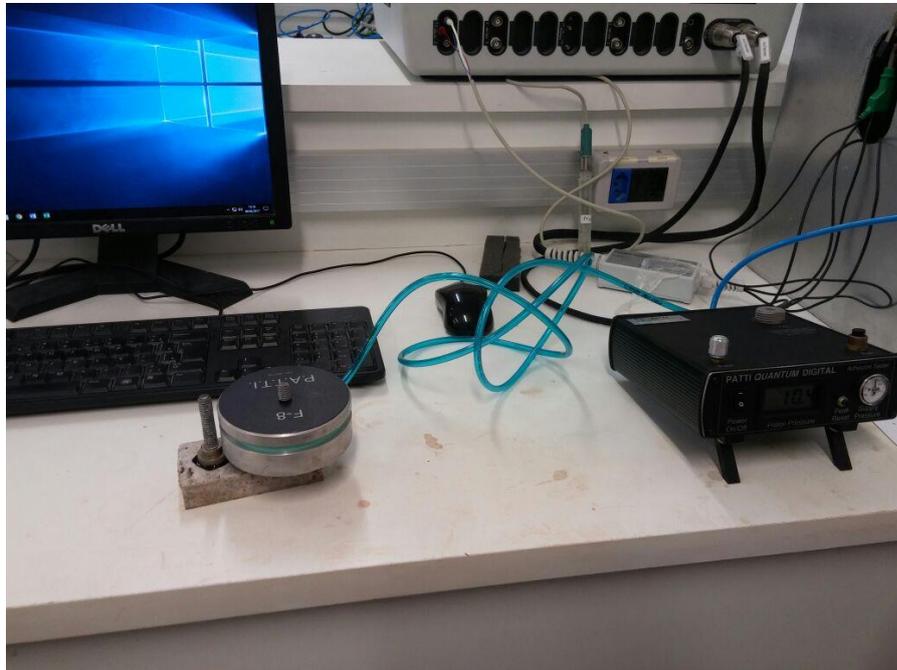
representado esquematicamente na Figura 24 e ilustrado na Figura 25, é composto por mangueira de pressão (por onde é aplicado ar comprimido), pistão, prato de reação, disco espaçador e *stub* (peça de arrancamento). A peça de arrancamento (*stub*) tem seu aspecto e dimensões apresentados na Figura 26.

Figura 24 – Representação esquemática dos equipamentos empregados no ensaio BBS



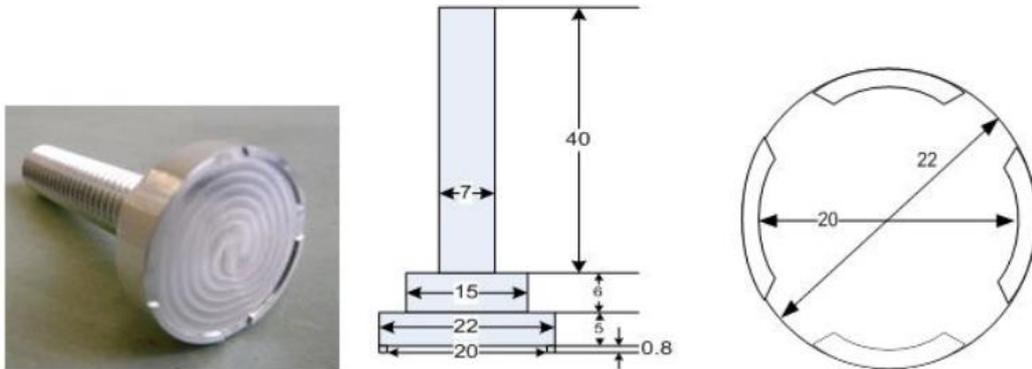
Fonte: Adaptado de Moares, Velasquez e Bahia (2011)

Figura 25 – Equipamento utilizado no ensaio BBS



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 26 – Aspecto e dimensões do *stub* empregado no ensaio BBS (dimensões em mm)



Fonte: Moares, Velasquez e Bahia (2011)

3.3.11.2 Preparação do substrato mineral

O substrato mineral corresponde a placas de agregado com faces paralelas, que devem ser cortadas e lixadas de tal forma que apresentem uma rugosidade superficial padrão. Os substratos foram cortados e lixados no Laboratório de Laminação (LAMIN) do Curso de Geologia da Universidade Federal do Ceará. A Figura 27 apresenta o substrato granítico antes do corte e laminação.

Figura 27 – Rocha granítica utilizada como substrato no ensaio de adesividade



Fonte: Elaborada pela autora

Em seguida, as placas são limpas em banho ultrassônico a 60°C, por 60 minutos. Na presente pesquisa, o banho ultrassônico disponível não apresentava controle de temperatura, o que resultou em limpeza insuficiente das placas. Assim resolveu-se complementar a limpeza com o auxílio de uma lavadora de pressão.

3.3.11.3 Preparação da amostra

A preparação das amostras a serem ensaiadas, conforme AASHTO TP 91-11 (2013), consiste dos seguintes passos:

1. os substratos e os *stubs* são aquecidos em estufa a 150°C por 30 minutos para remoção de umidade residual;
2. a estufa é então ajustada para a temperatura de usinagem previamente determinada, a qual o substrato e os *stubs* ficam submetidos pelo período de 1 hora. Nesta pesquisa, a temperatura utilizada foi de 140°;
3. as amostras de ligante asfáltico são moldadas pesando-se $0,4 \pm 0,05$ g de ligante em moldes de silicone de 8 mm de diâmetro por 2 mm de espessura, e deixando-os esfriar;
4. as amostras de ligante são desmoldadas e aplicadas na superfície rugosa dos *stubs* aquecidos;
5. os *stubs* com as amostras de ligante são pressionados contra a superfície do substrato;
6. as amostras de substrato + ligante são então condicionadas: metade das amostras é curada por 24 horas em temperatura ambiente, e outra metade é submersa em banho a 40°C por 24 horas, para que se possa mensurar o dano que a umidade causa na ligação ligante-agregado;
7. as amostras que foram submersas devem estabilizar-se em temperatura ambiente pelo período de uma hora antes da realização do ensaio.

3.3.11.4 Procedimento de teste

A realização do ensaio consiste das seguintes etapas:

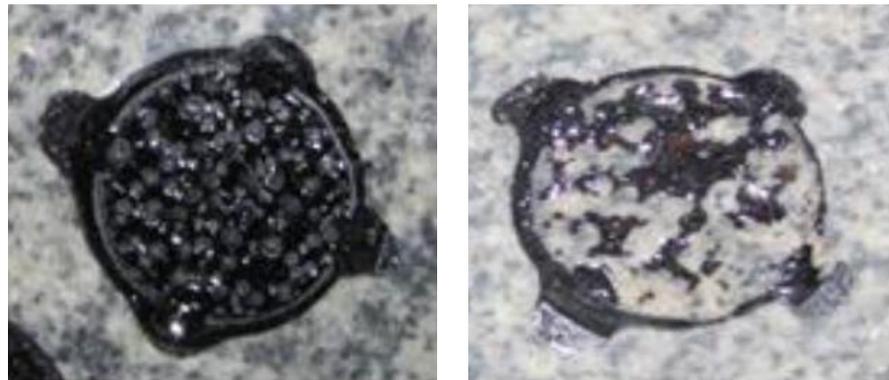
1. posicionamento do disco espaçador concentricamente em redor do *stub*;
2. posicionamento do pistão sobre o disco espaçador;
3. rosqueamento do prato de reação na haste parafusada do *stub*;
4. aplicação da pressão de ar até a ruptura, ou seja, quando o *stub* descola do substrato;
5. registro dessa pressão de ruptura (P) e cálculo da resistência à tensão de arrancamento (Pull Off Tensile Strength – POTS) por meio da Equação 4:

$$POTS = \frac{(P \times A_P) - C}{A_S} \quad (4)$$

Onde: P é a pressão na ruptura; A_p é a área de contato do prato de reação; C é a constante do equipamento; A_s é a área do de contato entre o *stub* e o substrato.

6. avaliação visual sobre o modo de falha: se ocorre na interface entre o ligante e o substrato diz-se que a falha foi por adesão; caso ocorra integralmente na amostra de ligante, diz-se que a falha foi por coesão (ver Figura 28).

Figura 28 – Modos de falha do ensaio BBS: (a) coesão e (b) adesão



(a) (b)
Fonte: Adaptado de AASHTO TP 91-11 (2011)

3.3.11.5 Adaptação do teste

No âmbito desta pesquisa tentou-se ainda substituir o equipamento PATTI pelo instrumento utilizado para ensaio de determinação da resistência da aderência de argamassa, ilustrado na Figura 29, por este ser um aparelho de custo relativamente baixo e de acesso popularizado.

Figura 29 – Equipamento para ensaio de resistência da aderência de argamassa



Fonte: Elaborada pela autora

Para tanto, foi necessário realizar uma adaptação dos *stubs*, substituindo a haste parafusada por um parafuso de cabeça arredondada, conforme ilustrado na Figura 30.

Figura 30 – Adaptação do *stub* para o ensaio com aparelho de medição de aderência de argamassas



Fonte: Elaborada pela autora

3.3.12 Separação de Fases

Para avaliar a estabilidade à estocagem, os bio-ligantes nos teores de 10% e 30% foram submetidos ao ensaio de separação de fases, conforme descrito na norma ASTM D7173–14 (2014).

Nesse ensaio, 50 gramas de amostra são depositados em tubos de alumínio, e mantidos em posição vertical por 48 horas em estufa a 163°C. Nesta pesquisa foi necessário reduzir a temperatura para 140°C, tendo em vista evitar a degradação da seiva. Em seguida, os tubos são submetidos a uma temperatura de -10°C, por 4 horas. Os tubos são então divididos em três partes: topo, centro e fundo. A porção central é descartada e as porções topo e fundo são submetidos à determinação do ponto de amolecimento e a ensaios reológicos por Varreduras de Frequência (0,1 a 100 Hz) em Reômetro de Cisalhamento Dinâmico, nas temperaturas de 25°C e 60°C.

3.3.13 Rejuvenescimento

A seiva de aveloz também foi testada como um rejuvenescedor asfáltico. Para tanto, o ligante asfáltico base foi submetido ao envelhecimento de curto prazo em estufa RTFOT (a 163°C) seguido pelo envelhecimento de longo prazo em vaso de pressão (PAV).

Em seguida, 30% de seiva de aveloz foi adicionada ao ligante base envelhecido. Todas as amostras (ligante original, pós-RTFOT, pós-PAV e adicionado de seiva) foram submetidas aos ensaios de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade rotacional, varredura de frequência em DSR e MSCR.

3.3.14 Produção dos Bio-Asfaltos Diluídos

Tendo em vista a aplicação dos bio-ligantes em imprimações betuminosas, foram produzidos bio-asfaltos diluídos (Bio-ADPs), empregando-se o querosene e o d-limoneno como solventes. A composição das misturas foi a mesma de um asfalto diluído convencional (CM-30), ou seja, 52% de bio-asfalto para 48% de solvente, em peso. O ligante asfáltico diluído em querosene e em d-limoneno foi previamente modificados com o teor de 10% de seiva de aveloz na etapa preliminar, e com o teor de 30% de seiva na etapa II, conforme o procedimento descrito no item 3.3.1, deste capítulo.

Para a produção dos bio-asfaltos diluídos tentou-se inicialmente empregar a metodologia proposta por Rabêlo (2006) para a confecção de misturas CAP/LCC (CAP/Líquido da Castanha de Caju), que consistia em misturar o ligante e o solvente em misturador de baixo cisalhamento, a uma temperatura de 120°C, a 200 rpm, durante 15 minutos. No entanto, verificou-se que esta temperatura era bastante elevada, de forma que tanto o querosene quanto o d-limoneno volatilizaram-se consideravelmente durante o processo, e os bio-asfaltos diluídos ficaram bastante viscosos.

Assim, resolveu-se reduzir a temperatura de mistura para 70°C, aumentar a velocidade de rotação para 500 rpm e manter o período de 15 minutos. Empregou-se nesta fase o mesmo misturador de baixo cisalhamento IKA® Labortechnik RW20, ilustrado na Figura 14 (ver item 3.3.1).

O bio-asfalto diluído em querosene foi denominado de CAQ (CAP/Aveloz/Querosene), e o bio-asfalto diluído em D-limoneno foi denominado CADL (CAP/Aveloz/D-Limoneno).

Os bio-asfaltos diluídos da etapa II foram caracterizados quanto à viscosidade Saybolt-Furol, conforme procedimento descrito em ABNT NBR 14950 (2003), quanto ao ponto de fulgor, de acordo com a norma ASTM D92-12 (2012), e tiveram a densidade determinada por meio do procedimento descrito em ASTM D70-09 (2009).

3.3.15 Avaliação das Imprimações

Para a avaliação do potencial dos bio-ligantes em imprimações betuminosas foram empregadas duas metodologias: (i) o método da cápsula, desenvolvido por Almeida (2013), que trata de um método simplificado de laboratório para avaliar a penetração da imprimação betuminosa, e (ii) o método Marshall, desenvolvido por Rabêlo (2006), que avalia a penetração da imprimação em corpos de prova moldados de maneira mais semelhante às condições de campo.

No método da cápsula, cerca de 50g de solo são compactadas em uma cápsula de 43 mm de diâmetro por 22 mm de altura com o uso de um coesímetro. As cápsulas são expostas ao ar para que possam perder 50% da sua umidade de compactação (controlada por pesagem). Em seguida, as amostras são irrigadas e imprimadas em taxas pré-definidas e curadas por 24 horas. Após esse período, as amostras são extraídas das cápsulas e partidas ao meio. São realizadas 5 medidas da penetração em cada corpo de prova, para que, por meio da média, seja determinada a penetração da imprimação no solo em estudo.

De maneira complementar, realiza-se ainda um teste de coesão, seguindo procedimento semelhante ao recomendado para microrrevestimento asfáltico a frio. Esse teste tem a intenção de mensurar, indiretamente, o atrito da superfície imprimada. Para tanto, corpos de prova idênticos aos do ensaio de penetração são submetidos ao torque no coesímetro. O valor da coesão para cada corpo de prova é o valor do torque de $\frac{1}{4}$ de volta do equipamento. A Figura 31 ilustra a realização dos ensaios de penetração e coesão, pelo método da cápsula.

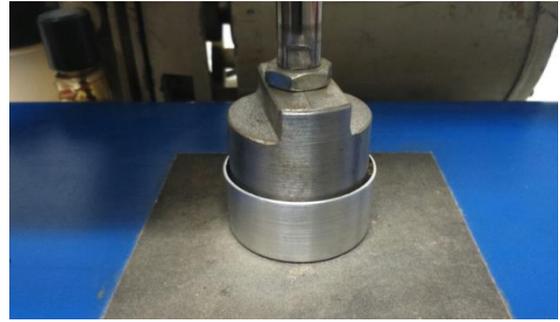
As vantagens do método da cápsula são a economia de material, de esforço físico e de tempo, além da facilidade de execução. Contudo, o processo de moldagem do solo não é capaz de atingir a energia de compactação necessária, o que resulta em um grau de compactação médio de apenas 85% (ALMEIDA, 2013). Com esse grau de compactação as medidas das penetrações tendem a ser majoradas, se comparadas às medidas reais de campo.

O método da cápsula surge como uma simplificação do método Marshall, desenvolvido por Rabêlo (2006). Nesse procedimento, os corpos de prova são moldados em cilindro Marshall, e apresentam um rebaixo no topo onde deverá ser aplicado o asfalto diluído. A realização do ensaio, ilustrado na Figura 32, consiste dos mesmos passos descritos no método da cápsula: moldagem do corpo de prova; perda de 50% da umidade; irrigação da superfície; imprimação; cura (por 72 horas, ao invés de 24); rompimento do corpo de prova; realização das medidas da penetração.

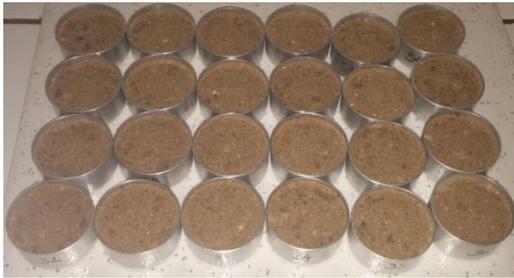
Figura 31 – Detalhes do ensaio de penetração segundo o método da cápsula



Coesímetro



Detalhe da compactação



Secagem dos corpos de prova compactados



Cura dos corpos de prova imprimados



Corpo de prova rompido



Medição da penetração



Teste de Coesão



Corpo de prova após teste de coesão

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 32 – Procedimentos do ensaio de penetração segundo Rabêlo (2006)



Fonte: Rabêlo (2006)

Embora esse último método consuma uma quantidade de material, tempo e esforço físico consideravelmente maior que o método da cápsula, o grau de compactação dos corpos de prova é de 100%, o que resulta em valores de penetrações mais próximos dos encontrados em campo. É importante destacar, no entanto, que o processo de aplicação do ligante em laboratório (por derramamento) e no campo (sob pressão) são diferentes, o que leva a penetração de laboratório ser sempre menor daquela obtida no campo.

Na etapa preliminar deste trabalho, aplicou-se apenas o método da cápsula como uma análise de sensibilidade, para verificar se os bio-asfaltos diluídos (Bio-ADPs) teriam capacidade de penetrar em uma base granular.

Nessa etapa, a amostra de solo foi compactada à umidade ótima menos 2% (por ser esta uma condição característica das bases de pavimentos de regiões mais secas como é o caso do estado do Ceará), os Bio-ADPs, em querosene e em d-limoneno, foram formulados a partir do bio-ligante com 10% de seiva e foi aplicada uma taxa de imprimação de 0,8 l/m², por essa a menor taxa recomendada.

Na etapa II os Bio-ADPs utilizados tiveram como base o bio-ligante com maior teor de seiva (30%) e foram aplicados os dois métodos, o da cápsula e o Marshall. No método da cápsula foram avaliadas as seguintes variáveis:

- a) umidade de compactação (ótima, ótima - 2% e ótima + 2%);
- b) tipo de ligante asfáltico (CM-30, CAQ e CADL);

c) taxas de imprimação (0,8 l/m²; 1,0 l/m² e 1,2 l/m²).

Para o Método Marshall, foram escolhidas as condições mais favoráveis de aplicação em campo. As variáveis foram quase todas mantidas, exceto a condição de umidade ótima + 2%, por ser esta uma condição não desejável para camadas de base em pavimentação, do ponto de vista de resistência mecânica.

3.4 Considerações Finais

Neste capítulo foi descrita a metodologia de pesquisa adotada, apresentando desde a escolha, coleta e preparo dos materiais até os diversos métodos de ensaio e procedimentos de preparação das misturas e envelhecimento das amostras. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos nos capítulos que se seguem.

4 AVALIAÇÃO DOS RESULTADOS PRELIMINARES

Este capítulo consiste da apresentação e discussão dos resultados dos ensaios preliminares, realizados com o intuito de estabelecer um primeiro contato com o comportamento do material em questão.

Nesta fase, apenas pequenos teores da seiva A da *Euphorbia Tirucalli* foram adicionados ao ligante asfáltico, pois não se sabia como se dariam as reações entre os dois materiais. Foram aplicados os teores de até 10% (3%, 5% e 10%), uma vez que, segundo Mohamed Metwally (2010), esse seria o limite para considerar a seiva apenas como um aditivo empregado em modificação asfáltica.

Alguns ensaios também foram realizados de maneira simplificada. Por exemplo, a Viscosidade Rotacional Brookfield foi realizada apenas nas temperaturas de 135°C, 150°C e 177°C. A varredura de frequência em DSR também foi limitada a altas temperaturas (45°C, 55°C, 65°C, 75°C e 85°C). Além disso, empregou-se um intervalo de frequências extenso, de 0,01 a 100 Hz, que mostrou algumas limitações do ponto de vista da análise de dados, sendo repensado na etapa II do programa experimental.

Tentou-se ainda observar qualquer comportamento inadequado do material em estudo, tendo em vista fazer ajustes nos procedimentos experimentais e ainda realizar uma descrição mais acurada do seu comportamento.

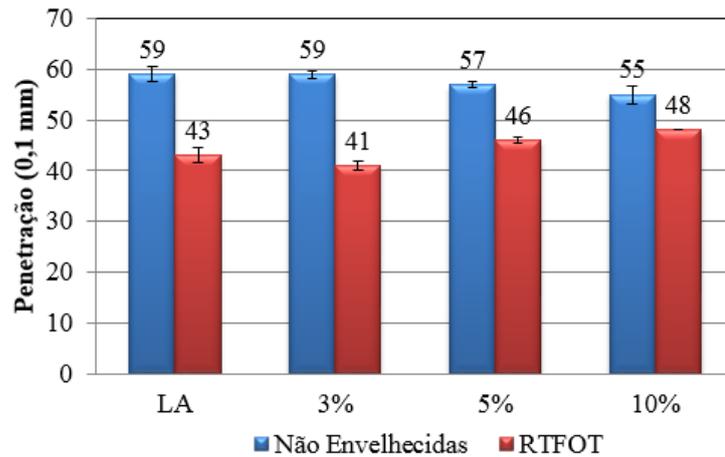
4.1 Ligantes Asfálticos Modificados com a Seiva de *Euphorbia Tirucalli*

4.1.1 *Propriedades Físicas: Penetração e Ponto de Amolecimento*

Os valores das penetrações obtidos para o ligante asfáltico original e modificado com os diversos teores de seiva, antes e após envelhecimento em RTFOT, são apresentados na Figura 33. Esses valores em conjunto com a penetração retida após envelhecimento de curto prazo são apresentados na Tabela 9.

Vale ressaltar que os resultados encontrados tanto para a penetração quanto para o ponto de amolecimento (apresentado adiante) mostraram variações muito pequenas após a adição da seiva em estudo. Não obstante, resolveu-se prosseguir com uma análise mais aprofundada dos resultados com o objetivo de observar as tendências de comportamento da seiva enquanto modificante asfáltico.

Figura 33 – Penetração dos ligantes original e modificados, antes e após envelhecimento em RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 9 – Valores da penetração retida dos ligantes original e modificados, após RTFOT

Amostra	Penetração (0,1 mm)			
	LA	3%	5%	10%
Não Envelhecida	59,0	59,0	57,0	55,0
Após RTFOT	42,7	41,0	46,0	48,0
Penetração Retida (%)	72,3	69,5	80,7	87,3

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados mostraram que a adição da seiva promoveu um pequeno decréscimo na penetração, e que esse decréscimo foi um pouco maior para maiores teores de seiva, sugerindo que a adição deste material causa um leve enrijecimento no ligante asfáltico. Leite *et al.* (2012a) observaram fenômeno semelhante, porém de maior magnitude, ao adicionar cera de carnaúba em ligante asfáltico 50/70: a penetração foi reduzida de 68 para 49 e 45 décimos de milímetro, após a adição de 2% e 4% de cera, respectivamente.

Resultados diferentes ocorrem com a adição de óleos vegetais ou biomassa ao ligante asfáltico. Nesse mesmo estudo, Leite *et al.* (2012a) verificaram que a adição de biodiesel, óleo descartado de fritura e óleo de algodão aumentaram a penetração de um CAP 30/45 de 37 para 40, 40 e 42 décimos de milímetros, respectivamente, enquanto a adição de óleo de rícino e óleo de palma não alteraram a penetração do ligante.

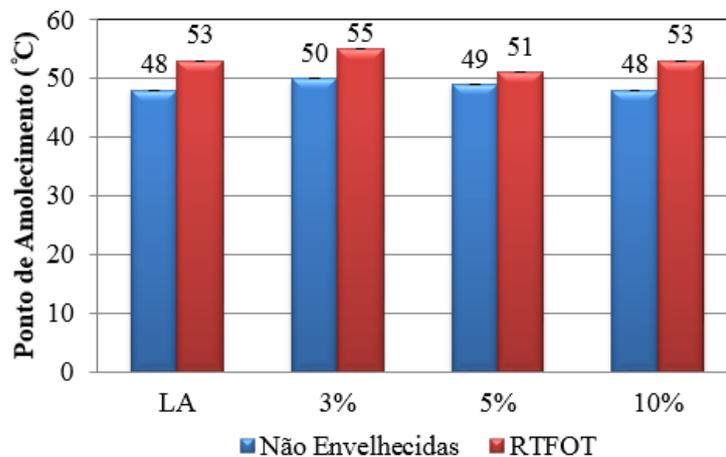
Já a adição da biomassa tem um maior efeito sobre essa propriedade. Çelik e Atasağun (2012) verificaram que o extrato liquefeito da biomassa da *Nigella Sativa* provocou um aumento significativo na penetração de um CAP 50/70, de forma que esta propriedade subiu de 70 décimos de milímetro para aproximadamente 100 e 160, com a adição de 3% e 6% de biomassa.

Após o envelhecimento em RTFOT, no entanto, as amostras de ligante modificadas com a seiva do aveloz apresentaram penetrações maiores que o ligante original, resultando em um aumento na penetração retida de 72,3% para 87,3%, com a aplicação de 10% de seiva. Este fato indica que, no início da vida de serviço, o ligante modificado é mais flexível a 25°C que o ligante original.

O aumento na penetração retida após envelhecimento de curto prazo é também um indício de que a seiva tem ações antioxidantes, embora este resultado isoladamente não seja capaz de conduzir a conclusões sobre o assunto. Faz-se necessário analisar as modificações que o envelhecimento em RTFOT promove na estrutura química e em outras propriedades físicas do LA, como nos parâmetros reológicos.

A Figura 34 e a Tabela 10 apresentam os resultados encontrados nos ensaios de ponto de amolecimento das amostras original e modificadas com a seiva da *Euphorbia Tirucalli*, bem como o aumento nesta propriedade após envelhecimento de curto prazo em RTFOT.

Figura 34 – Ponto de amolecimento dos ligantes original e modificados, antes e após RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 10 – Aumento no ponto do amolecimento dos ligantes original e modificados, após RTFOT

Amostra	Ponto de Amolecimento (°C)				
	Seiva	LA	3%	5%	10%
Não envelhecido	87	48	50	49	48
Após RTFOT	-	53	55	51	53
Aumento no PA	-	5	5	2	5

Fonte: Elaborada pela autora

Foi observado que, antes do envelhecimento, a adição de baixos teores de seiva conduziu a um leve aumento no ponto de amolecimento (apenas 2°C), e que este incremento

de temperatura reduziu para teores maiores de modificante, de forma que a adição de 10% de seiva não alterou o PA do ligante asfáltico base. Esta observação foi inesperada, uma vez que o ponto de amolecimento da seiva de *Euphorbia Tirucalli* é de 87°C, bem maior que o PA do LA em estudo. Esperava-se verificar incrementos de maior magnitude nesta propriedade.

Os resultados também divergiram do que Leite *et al.* (2012a) observaram para a adição de cera de carnaúba: o ponto de amolecimento do ligante cresceu de 46°C para 54°C e 65°C, após a adição de 2% e 4% de cera, respectivamente. Já a adição de óleos vegetais entre os teores de 3% e 5% promoveu um aumento de cerca de 1,5°C no PA, o que é compatível com o resultado encontrado para seiva da *Euphorbia Tirucalli*.

A adição da biomassa da *Nigella Sativa*, diferente de todos os outros modificantes comparados aqui, promoveu uma diminuição considerável nesta propriedade: o PA do ligante base reduziu de 46°C para 38°C com a adição de 6% de biomassa.

Após RTFOT, não foi observado modificações no aumento do ponto de amolecimento decorrente da aplicação do aveloz, exceto para o teor de 5%. A tendência a característica antioxidante da seiva não foi evidenciada pelos resultados deste ensaio.

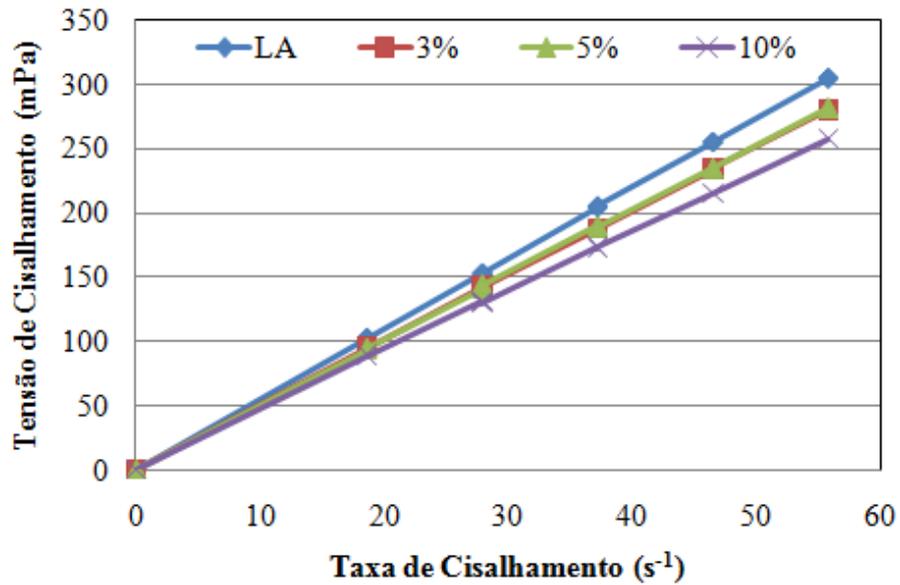
A diferença de comportamento observado aqui e no ensaio de penetração pode ter explicação na temperatura do ensaio. A 25°C (ensaio de penetração), a seiva mostrou modificações no ligante compatíveis com as observadas com a adição de cera, que a esta temperatura encontra-se no estado sólido, enquanto em temperaturas mais elevadas (ensaio de ponto de amolecimento), a seiva conduziu a resultados semelhantes aos obtidos com óleos vegetais. Essa mudança de tendência de comportamento entre as diferentes faixas de temperatura pode ser indicativa de mudanças térmicas no material, como fusão, cristalização ou transição vítrea, que poderia ser identificado por meio de calorimetria exploratória diferencial.

4.1.2 Viscosidade Brookfield

As curvas de fluxo a 135°C para o ligante asfáltico original e os ligantes modificados com os diferentes teores de seiva são apresentados na Figura 35.

A relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento evidencia a natureza de fluido Newtoniano do LA em elevadas temperaturas. Verificou-se que a adição de seiva de aveloz não modificou o comportamento Newtoniano do ligante asfáltico.

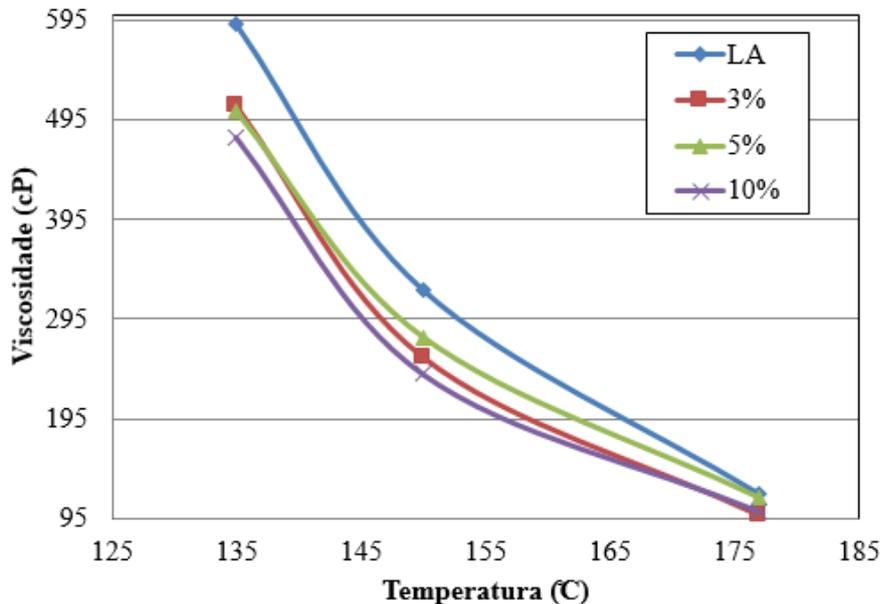
Figura 35 – Curvas de fluxo do ligante original e dos ligantes modificados, a 135°C



Fonte: Elaborada pela autora

As curvas de fluxo indicam também que seiva promoveu uma redução na viscosidade do CAP, uma vez que o coeficiente angular das retas referentes aos ligantes modificados é menor que o coeficiente do ligante original. Essa redução na viscosidade também pode ser observada na Figura 36, onde são apresentadas as curvas da viscosidade em função da temperatura.

Figura 36 – Viscosidade em função da temperatura para as amostras não envelhecidas



Fonte: Elaborada pela autora

As curvas das viscosidades dos materiais não envelhecidos confirmam a redução na viscosidade do LA a partir da adição da seiva, principalmente nas temperaturas de 135°C e 150°C, sendo o teor de 10% responsável pelo maior decréscimo.

A 177°C as amostras modificadas também apresentaram menores viscosidades, mas esses valores se encontram bem próximos ao obtido para o ligante original. A esta temperatura, os ligantes modificados com 10% de seiva mostraram grande expansão, com algumas réplicas chegando a transbordar da cubeta de ensaio, conforme ilustrada na Figura 37. Essa expansão, observada apenas a esta temperatura, pode ser indicativo de alguma transição térmica da mistura ligante/seiva.

Figura 37 – Transbordamento da amostra de ligante modificado com 10% de seiva



Fonte: Elaborada pela autora

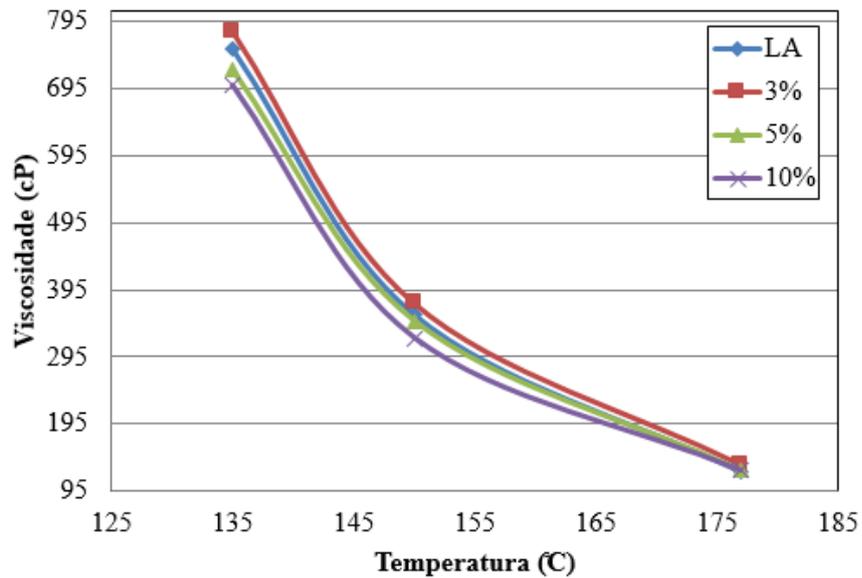
A redução da viscosidade do CAP também foi observada por Leite *et al.* (2012a) a partir da adição de cera de carnaúba. Nesta pesquisa, a modificação do ligante asfáltico com 2% e 4% de cera reduziu a viscosidade a 135°C de 325 cP para 280 e 244,5 cP, respectivamente, ao mesmo tempo em que estes teores reduziram a viscosidade a 155°C de 177 cP para 124,3 cP e 109,5 cP. Já a adição de óleos vegetais gerou incrementos na viscosidade do ligante base a 135°C, cujo valor era de 430 cP. O biodiesel e o óleo de rícino foram responsáveis pelos maiores aumentos, observando-se viscosidades de 493,5 cP e 484 cP, nesta ordem. Para os óleos de fritura, algodão e palma foram obtidas as viscosidades de 444, 450 e 455 cP, respectivamente.

Outro aditivo de origem vegetal capaz de reduzir a viscosidade do ligante asfáltico é o Líquido da Castanha de Caju (LCC). Rodrigues (2010) e Ribeiro (2011) aplicaram baixos teores de LCC em ligantes asfálticos convencionais (RIBEIRO, 2011) e modificados com

SBS (RODRIGUES, 2010) e obtiveram sucesso na redução da viscosidade. A borra de soja acidulada também é capaz de promover essa redução. Conforme Seidel e Haddock (2012) a borra de soja teve um efeito de solvência sobre o ligante asfáltico, evidenciada pela melhoria nas propriedades de fluxo das 4 amostras de ligante asfáltico estudadas. Neste estudo, a aplicação de 1% de soja promoveu reduções da ordem de 0,026 a 0,055 Pa.s na viscosidade dos ligantes. Ao adicionar-se 3% de soja as viscosidades sofreram novas reduções da ordem de 0,022 a 0,045 Pa.s, se comparadas às viscosidade obtidas com 1% de borra de soja.

As viscosidades em função da temperatura para o ligante base e para as amostras modificadas com a seiva do aveloz após envelhecimento de curto prazo em RTFOT são apresentadas na Figura 38.

Figura 38 – Viscosidade em função da temperatura para as amostras envelhecidas em RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

O efeito da diminuição da viscosidade com o teor de seiva de aveloz aplicado não é tão pronunciado entre as amostras envelhecidas em RTFOT. Para estas amostras, as curvas de viscosidade em função da temperatura se apresentaram bem próximas, sendo observada que mesmo teores mais elevados de seiva conduziram apenas a uma leve tendência à redução da viscosidade.

Desta forma, verifica-se que as amostras modificadas experimentaram um maior aumento na viscosidade com o envelhecimento de curto prazo, como indicam os Índices de Envelhecimento Viscosimétricos (IE), apresentados na Tabela 11. Esses índices são calculados pela relação entre as viscosidades a 135°C, após e antes o RTFOT.

Tabela 11 – Índice de envelhecimento viscosimétrico dos ligantes original e modificados

Amostra	Viscosidade a 135°C (cP)		Índice de Envelhecimento
	Não Envelhecido	Após RTFOT	
LA	592	753	1,3
3%	510	781	1,5
5%	505	722	1,4
10%	478	699	1,5

Fonte: Elaborada pela autora

Os índices de envelhecimento viscosimétrico indicam que as amostras modificadas com a seiva são levemente mais susceptíveis ao envelhecimento que o ligante asfáltico puro, do ponto de vista da viscosidade em altas temperaturas. Este resultado entra em desacordo com o que foi observado no ensaio de penetração, provavelmente por se processar em temperaturas bem mais elevadas. Ressalta-se mais uma vez a importância da realização ensaios complementares para uma melhor descrição do processo de envelhecimento, como a análise de absorção de infravermelho.

É importante observar que, embora as amostras modificadas tenham se mostrado mais susceptíveis ao envelhecimento que a amostra de LA puro, as viscosidades encontradas para as amostras modificadas ainda foram menores que a viscosidade do ligante base, evidenciando o efeito de solvência da seiva.

4.1.2.1 Temperaturas de Usinagem e Compactação

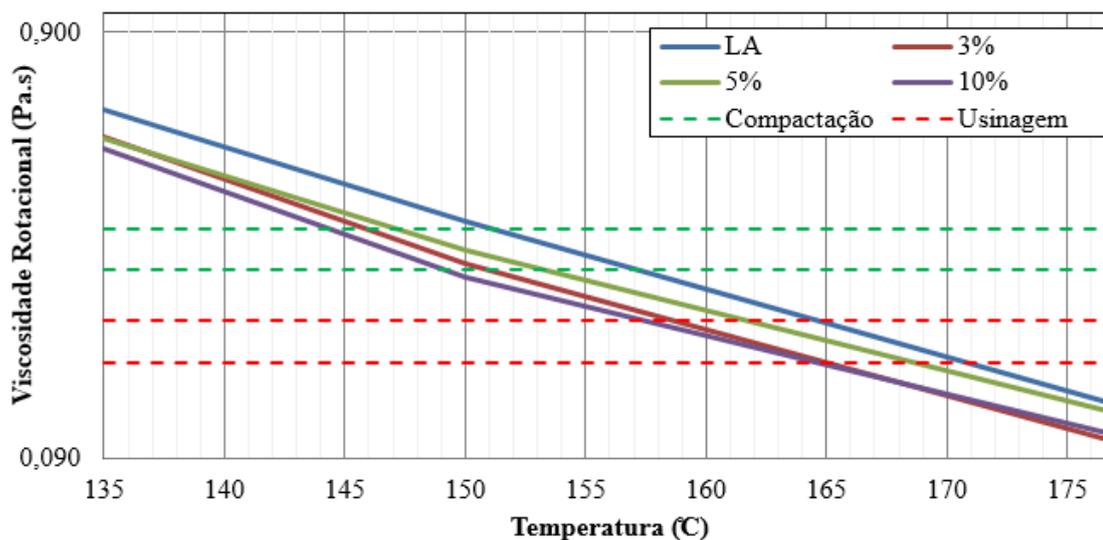
As Curvas Logarítmicas da Viscosidade *versus* Temperatura (CLVT) para a obtenção das Temperaturas de Compactação e Usinagem foram construídas conforme a norma ASTM 2493-09 (2009) e são apresentadas na Figura 39. A faixa de viscosidade para a determinação da Temperatura de Compactação (TC) é de 1,5 a 1,9 Pa.s, e a faixa de viscosidade para a determinação da Temperatura de Usinagem (TU) é de 2,5 a 3,1 Pa.s. As faixas de temperatura que atendem a estes intervalos de viscosidade e as temperaturas médias de usinagem e compactação são apresentadas na Tabela 12.

Tabela 12 – Faixas de temperaturas de usinagem e compactação, determinadas pelo método CLVT

Amostra	Temperatura de Usinagem e Compactação (°C)			
	TU (faixa)	TU (média)	TC (faixa)	TC (média)
LA	165–171	168	151–157	154
3%	159–165	162	146–151	148
5%	162–168	165	147–153	150
10%	158–165	162	144–149	147

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 39 – Curva Logarítmica da Viscosidade *versus* Temperatura para os ligantes original e modificados



Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados da Tabela 12 mostram uma redução nas temperaturas de usinagem e compactação para os todos os teores de seiva empregados. Observou-se que a adição de 10% da seiva de aveloz conduziu ao maior decréscimo nas TUC, reduzindo 6°C no processo de usinagem e 7°C na compactação. Esses dados mostram o potencial, do ponto de vista ambiental e econômico, de emprego da seiva de aveloz como um aditivo melhorador da trabalhabilidade do LA. Com a redução das TUC há uma economia energética, pois requer menos combustível no aquecimento do material, e ainda um ganho ambiental devido à redução de emissão de voláteis. Além disso, menores aquecimentos do ligante asfáltico podem prevenir seu envelhecimento excessivo.

As reduções nas temperaturas de usinagem e compactação observadas com a adição da seiva de aveloz são compatíveis com as obtidas com outros aditivos de origem vegetal, como o LCC e a borra de soja acidulada, e ainda com bio-aditivos de origem animal. Rodrigues (2010) obteve uma redução de 6°C a 7°C nas TCU de um ligante modificado com SBS, a partir da adição de LCC, enquanto Seidel e Haddock (2012) conseguiram reduzir cerca de 6°C com o uso da borra de soja. Leite *et al.* (2012a) obtiveram resultados ainda mais expressivos com o emprego da cera de carnaúba, responsável pela economia de 13°C na temperatura de usinagem. Fini *et al.* (2011) também observaram a diminuição considerável da viscosidade de um ligante asfáltico a partir da adição de um bio-asfalto, obtido por meio da liquefação química de dejetos suínos.

4.1.3 Parâmetros Viscoelásticos Determinados por Meio do Reômetro de Cisalhamento Dinâmico

Os ensaios reológicos realizados na etapa preliminar desse trabalho são a determinação do Grau de Desempenho (PG), as Curvas Mestras obtidas por varredura de frequência e os ensaios de Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas (MSCR).

4.1.3.1 Determinação do Grau de Desempenho (PG)

A alta temperatura do Grau de Desempenho (PG) de ligantes asfálticos é determinada como sendo a primeira temperatura dentre um conjunto pré-selecionado (52°C, 58°C, 64°C, 70°C, 76°C, 82°C e 88°C) na qual o valor do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ é superior a 1,0 kPa e 2,2 kPa, para amostras não envelhecidas e envelhecidas em RTFOT, respectivamente. Esses valores são referência de que, a uma determinada temperatura limite, o ligante asfáltico apresenta resistência adequada à deformação permanente.

O valor desses parâmetros reológicos (G^* , δ , $G^*/\text{sen}\delta$), em três temperaturas de ensaio, para as amostras não envelhecidas do LA original e modificadas com a seiva de aveloz são apresentadas na Tabela 13, enquanto a Tabela 14 apresenta os parâmetros das amostras após envelhecimento de curto prazo. O Grau de Desempenho (PG) e o *Continuous Grade* (CG) das amostras são apresentados na Tabela 15.

Tabela 13 – Parâmetros reológicos para a determinação da temperatura máxima de PG das amostras não envelhecidas

Parâmetro Reológicos para as Amostras Não Envelhecidas												
	LA			3%			5%			10%		
Temperatura (°C)	58	64	70	58	64	70	58	64	70	58	64	70
G^* (Pa)	3672	1672	785,8	3618	1619	776,8	3179	1425	688,2	3081	1366	669,1
δ (°)	86,2	87,5	88,5	85,4	86,5	87,1	85,9	87,0	87,7	85,8	86,7	87,2
$G^*/\text{sen}\delta$ (Pa)	3680	1674	786	3630	1622	778	3187	1427	689	3089	1368	670

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 14 – Parâmetros reológicos para a determinação da temperatura máxima de PG das amostras envelhecidas em RTFOT

Parâmetro Reológicos para as Amostras Após RTFOT												
	LA			3%			5%			10%		
Temperatura (°C)	58	64	70	58	64	70	58	64	70	58	64	70
G^* (Pa)	7186	2770	1515	6548	2621	1344	6491	3013	1407	5194	2277	1058
δ (°)	81,9	83,8	84,8	82,7	84,9	86,2	82,5	84,3	85,8	83,8	85,6	87,1
$G^*/\text{sen}\delta$ (Pa)	7258	2786	1521	6601	2631	1347	6547	3028	1411	5224	2284	1059

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 15 – PG e CG dos ligantes original e modificados com a seiva de aveloz

Especificações	LA		3%		5%		10%	
	PG	CG	PG	CG	PG	CG	PG	CG
T (°C) para $G^*/\text{sen}(\delta) > 1,0 \text{ kPa}$ (Antes RTFOT)	64	68,1	64	67,9	64	66,9	64	66,6
T (°C) para $G^*/\text{sen}(\delta) > 2,2 \text{ kPa}$ (Após RTFOT)	64	66,3	64	65,6	64	66,5	64	64,3
Performance Grade (PG)	64		64		64		64	
Continuous Grade (CG)	66,3		65,6		66,5		64,3	

Fonte: Elaborada pela autora

Pela análise das tabelas é possível observar que a adição de seiva de aveloz reduziu a rigidez do ligante asfáltico e causou variações muito pequenas no ângulo de fase, o que resultou em uma redução no parâmetro de referência para a determinação do PG e do *Continuous Grade*, tanto antes quanto após RTFOT. Essa redução indica que a adição de seiva provocou um leve aumento na susceptibilidade à deformação permanente do ligante asfáltico de referência. Entretanto, essas reduções no parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ foram muito pequenas, de forma que a temperatura máxima determinada para cada uma das amostras modificadas foi a mesma observada para o ligante original, que é 64°C.

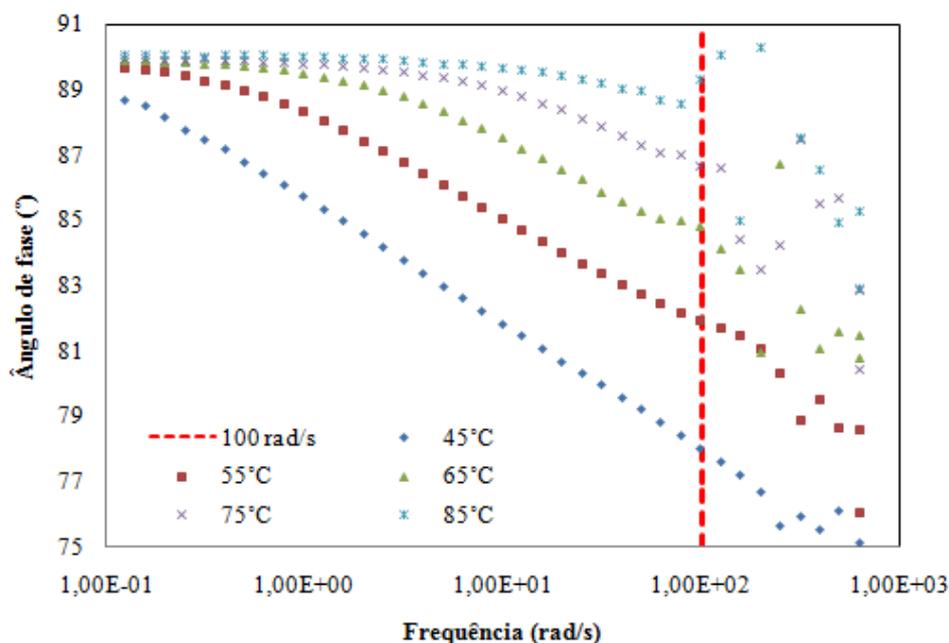
4.1.3.2 Curvas Mestras

Nesta fase do programa experimental foram realizadas varreduras de frequência de 0,01 a 100 Hz (0,063 a 630 rad/s), apenas em altas temperaturas (45°C, 55°C, 65°C, 75°C e 85°C).

Para todas as amostras estudadas, inclusive o ligante asfáltico não modificado, observou-se que as isotermas resultantes dos ensaios apresentaram bastante dispersão em frequências muito elevadas (acima de 16 Hz, ou 100 rad/s) ou muito baixas (abaixo de 6,3 Hz, ou 1 rad/s). As curvas referentes ao ângulo de fase, por exemplo, apresentaram dispersões em altas frequências, enquanto as curvas relativas ao G' dispersaram-se mais em baixas frequências. Esse efeito segue ilustrado na Figura 40, referente às isotermas do ângulo de fase da amostra não envelhecida de LA modificado com 3% de seiva.

Essas dispersões no início e no final das isotermas dificultam a confecção das curvas mestras, uma vez que as dispersões comprometem as medidas de viscosidade e de energia de ativação utilizadas para a determinação dos fatores de deslocamento pelas equações de Williams, Landel e Ferry e de Arrhenius, respectivamente. Isso se deve ao fato de que a frequências mais baixas e mais elevadas os materiais não se encontram na faixa da viscoelasticidade linear.

Figura 40 – Isotermas do ângulo de fase para o ligante modificado com 3% de seiva



Fonte: Elaborada pela autora

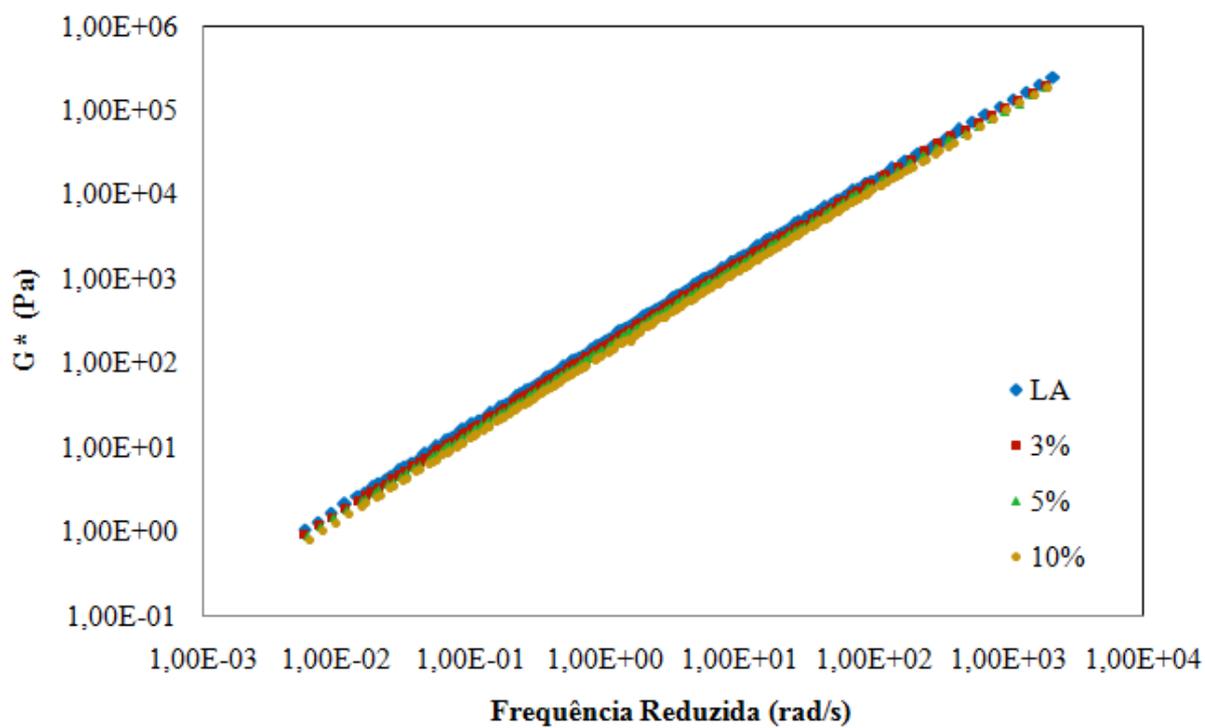
Recorrendo-se à norma ASTM 7175-15 (2015), verificou-se que o intervalo de frequência recomendado para a realização de ensaios reológicos em DSR para amostras de ligantes asfálticos deve ser de 1 a 160 rad/s. Resolveu-se utilizar os dados referentes a esse intervalo de frequências para a composição das curvas mestras.

As curvas mestras dos parâmetros de ensaio (G^* , δ , G' e G'') para as amostras não envelhecidas são apresentadas da Figura 41 até a Figura 44. As curvas têm como referência a temperatura de 45°C, uma vez que só foram varridas as temperaturas elevadas.

As diversas curvas mestras apresentadas mostram que o Princípio da Superposição Tempo-Temperatura continuou válido para as amostras (dentro do intervalo de frequência determinado), mesmo após modificação com a seiva de aveloz. Isto indica que as amostras modificadas também apresentam comportamento viscoelástico linear, no intervalo de temperatura estudado.

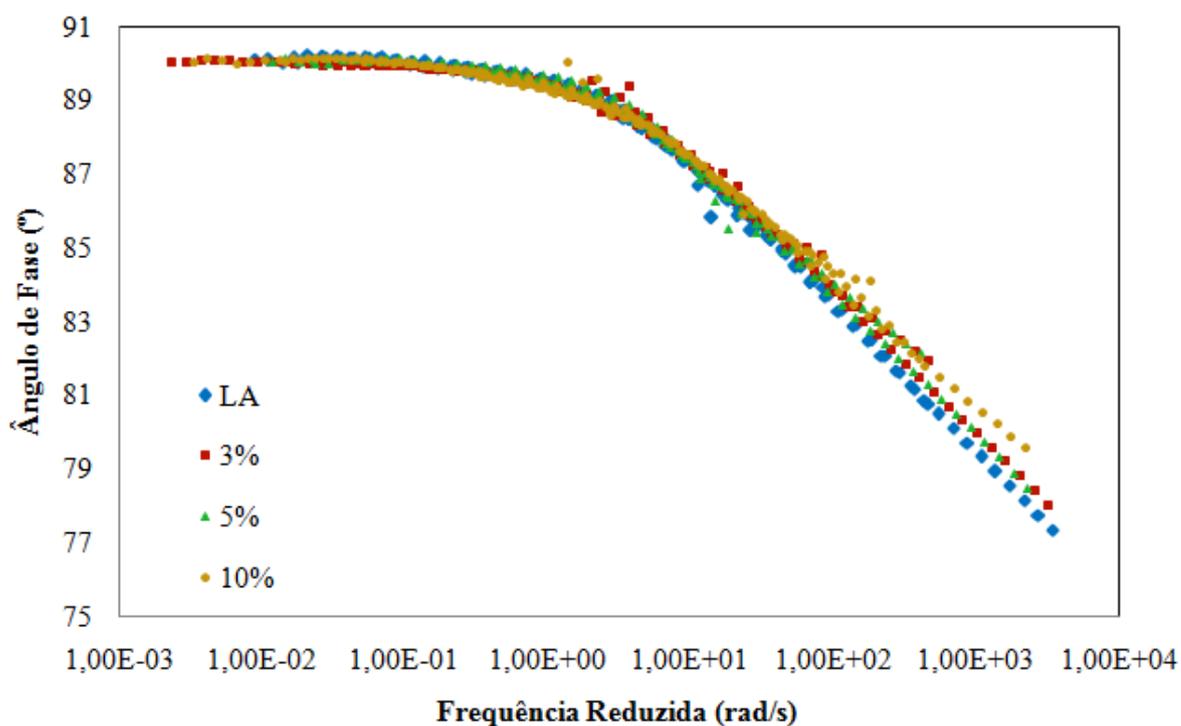
Observando as curvas mestras dos diversos parâmetros para as amostras não envelhecidas, percebe-se que as curvas referentes aos diferentes ligantes encontram-se bastante próximas, indicando que a adição da seiva não promoveu mudanças bruscas ou de grande magnitude nos parâmetros reológicos do ligante asfáltico base.

Figura 41 – Curvas mestras do G^* em função da frequência, para as amostras não envelhecidas

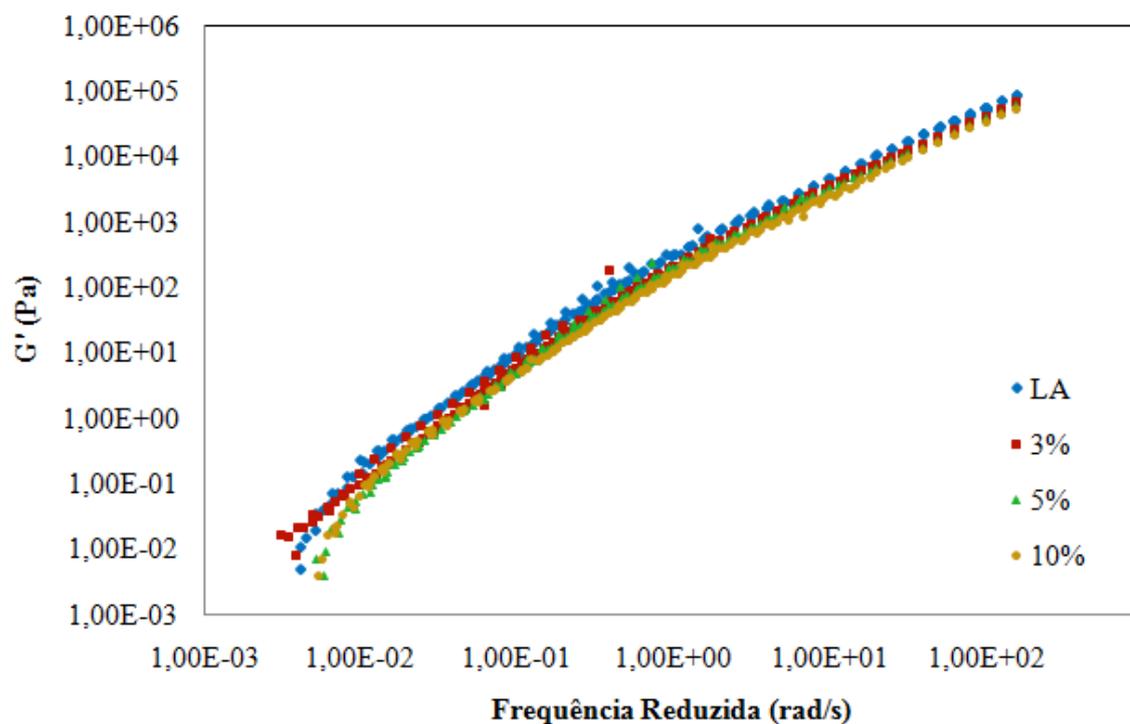


Fonte: Elaborada pela autora

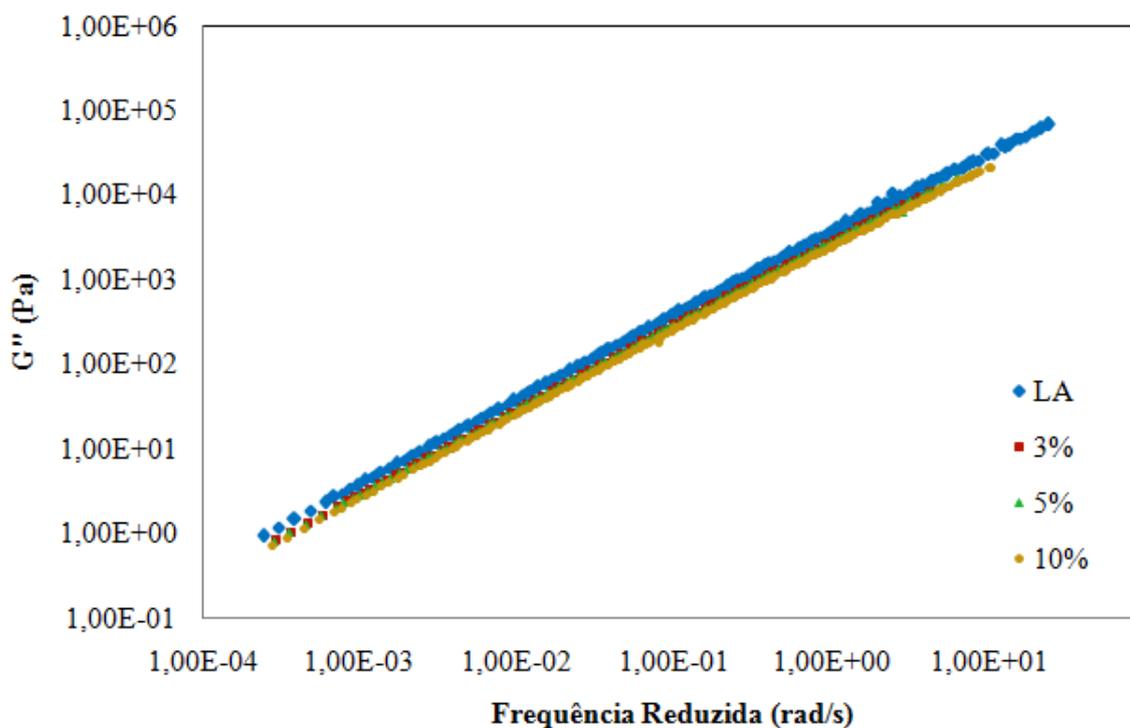
Figura 42 – Curvas mestras do δ em função da frequência, para as amostras não envelhecidas



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 43 – Curvas mestras do G' em função da frequência, para as amostras não envelhecidas

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 44 – Curvas mestras do G'' em função da frequência, para as amostras não envelhecidas

Fonte: Elaborada pela autora

De um modo geral, vê-se que a adição de seiva tende a reduzir a rigidez no ligante asfáltico, e a aumentar o seu ângulo de fase, tornando os ligantes modificados com o comportamento levemente menos elástico e mais viscoso. As maiores variações encontradas foram nos resultados ângulo de fase a altas frequências (temperaturas mais baixas) e do módulo de armazenamento (G') a baixas frequências (que equivalem a temperaturas elevadas). Atribui-se essas variações ao fato de o ponto de amolecimento da seiva ser muito próximo à temperatura máxima de ensaio (87°C), de forma que as misturas LA/Seiva devem mudar de comportamento a partir desta temperatura.

É curioso também mencionar que, mesmo não sendo observadas grandes variações nas curvas referentes ao módulo complexo e que as principais mudanças no ângulo de fase ocorrem em temperaturas mais baixas, essas dispersões no G' puderam ser visualizadas, ainda que o G' seja uma relação direta entre os parâmetros anteriores. A melhora na visualização deste parâmetro deve-se ao efeito de escala: os valores de G' são bem menores que os valores de G^* , de forma que se emprega uma escala maior no gráfico referente ao módulo de armazenamento.

Numa tentativa de mensurar as modificações ocorridas nos parâmetros reológicos dos ligantes, foram calculadas as variações percentuais no módulo complexo e no ângulo de fase do ligante asfáltico base a partir da adição da seiva, para cada par temperatura/frequência empregado no ensaio. As médias das variações de G^* e de δ para cada temperatura são apresentadas na Tabela 16 e Tabela 17, respectivamente.

Tabela 16 – Variação percentual de G^* após a adição da seiva, para amostras não envelhecidas

Variação Percentual de G^*					
Teor	45°C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C
3%	-20,6	-10,9	-11,2	-10,2	-10,7
5%	-26,3	-20,6	-17,7	-15,8	-13,7
10%	-31,7	-31,1	-28,2	-26,3	-22,8

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 17 – Variação percentual de δ após a adição da seiva, para amostras não envelhecidas

Variação Percentual de δ					
Teor	45°C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C
3%	0,6	0,3	0,0	0,2	0,5
5%	1,0	0,5	0,1	0,0	0,1
10%	1,5	0,6	0,2	0,1	0,1

Fonte: Elaborada pela autora

As variações nos dois parâmetros aumentaram (em valores absolutos) com o teor de seiva e com a diminuição da temperatura. As maiores variações observadas foram a

redução de 31,7% em G^* e o incremento de 1,5% em δ a 45°C, após a adição de 10% de seiva. As variações parecem elevadas e consideráveis à primeira vista, mas na realidade não são.

De fato, os valores encontrados são equivalentes a variações percentuais encontradas em estudos de reprodutibilidade em um programa interlaboratorial realizado pelo *RILEM Technical Committee 152 PBM (Performance of Bituminous Materials)*, onde foram verificadas variações no intervalo de 23% a 39% para o G^* e de 1 a 12% para o ângulo de fase (AIREY, 1997). Em outras palavras, as variações promovidas pela adição de seiva no ligante asfáltico são de grandeza semelhante às variações observadas para uma mesma amostra de ligante ensaiada em laboratórios diferentes.

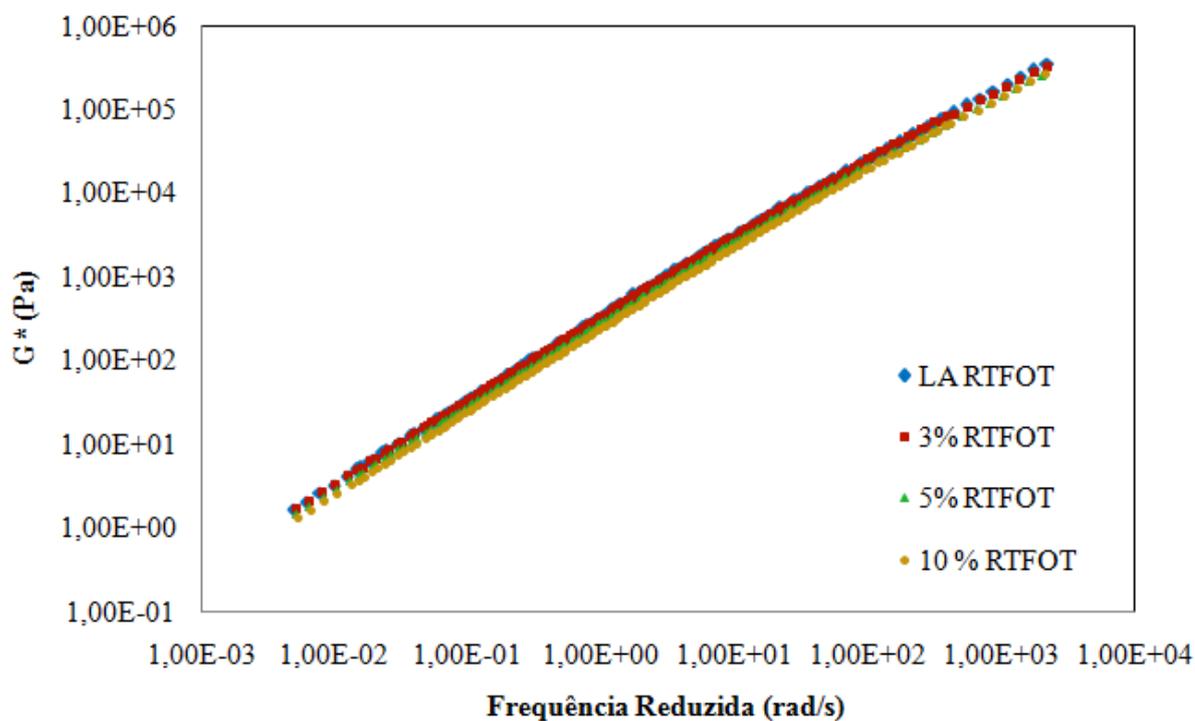
Os valores encontrados entre as diferentes amostras da presente pesquisa foram bastante próximos aos valores de repetibilidade de ensaio encontrados por Airey (1997). Este autor mensurou a repetibilidade em ensaios de reômetro de cisalhamento dinâmico em cinco réplicas de uma mesma amostra de ligante asfáltico, variando as condições de frequência e temperatura e encontrou uma variabilidade máxima de 26% para o módulo complexo e de 7% para o ângulo de fase.

Outro indicativo de que as variações observadas entre as amostras de ligante original e modificadas não são intensas é a determinação do Grau de Desempenho das amostras. Verificou-se no item 4.1.3.1 que o PG do ligante não foi modificado após a adição da seiva.

O efeito de pequena magnitude da seiva de aveloz sobre as propriedades reológicas do ligante em temperaturas elevadas não é usual entre os outros aditivos de origem vegetal. Seidel e Haddock (2012) perceberem uma visível redução no módulo complexo e um aumento no ângulo de fase dos ligantes asfálticos a partir da adição de borra de soja; Çelik e Atasağun (2012) notaram que a biomassa da *Nigella Sativa* diminui a temperatura elevada de PG do ligante em estudo, o que também foi observado por Wen, Bhusal e Wen (2012) para o óleo descartado de cozimento. Já o LCC parece aumentar o G^* em baixas frequências, enquanto diminui o ângulo de fase, segundo os resultados de Ribeiro (2011).

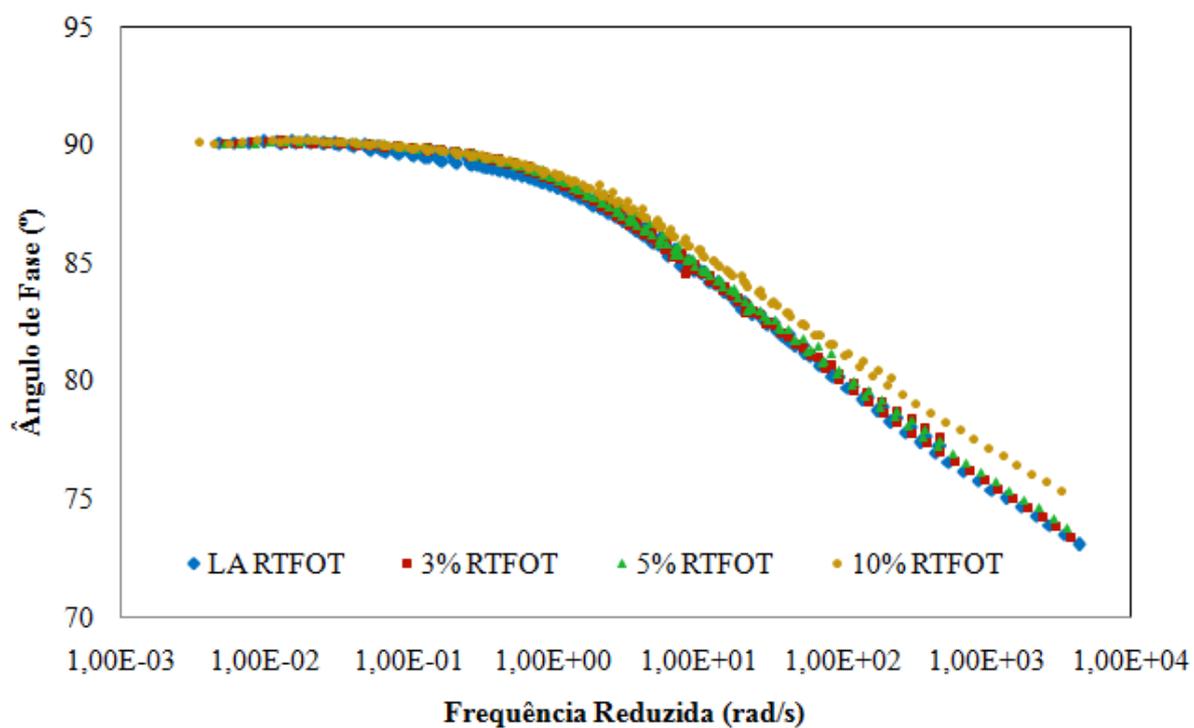
Os resultados dos parâmetros reológicos das amostras envelhecidas em curto prazo em RTFOT são apresentados da Figura 45 a Figura 48, por meio de suas curvas mestras à temperatura de referência de 45°C.

Figura 45 – Curvas mestras do G^* em função da frequência, após RTFOT

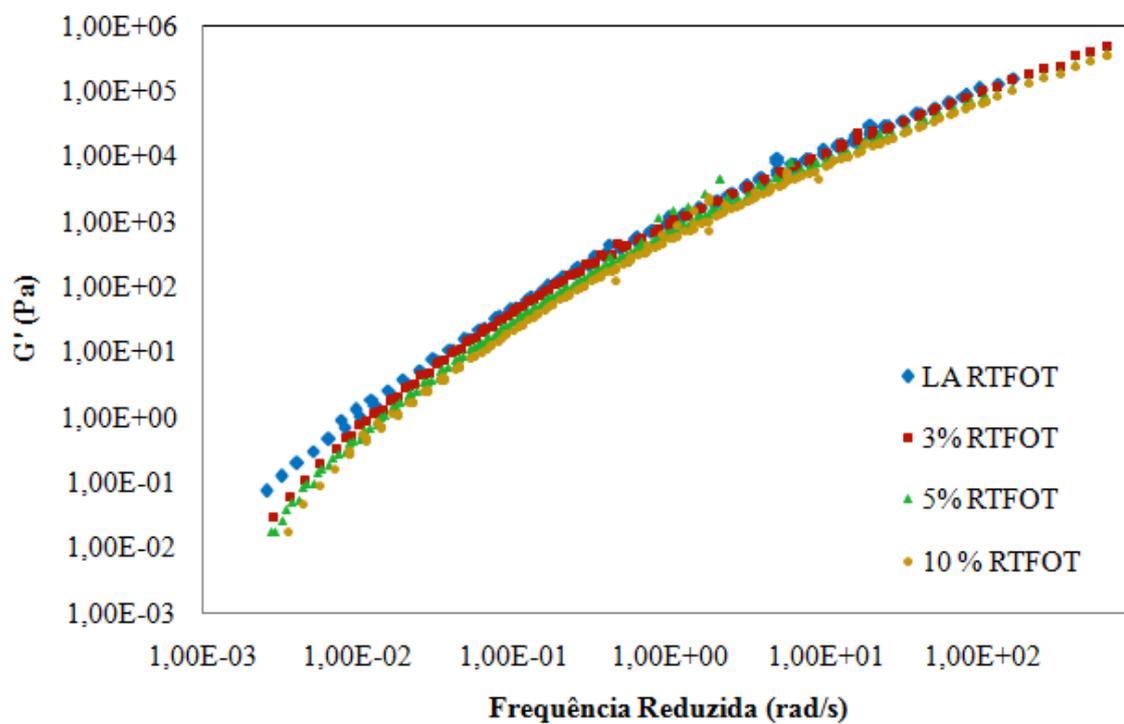


Fonte: Elaborada pela autora

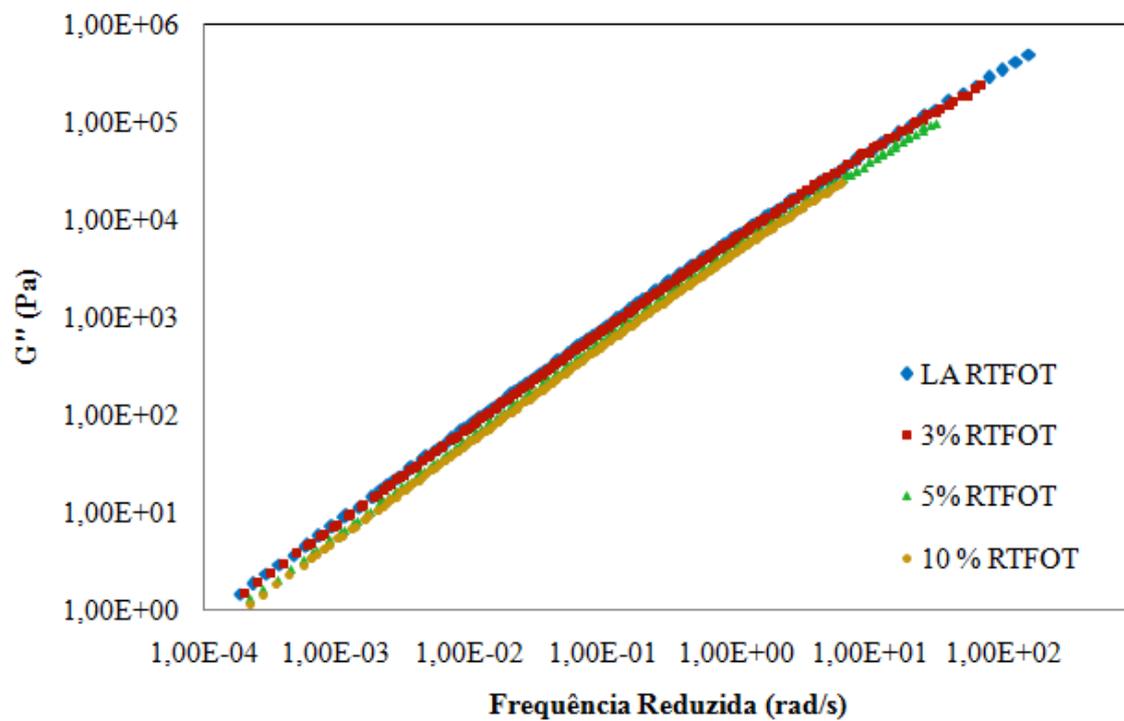
Figura 46 – Curvas mestras do δ em função da frequência, após RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 47 – Curvas mestras do G' em função da frequência, após RTFOT

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 48 – Curvas mestras do G'' em função da frequência, após RTFOT

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados das amostras envelhecidas repetiram o que já havia sido observado para as amostras não envelhecidas: a seiva promove uma tendência à redução na rigidez e ao aumento no ângulo de fase, ainda que de pequena grandeza.

As dispersões dos valores de G' em altas temperaturas foram novamente registradas. Pode-se perceber que as misturas com maiores teores de seiva apresentaram maior diminuição no módulo de armazenamento, o que é compatível como os resultados observados no ensaio de viscosidade. Misturas com maiores teores de seiva tendem a apresentar maior fluidez em temperaturas elevadas.

As variações percentuais dos valores de G^* e de δ do ligante base a partir da adição de seiva, após o RTFOT, são apresentadas nas Tabela 18 e na Tabela 19, respectivamente.

Tabela 18 – Variação percentual de G^* após a adição da seiva, para amostras envelhecidas em curto prazo

Variação Percentual de G^*					
Teor	45°C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C
3%	-3,4	0,6	-1,2	0,6	1,9
5%	-25,4	-18,7	-16,1	-14,4	-12,7
10%	-29,7	-18,7	-26,3	-25,1	-22,3

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 19 – Variação percentual de δ após a adição da seiva, para amostras envelhecidas em curto prazo

Variação Percentual de δ					
Teor	45°C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C
3%	0,4	0,2	0,0	0,2	0,1
5%	0,8	0,3	0,3	0,2	0,1
10%	2,2	0,3	0,7	0,6	0,5

Fonte: Elaborada pela autora

As variações entre as amostras após RTFOT apresentaram mesma ordem de grandeza que as variações observadas nas amostras não envelhecidas. Dá-se destaque às variações ocorridas com a adição de 3% de seiva, onde alguns valores mostraram-se positivos, indicando que houve um aumento da rigidez com esse teor em algumas temperaturas específicas.

A fim de quantificar o efeito do envelhecimento de curto prazo sofrido por cada amostra individualmente, foram calculadas as variações de G^* e de δ entre as amostras não envelhecidas e envelhecidas em RTFOT. Os valores são apresentados nas Tabela 20 e Tabela 21, respectivamente.

Tabela 20 – Variação percentual de G^* das amostras após RTFOT

Temperatura	Variação Percentual de G^*				
	45°C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C
LA	72,7	76,1	75,0	65,1	56,9
3%	110,6	99,1	94,8	84,9	79,1
5%	74,8	80,9	78,4	67,8	58,7
10%	78,3	108,1	79,6	67,8	58,7

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 21 – Variação percentual de δ das amostras após RTFOT

Temperatura	Variação Percentual de δ				
	45°C	55 °C	65 °C	75 °C	85 °C
LA	4,4	2,9	2,0	1,2	0,6
3%	4,5	3,0	2,0	1,2	0,9
5%	4,6	3,1	1,8	1,0	0,4
10%	3,8	3,2	1,4	0,7	0,1

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados indicaram que as amostras modificadas sofreram maiores variações no módulo complexo após RTFOT, especialmente a amostra modificada com 3% de seiva. Com relação ao ângulo de fase, observou-se que as amostras apresentaram variações equivalentes, com destaque apenas para as amostras modificadas com 10% de seiva, que apresentaram menores variações que as demais.

Assim, verificou-se que as amostras modificadas sofreram uma maior ação do envelhecimento em curto prazo que a amostra de ligante pura. Ainda assim, repetindo o que foi observado nos ensaios de viscosidade, as amostras modificadas mostraram rigidez levemente inferior à da amostra não modificada.

4.1.3.3 Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas (MSCR)

Os resultados dos ensaios de MSCR para a amostra de LA e suas misturas como a seiva da *Euphorbia Tirucalli* são apresentadas na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados do ensaio de MSCR para as amostras de ligante original e modificadas

Amostra	R100 (%)	R3200 (%)	J_{nr} 100 (kPa ⁻¹)	J_{nr} 3200 (kPa ⁻¹)	R_{diff} (%)	$J_{nr, diff}$ (%)
LA	2,44	0,60	3,41	3,58	75,40	4,84
3%	6,87	0,63	3,77	4,31	90,82	14,12
5%	19,91	1,48	2,32	3,66	92,58	57,75
10%	6,07	0,54	3,93	4,63	91,15	17,92

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados mostraram que o ligante asfáltico estudado apresenta um baixo percentual de recuperação e uma elevada compliância não-recuperável, tanto a 100 Pa quanto

a 3200 Pa, indicando que o material tem baixa elasticidade e que é susceptível à deformação permanente. A compliância não recuperável deste ligante é $3,58 \text{ kPa}^{-1}$, o que o habilita a ser empregado apenas em pavimentos sujeitos a tráfego padrão, segundo classificação sugerida pela norma AASHTO M332-14 (2014). Contudo, este ligante mostrou-se pouco susceptível às variações de tensão, considerando-se apenas a compliância não recuperável, uma vez que a diferença percentual das compliâncias a 100 e a 3200 Pa ($J_{nr-diff}$) foi de 4,84%, bem abaixo do valor limite estabelecido de 75%.

A Tabela 23 apresenta valores da compliância não-recuperável (J_{nr}) e da diferença percentual com o aumento de tensão ($J_{nr-diff}$) de ligantes asfálticos disponíveis na literatura. Vê-se que o ligante asfáltico utilizado na presente pesquisa apresenta valores de compliância não-recuperável a 3200 Pa compatíveis com quase todos os ligantes asfálticos classificados como PG 64 (à exceção do valor encontrado por Domingos (2011)), o que indica que os ligantes asfálticos com essa classificação costumam não apresentar uma boa resistência à deformação permanente.

Tabela 23 – Alguns valores de J_{nr} e de $J_{nr-diff}$ disponíveis na literatura

Referência	Classificação	$J_{nr3200}(\text{kPa}^{-1})$	$J_{nr-diff}(\%)$
Domingos (2011)	PG 64-XX	2,78	14
Leite <i>et al.</i> (2012a)	PG 64-16	3,80	-
Leite <i>et al.</i> (2012b)	PG 64-16	3,00	-
Wen, Bhusal e Wen (2012)	PG 58-28	1,14	-
Wen, Bhusal e Wen (2012)	PG 76-22	0,36	-
Wen, Bhusal e Wen (2012)	PG 82-16	2,17	-
Dubois, Mehta e Nolan (2014)	PG 64-22	3,43	-
Dubois, Mehta e Nolan (2014)	PG 70-22	1,09	-
Dubois, Mehta e Nolan (2014)	PG 76-22	1,26	-
Dubois, Mehta e Nolan (2014)	PG 82-22	0,13	-
Kataware e Singh (2015)	PG 70-XX	3,20	4,6

Fonte: Elaborada pela autora

Com relação à diferença percentual da compliância não recuperável, o ligante estudado nesta pesquisa apresentou valor semelhante a um ligante com grau de desempenho mais elevado (PG 70) e mostrou-se ainda superior quando comparado a um ligante também classificado como PG 64, indicando sua baixa susceptibilidade ao aumento da tensão aplicada.

A adição da seiva da *Euphorbia Tirucalli* nos teores de 3% e de 10% não forneceu nenhuma melhoria nos parâmetros ligados à deformação permanente. Observou-se um leve incremento nos valores do percentual de recuperação em tensão baixa, mas em tensão elevada obteve-se praticamente o mesmo percentual que o ligante puro. Verificou-se também que a compliância não-recuperável aumentou suficientemente para tornar a mistura com 10% de

seiva não indicada para emprego em rodovias, nem mesmo em volume de tráfego padrão, onde o limite seria de $4,5 \text{ kPa}^{-1}$, segundo classificação AASHTO. Além disso, as diferenças percentuais da compliância não recuperável ($J_{nr-diff}$) e no percentual de recuperação (R_{diff}) aumentaram, mostrando que a seiva tornou o material mais susceptível às variações de tensão.

Já a adição de 5% de seiva melhorou as propriedades do material apenas em baixa tensão: observou-se um aumento na elasticidade (R_{100} aumentou de 2,44 para 19,91%) e uma diminuição da susceptibilidade à deformação permanente (J_{nr-100} reduziu de 3,41 para $2,32 \text{ kPa}^{-1}$). No entanto, ao se aumentar a tensão, o percentual de recuperação e a compliância não-recuperável ficaram muito próximos dos valores encontrados para o LA não modificado. Além disso, esse teor foi o responsável pela maior susceptibilidade às variações de tensão, com o valor mais elevado de $J_{nr-diff}$ e de R_{diff} entre as amostras estudadas.

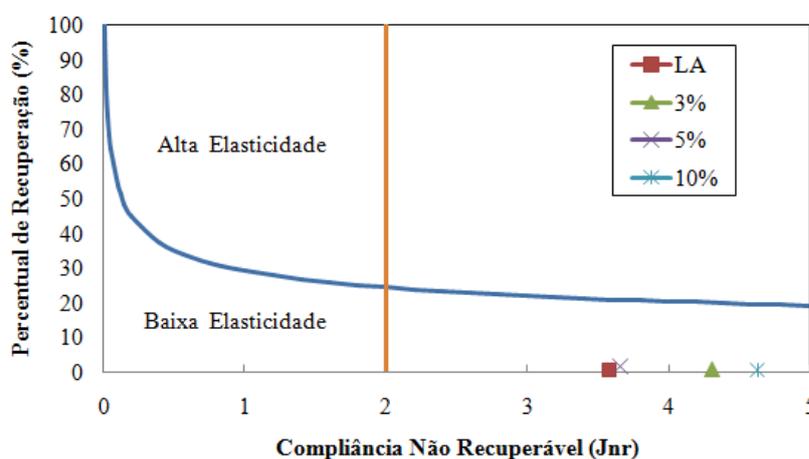
De um modo geral vê-se que a adição da seiva aumenta a susceptibilidade do ligante asfáltico à deformação permanente, e que essas variações são compatíveis com as diminuições no parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$. Wen, Bhusal e Wen (2012) chegaram à conclusão semelhante com o uso de óleo descartado de cozimento polimerizado como aditivo asfáltico. Esses pesquisadores notaram que a adição do óleo aumentou a susceptibilidade à deformação permanente de três tipos diferentes de ligante asfáltico, aumentando as suas compliâncias não recuperáveis a 3200 Pa. Çelic e Atasağum (2012) também observaram que a biomassa da *Nigella Sativa* reduz a resistência à deformação permanente do CAP, por meio da redução no parâmetro *Superpave* relacionado à deformação permanente.

Por outro lado, a adição de cera de carnaúba parece melhorar a resistência à deformação permanente. Leite et al. (2012a) observaram que a adição de cera reduziu a compliância não-recuperável de um ligante asfáltico de $3,8 \text{ kPa}^{-1}$ para cerca de $0,05 \text{ kPa}^{-1}$, fazendo com que o ligante, antes recomendado apenas para tráfego padrão (S), passasse a ser recomendado para emprego em rodovias de tráfego extremamente pesado (E). Feitosa (2015) encontrou resultados semelhantes ao trabalhar com cera de carnaúba: a adição de 5% de cera aumentou o percentual de recuperação a 3200 Pa de 1,04 para 5,49% e reduziu a compliância não recuperável a 3200 Pa de 3,7 para $1,15 \text{ kPa}^{-1}$. Este autor verificou ainda que as misturas de ligante e cera à sua temperatura de PG mostraram resultados indesejáveis, com redução do percentual de recuperação e aumento da compliância não-recuperável. Este fato foi atribuído ao processo de fusão da cera, que ocorre na faixa de temperatura que inclui a temperatura do PG (70°C).

Vê-se que ao ser adicionada ao ligante asfáltico, a seiva de *Euphorbia Tirucalli* se comportou de maneira mais similar a óleos e biomassa que a ceras, à ótica dos ensaios de fluência e recuperação.

É importante ressaltar, todavia, que a avaliação realizada sobre os dados da presente pesquisa tem natureza mais qualitativa que quantitativa, uma vez que os valores das propriedades básicas (R e J_{nr}) tiveram variações muito pequenas após a inserção do aditivo. Para ilustrar o quanto essas variações são desprezíveis, os valores do percentual de recuperação em função da compliância não-recuperável (a 3200 Pa) das misturas foram plotados em um gráfico de referência (Figura 49).

Figura 49 – Relação entre a compliância não recuperável e o percentual de recuperação



Fonte: Adaptada de Domingos (2011)

Neste gráfico, adaptado de Domingos (2011) e plotado com base nos limites estabelecidos pelo FHWA (2011), há a separação em duas zonas: a dos materiais de baixa elasticidade e a dos materiais de alta elasticidade. O limite de valor das abscissas é igual a 2 kPa^{-1} (representado pela linha laranja no gráfico), uma vez que não há recomendações para valores mínimos de percentual de recuperação para materiais com compliâncias maiores que esta. Entretanto, para efeitos de visualização, o eixo foi estendido até 5 kPa^{-1} , para que fosse possível visualizar a posição dos materiais em estudo no gráfico.

Ao analisar o gráfico, é razoável concluir que todas as amostras estudadas estão situadas em uma região de mau comportamento com relação à deformação permanente, e que as variações observadas nos resultados são desprezíveis do ponto de vista prático.

4.2 Bio-Asfaltos Diluídos - Estudo Preliminar da Imprimação e da Coesão

Os ensaios de penetração e coesão realizados nesta etapa da pesquisa constituem-se apenas em uma análise de sensibilidade, com o intuito de verificar se o ligante modificado, diluído em diferentes solventes, seria capaz de penetrar adequadamente em bases granulares.

Escolheu-se trabalhar com um solo compactado a dois pontos percentuais abaixo da umidade ótima por esta ser uma realidade comum em campo, devido à facilidade de perda de umidade durante o processo de compactação de camadas granulares de pavimentos.

A taxa de 0,8 l/m² é considerada uma taxa baixa, e foi escolhida por representar uma opção econômica que já se provou suficiente em pesquisas anteriores, com o emprego do próprio CM-30 (Rabêlo, 2006) e com o emprego de um biodiesel de soja como solvente do ligante asfáltico (Vasconcelos, 2009), além de ser a taxa mínima recomendada por DNIT ES 144-14 (2014).

Com relação à temperatura de aplicação dos novos Bio-ADPs, resolveu-se aplicar os novos ligantes diluídos à temperatura convencionalmente empregada para o CM-30, ou seja, 50°C, e a 10°C acima desta (60°C), caso a temperatura recorrente não fosse suficiente para fluidificar a amostra.

Ainda sobre as condições dos ensaios, a aplicação da taxa de ligante foi realizada por meio do controle do peso das cápsulas no momento da imprimação. Para tanto, foi necessário determinar a massa específica dos novos ligantes diluídos, por meio da norma DNER ME 193/96. As massas específicas encontradas para o ligante modificado diluído em querosene (CAQ) e para o ligante modificado diluído em d-limoneno (CADL) são apresentados na Tabela 24.

Tabela 24 – Valores da massa específica das amostras de CAQ e CADL.

Amostra	Massa Específica (g/cm ³)
CAQ	0,931
CADL	0,900

Fonte: Elaborada pela autora

Os valores das penetrações e das coesões das amostras imprimadas com os Bio-ADPs CAQ e CADL são apresentados na Tabela 25. Para efeito de comparação, esta tabela contém também os valores de imprimação e coesão das amostras do mesmo solo, compactados também na umidade ótima –2%, empregando-se o CM-30 à 50°C, porém a uma taxa de 1,0 l/m², realizados por outro operador (ALMEIDA, 2016). Estes dados são

importantes, mesmo não se mantendo exatamente as condições de ensaio, porque a imprimação desta amostra de solo com o ligante convencional CM-30 já foi aprovada por meio da metodologia de Marshall, segundo a pesquisa de Almeida (2013).

Tabela 25 – Valores de penetração e coesão das imprimações com o CAQ e o CADL

Amostra	50°C		60°C
	Penetração (mm)	Coesão (kgf/cm ²)	Penetração (mm)
CM-30*	8,30	11,2	–
CAQ	8,04	8,0	13,6
CADL	8,70	8,5	13,3

* dados encontrados por outro operador, aplicando uma taxa de 1 l/m².

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados das imprimações realizadas a 50°C mostraram que as penetrações obtidas com os novos ligantes a uma taxa de 0,8 l/m² (8,04 e 8,7 mm) foram compatíveis com os valores observados para o ligante convencional (8,3 mm) aplicado a uma taxa mais elevada. Isto indica que a adição da seiva de aveloz não impediu que o ligante penetrasse satisfatoriamente neste tipo de solo. É provável que se os novos ligantes fossem aplicados à taxa de 1,0 l/m² ou seriam observadas maiores penetrações, ou haveria uma maior concentração de ligante no topo do corpo de prova.

Foi visto ainda que as penetrações obtidas com o CAQ e o CADL foram compatíveis entre si, sendo um pouco maior com o uso do CADL, apontando que o d-limoneno mostrou-se adequado à tarefa de diluir o ligante modificado.

O aumento na temperatura de imprimação mostrou-se desnecessário, uma vez que as penetrações a 50°C foram semelhantes à observada para o CM-30, mesmo com o menor teor. Com o aumento da temperatura foram obtidas penetrações consideravelmente maiores, o que pode ser prejudicial para a durabilidade e funcionalidade da imprimação. Devido às penetrações excessivas, não foram realizados ensaios de coesão a 60°C.

Com relação aos ensaios de coesão, os valores encontrados para a imprimação realizada com o CADL foram próximos, mas levemente maiores, que os encontrados com o CAQ, indicando que o d-limoneno adicionou um pouco mais de atrito à superfície do corpo de prova. Já a coesão observada com a aplicação do CM-30 a uma taxa de 1,0 l/m² foi consideravelmente maior que as encontradas com os ligantes alternativos. Este aumento de resistência pode ter se dado em função da maior quantidade de ligante no topo do corpo de prova, ou ainda apenas pela natureza do ligante asfáltico. É necessário realizar ensaios com os

diferentes materiais, sob as mesmas condições de compactação, temperatura e taxa de imprimação para que se possam obter conclusões mais veementes.

4.3 Considerações sobre os Resultados e Ajustes de Metodologia

Analisando conjuntamente todos os resultados verifica-se que as misturas ligante/seiva mudam a tendência de comportamento de acordo com a temperatura de estudo. Os resultados dos ensaios de penetração, realizados a 25°C, indicaram que a inserção da seiva promove o incremento na rigidez do ligante asfáltico, tendo o aditivo se comportado como uma cera. Esse enrijecimento do ligante, embora de pequenas proporções, é indesejável, uma vez que ligantes mais duros a esta temperatura podem ser mais susceptíveis à fadiga. Neste intervalo de temperatura observou-se também que a seiva protegeu o ligante asfáltico do enrijecimento promovido pelo envelhecimento de curto prazo, uma vez que foram observadas maiores penetrações retidas e os ligantes modificados apresentaram menores penetrações que o ligante de referência.

Ao aumentar o intervalo de temperatura para cerca de 50°C, notou-se que a seiva promoveu pouca ou nenhuma influência sobre o ponto de amolecimento do ligante asfáltico base, sendo esse comportamento incompatível com os outros tipos de aditivos vegetais encontrados na literatura.

As varreduras de frequência em DSR, por outro lado, indicaram que nessa faixa de temperatura (45°C) se encontram as maiores variações nos parâmetros reológicos das amostras (maiores incrementos de δ , e maiores reduções de G^*), embora essas variações sejam pequenas quando se compara a variabilidade dos resultados com a repetibilidade e reprodutibilidade de ensaios realizados em DSR.

Ao aumentar o intervalo de temperaturas (de 45°C a 85°C) as curvas mestras indicaram que a seiva apresenta um pequeno efeito de solvência sobre o ligante asfáltico, com uma tendência à redução da rigidez e um aumento no ângulo de fase. Neste intervalo de temperaturas a seiva teve tendência de comportamento semelhante à biomassa da *Nigella Sativa*, borra de soja acidulada e óleos vegetais, embora esses materiais tenham apresentado variações de magnitude consideravelmente maiores que a seiva. Neste intervalo, a cera de carnaúba e o líquido da castanha de caju tiveram efeitos contrários à seiva.

Em temperaturas ainda mais elevadas, a seiva muda novamente o comportamento. Nas faixas de temperatura que incluem as temperaturas de usinagem e compactação percebe-se que a seiva reduz consideravelmente a viscosidade do ligante asfáltico de referência,

reduzindo assim as TUC em cerca de 6°C. Esses resultados são equivalentes aos observados para a cera de carnaúba, o líquido da castanha de caju e a borra de soja acidulada e contrastam com os efeitos observados após a adição de óleos vegetais.

A partir da temperatura de 45°C até 177°C, a proteção da seiva contra os efeitos envelhecimento não se mostrou evidente, uma vez as misturas ligante/seiva apresentaram maiores variações nas propriedades que as amostras de ligante puro. No entanto, as misturas ligante/seiva apresentaram, mesmo assim, rigidez menor que o ligante de referência, em todas as propriedades testadas nessa faixa de temperaturas.

Todas essas mudanças nas tendências de comportamento (ora se comporta como cera, ora como óleo, ora como LCC) indicam que o material pode ser termicamente ativo, e apresentar várias transições térmicas com rearranjos estruturais. Além disso, a expansão apresentada pelo material a 177°C, observada durante o ensaio de Viscosidade Rotacional, também havia alertado para essa complexidade térmica. Assim julgou-se importante realizar ensaios de calorimetria exploratória diferencial (DSC) para verificar as diversas transições do material estudado.

Resolveu-se também realizar ensaios reológicos em uma gama maior de temperaturas (de 46°C a 88°C, em intervalos de 6°C), incluindo nos ensaios da etapa II varreduras de frequência em temperaturas intermediárias (de 40°C a 4°C) e ensaios reológicos de fluência em viga, objetivando verificar o comportamento da seiva em baixas temperaturas. Decidiu-se também realizar ensaios de viscosidade rotacional em uma temperatura mais baixa (120°C) na expectativa de que maiores teores de seiva reduzam ainda mais as temperaturas de compactação e usinagem.

Devido às dispersões encontradas nos resultados das varreduras de frequência em DSR em frequências muito baixas ou muito elevadas, optou-se por trabalhar somente no intervalo de 1 a 160 rad/s, por ser esta uma recomendação da ASTM 7175-15 (2015), e por se ter observado que a este intervalo de frequências as dispersões são consideravelmente menores.

A pequena magnitude das variações de praticamente todas as propriedades avaliadas (exceto temperaturas de usinagem e compactação) também chamou a atenção e levantou-se a hipótese de que alguns compostos da seiva podem ter sofrido degradação durante o processo de mistura ao ligante asfáltico ou durante o envelhecimento em RTFOT. Decidiu-se realizar análise termogravimétrica para verificar a estabilidade térmica da seiva e escolher a temperatura de modificação do ligante de uma maneira mais racional. Considerou-se também importante a realização de balanço de massa após RTFOT, para verificar se a

degradação do material se encontra dentro de valores aceitáveis. Resolveu-se também partir para a aplicação de maiores teores de seiva, uma vez que as propriedades não mudaram de maneira brusca em nenhum dos ensaios realizados.

Os Bio-ADPs formulados apresentaram penetrações de imprimação e coesões adequadas e compatíveis com o ligante convencionalmente empregado para este fim, à luz do Método da Cápsula. Assim, resolveu-se avaliar o potencial do emprego dos Bio-ADPs em imprimações de maneira mais elaborada, por meio do Método Marshall, empregando outras condições de umidade do solo e outras taxas de imprimação.

4.4 Considerações Finais

Este capítulo tratou da apresentação e discussão dos resultados da etapa preliminar desta pesquisa, apresentando ao final um resumo sobre as tendências de comportamento dos ligantes modificados com a seiva da *Euphorbia Tirucalli* e os ajustes de metodologia necessários para uma melhor avaliação do material a ser empregado na formulação dos bio-ligantes.

O capítulo a seguir versa sobre a caracterização da seiva da *Euphorbia Tirucalli*, e sobre a análise dos resultados obtidos na etapa II da primeira fase deste trabalho, que consiste da formulação dos bio-ligantes.

5 RESULTADOS DA CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA E DA ETAPA II

Neste capítulo serão apresentados os resultados da etapa II da primeira fase do presente trabalho, que consiste da formulação e análise do comportamento dos bio-ligantes à base da seiva de *Euphorbia Tirucalli*.

Inicialmente é realizada a caracterização química da seiva, por meio da identificação dos principais grupos funcionais e da análise térmica, a fim de se verificar as temperaturas ideais de trabalho e de identificar as transições térmicas responsáveis pela mudança de comportamento do material em estudo.

Em seguida são apresentados os resultados dos ensaios da Etapa II, feitas as correções metodológicas sugeridas ao final da etapa preliminar e decorrentes dos ensaios de caracterização da seiva.

É importante ressaltar que alguns dos materiais utilizados na etapa preliminar deste trabalho não mais estavam disponíveis quando da execução dessa etapa, de forma que tiveram que ser substituídos. Esses materiais são o ligante asfáltico de referência e a amostra de solo empregada nos ensaios preliminares de imprimação, além da própria seiva, que sendo coletada em outro ponto foi designada como seiva B, como relatado no capítulo de materiais e métodos.

O ligante asfáltico utilizado nessa segunda etapa apresenta caracterização diferenciada com relação ao material utilizado na primeira, embora as duas amostras pertençam ao mesmo lote e estivessem armazenadas sob as mesmas condições. Para manter a confiabilidade da análise, resolveu-se não comparar quantitativamente os dados obtidos na etapa preliminar e na etapa II.

A amostra de solo, por sua vez, era material de trabalho de outras pesquisas que estavam sendo conduzidas no laboratório. A amostra foi gentilmente cedida para que se pudesse verificar se os Bio-ADP seriam capazes de penetrar em um solo que já havia apresentado compatibilidade com um ADP comercial. Quando da continuação do programa experimental desta pesquisa a amostra havia sido consumida.

Entretanto, isso não se configurou um problema, pois seria necessário realizar novamente todos os ensaios de imprimação, uma vez que na fase preliminar foram utilizados dados de ensaios executados por operadores diferentes, o que poderia gerar variabilidade inadequada de resultados. Foi então empregada uma segunda amostra de solo, intitulado Solo B, cuja caracterização foi apresentada no capítulo de Materiais e Métodos.

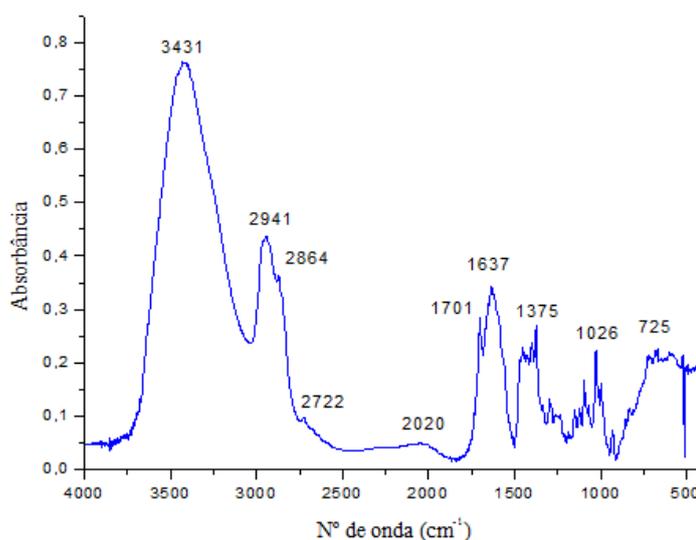
5.1 Caracterização da Seiva da *Euphorbia Tirucalli*

A caracterização da seiva B foi realizada por meio de Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, Análise Termogravimétrica e Calorimetria Exploratória Diferencial.

5.1.1 Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier

O espectro de Infravermelho da seiva B da *Euphorbia Tirucalli*, obtida por pastilha de KBr, no intervalo de 4000 cm^{-1} e 400 cm^{-1} é apresentado na Figura 50, enquanto as possíveis atribuições das diversas bandas observadas são apresentadas na Tabela 26.

Figura 50 – Espectro de FTIR da seiva da *Euphorbia Tirucalli*, de 4000 cm^{-1} a 400 cm^{-1}



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 26 – Atribuições das bandas do espectro de FTIR da seiva de *Euphorbia Tirucalli*

Nº de onda (cm^{-1})	Atribuições
3431	ν O–H
2941	ν C(sp ³)–H
2864	ν C(sp ³)–H
2722	ν C(sp ²)–H de Aldeído
1701	ν C=O
1637	ν C=O de amidas terciária; δ O–H
1451	δ CH ₂
1375	δ CH ₃
1297	ν C–N de alifáticos
1151	ν C–O, alcoóis terciários
1123	ν C–O, de éteres alifáticos
1093	ν C–O, alcoóis secundários
1068	ν C–O, alcoóis primários
1026	ν S=O
725	Deformação angular cadeia $-(\text{CH}_2)_n-$

Fonte: Elaborada pela autora

Pelo espectro, observa-se a complexidade da estrutura química da seiva de *Euphorbia Tirucalli*. A análise deste ensaio, com o levantamento das atribuições das bandas, foi realizada seguindo as recomendações de Lopes e Fascio (2004).

Foi verificada uma absorção larga na banda de 3431, associada à deformação axial do grupo OH. Essa banda, em conjunto com a banda em 1637, é indicativa da presença de água. A força da banda em 3431 pode sugerir a existência de hidroxilas de naturezas diferente, como água e alcoóis. A presença de ácido carboxílico é pouco provável, uma vez que a banda de OH deste grupo funcional não foi observada entre 3200 e 2500 cm^{-1} .

Há indícios da existência de grupos CH de cadeias alifáticas, pelo registro de uma banda em 2941 (CH_3) e um ombro em 2864 (CH_2), referentes a estiramentos das ligações, reforçado pelas bandas vistas em 1451 e 1375, referentes à deformação angular deste grupo. Essas bandas associadas à observação de uma banda em 725 podem indicar a presença de cadeias saturadas. Ainda com relação à deformação axial do CH, a banda em 2722 está associada a este grupo em aldeído.

Verificou-se também uma banda em 1701, referente à carbonila ($\text{C}=\text{O}$). Por estar mais deslocada para próximo de 1700, é provável que esta seja referente a cetonas e aldeídos. A banda observada em 1637, além de associada à presença de água, também pode ser indicativa do grupo $\text{C}=\text{O}$ de Amidas N, N-substituídas. A presença de amidas é relevante, uma vez que este grupo funcional é relacionado ao melhoramento da adesividade de ligantes asfálticos.

Não foi possível notar bandas associadas ao grupo $\text{C}=\text{C}$, seja de cadeias alifáticas (bandas ente 1675–1645), ou estruturas aromáticas (duas ou quatro bandas em 1600, 1580, 1500 e 1450).

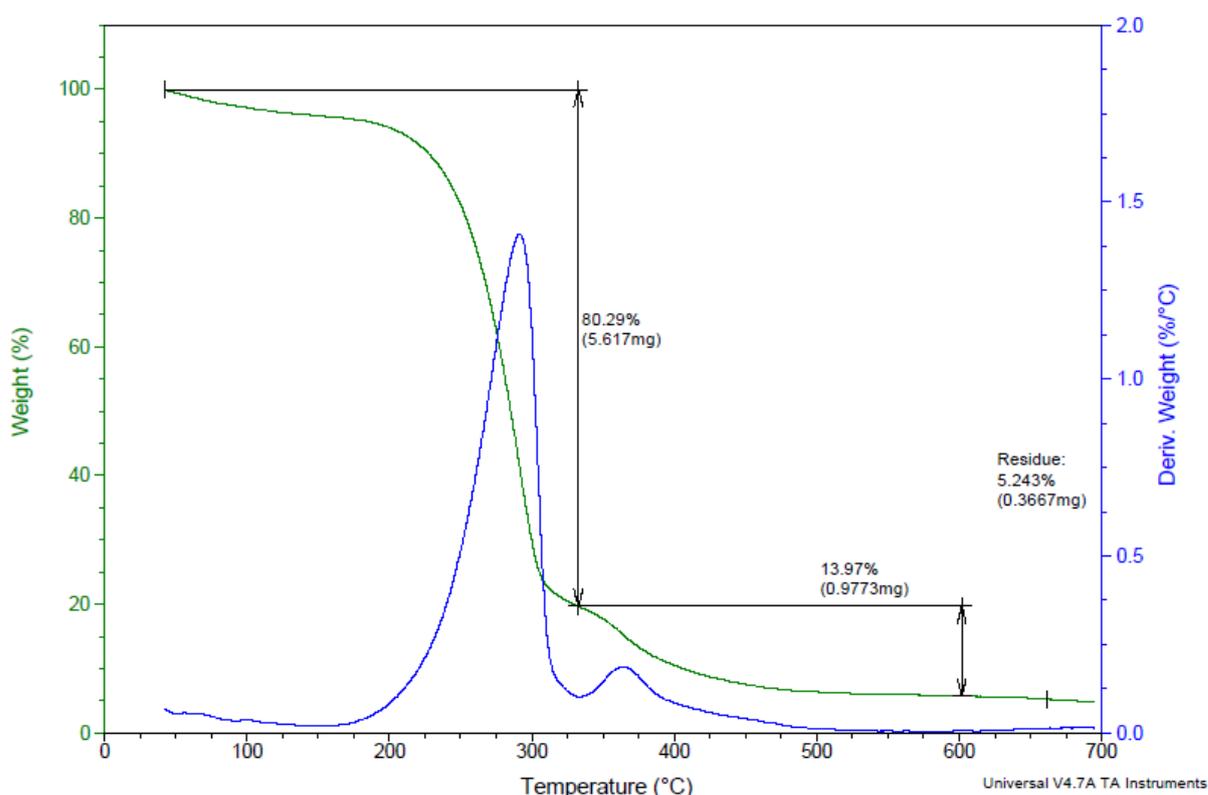
Observou-se ainda uma banda em 1026, associada aos sulfóxidos ($\text{S}=\text{O}$), e uma série de bandas indicativas de CO de ésteres (1123) e alcoóis (1068, 1093, 1151).

A identificação dos grupos carbonilas e sulfóxidos na seiva indica que a análise do envelhecimento por meio da técnica de infravermelho não é adequada para os bio-ligantes à base de *Euphorbia Tirucalli*. Uma vez que a seiva apresenta naturalmente esses grupos funcionais, as amostras de bio-ligante deverão apresentar um aumento na concentração deste quando comparados à amostra do ligante de referência, sem que necessariamente apresentem comportamento mais envelhecido.

5.1.2 Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas da seiva B de *Euphorbia Tirucalli* em atmosfera inerte (N_2) e oxidativa (O_2) são apresentadas na Figura 51 e na Figura 52, respectivamente. As temperaturas que caracterizam cada evento de decomposição foram determinadas por meio da primeira derivada das curvas termogravimétricas (DTG), dadas pelas curvas em azul, e são apresentadas na Tabela 27, junto com os valores dos resíduos ao final do ensaio ($700^\circ C$). A DTG permite a visualização da temperatura de início (T_i) e fim (T_f) de cada evento, assim como a temperatura em que a velocidade de reação é máxima (T_d), dada pelo pico da curva.

Figura 51 – Curva termogravimétrica da seiva de *Euphorbia Tirucalli* em atmosfera inerte (N_2), razão de aquecimento: $10^\circ C/min$



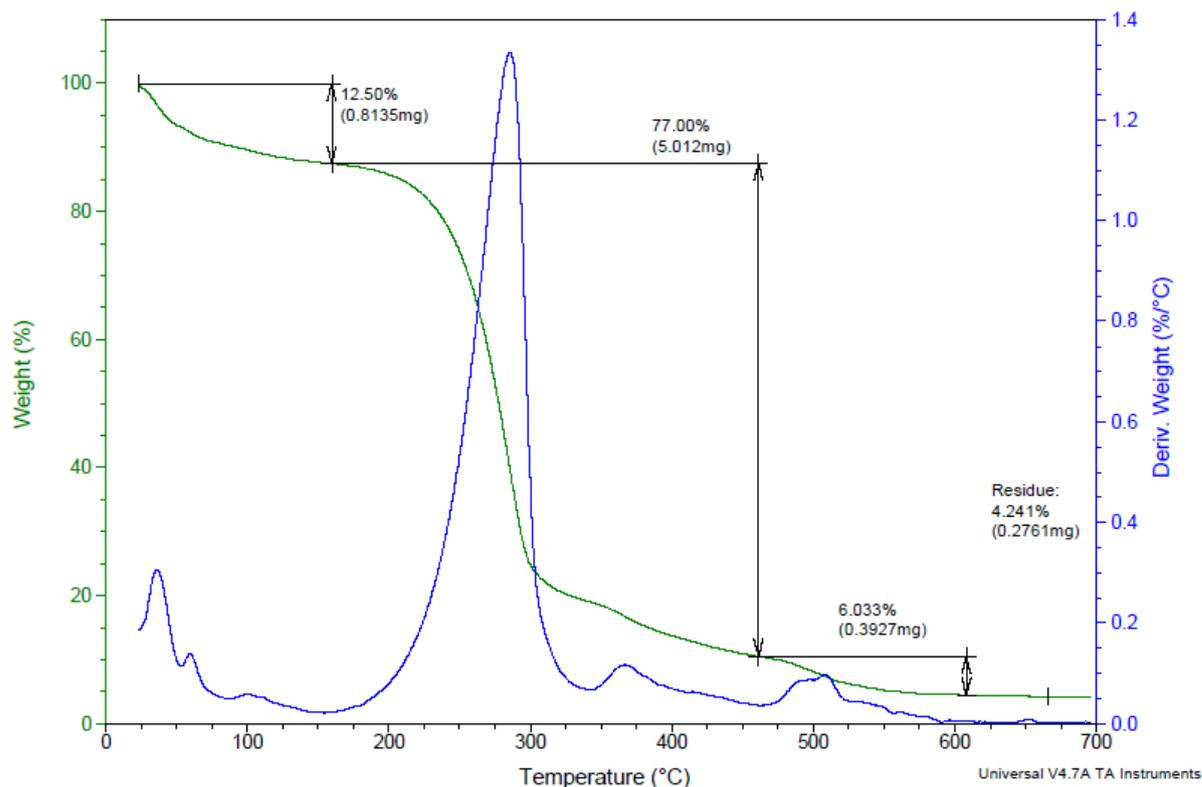
Fonte: Elaborada pelo Laboratório de Termoanálise, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC

Tabela 27 – Resumo dos eventos de decomposição e resíduos da seiva de *Euphorbia Tirucalli* em atmosfera oxidativa (Ar) e inerte (N_2)

Evento	Em O_2						Em N_2		
	1º	2º	3º	4º	5º	6º	1º	2º	3º
T_i	30	50	80	150	348	460	–	150	332
$T_d(^{\circ}C)$	40	60	100	292	365	510	–	292	365
T_f	50	80	150	348	460	610	–	332	505
Degradação (%)	12,5			68,0	9,0	6,3	3,3	77	14
Resíduo a $700^\circ C$ (%)	4,2						5,2		

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 52 – Curva termogravimétrica da seiva de *Euphorbia Tirucalli* em atmosfera oxidativa (Ar), razão de aquecimento: 10°C/min



Fonte: Elaborada pelo Laboratório de Termoanálise, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC

Ambos os termogramas mostraram uma perda de massa inicial, desde o começo do ensaio até 150°C, que pode estar associada à perda de voláteis, à perda de água livre por evaporação, e à perda de água de combinação por ebulição. Essa degradação inicial foi mais pronunciada na atmosfera oxidativa, onde foram observados três eventos (nas temperaturas de 40°C, 60°C e 100°C) resultantes numa perda de massa de 12,5%, contra cerca 3,3% de perda ocorrida em atmosfera inerte.

A decomposição do material em N₂ ocorreu em três eventos, sendo o primeiro sem temperatura de máxima velocidade de reação bem definida, referente à perda de água e voláteis, e outros dois eventos bem definidos de 150°C a 332°C e de 332°C a 505°C. Já a decomposição em ar ocorreu em diversos eventos, sendo dois principais (responsáveis por uma degradação de 77%) e vários de menores proporções, com pequenas reduções de massa. Essa peculiaridade da curva em atmosfera oxidativa indica, mais uma vez, a complexidade da estrutura química da seiva em estudo, podendo sugerir a presença de compostos insaturados. Um evento de degradação entre 460°C e 610°C foi observado apenas em atmosfera oxidativa indicando a presença de compostos que sofreram oxidação.

Nas duas atmosferas, o principal processo de degradação, onde se observa uma perda de massa de 77%, tem início em 150°C, pois a partir desta temperatura o gráfico

representativo da primeira derivada do termograma começa a apresentar um trecho ascendente.

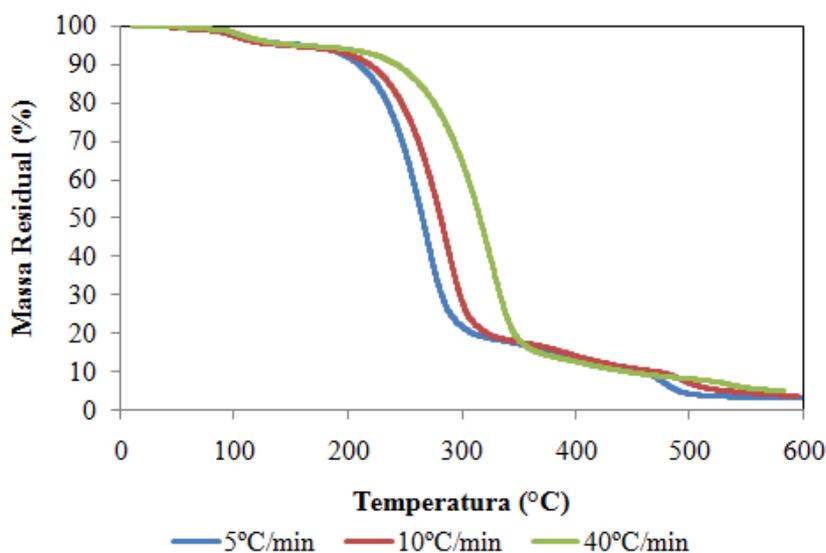
Assim, verificou-se que a temperatura de 160°C empregada na confecção das misturas de ligante asfáltico e seiva na primeira etapa do procedimento experimental não é adequada, uma vez que a temperatura limite para que comece a ocorrer o processo principal de degradação é de 150°C. Tendo em vista manter uma margem de segurança, foi estabelecida a temperatura de 140°C para a realização das novas misturas envolvendo a seiva e como temperatura limite para envelhecimento de curto prazo.

Vale ressaltar que, embora a presença de oxigênio tenha resultado em um termograma mais complexo e numa maior perda inicial de água e voláteis, não foram observadas grandes variações nas temperaturas de máxima velocidade de reação nos eventos principais (a 292°C e 365°C), o que sugere que o oxigênio não acelerou o processo principal de degradação.

5.1.3 Análise Cinética

As curvas termogravimétricas da seiva da *Euphorbia Tirucalli* a diferentes razões de aquecimentos (5°C/min, 10°C/min e 40°C/min), em atmosfera oxidativa (Ar) são apresentadas na Figura 53.

Figura 53 – Curvas termogravimétricas da seiva da *Euphorbia Tirucalli* a diferentes razões de aquecimento



Fonte: Elaborada pela autora

A análise cinética consistiu da determinação das Energias de Ativação Térmica pelo método de Flynn e Wall, no qual a energia de ativação (E_a) para uma dada conversão

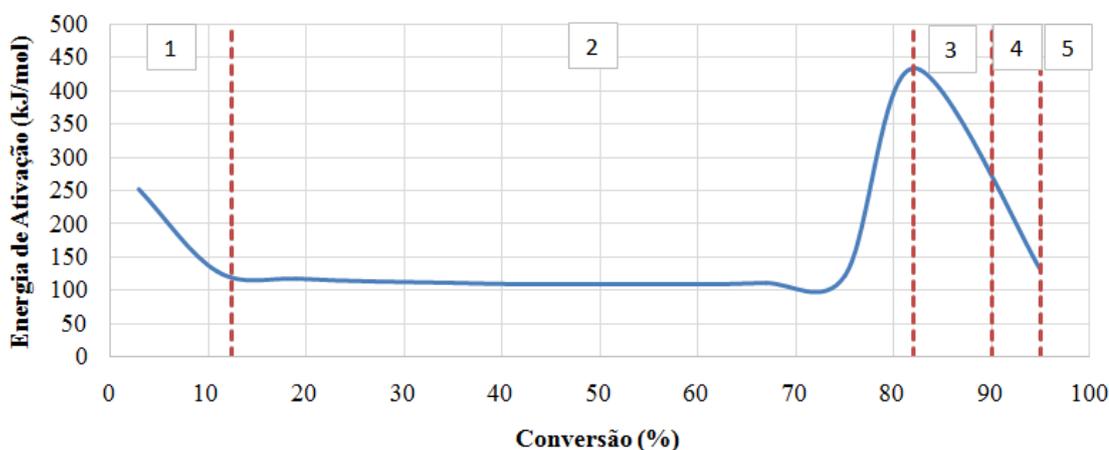
(perda de massa) pode ser determinada a partir do coeficiente angular das retas obtidas em gráficos do logaritmo natural da razão de aquecimento (β) em função do inverso da temperatura ($1/T$) em Kelvins, segundo a Equação 5 (HORN et al., 2010).

$$Ea = \frac{-R}{b} \left(\frac{d \ln \beta}{d(1/T)} \right) \quad (5)$$

Em que Ea é a energia de ativação (KJ/mol), b é uma constante (igual a 1), R é a constante dos gases (8,314 J/mol*K) e o termo entre parênteses é a inclinação da reta do gráfico que relaciona a razão de aquecimento com o inverso da temperatura.

As energias de ativação referentes a diversas conversões da seiva da *Euphorbia Tirucalli* são apresentadas na Figura 54. Esta figura se encontra dividida em zonas, que representam os eventos de degradação: a zona 1 refere-se aos três primeiros eventos, associados à perda de água e voláteis; a zona 2 representa o evento principal, que ocorre entre 150°C e 348°C; a zona 3 é referente ao quinto evento de degradação, que ocorre entre 348°C e 460°C; a zona 4 representa o intervalo em que ocorre a degradação dos núcleos oxidados (460°C a 610°C) e a zona 5 é caracterizada por ser uma zona onde não há decomposição de massa, sendo determinado o percentual de resíduo da amostra.

Figura 54 – Energia de ativação em função da conversão



Fonte: Elaborada pela autora

A energia de ativação, sendo definida como a energia necessária para que se processe uma reação, tem relação inversa com a velocidade desta, de forma que quanto maior a Ea for, mais lenta será a reação associada. Assim, verifica-se que a energia de ativação na zona 1 reduz com o aumento da conversão, indicando que foi necessária uma maior energia para iniciar o processo de degradação do que para continuar, e que a decomposição foi acelerando com o aumento da temperatura.

Já na zona 2, referente ao evento principal de degradação, houve uma manutenção no valor da energia em quase todo o intervalo de conversão, indicando que a reação se processou a velocidade constante, até a degradação de aproximadamente 75% do material. A partir desse percentual foi necessária uma maior energia para que a reação continuasse, indicando que os compostos a serem degradados nesta fase sejam mais estáveis termicamente que os compostos convertidos no início deste evento.

Além disso, na zona 2 foram observados os menores valores de E_a para a conversão de toda de a seiva, indicando que esta degradação ocorreu a uma velocidade maior que todos os outros eventos de conversão de massa.

Note-se que este evento se processa em um intervalo de temperaturas em que ocorre a confecção dos bio-ligante e a usinagem das misturas, sugerindo que a utilização de temperaturas impróprias nesses processos poderá com facilidade degradar inadequadamente a amostra. Essa observação subsidia a escolha da temperatura de 140°C para a confecção dos bio-ligante, e também como a temperatura limite de aplicação em misturas com agregados. Assim a temperatura a ser empregada na simulação do envelhecimento de curto prazo também deverá ser limitada a 140°C.

Nas zonas 3 e 4, é observada uma redução constante na energia de ativação, o que indica que a velocidade dessas reações foi aumentando com os incrementos de temperatura. Na zona 5, referente ao resíduo da Termogravimetria, não houve decomposição, por tanto não há energia de ativação associada.

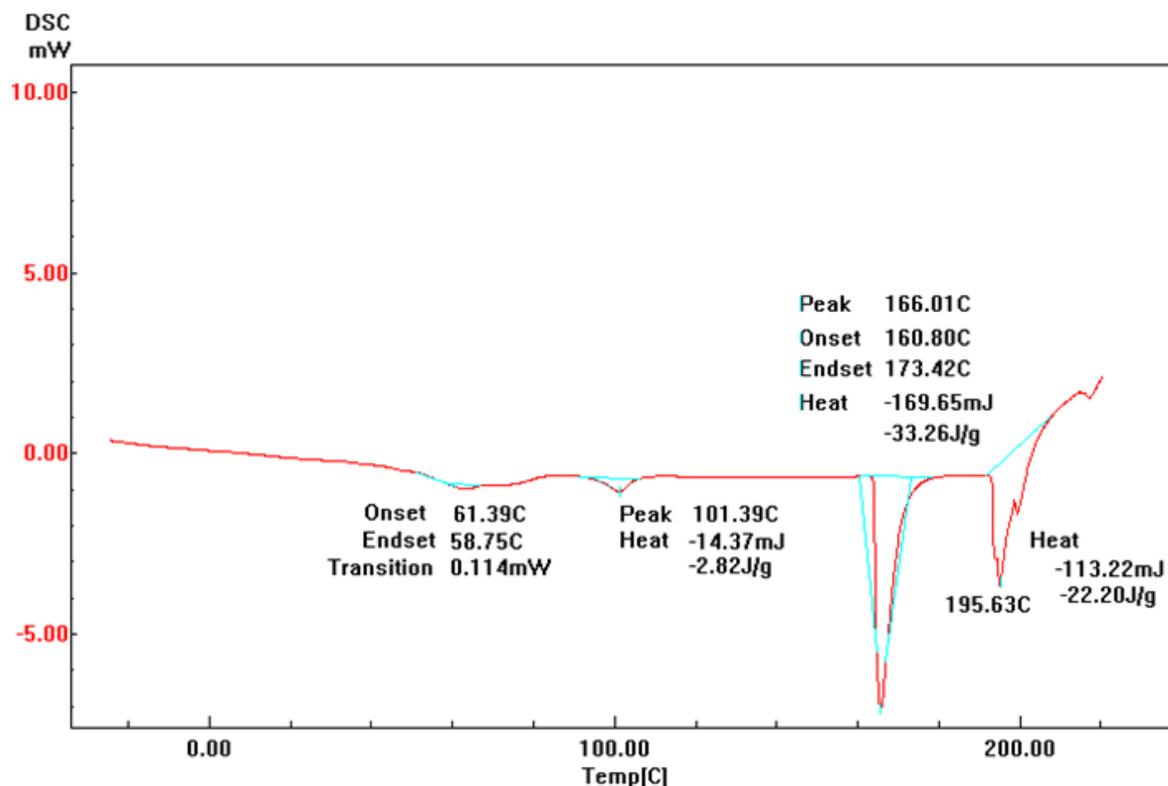
5.1.4 Calorimetria Exploratória Diferencial

A determinação das transições térmicas da seiva, do ligante asfáltico de referência e da mistura de seiva e ligante mostrou-se fundamental para elucidar as modificações de comportamento observadas na etapa preliminar deste trabalho. Para tanto, um bio-ligante com 20% de seiva foi produzido à temperatura de mistura de 140°C, obedecendo ao valor determinado após a análise térmica.

Na curva de DSC da seiva, apresentada na Figura 55, são observados uma transição com redução da capacidade calorífica e três picos endotérmicos. O primeiro evento corresponde à transição vítrea (T_g) a 60°C, e cada pico endotérmico está associado a uma fusão (a 101°C, 166°C e 195°C). A existência de mais de um evento de fusão evidencia novamente a complexidade química da seiva, indicando a presença de componentes de

diferentes naturezas ou ainda a formação de produtos decorrentes da degradação deste material.

Figura 55 – DSC da seiva da *Euphorbia Tirucalli* em atmosfera inerte (N_2)

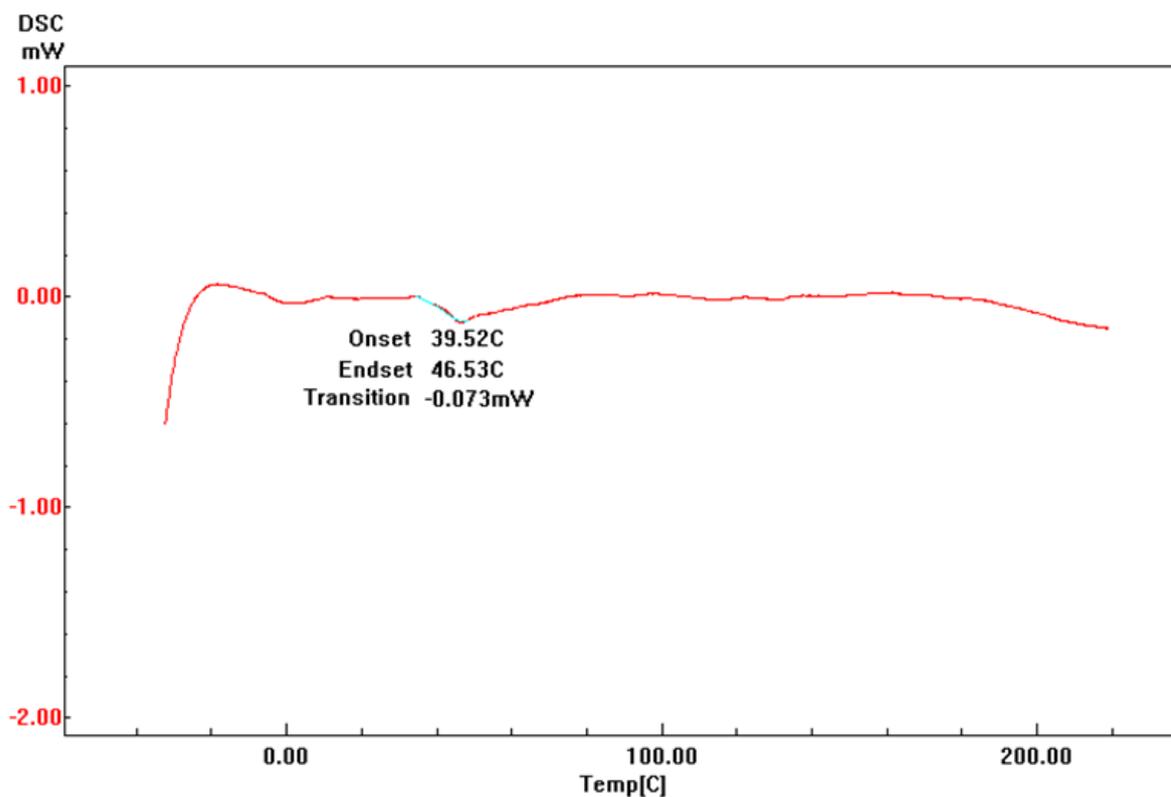


Fonte: Elaborada pelo Laboratório de Termooanálise, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC

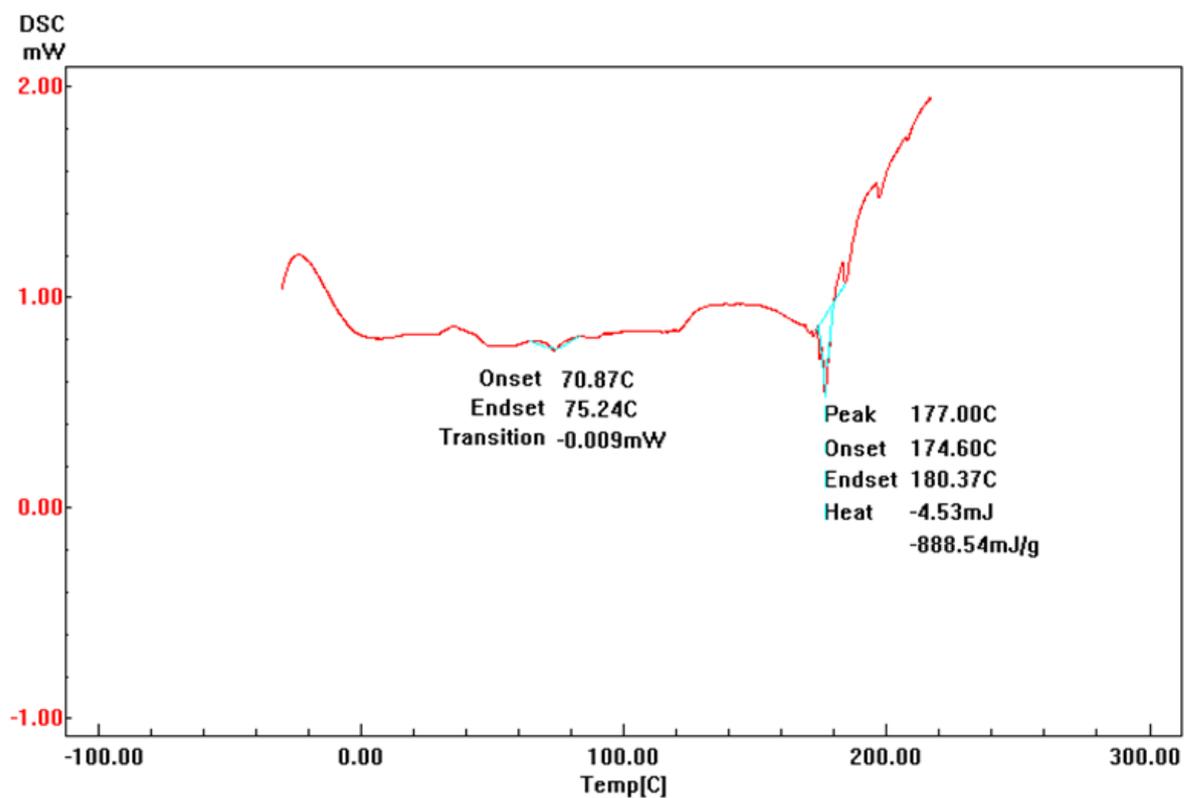
Na curva de DSC do ligante asfáltico de referência, apresentada na Figura 56, verifica-se apenas um evento endotérmico, com redução da capacidade térmica do material, a aproximadamente 43°C. Esse evento é referente à transição vítrea (T_g) do ligante.

A Figura 57 apresenta a curva de DSC para o bio-ligante formulado a partir dos dois materiais descritos acima. Nesta curva é possível observar duas transições vítreas: a primeira por volta de 40°C (possivelmente oriunda do ligante asfáltico) e a segunda a aproximadamente 73°C (acima da T_g da seiva).

A T_g a 40°C pode esclarecer a mudança de comportamento do ligante modificado aos ensaios realizados em diferentes temperaturas, observada na etapa preliminar. A 25°C (ensaios de penetração) o modificante causou um leve enrijecimento sobre o ligante asfáltico, e no intervalo de 45°C a 85°C (varreduras de frequência em DSR) a rigidez (G^*) dos ligantes modificados apresentou tendência de redução.

Figura 56 – DSC do ligante asfáltico de referência em atmosfera inerte (N₂)

Fonte: Elaborada pelo Laboratório de Termoanálise, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC

Figura 57 – DSC de um bio-ligante (LA + 20% de seiva) em atmosfera inerte (N₂).

Fonte: Elaborada pelo Laboratório de Termoanálise, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, UFC

A T_g a 73°C, por sua vez, pode justificar as maiores variações no módulo de armazenamento (G') dos ligantes modificados, uma vez que essas variações foram mais facilmente percebidas apenas em temperaturas mais elevadas.

Uma transição exotérmica de segunda ordem, observada por volta de 120°C pode elucidar a mudança de comportamento nas faixas de temperaturas de usinagem e compactação, onde o efeito fluidificante da seiva sobre o ligante asfáltico ficou bastante evidente.

A curva do DSC apresenta também um pico endotérmico a 177°C, referente à fusão deste material. Esta transição é notadamente importante, uma vez que explica porque a esta temperatura os ligantes modificados com a seiva na fase preliminar apresentaram expansão e fervura.

Em temperaturas mais elevadas, foi observada uma série de picos endotérmicos agudos durante uma reação exotérmica, o que é compatível com um processo de degradação térmica.

Nota-se que dos três eventos de fusão observados na seiva pura apenas a fusão por volta de 170°C foi observada (166°C para a seiva pura e 177°C para o bio-ligante). A fusão a 101°C na seiva foi de pequena magnitude, sugerindo que o composto sujeito a esta transição é pouco representativo, em termos quantitativos. A fusão a 195°C por sua vez, encontra-se no intervalo onde foi observado o início da degradação térmica do bio-ligante.

5.2 Resultados da Etapa II

Nesta etapa do programa experimental, a seiva B da *Euphorbia Tirucalli* foi empregada como substituto parcial do ligante asfáltico, e não mais como um modificador asfáltico. As misturas foram formuladas em teores de seiva mais elevados que na etapa preliminar (de 10% a 30%), e as misturas são agora chamadas de bio-ligantes.

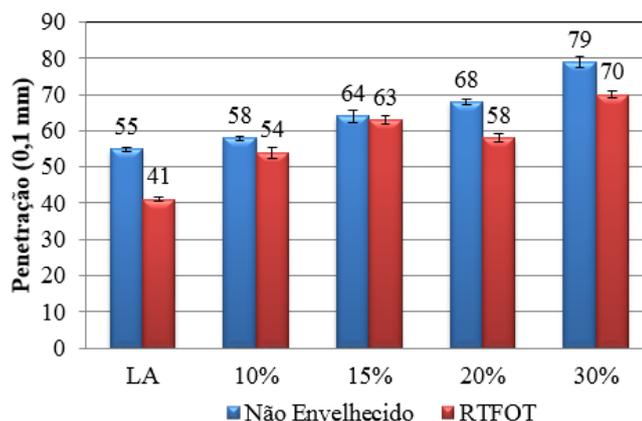
Os processos de fabricação dos bio-ligantes se deram a 140°C, conforme sugerido pela análise térmica. A temperatura do envelhecimento de curto prazo em RTFOT também obedeceu a este limite de 140°C, tendo em vista evitar a degradação da seiva.

Ressalta-se, mais uma vez, que o ligante asfáltico de referência nesta fase apresentou caracterização diferenciada com relação à amostra empregada nos ensaios preliminares e por esse motivo não são realizadas comparações quantitativas entre os resultados dessas duas etapas.

5.2.1 Propriedades físicas: Penetração e Ponto de Amolecimento

Os valores das penetrações dos bio-ligantes e do ligante asfáltico de referência, antes e após envelhecimento de curto prazo, são apresentados na Figura 58 e na Tabela 28, que também apresenta os valores das penetrações retidas.

Figura 58 – Penetração do ligante asfáltico e dos bio-ligantes, antes e após envelhecimento em RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 28 – Valores da penetração retida do ligante original e dos bio-ligantes, após RTFOT

Amostra	Penetração (0,1 mm)				
	LA	10%	15%	20%	30%
Não Envelhecido	55	58	64	68	79
RTFOT	41	54	63	58	70
Penetração Retida (%)	75%	93%	98%	85%	89%

Fonte: Elaborada pela autora

Ao contrário do que haviam indicado os ensaios preliminares, observa-se que os bio-ligantes apresentaram maiores valores de penetração que o ligante asfáltico de referência, sendo esse aumento proporcional ao teor de seiva de cada mistura. O bio-ligante 30% experimentou um aumento bastante acentuado no valor da penetração (79 décimos de milímetro), a ponto de mudar a classificação conforme a penetração do ligante asfáltico de referência.

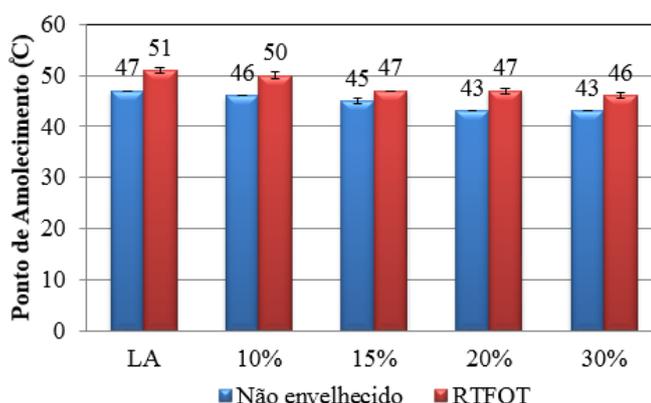
Esses resultados invertem o que havia sido observado na etapa preliminar: os incrementos de penetração indicam que a seiva promoveu um efeito de redução na rigidez do ligante asfáltico base, e que esse efeito é compatível com a adição de óleos vegetais e biodiesel observados no trabalho de Leite *et al.* (2012b) e se contrapõe ao comportamento da cera de carnaúba.

Esses resultados corroboram com a ideia de que a seiva tenha sofrido degradação durante o processo de usinagem na etapa preliminar: assim o ligante teria sofrido enrijecimento devido ao envelhecimento pelo aquecimento da mistura, ao passo em que a seiva, degradada, não mostrou o seu efeito de amolecimento.

As amostras de bio-ligantes após envelhecimento em RTFOT também apresentaram penetrações maiores que o ligante de referência, indicando uma menor rigidez no início da vida de serviço. Além disso, as penetrações retidas dos bio-ligantes são maiores que a do ligante base, sugerindo que as misturas com a seiva são menos susceptíveis aos efeitos no envelhecimento oxidativo.

Os pontos de amolecimento (PA) do ligante asfáltico e dos bio-ligantes podem ser visualizados na Figura 59, enquanto a Tabela 29 apresenta o aumento no valor do PA após RTFOT.

Figura 59 – Ponto de amolecimento do ligante asfáltico e dos bio-ligantes, antes e após envelhecimento em RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 29 – Aumento do ponto de amolecimento do ligante original e dos bio-ligantes, após RTFOT

Amostra	Ponto de Amolecimento (°C)					
	Seiva	LA	10%	15%	20%	30%
Não envelhecido	87	47	46	45	43	43
RTFOT	-	51	50	47	47	46
Aumento no PA	-	4	4	2	4	3

Fonte: Elaborada pela autora

Esse resultado é compatível com o que havia sido observado na etapa preliminar, onde o teor de 10% de seiva apresentou o mesmo ponto de amolecimento que o ligante de referência. Na presente fase, essa redução foi de apenas 1°C, não sendo uma variação relevante. Ao se aumentar o teor de ligante, no entanto, variações consideráveis no PA vão

sendo observadas, de forma que se verifica uma redução de 4°C no PA com o bio-ligante 30%.

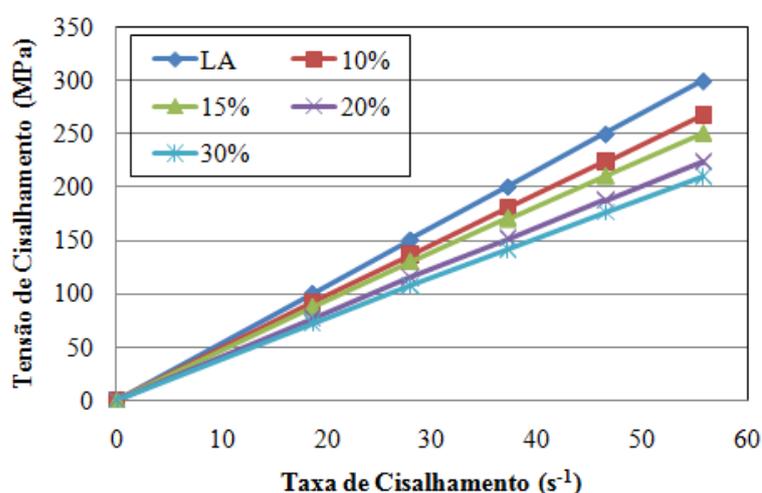
As variações nos pontos de amolecimento após RTFOT, por sua vez, não apresentaram grande magnitude, sendo observada apenas uma tendência à redução com maiores teores de seiva. À luz do ponto de amolecimento, a seiva continua se comportando como biodiesel e óleos vegetais, conforme observado na etapa preliminar.

A mudança de comportamento observada apenas na propriedade mensurada a 25°C (Penetração) pode sugerir que a temperatura elevada de mistura empregada na etapa preliminar tenha degradado compostos que seriam responsáveis por esse efeito de fluidez em temperaturas intermediárias. Nesta faixa de temperaturas, uma rigidez mais elevada poderia levar o material a apresentar um mau comportamento com relação à fadiga, sendo a redução da consistência um efeito desejável. Assim, reforça-se a importância de se manter a temperatura de mistura abaixo de 150°C, evitando assim a degradação de compostos importantes.

5.2.2 Viscosidade Brookfield

As curvas de fluxo do ligante asfáltico e dos bio-ligantes a 135°C são apresentadas na Figura 60. Mesmo com maiores teores de seiva e usinados a uma temperatura menor, as amostras de bio-ligante não mudaram o comportamento de fluido Newtoniano do asfalto de referência, assim como havia sido observado na etapa preliminar. Observou-se que a adição da seiva continuou reduzindo a viscosidade do ligante de referência, uma vez que os coeficientes angulares das curvas de fluxo diminuíram com o aumento do teor aplicado.

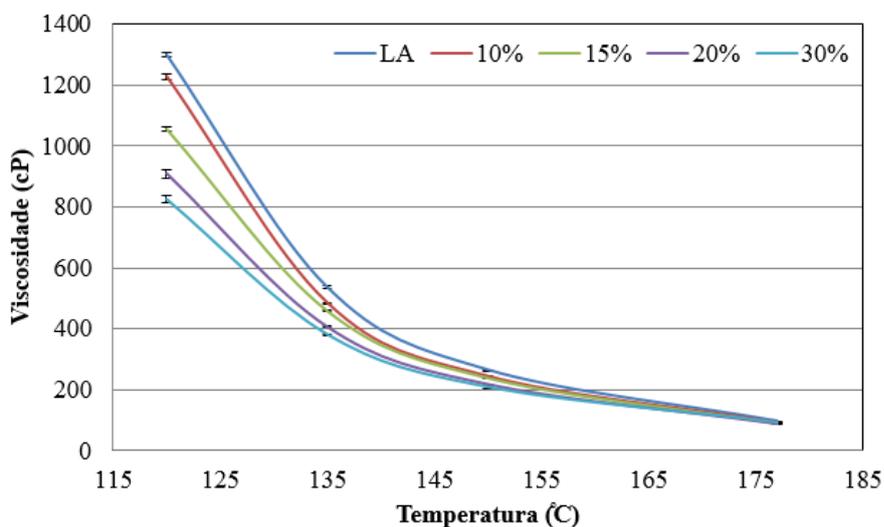
Figura 60 – Curvas de fluxo do ligante de referência e dos bio-ligantes, a 135°C



Fonte: Elaborada pela autora

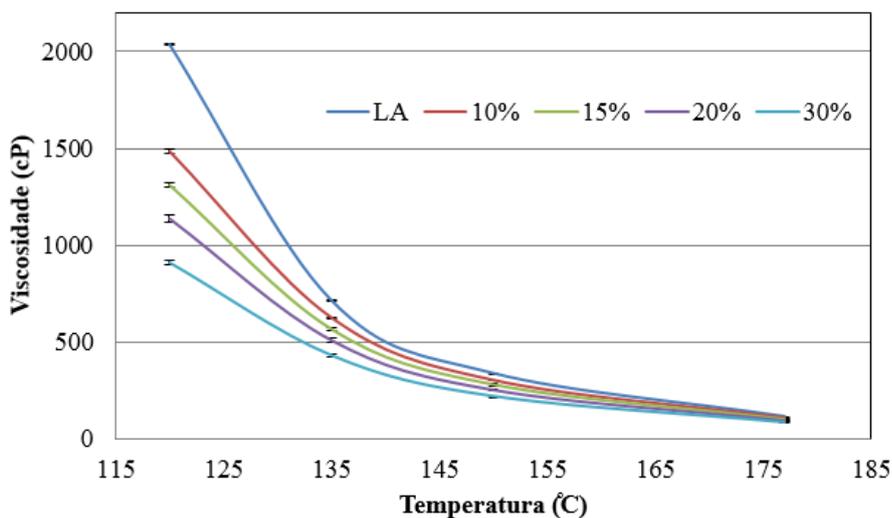
A redução da viscosidade nos bio-ligantes foi também atestada pelas curvas de viscosidade em função da temperatura, apresentadas na Figura 61 para as amostras não envelhecidas e na Figura 62 para as amostras após RTFOT.

Figura 61 – Viscosidade em função da temperatura para as amostras não envelhecidas



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 62 – Viscosidade em função da temperatura para as amostras envelhecidas em RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

As figuras indicam que maiores teores de seiva promoveram maior redução na viscosidade do ligante, especialmente após o envelhecimento, pois nessa condição as curvas dos bio-ligantes estão mais afastadas da curva do ligante de referência.

As reduções percentuais da viscosidade após a adição da seiva são apresentadas na Tabela 30. Observa-se que as variações da viscosidade foram inversamente proporcionais à

temperatura de ensaio, e diretamente proporcionais ao teor de seiva. Fini *et al.* (2011) obtiveram resultados semelhante, ao adicionarem até 10% de biomassa de dejetos suínos em um ligante asfáltico: a viscosidade reduziu com aumento no teor de aditivo, e as maiores variações foram observadas em temperaturas mais amenas.

Tabela 30 – Redução na viscosidade dos bio-ligantes quando comparados ao ligante base

Temperatura	Redução na Viscosidade (%)							
	Antes do Envelhecimento				Após o Envelhecimento			
	10%	15%	20%	30%	10%	15%	20%	30%
120°C	5,5	18,7	30,0	36,5	27,2	35,8	44,2	55,4
135°C	9,4	14,3	24,3	29,0	12,7	21,1	29,0	39,8
150°C	7,6	9,7	18,0	21,6	11,1	17,8	25,8	35,1
177°C	3,6	7,3	9,4	5,7	8,3	14,0	19,7	26,2

Fonte: Elaborada pela autora

A Tabela 30 indica ainda que as variações de viscosidade dos bio-ligantes foram mais pronunciadas em amostras envelhecidas, chegando-se a obter uma redução de mais de 50% na viscosidade do ligante base, com o teor de 30% de seiva a 120°C.

Esses resultados apontam que a seiva, quando aplicada ao ligante asfáltico em temperatura adequada, produz um efeito de solvência ainda maior após envelhecimento oxidativo em curto prazo, segundo os ensaios de viscosidade.

Na etapa preliminar, as reduções de viscosidade com a adição da seiva já haviam sido observadas, porém, após o envelhecimento houve uma diminuição neste efeito, uma vez que curvas de viscosidade das amostras modificadas com a seiva ficaram mais próximas da curva referente ao LA. Essa observação mostra, mais uma vez, o efeito deletério de se empregar temperaturas elevadas na confecção dos bio-ligantes.

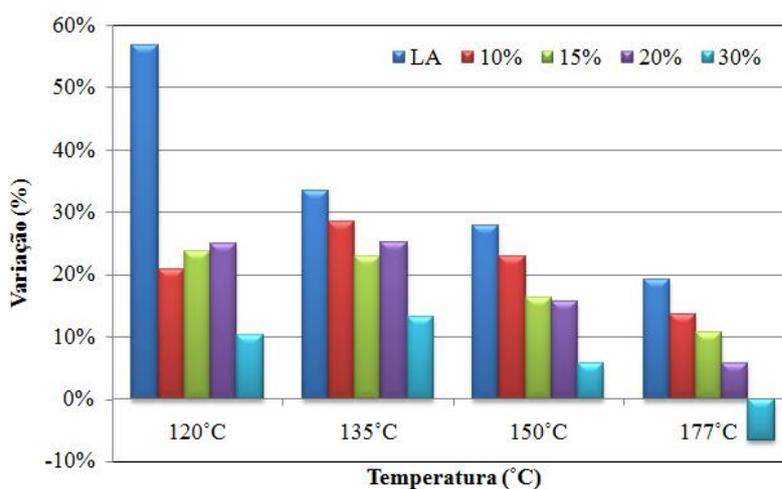
Mills-Beale *et al.* (2014) também avaliaram a variação da viscosidade de misturas de ligantes asfálticos e biomassa de dejetos suínos, antes e após RTFOT. Neste estudo, a adição da biomassa reduziu a viscosidade do ligante base em 27,6% antes do envelhecimento e 28,9% após, não sendo observada mudança no efeito deste aditivo após RTFOT.

Os efeitos do envelhecimento em RTFOT sobre as amostras estudadas na presente pesquisa podem ser analisados por meio da Figura 63, onde são apresentadas as variações de viscosidade experimentadas por cada uma delas. Esta figura indica que os efeitos do envelhecimento são menores em temperaturas mais elevadas, para todas as amostras.

A Figura 63 mostra também que as amostras de bio-ligante sofreram menores incrementos de viscosidade em todas as temperaturas, e que essa redução foi maior para maiores teores de seiva, indicando que as amostras de bio-ligantes são menos susceptíveis aos

efeitos do envelhecimento oxidativo que o ligante asfáltico de referência. Observou-se também para os bio-ligantes que os incrementos de viscosidade foram menores a 120°C que a 135°C, contrariando a tendência de comportamento e evidenciando o efeito da transição térmica de segunda ordem observada na calorimetria.

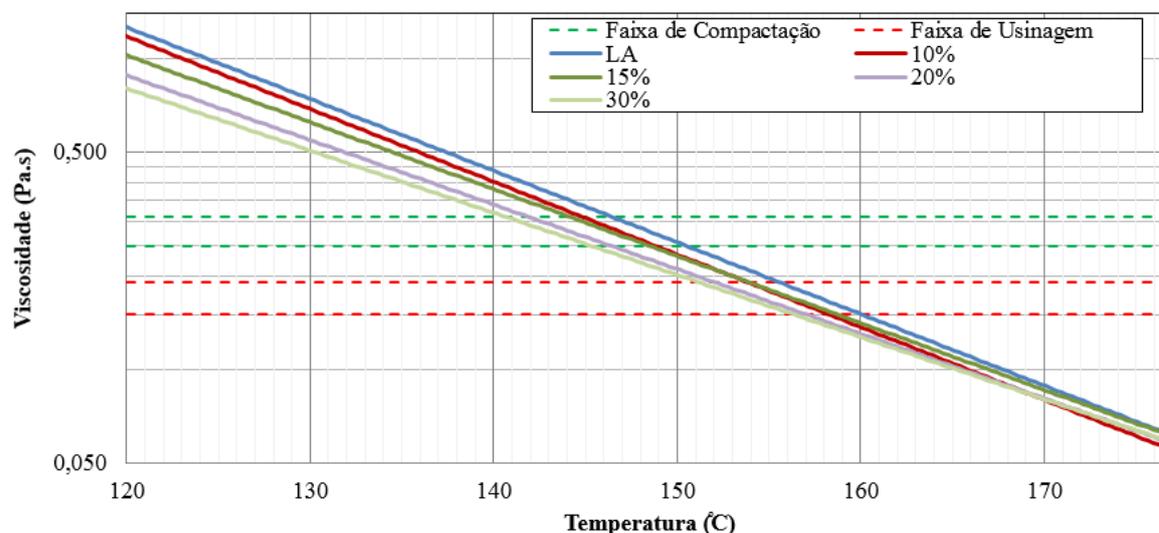
Figura 63 – Variações das viscosidades das amostras após envelhecimento de curto prazo



Fonte: Elaborada pela autora

A Figura 63 traz ainda um fato curioso: a amostra do bio-ligante 30% apresentou, aparentemente, uma redução na viscosidade a 177°C após o RTFOT. Conforme foi relatado na etapa preliminar e observado por meio das curvas de DSC, os bio-ligantes sofrem uma transição térmica (fusão) a esta temperatura, o que faz com que a amostra se expanda, sendo esse efeito mais intenso em amostras com maiores teores de seiva. Com a fusão ocorrendo exatamente à temperatura de ensaio, o material se encontra em zona de transição de comportamento e os resultados dos ensaios são possivelmente inexatos. Além disso, à temperatura de 177°C o material experimenta também degradação de matéria, conforme observado na análise termogravimétrica.

Devido à falta de confiabilidade nos resultados dos ensaios a 177°C, as Curvas Logarítmicas da Viscosidade em função da Temperatura (CLVT), apresentadas na Figura 64, foram construídas com resultados obtidos entre 120°C, 135°C e 150°C, apenas. A partir desses dados, foram lançadas linhas de tendência logarítmicas, que por sua vez foram estendidas até a temperatura de 177°C. As CLVT foram utilizadas para a determinação das temperaturas de usinagem e compactação (TUC) do ligante asfáltico e dos bio-ligantes, que são apresentadas na Tabela 31.

Figura 64 – Curva logarítmica da viscosidade *versus* temperatura para o ligante de referência e os bio-Ligantes

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 31 – Faixas de temperatura de usinagem e compactação, determinadas pelo método CLVT

Amostra	Temperatura de Usinagem e Compactação (°C)			
	TU (faixa)	TU (média)	TC (faixa)	TC (média)
LA	156–160	158	147–150	149
10%	154–158	156	145–148	147
15%	154–158	156	144–148	146
20%	152–157	155	142–146	144
30%	151–156	154	141–145	143

Fonte: Elaborada pela autora

Seguindo os resultados dos ensaios preliminares, foi observada uma redução nas temperaturas de usinagem (TU) e compactação (TC) nas amostras de bio-ligante. A ordem de grandeza dessas diminuições, no entanto, surpreendeu negativamente: a queda nas TUC com a adição de 30% de seiva nessa etapa do experimento foi a mesma obtida com apenas 10% de seiva na etapa preliminar (de 4 a 6°C). Esperava-se encontrar variações maiores, uma vez que se aumentou a quantidade de seiva, e que os bio-ligantes foram formulados em uma faixa de temperatura que os protegeu da degradação térmica.

O intervalo de temperaturas em que ocorrem os ensaios de viscosidade pode ser a razão desse comportamento inesperado. A partir de 150°C a seiva começa a degradar-se rapidamente, no seu principal evento de decomposição. Dessa forma, é provável que parte da seiva tenha sofrido degradação durante a realização do ensaio, e assim, o efeito da adição de um maior teor de seiva ao ligante asfáltico não pode ser observado.

Observou-se também que, mesmo havendo reduções, as TUC indicadas pelas CLVT são todas superiores a 140°C, que é a temperatura de segurança para se trabalhar com a

seiva. Por tanto, as temperaturas indicadas não são adequadas para o emprego dos bio-ligantes à base da *Euphorbia Tirucalli*.

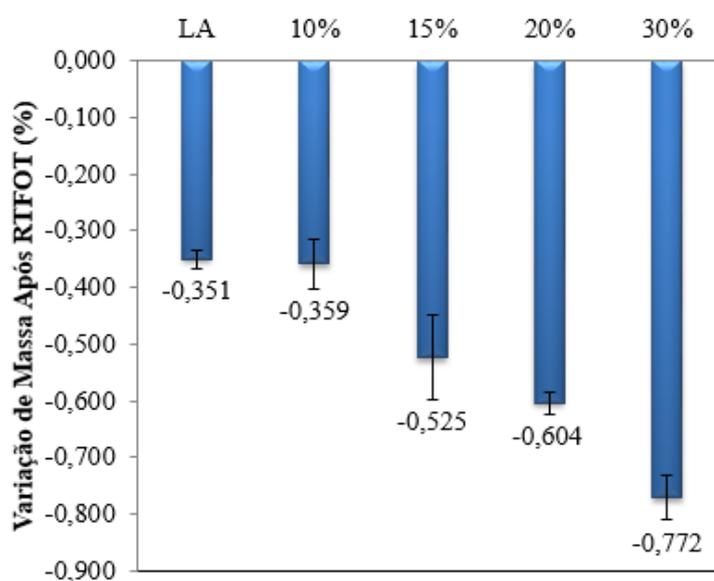
De maneira semelhante ao que vem sendo observado para ligantes modificados com polímeros, vê-se uma limitação na determinação das temperaturas de compactação e usinagem pelas CLVT. A determinação dessas temperaturas por meio de ensaios de Lubricidade ou de CDI-TDI podem ser técnicas mais adequadas para este tipo de modificação.

Uma solução para a aplicação dos bio-ligantes em misturas asfáltica pode residir no preparo da seiva. Conforme foi observado no Capítulo 3 (item 3.3.1), o ligante asfáltico se expande quando a seiva é adicionada, mostrando potencial para emprego deste material em misturas mornas com asfalto espuma. Controlando-se o teor residual de umidade durante a preparação da seiva pode vir a ser possível realizar a sua aplicação sem ultrapassar a temperatura de segurança de 140°C.

5.2.3 Variação de Massa após Envelhecimento de Curto Prazo

As variações de massa das amostras de ligante e bio-ligantes observadas após simulação de envelhecimento oxidativo em estufa de filme fino rotativo são apresentadas na Figura 65.

Figura 65 – Variação de massa no ligante de referência e nos bio-ligantes após RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com a ASTM D2872 (2012, p. 5, tradução nossa)⁴ “... *durante o ensaio, componentes voláteis evaporam, causando uma redução na massa, enquanto o oxigênio reage com a amostra, causando um aumento na massa. Os efeitos combinados determinam se a amostra tem no geral um ganho ou perda de massa.*”

Para todas as amostras as variações apresentaram valores negativos, indicando perda de massa, o que significa que o envelhecimento se deu principalmente por perda de voláteis, sofrendo menos influência dos processos oxidativos.

Observou-se que houve um aumento na perda de massa com o teor de seiva aplicado nos bio-ligantes, indicando que quanto maior o teor de seiva, mais o balanço entre perda de voláteis e processos oxidativos tende para a perda de voláteis. Assim, quanto maior a quantidade de seiva no material, maior é a sua volatilização ou menor sua oxidação.

Um aumento considerável na volatilização da seiva não era esperado, uma vez os materiais já haviam sido submetidos à temperatura de envelhecimento durante o processo de mistura, pelo período de 60 minutos. Esperava-se que os compostos voláteis da seiva tivessem sido volatilizados durante a fabricação dos bio-ligantes.

A oxidação do material asfáltico conduz ao aumento de asfaltenos, que resulta em seu enrijecimento. Quanto maior a porção de seiva na mistura, menor a porção de asfalto, logo, menor a oxidação sofrida pelo material e menor o seu enrijecimento.

Essa tese seria compatível com o que foi observado nos ensaios realizados anteriormente (penetração, ponto de amolecimento e viscosidade): de um modo geral, as amostras de bio-ligantes apresentaram rigidez menores que o ligante asfáltico após envelhecimento em RTFOT.

Tomando como referência a ASTM D6373-15 (2015), vê-se que, mesmo com o aumento nas variações de massa, todos os bio-ligantes atendem as especificações no que se refere a este quesito, uma vez que este deve ser de, no máximo, 1%. No entanto, ao se ter como referência ANP (2005), verifica-se que os bio-ligantes com teores de seiva a partir de 15% não atendem as especificações brasileiras, cujo limite máximo para esta propriedade é de apenas 0,5%.

⁴ Texto Original: *During the test, volatile components evaporate, causing a decrease in mass, while oxygen reacts with the sample, causing an increase in mass. The combined effect determines whether the sample has an overall mass gain or an overall mass loss.*

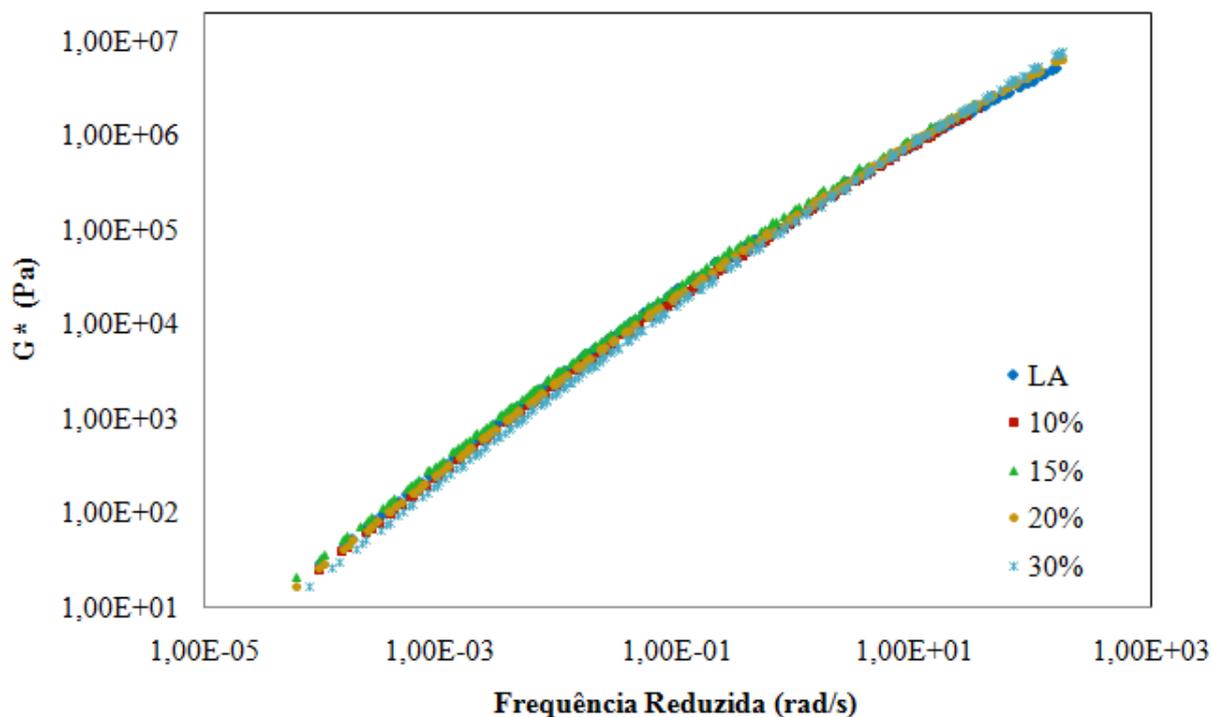
5.2.4 Parâmetros Viscoelásticos Determinados por Meio do Reômetro de Cisalhamento Dinâmico

Os parâmetros viscoelásticos dos bio-ligantes foram obtidos por meio de varredura de frequência em reômetro de cisalhamento dinâmico. Nesta etapa, os ligantes foram submetidos a varreduras de 1 a 160 rad/s, às temperaturas de classificação de PG: de 46°C a 88°C (altas) e de 40°C a 4°C (intermediárias), incluindo 25°C. As curvas mestras dos diversos parâmetros foram construídas, com base no Princípio da Superposição Tempo-Temperatura, por meio do software *Rheology Advantage Data Analysis*®, empregando as equações de Williams, Landel e Ferry (WLF) para a determinação dos fatores de deslocamento, com temperatura de referência de 25°C.

5.2.4.1 Efeitos da Seiva Sobre o Módulo Complexo em Amostras Não-Envelhecidas

As curvas mestras do módulo complexo (G^*) das amostras não envelhecidas são apresentadas na Figura 66.

Figura 66 – Curvas mestras do G^* em função da frequência, para amostras não envelhecidas



Fonte: Elaborada pela autora

Semelhante ao que foi observado na etapa preliminar, essas curvas se mostraram novamente próximas umas das outras, sugerindo variações de pequena magnitude. Mais uma

vez não foram observadas grandes dispersões, ramificações ou mudanças bruscas de forma, mesmo nas curvas referentes a maiores teores de seiva.

No entanto, a tendência à redução da rigidez com o aumento do teor de seiva não foi confirmada em todo o intervalo de frequência. O que se observa nesta etapa é que o módulo complexo tende a reduzir em baixas frequências (altas temperaturas), e a aumentar em altas frequências (baixas temperaturas), mostrado por uma tendência à rotação das curvas em torno de um ponto intermediário, especialmente as que representam materiais com maiores teores de seiva.

Atribui-se essa mudança de tendência de comportamento ao fato das novas curvas incluírem dados reológicos medidos em temperaturas intermediárias (40°C a 4°C). Como visto nos resultados de Calorimetria Exploratória Diferencial, os bio-ligantes à base da seiva de aveloz passam por diversas transições térmicas, incluindo uma transição vítrea por volta de 40°C, o que poderia ser a explicação para a mudança de comportamento ao se levar em conta temperaturas mais baixas.

A Tabela 32 apresenta as variações percentuais sofridas pelo módulo complexo após a adição da seiva no ligante asfáltico base, em cada temperatura de ensaio. Observa-se que as variações associadas a baixos teores de seiva (até 10%) são de pequena grandeza (menores que 25%), conforme já havia sido analisado na etapa preliminar. Por outro lado, as variações geradas por maiores teores de seiva já se mostram mais sensíveis em algumas temperaturas, a exemplo do incremento de 85% de G^* com o teor de 30% de seiva a 4°C. Durante o maior intervalo de temperaturas (excetuando-se 4°C), a adição de seiva promoveu reduções de 12% a 45% (em valores absolutos) no módulo complexo do ligante base.

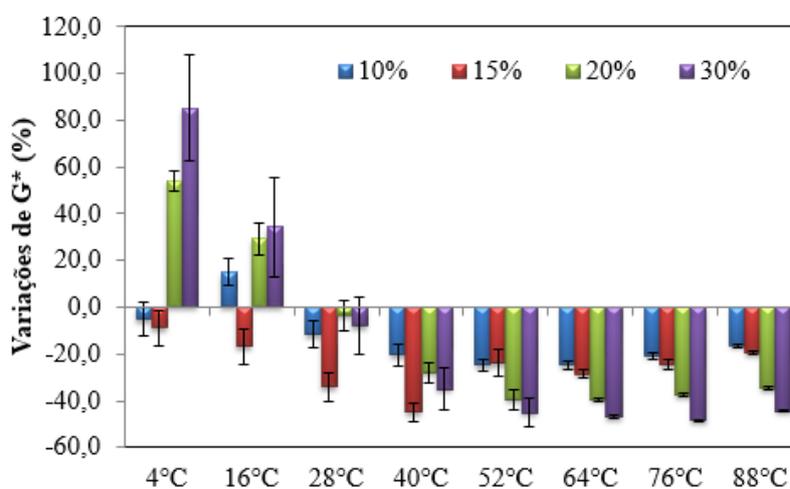
Tabela 32 – Variação de G^* com a adição de seiva, para amostras não envelhecidas

Teor	Variação Percentual de G^*							
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C
10%	-5,2	15,1	-11,8	-20,5	-24,7	-24,7	-20,9	-16,6
15%	-8,9	-16,8	-34,2	-44,9	-23,9	-28,5	-21,1	-19,5
20%	54,0	29,3	-3,6	-27,9	-39,5	-39,5	-37,5	-34,6
30%	85,3	34,2	-8,0	-35,0	-45,2	-47,0	-48,6	-44,4

Fonte: Elaborada pela autora

Os dados da Tabela 32, esquematizados na Figura 67, provam que a adição de grandes teores de seiva (a partir de 20%) tende a reduzir o módulo complexo do ligante em elevadas temperaturas, e a majorá-los em temperaturas mais baixas. Nota-se que essa transição de comportamento começa a acontecer abaixo de 40°C, coincidindo com a transição vítrea dos materiais.

Figura 67 – Variações de G^* com a adição de seiva, para amostras não envelhecidas



Fonte: Elaborada pela autora

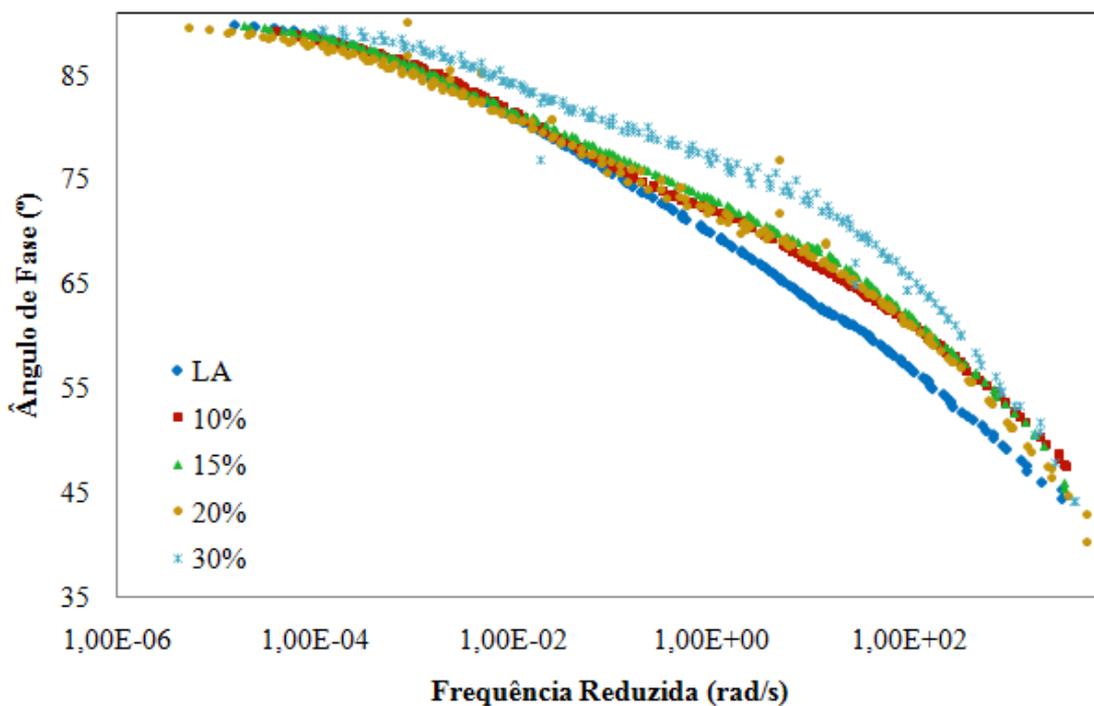
Embora que ainda seja de pequena dimensão (curvas mestras mostram-se praticamente superpostas), esse não é um efeito desejável, uma vez que o seu significado prático é que os bio-ligantes tendem a apresentar uma maior susceptibilidade térmica e à deformação permanente que o ligante asfáltico de referência.

5.2.4.2 Efeitos da Seiva Sobre o Ângulo de Fase em Amostras Não-Envelhecidas

O ângulo de fase é uma propriedade viscoelástica que é mais sensível a mudanças na estrutura química do que o módulo complexo, de forma que a adição de seiva promoveu mudanças mais visíveis nas suas curvas mestras, apresentadas na Figura 68.

Em baixas frequência, as curvas relativas a menores teores de seiva mantiveram-se próximas à curva referente ao ligante asfáltico, concordando com o que havia sido observado na etapa preliminar. A única exceção foi o bio-ligante 30%, onde o maior teor de seiva promoveu modificações mais substanciais desde baixas frequências.

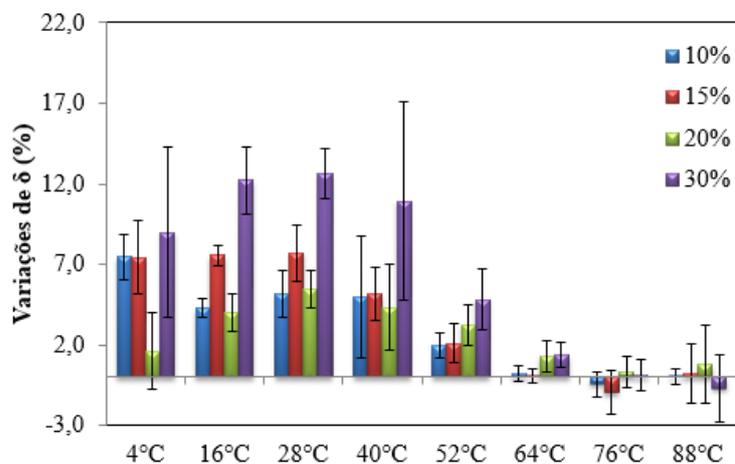
No entanto, a partir de uma determinada condição de frequência/temperatura, as curvas mudaram bruscamente de forma, apresentando a formação de um patamar, e afastando-se da curva do ligante base em direção a valores mais elevados de δ . A quebra na suavidade da curva indica a ocorrência de uma mudança estrutural, e a formação do patamar é compatível com o que se observa para ligantes asfálticos cerosos, tipo GEL ou modificados com polímero (AIREY, 1997).

Figura 68 – Curvas mestras de δ em função da frequência, para amostras não envelhecidas

Fonte: Elaborada pela autora

Após o patamar, é possível verificar que as inclinações das curvas mudam novamente, de forma que as diferenças entre elas vão diminuindo até que tendem a convergir no extremo do gráfico relativo a elevadas frequências/baixas temperaturas.

A avaliação quantitativa das mudanças ocorridas no ângulo de fase é realizada por meio dos valores das variações de δ com teor de seiva aplicado, e ilustrados na Figura 69 e exibidos na Tabela 33.

Figura 69 – Variações de δ com a adição de seiva, para amostras não envelhecidas

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 33 – Variação percentual de δ com a adição de seiva, para amostras não envelhecidas

Teor	Variação Percentual de δ							
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C
10%	7,5	4,3	5,2	8,2	1,9	0,2	-0,4	0,0
15%	7,4	7,6	7,7	6,7	2,1	0,1	-0,5	0,3
20%	0,6	4,0	5,5	7,6	3,3	1,3	0,3	0,8
30%	9,0	12,2	12,6	14,0	4,8	1,4	0,1	-0,7

Fonte: Elaborada pela autora

De um modo geral, maiores teores de seiva resultaram em maiores variações do ângulo de fase, à exceção do teor de 20% que apresentou variações menores que os teores de 10% e 15% em algumas temperaturas.

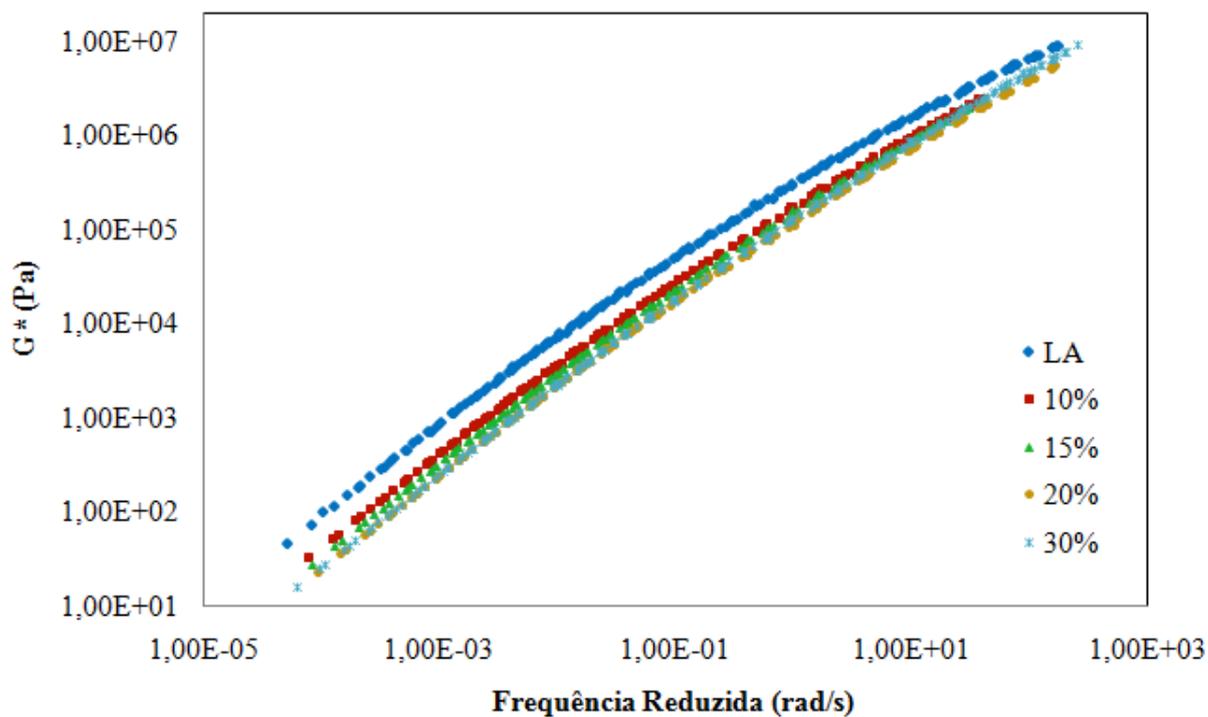
A Figura 69 mostra com clareza a natureza das modificações ocorridas no ângulo de fase do ligante a partir da adição de seiva, sendo observados dois padrões de comportamento notadamente divididos pela temperatura de 40°C. Nota-se que em temperaturas elevadas a adição de seiva provocou pequenas variações no ângulo de fase (menores que 5%), e que estas variações decresceram com o aumento de temperatura. O oposto disso foi observado em temperaturas intermediárias: as variações de δ foram consideravelmente maiores (até 14%), além de verificar uma redução nas variações de δ com a redução da temperatura. Desta forma, fica mais uma vez evidente os efeitos da transição vítrea dos bio-ligantes sob o seu comportamento reológico.

A avaliação das curvas mestras do ângulo de fase para amostras não envelhecidas sugeriu que em temperaturas elevadas o balanço elasticidade/fluidez dos bio-ligantes é semelhante ao do ligante asfáltico de referência, com uma leve tendência a um comportamento mais fluido. No entanto, em altas frequências/baixas temperaturas bio-ligantes apresentam ângulos de fase mais elevados, proporcionando comportamento menos elástico e mais fluido que o ligante asfáltico de referência.

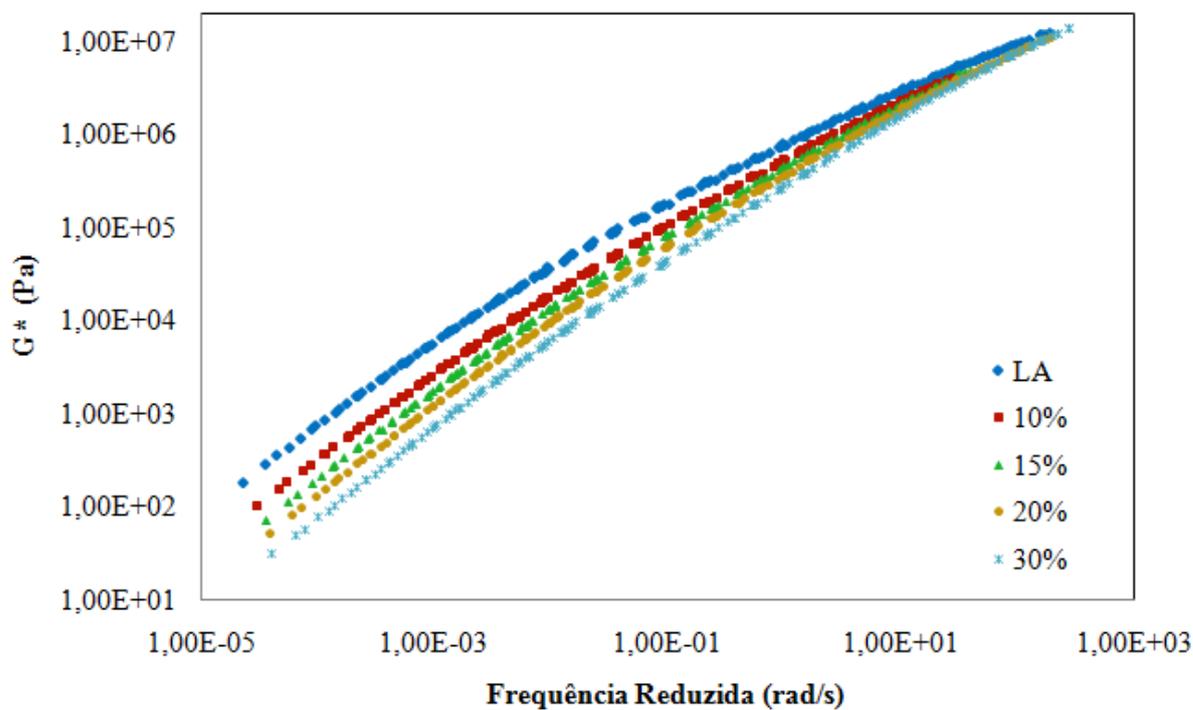
5.2.4.3 Efeitos da Seiva sobre o Módulo Complexo Após Envelhecimento

As curvas mestras de G^* em função da frequência para as amostras após envelhecimento em RTFOT e PAV são apresentadas nas Figura 70 e Figura 71, respectivamente.

Ambas as figuras mostraram um maior distanciamento entre as curvas alusivas aos bio-ligantes e ao ligante de referência, especialmente em baixas frequências, o que indica que após a simulação do envelhecimento as amostras de bio-ligantes apresentaram rigidez ainda menor, se comparadas ao ligante base.

Figura 70 – Curvas mestras de G^* em função da frequência, após RTFOT

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 71 – Curvas mestras de G^* em função da frequência, após PAV

Fonte: Elaborada pela autora

Após simulação do envelhecimento de longo prazo, os efeitos da aplicação de maiores teores de seiva ficaram mais evidentes, uma vez que foi observado um maior distanciamento entre as curvas dos diversos bio-ligantes. Isso indica que a aplicação de maiores teores de seiva promoveu uma menor susceptibilidade ao envelhecimento termo-oxidativo.

Divergindo do que foi observado para as amostras não envelhecidas, percebe-se que os bio-ligantes apresentaram menores valores de G^* em todo o intervalo de frequências. Desta forma, tanto no início quanto ao fim da vida útil de serviço (pós-RTFOT e pós-PAV, respectivamente) os bio-ligantes apresentam menor rigidez, o que sugere um melhor comportamento com relação à fadiga, em detrimento de uma menor resistência à deformação permanente.

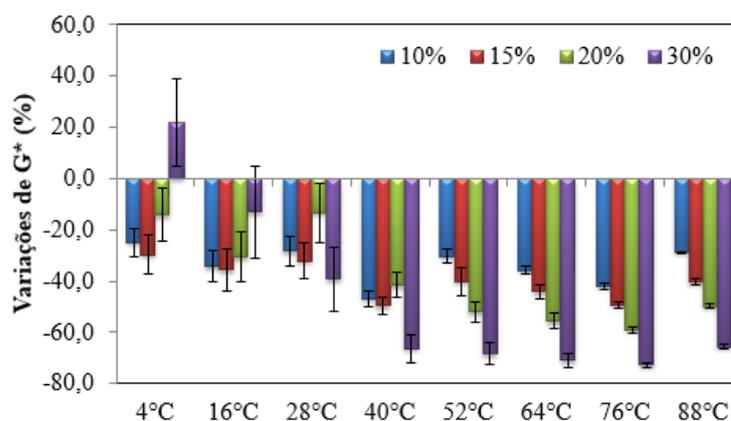
As figuras sugerem ainda que todos os ligantes estudados tendem a apresentar a mesma rigidez em condições extremas de frequência, pois as curvas convergem no ponto de frequência máxima de estudo. Esta é uma observação comum no universo dos diferentes ligantes asfálticos disponíveis na literatura. Airey (1997) já havia notado essa tendência ao trabalhar com três tipos diferentes de ligantes asfálticos, modificados com os polímeros EVA e SBS (num total de seis amostras). Este autor citou ainda outro trabalho (Lenoble *et al.*, 1993 apud Airey, 1997) onde se afirmava que em temperaturas abaixo de 10°C o módulo complexo de ligantes asfálticos puros ou modificados com diversos tipos de polímeros são muito similares, e que estes materiais tendem para o mesmo valor de G^* , independente do tipo de modificante ou do grau de desempenho (PG) do ligante asfáltico.

As variações nos valores do módulo complexo do bio-ligantes com relação ao ligante asfáltico de referência, para as amostras após RTFOT são apresentadas na Tabela 34 e ilustradas na Figura 72, enquanto a Tabela 35 e a Figura 73 se referem às variações para as amostras após PAV.

Tabela 34 – Variações percentuais de G^* , para as amostras após RTFOT

Teor	Variação Percentual de G , após RTFOT*							
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C
10%	-25,0	-34,2	-28,3	-46,8	-30,2	-35,8	-41,9	-28,6
15%	-29,7	-35,6	-32,1	-49,5	-40,2	-44,2	-49,3	-40,3
20%	-14,1	-30,7	-13,4	-41,6	-51,9	-55,6	-59,0	-49,9
30%	21,8	-13,1	-39,2	-66,3	-68,5	-70,7	-72,8	-65,6

Fonte: Elaborada pela autora

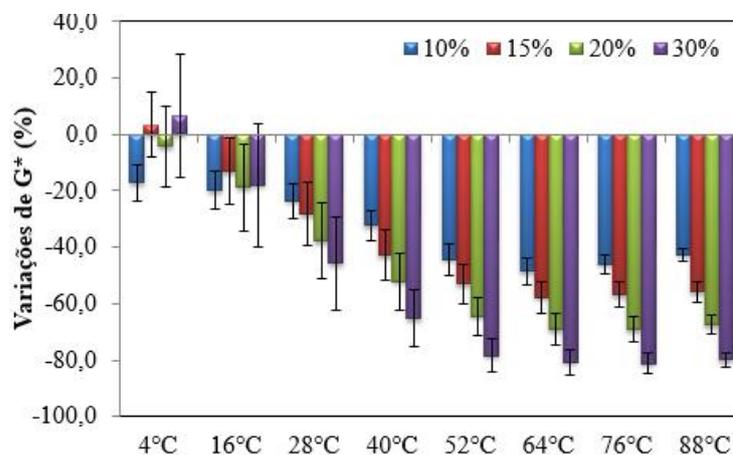
Figura 72 – Variações Percentuais de G^* , para amostra após RTFOT

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 35 – Variações percentuais de G^* , para as amostras após PAV

Teor	Variação Percentual de G^* ,							
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C
10%	-17,1	-19,8	-23,6	-32,3	-44,2	-48,5	-46,0	-42,7
15%	3,3	-13,2	-28,3	-42,8	-52,9	-57,8	-56,9	-55,7
20%	-4,2	-18,8	-37,9	-52,2	-64,5	-69,1	-69,2	-67,4
30%	6,5	-18,0	-45,6	-65,2	-78,3	-80,7	-81,2	-79,8

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 73 – Variações Percentuais de G^* , para as amostras após PAV

Fonte: Elaborada pela autora

Esses dados indicam que as variações no G^* entre as amostras de bio-ligantes e o ligante de referência tenderam à constância em temperaturas elevadas, mas foram reduzidas em temperaturas intermediárias, em ambas as condições de envelhecimento. Verificou-se também, especialmente nas curvas pós-PAV, que as variações se aproximaram de zero em 4°C, corroborando com o que foi comentado anteriormente.

Foi observado ainda que, para as amostras envelhecidas em curto prazo, as variações foram da ordem de 29% a 73% em temperaturas elevadas, e de 13% a 66% em temperaturas intermediárias (em valores absolutos). Para as amostras envelhecidas em longo prazo, o intervalo de variações foi mais restrito em altas temperaturas (de 43% a 81%) e mais amplo em temperaturas intermediárias (de 3% a 65%). Assim, as variações médias entre os bio-ligantes e o ligante de referência, que era de 16% antes do envelhecimento, subiram para 40% após RTFOT e 44% após PAV.

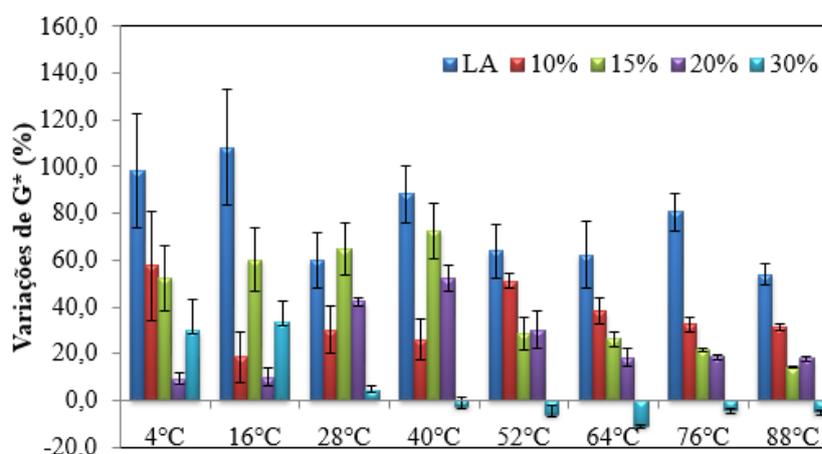
Os efeitos do envelhecimento sofrido individualmente por cada uma das amostras podem ser mensurados comparando-se as variações em seus módulos complexos obtidos nas condições não envelhecida e envelhecida. Essas variações são apresentadas na Tabela 36 e na Figura 74, para os efeitos do envelhecimento em RTFOT, e na Tabela 37 e na Figura 75 para os efeitos pós-PAV.

Tabela 36 – Variações percentuais de G^* devido ao envelhecimento em RTFOT

Temperatura	Variação Percentual de G^*								
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C	Média
LA	98,3	108,3	59,9	88,2	64,0	62,3	80,6	53,8	76,9
10%	57,6	18,6	30,1	26,1	51,1	38,0	32,6	31,6	37,5
15%	52,3	60,2	64,9	72,6	28,6	26,1	21,3	14,1	42,5
20%	9,2	10,0	42,4	51,9	30,2	18,4	18,5	17,8	24,8
30%	29,8	33,3	4,3	-2,7	-6,1	-11,0	-4,4	-5,0	4,8

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 74 – Variações percentuais de G^* devido ao envelhecimento em RTFOT

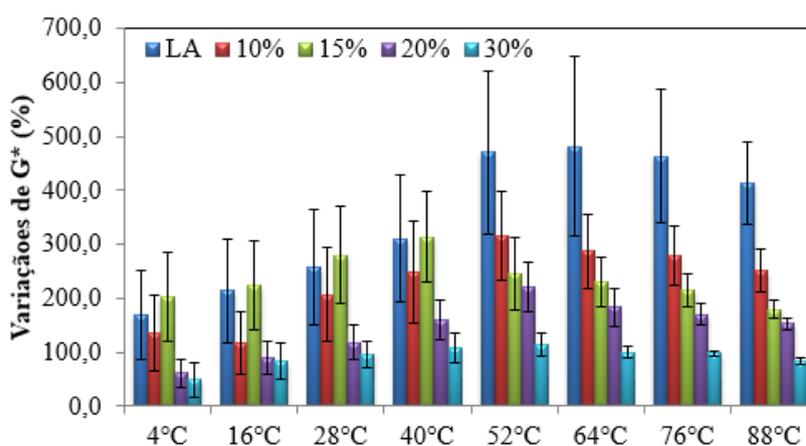


Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 37 – Variações percentuais de G^* devido ao envelhecimento em PAV

Temperatura	Variação Percentual de G^*								Média
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C	
LA	169,4	214,8	256,8	310,4	470,7	481,9	463,8	414,1	347,7
10%	135,1	116,8	207,2	247,5	315,2	287,1	279,2	251,2	229,9
15%	202,3	223,4	280,4	314,0	245,5	230,4	214,9	179,5	236,3
20%	60,8	88,6	118,5	159,5	222,0	183,7	170,3	153,0	144,6
30%	49,5	83,3	96,6	107,0	113,3	99,4	97,8	83,3	91,3

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 75 – Variações percentuais de G^* devido ao envelhecimento em PAV

Fonte: Elaborada pela autora

Após RTFOT, a amostra do ligante asfáltico de referência incrementou sua rigidez em 77%, em média, enquanto o bio-ligante 30% experimentou aumento médio de menos de 5%. As diferenças após PAV foram ainda maiores: o ligante de referência ficou 3,5 vezes mais rígido, enquanto a rigidez do bio-ligante 30% não chegou nem mesmo a duplicar.

A Figura 74 mostrou graficamente um efeito improvável: após envelhecimento de curto prazo, as amostras do bio-ligante 30% teriam experimentado uma redução na rigidez em temperaturas maiores de 40°C. Acredita-se, no entanto, que os incrementos de rigidez para esse bio-ligante são muito pequenos, enquanto a variabilidade dos resultados dos ensaios em DSR é muito elevada. Sob este raciocínio, sugere-se que o bio-ligante 30% pouco sofreu os efeitos do envelhecimento, a ponto de não ultrapassar as variações impostas pela própria metodologia do ensaio.

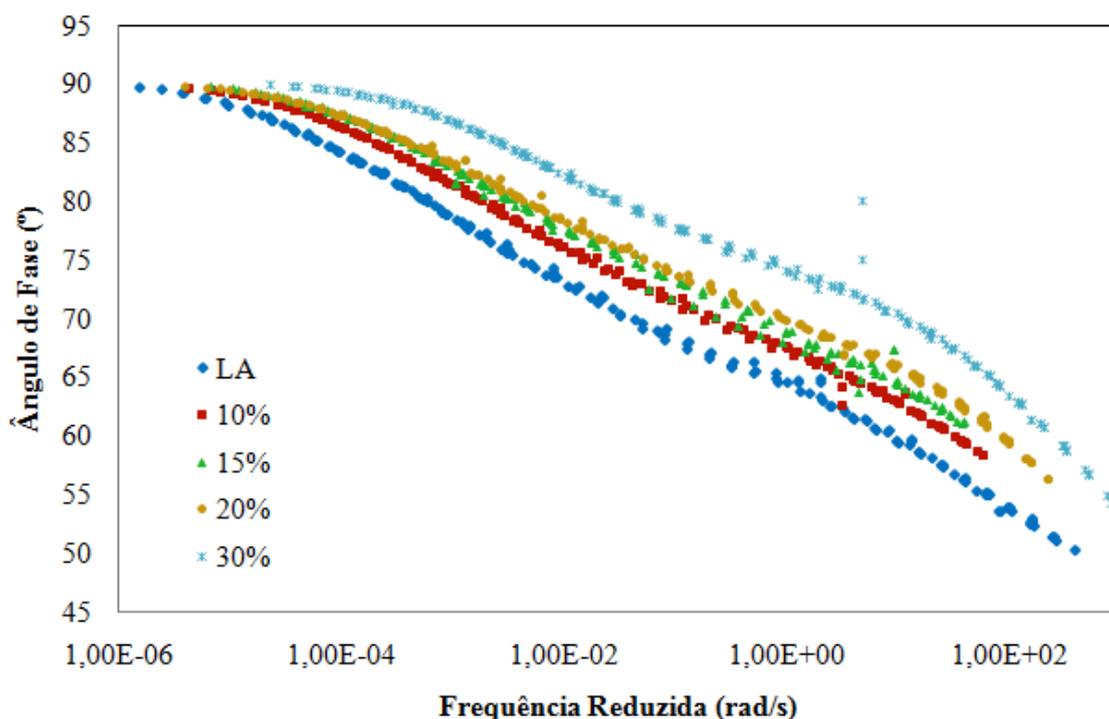
Os resultados indicaram que, de um modo geral, as amostras de bio-ligantes sofreram menores variações de G^* que a amostra do ligante de referência, e que quanto maior o teor de seiva, menores foram as variações, o que mostra que a seiva protegeu as amostras dos efeitos do enrijecimento por envelhecimento oxidativo. Provavelmente esse efeito decorre

da menor concentração de asfaltenos nas amostras com maiores teores de seiva, uma vez que a porção de ligante sujeita à oxidação é menor.

5.2.4.4 Efeitos da Seiva sobre o Ângulo de Fase Após Envelhecimento

As curvas mestras do ângulo de fase das amostras após envelhecimento em RTFOT e em PAV são apresentadas na Figura 76 e na Figura 77, respectivamente.

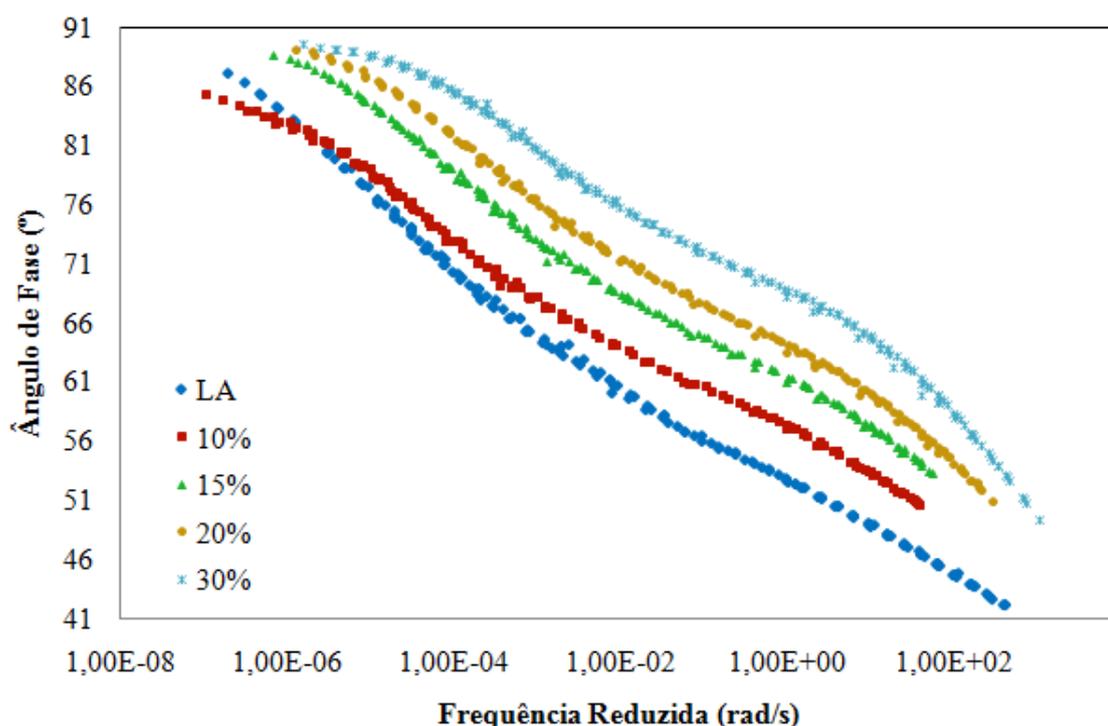
Figura 76 – Curvas mestras de δ em função da frequência, após RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

As figuras indicaram que o formato das curvas mestras do ângulo de fase dos bio-ligantes não sofreu alteração após os processos de envelhecimento: a formação do patamar e o deslocamento das curvas em direção a maiores ângulos de fase continuaram presentes nas figuras.

As curvas referentes ao ligante asfáltico base, no entanto, apresentaram a formação de um patamar que não havia sido observado na amostra não envelhecida, indicando que o ligante de referência tem um comportamento compatível com ligantes de estrutura química tipo GEL. Esse patamar foi formado no mesmo intervalo de frequências observado para os bio-ligantes, mostrando que a transição vítrea experimentada pelos bio-ligantes por volta de 40°C é realmente proveniente da amostra do ligante asfáltico.

Figura 77 – Curvas mestras de δ em função da frequência, após PAV

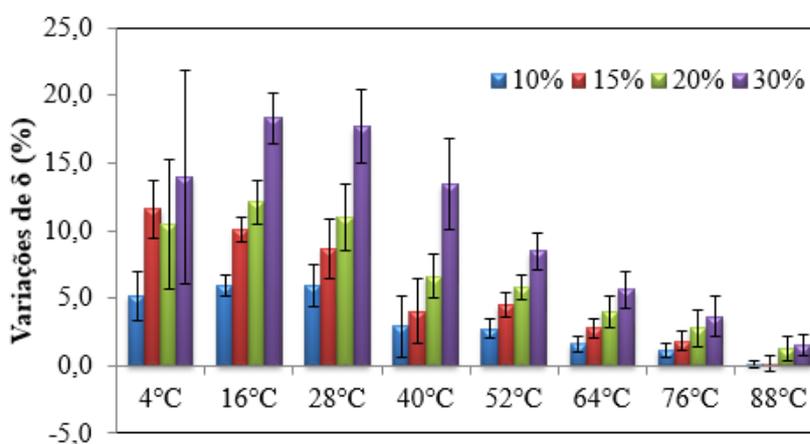
Foi observado um maior distanciamento entre as curvas referentes ao bio-ligante e o ligante de referência, mostrando que as amostras de bio-ligantes apresentaram maiores ângulos de fase que a amostra de ligante base, após envelhecimento. Este efeito foi ainda mais proeminente após PAV, onde as curvas referentes aos bio-ligantes estavam mais afastadas entre si, evidenciando a majoração deste efeito com a aplicação de maiores teores de seiva

As variações que a adição da seiva promoveu no ângulo de fase do ligante de referência após envelhecimento RTFOT são apresentadas na Tabela 38 e na Figura 78. As modificações observadas após PAV também foram mensuradas e seus valores apresentados na Tabela 39 e na Figura 79.

Tabela 38 – Variações percentuais de δ , para as amostras após RTFOT

Teor	Variação Percentual de δ							
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C
10%	5,2	6,0	6,0	2,9	2,8	1,6	1,2	0,1
15%	11,6	10,0	8,7	4,1	4,5	2,8	1,8	0,1
20%	10,4	12,1	11,0	6,6	5,8	4,0	2,8	1,3
30%	14,0	18,3	17,7	13,4	8,5	5,6	3,6	1,5

Fonte: Elaborada pela autora

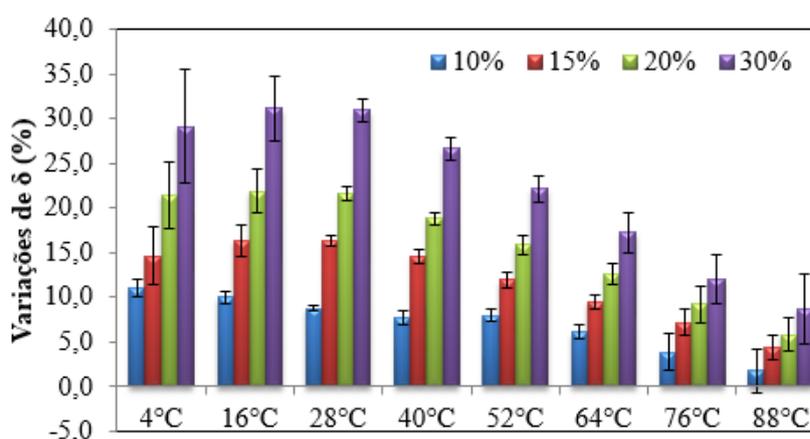
Figura 78 – Variações percentuais de δ , para as amostras após RTFOT

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 39 – Variações percentuais de δ , para as amostras após PAV

Teor	Variação Percentual de δ							
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C
10%	11,1	9,9	8,8	7,7	8,0	6,1	3,8	1,8
15%	14,6	16,3	16,2	14,6	11,9	9,5	7,1	4,4
20%	21,4	21,9	21,6	18,8	15,9	12,6	9,2	5,8
30%	29,1	31,1	30,9	26,6	22,1	17,2	12,0	8,7

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 79 – Variações percentuais de δ , para as amostras após PAV

Fonte: Elaborada pela autora

Os gráficos mostram claramente que os incrementos nos ângulos de fase foram diretamente proporcionais ao teor de seiva aplicado, e inversamente proporcionais à temperatura, em ambas as condições de envelhecimento. Em outras palavras, a adição de teores mais elevados de seiva conduziu a maiores ângulos de fase, especialmente em baixas temperaturas. Do ponto de vista prático, os bio-ligantes se mostraram menos elásticos e mais

fluidos que o ligante asfáltico de referência, e este efeito é mais intenso em temperaturas intermediárias, onde o principal defeito associado é o trincamento por fadiga.

Antes do envelhecimento havia sido observado outro padrão de comportamento. A adição de seiva havia provocado efeitos diferentes em temperaturas intermediárias e em temperaturas elevadas. No primeiro intervalo (de 4°C a 40°C) observou-se que as variações cresciam com o aumento da temperatura, e no segundo intervalo (de 40°C a 88°C) as variações decresciam com o aumento da temperatura.

Note-se que antes do envelhecimento a curva mestra do ângulo de fase do ligante de referência não havia apresentado a formação do patamar, que é indicativo dos efeitos da transição vítrea. Esses efeitos ficaram mais evidentes após o envelhecimento, de forma que o ligante base apresentou o mesmo formato de curva mestra que os bio-ligantes, e por isso, houve apenas um padrão de variações entre as diferentes amostras.

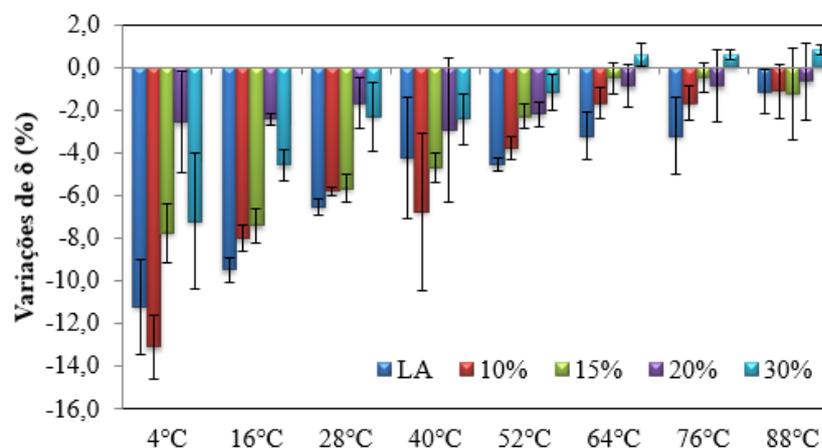
As variações individuais decorrentes do envelhecimento de curto prazo para cada uma das amostras são apresentadas na Tabela 40 e na Figura 80. Os efeitos do envelhecimento de longo prazo são apresentados na Tabela 41 e na Figura 81.

Tabela 40 – Variações percentuais de δ devido ao envelhecimento em RTFOT

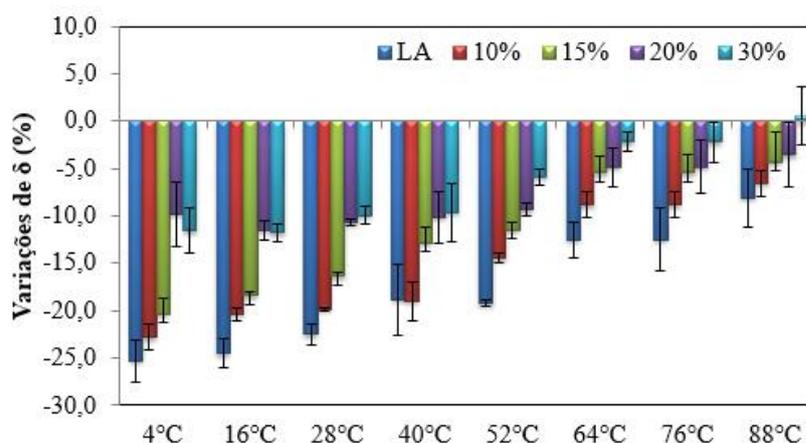
Temperatura	Variação Percentual de δ								Média
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C	
LA	-11,2	-9,5	-6,5	-2,2	-4,6	-3,2	-3,2	-1,2	-5,2
10%	-13,1	-8,0	-5,8	-6,8	-3,8	-1,7	-1,7	-1,1	-5,2
15%	-7,8	-7,4	-5,7	-4,7	-2,3	-0,5	-0,5	-1,2	-3,8
20%	-2,6	-2,4	-1,7	-2,9	-2,2	-0,9	-0,9	-0,6	-1,8
30%	-7,2	-4,6	-2,3	-2,5	-1,2	0,1	0,1	1,1	-2,1

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 80 – Variações percentuais de δ devido ao envelhecimento em RTFOT



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 81 – Variações percentuais de δ devido ao envelhecimento em PAV

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 41 – Variações percentuais de δ devido ao envelhecimento em PAV

Temperatura	Variação Percentual de δ								Média
	4°C	16°C	28°C	40°C	52°C	64°C	76°C	88°C	
LA	-25,3	-24,5	-22,5	-18,8	-19,2	-12,5	-12,5	-8,1	-17,9
10%	-22,8	-20,4	-19,9	-19,0	-14,5	-8,8	-8,8	-6,6	-15,1
15%	-20,3	-18,4	-16,4	-12,8	-11,5	-5,4	-5,4	-4,3	-11,8
20%	-9,8	-11,5	-10,7	-10,2	-9,4	-4,8	-4,8	-3,5	-8,1
30%	-11,5	-11,8	-10,0	-9,6	-5,9	-2,2	-2,2	0,5	-6,6

Fonte: Elaborada pela autora

A exemplo do que já havia sido observado nos efeitos individuais do envelhecimento sobre a rigidez das amostras em estudo, notou-se que o ligante asfáltico de referência foi a amostra que experimentou os maiores incrementos de δ após o envelhecimento em RTFOT e em PAV. O ângulo de fase dessa amostra aumentou 5,2%, contra apenas 2,1% sofrido pela amostra do bio-ligante 30%, após RTFOT, e 17,9% contra 6,6%, após PAV. Isso mostra uma menor susceptibilidade dos bio-ligantes aos efeitos do envelhecimento termo-oxidativo.

O significado prático deste efeito é que os bio-ligantes, sofrendo menos os efeitos do envelhecimento termo-oxidativo, apresentam menor elasticidade que o ligante de referência em todos os intervalos de temperatura, durante sua vida de serviço. Este efeito pode ser considerado danoso, principalmente em temperaturas elevadas, onde o material estará mais sujeito à deformação permanente.

5.2.5 Parâmetros de Desempenho Superpave

As especificações *Superpave* classificam os ligantes asfálticos de acordo com seu Grau de Desempenho (PG). O PG dos ligantes asfálticos é definido como sendo as

temperaturas limites nas quais o ligante apresenta comportamento satisfatório com relação os três principais defeitos estruturais observados em pavimentos. Em altas temperaturas o defeito de importância é a deformação permanente, em temperaturas intermediárias se sobressaem os efeitos do trincamento por fadiga e em baixas temperaturas o trincamento térmico é o defeito de maior relevância.

O grau de desempenho em temperaturas altas e intermediárias é determinado por meio de ensaios em reômetro de cisalhamento dinâmico. Como visto no item 4.1.3.1 na etapa preliminar deste trabalho, o grau de desempenho em altas temperaturas é determinado por meio do parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$. A temperatura máxima do PG é definida quando este parâmetro é superior a 1,00 kPa, para as amostras não-envelhecidas, e 2,2 kPa nas amostras após RTFOT. A temperatura intermediária do PG é definida quando o parâmetro $G^*\text{sen}\delta$ é inferior a 5000 kPa, em amostras submetidas ao envelhecimento de longo prazo.

A determinação do grau de desempenho em baixas temperaturas, por sua vez, é realizada por meio do Reômetro de Fluência em Viga, empregando-se amostras envelhecidas em longo prazo. Os parâmetros utilizados para defini-lo são o módulo de rigidez estática (S) e o módulo de relaxação (m). A menor temperatura na qual o módulo de rigidez é inferior a 300 MPa ao mesmo tempo em que o módulo de relaxação é superior que 0,3, é definida como o PG de baixas temperaturas.

A temperatura exata onde um ligante asfáltico atende aos critérios de desempenho é conhecido por *Continuous Grade* (CG), ou *True Grade*. Como o PG funciona como um sistema de classificação, os ligantes asfálticos são categorizados de acordo com seu *Continuous Grade*, em intervalos de 6°C para temperaturas altas e baixas, e em intervalos de 3°C para temperaturas intermediárias. Esses intervalos preestabelecidos, apresentados na Tabela 42, são os Graus de Desempenho (PG) propriamente ditos.

Tabela 42 – Temperaturas de grau de desempenho (PG)

PG	Temperaturas (°C)
Temperaturas Altas	46, 52, 58, 64, 70, 76, 82, 88
Temperaturas Intermediárias	40, 37, 34, 31, 28, 25, 22, 19, 16, 13, 10, 7, 4
Temperaturas Baixas	-10, -16, -22, -28, -34, -40, -46

Fonte: Elaborada pela autora

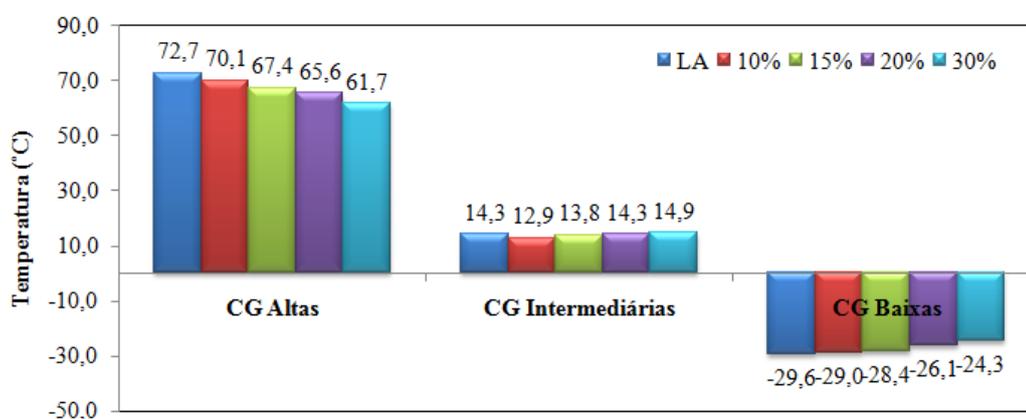
As temperaturas em que cada amostra estudada nesta pesquisa atende aos requisitos do programa *Superpave* são apresentados na Tabela 43. Para efeitos didáticos, as temperaturas exatas em que as amostras atendem aos parâmetros estabelecidos são apresentadas em formato de gráfico, na Figura 82.

Tabela 43 – Grau de desempenho dos bio-ligantes e do ligante de referência

Critério	LA		10%		15%		20%		30%	
	PG	CG								
$G^*/\text{sen}\delta \geq 1,00\text{kPa}$	70	75,5	70	73,0	70	71,2	64	69,4	64	67,4
$G^*/\text{sen}\delta \geq 2,20\text{kPa}$	70	72,7	70	70,1	64	67,4	64	65,6	58	61,7
$G^*\text{sen}\delta \leq 5000\text{kPa}$	16	14,3	13	12,9	16	13,8	16	14,3	16	14,9
$S \text{ (MPa)} \leq 300$	-28	-30,4	-28	-29,0	-28	-28,4	-22	-26,1	-22	-24,3
$m \geq 0,30$	-28	-29,6	-28	-29,7	-28	-28,8	-22	-27,3	-22	-25,8
Performance Grade	70-28(16)		70-28(13)		64-28(16)		64-22(16)		58-22(16)	
Continuous Grade	72,7-29,6(14,3)		70,1-29,7(12,9)		67,4-28,4(13,8)		65,6-26,1(14,3)		61,7-24,3(14,9)	

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 82 – Continuous Grade das amostras



Fonte: Elaborada pela autora

Ressalta-se que estas temperaturas não devem ser entendidas como o Grau de Desempenho (PG) classificatório dos ligantes estudados nesta pesquisa, uma vez que as temperaturas de envelhecimento em estufa RTFOT foram menores que as preconizadas (redução de 163°C para 140°C), devido ao risco de degradação seiva, conforme explicado anteriormente. Por terem sido sujeitadas a condições mais brandas de envelhecimento, as amostras tendem a atender aos parâmetros em um intervalo maior de temperatura, aumentando o PG relativo a temperaturas altas e reduzindo PG relativo a temperaturas baixas, mostrando classificação *Superpave* incompatível com os valores usuais de um ligante 50/70, classificado quanto a penetração.

A redução na temperatura de RTFOT foi necessária inclusive para a amostra de ligante base, não modificada, para que servisse como base de comparação. A intenção análise ora realizada é de avaliar o comportamento dos bio-ligantes, e não de classificá-los.

Os efeitos das variações do módulo complexo e do ângulo de fase do ligante asfáltico após a inserção da seiva se refletem nos parâmetros de desempenho dos bio-ligantes em temperaturas altas e intermediárias, conforme já era esperado.

Foi observado anteriormente que os bio-ligantes apresentaram menores módulos complexos e maiores ângulos de fase que o ligante de referência em altas temperaturas, e que este efeito foi tão maior quanto maior foi o teor de ligante aplicado. Por tanto, esperava-se verificar uma redução na temperatura na qual os bio-ligantes atingem os parâmetros referentes à deformação permanente, especialmente aqueles com teores mais elevados de seiva.

Após o RTFOT, as diferenças da rigidez e o do ângulo de fase entre os bio-ligantes e o ligante de referência foram ainda maiores que antes do envelhecimento. Assim a redução do CG das amostras após RTFOT (no atendimento ao critério $G^*/\text{sen}\delta \geq 2,2$ kPa) também foi compatível com análise dos parâmetros viscoelásticos.

O teor de seiva aplicado exerceu grande influência no parâmetro de altas temperaturas: enquanto o bio-ligante 10% apresentou o mesmo PG que o ligante base, o bio-ligante 30% reduziu o PG em dois graus, com uma redução de 11°C no CG.

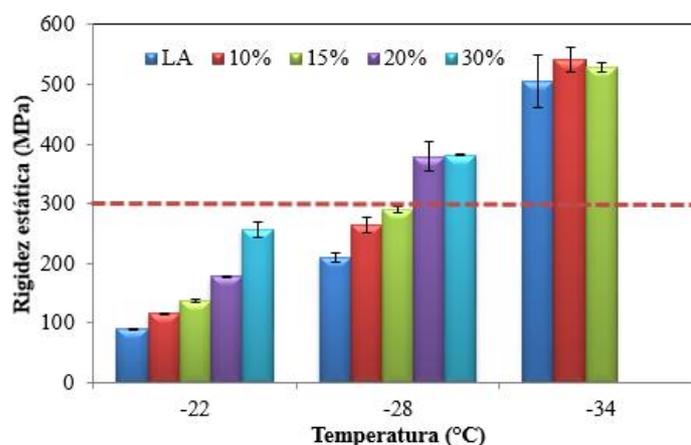
Em temperaturas intermediárias a análise dos parâmetros viscoelásticos das amostras após PAV mostraram reduções de G^* das amostras de bio-ligantes, ainda que estas variações tenham sido menores que as observadas em altas temperaturas. Verificou-se também um aumento no ângulo de fase com o teor de seiva aplicado. A redução da rigidez seria benéfica para a resistência à fadiga, enquanto a redução da elasticidade tem efeito contrário.

O aumento do ângulo de fase do bio-ligante 10% não foi suficiente para se sobrepujar o efeito da redução de G^* , de forma que esse bio-ligante reduziu em um grau o PG do ligante de referência, sugerindo um melhor comportamento com relação ao trincamento por fadiga. Para teores mais elevados de seiva, o aumento do ângulo de fase teve efeito maior, mas, ainda assim, todos os bio-ligantes apresentaram o mesmo PG que o LA em temperaturas intermediárias.

Os parâmetros viscoelásticos em baixas temperaturas (a rigidez estática, S , e o módulo de relaxação, m) não são contemplados pela análise das curvas mestras, sendo parâmetros determinados em reômetro de fluência em viga (BBR). Os resultados dos módulos de rigidez (S) e do módulo de relaxação (m) dos ensaios de BBR realizados no âmbito desta pesquisa são apresentados na Figura 83 e Figura 84, respectivamente.

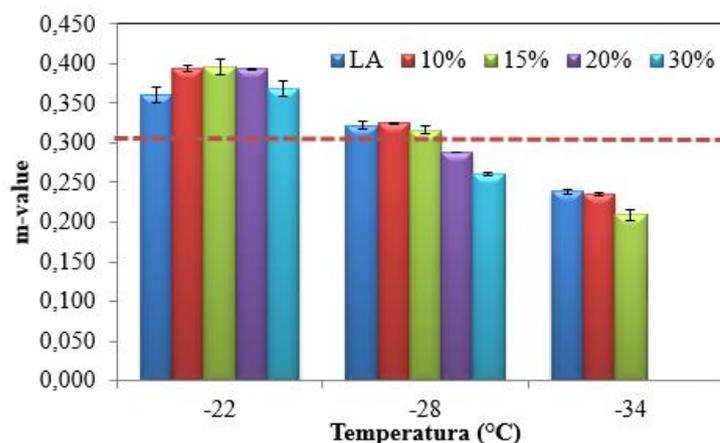
Os resultados mostraram que a rigidez estática aumentou com aplicação de maiores de seiva, enquanto a relaxação reduziu. Isso indica que os bio-ligantes em baixas temperaturas ficaram mais rígidos que o ligante de referência e ainda apresentaram menor capacidade de se adaptar à tensão aplicada, sugerindo que estes materiais são mais susceptíveis ao trincamento térmico.

Figura 83 – Módulo de rigidez estática em função da temperatura



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 84 – Módulo de relaxação em função da temperatura



Fonte: Elaborada pela autora

Entretanto, a adição da seiva incrementou a relaxação do ligante de referência à temperatura de ensaio de -12°C (reportado como -22°C , devido ao PSTT). O bio-ligante 10% apresentou, inclusive, os mesmos valores de m que o ligante base em temperaturas mais baixas, mostrando que a aplicação deste teor de seiva não produziu variações consideráveis na relaxação deste ligante. Mais uma vez foi verificado que os efeitos são proporcionais ao teor de ligante adicionado, e que até o teor de 15%, o grau de desempenho dos bio-ligantes foi o mesmo que o ligante de referência. A partir deste teor, o PG dos bio-ligantes foi reduzido em um grau.

A determinação dos *Continuous Grade* (CG) dos bio-ligantes indicou que, de modo geral, os bio-ligantes apresentaram um comportamento mais propenso à deformação permanente e ao trincamento térmico que o ligante asfáltico de referência, enquanto não houve grandes variações no comportamento com relação à fadiga. Foi verificado que estes

efeitos são mais intensos em maiores teores de seiva. Observou-se ainda que a aplicação de 10% promoveu pequenas modificações, de forma que, a esse teor, não houve modificação no grau de desempenho do ligante asfáltico de referência.

5.2.6 *Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas*

Os resultados dos ensaios de MSCR para as amostras do ligante asfáltico de referência e dos bio-ligantes, realizados às respectivas temperaturas de PG, são apresentados na Tabela 44.

Tabela 44 – Parâmetros de MSCR para o ligante de referência e os bio-ligantes, às temperaturas de PG

Amostra	R100 (%)	R3200 (%)	J _{nr} 100 (kPa ⁻¹)	J _{nr} 3200 (kPa ⁻¹)	R _{diff} (%)	J _{nr diff} (%)
LA	5,2	1,1	2,917	3,367	79,4	15,4
10%	8,9	2,0	1,915	2,353	77,8	22,8
15%	10,4	1,4	2,345	3,103	86,1	32,3
20%	13,5	1,0	2,709	3,769	92,4	39,2
30%	13,3	1,4	2,538	3,439	89,4	35,5

Fonte: Elaborada pela autora

Ao serem ensaiados em suas temperaturas de PG, os materiais estudados se comportaram de maneira muito semelhante com relação aos parâmetros de deformação permanente. Algumas melhorias puderam inclusive ser percebidas. Verificou-se, por exemplo, que bio-ligantes apresentaram percentuais de recuperação maiores que o ligante asfáltico de referência, tanto a 100 Pa quanto a 3200 Pa.

Foi observado que todas as amostras apresentaram compliância não recuperável da mesma ordem de grandeza, à exceção do bio-ligante 10%, que apresentou compliâncias ainda menores. Segundo critérios de classificação sugeridos pela AASHTO M332-14, as amostras LA, 15%, 20% e 30% estariam aptas a serem empregadas em rodovias de tráfego Padrão (S), enquanto a amostra 10% toleraria condições de tráfego pesado (H).

Todavia, foi verificado que os critérios J_{nr-diff} e R_{diff} aumentaram de maneira proporcional ao teor de seiva aplicado, indicado que a seiva torna o ligante asfáltico mais susceptível às variações de tensão.

Essa uniformidade de comportamento entre todos os materiais foi possível devido à temperatura adequada de ensaio. O PG é, por definição, a temperatura abaixo da qual um ligante apresenta comportamento adequado com relação à deformação permanente. Assim, ao serem ensaiadas em suas respectivas temperaturas “ideais”, as amostras apresentaram comportamentos compatíveis entre si. Deve-se atentar para o fato de que as temperaturas de PG variaram muito entre as amostras, de forma que a diferença entre o ligante base e o bio-

ligante com o maior teor de seiva foi de dois graus de desempenho (12°C). Assim, o bio-ligante 30% apresenta a 58°C, o mesmo comportamento que o ligante de referência apresenta em elevados 70°C.

Para uniformizar a análise, foram realizados ensaios com todos os ligantes a 64°C, sendo esta temperatura correspondente ao “PG médio” entre as amostras. Os resultados são apresentados na Tabela 45.

Tabela 45 – Parâmetro de MSCR para o ligante de referência e os bio-ligantes a 64°C

Amostra	R100 (%)	R3200 (%)	J _{nr} 100 (kPa ⁻¹)	J _{nr} 3200 (kPa ⁻¹)	R _{diff} (%)	J _{nr diff} (%)
LA	8,6	3,1	1,328	1,518	64,5	14,3
10%	8,9	2,0	1,915	2,353	77,8	22,8
15%	10,4	1,4	2,345	3,103	86,1	32,3
20%	13,5	1,0	2,709	3,769	92,4	39,2
30%	10,7	0,6	4,523	6,181	94,6	36,7

Fonte: Elaborada pela autora

Esses resultados tornam evidente a redução na resistência à deformação permanente provocada pela adição da seiva, concordando com o que havia sido observado na determinação do PG. De um modo geral, viu-se que quanto maior o teor de seiva, menor é o percentual de recuperação (a 3200 Pa), menor é a compliância não recuperável e maiores são as variações da compliância e do percentual de recuperação com o aumento de tensão, indicando que a seiva diminuiu a elasticidade do ligante e tornou-o mais susceptível à deformação permanente e às variações de tensão.

De todos bio-ligantes, a amostra 10% teve o desempenho mais conveniente, uma vez que apresentou comportamento apropriado a níveis de tráfego mais pesados que os outros tipos de bio-ligante, sendo a amostra que mais se aproxima do comportamento do ligante de referência. Esse parece ser o teor limite de seiva abaixo do qual as variações observadas nos parâmetros de MSCR são toleráveis do ponto de vista prático, concordando com o que foi observado na etapa preliminar.

Em resumo, os ligantes apresentaram parâmetros de MSCR compatíveis com diversas condições de temperatura e tráfego, segundo os critérios estabelecidos por AASHTO M332-14 (2014), conforme descrito na Tabela 46.

No entanto, todas as amostras (inclusive o ligante asfáltico de referência) são de baixa elasticidade, pois todas apresentaram percentual de recuperação muito pequeno a 3200 Pa. Assim, a FHWA (2011) desencoraja o emprego de todos esses materiais em camadas de pavimentos.

Tabela 46 – Classificação MSCR para o ligante asfáltico e para os bio-ligantes

Amostra	Temperatura (°C)	Condição de Tráfego	Classificação MSCR
LA	70	Padrão (S)	PG 70 (S)
LA	64	Muito Elevado (V)	PG 64 (V)
10%	64	Elevado (H)	PG 64 (H)
15%	64	Padrão (S)	PG 64 (S)
20%	64	Padrão (S)	PG 64 (S)
30%	64	Não indicado	-
30%	58	Padrão (S)	PG 58 (H)

Fonte: Elaborada pela autora

Por fim, conclui-se que a baixa temperatura utilizada na produção dos bio-ligantes não alterou a tendência de desempenho desses materiais com relação à deformação permanente. Os resultados desta etapa são equivalentes aos da etapa preliminar e a seiva em questão continuou a se comportar como óleo descartado de cozimento (WEN; BHUSAL; WEN, 2012) e como a biomassa da *Nigella Sativa* (ÇELIC; ATASAĞUN, 2012).

5.2.7 Varredura Linear de Amplitude de Deformações (LAS)

As amostras dos bio-ligantes e do ligante de referência, após simulação de envelhecimento em longo prazo em PAV, foram submetidos à Varredura Linear de Amplitude de Deformação, no intuito de verificar se a adição da seiva é capaz de melhorar o comportamento do ligante asfáltico com relação à fadiga.

Os ensaios foram conduzidos a 19°C, conforme recomendado por Martins (2014), na tentativa de se manter o módulo complexo dos ligantes controlado entre 10 MPa e 50 MPa, evitando assim instabilidade de fluxo (em baixa rigidez) ou falhas de adesividade entre as amostras e o equipamento (rigidez elevada). No entanto, esse limite não foi obedecido e todos os ligantes apresentaram rigidez inferior a 10 MPa, conforme pode ser verificado na Tabela 47, o que poderia incorrer em instabilidade de fluxo.

Tabela 47 – Módulo complexo inicial dos bio-ligantes e do ligante de referência

Material	G* inicial a 19°C (MPa)
Ligante de referência	8,76
Bio-ligante 10%	7,40
Bio-ligante 15%	7,07
Bio-ligante 20%	6,81
Bio-ligante 30%	6,85

Fonte: Elaborada pela autora

Não obstante ao baixo módulo complexo, em algumas tentativas de realização do ensaio foi observado que ocorreu falha na adesividade entre a amostra e a placa de ação de

carga, conforme documentado na Figura 85. Como a rigidez dos ligantes era muito baixa (mesmo após PAV), esta falha foi atribuída à temperatura de preparação e *triming* das amostras, que estava sendo realizada a 40°C. Resolveu-se então aplicar as amostras a 60°C e não foi mais observada falha de adesividade.

Figura 85 – Falha de adesividade durante ensaio LAS



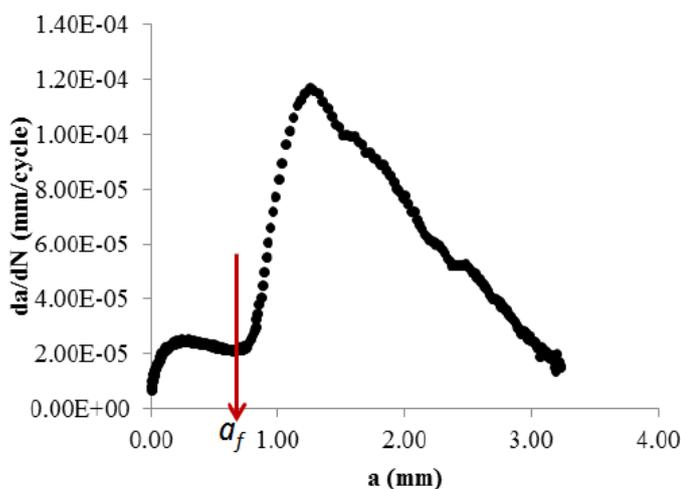
Fonte: Elaborada pela autora

A abordagem para a determinação da resistência ao dano empregado nesta pesquisa foi baseada na Análise do Dano Contínuo Viscoelástico (VECD), conforme proposto na norma AASHTO TP 101-14 (2014). No entanto, adotou-se como critério de ruptura a metodologia proposta por Martins (2014) que associa a abordagem do Índice de Tolerância ao Dano à abordagem VECD, considerando a integridade do material no instante em que se obtém a ruptura pelo tamanho da fissura. Por esse método são determinados os seguintes parâmetros:

- a_f – Comprimento da trinca na ruptura, dado pelo ponto de mínimo entre dois picos da curva de propagação da trinca (da/dN) *versus* comprimento da trinca (a), conforme ilustrado na Figura 86;
- C_f – Integridade do material do instante em que a trinca atinge o comprimento na ruptura;
- D_f – dano acumulado até o instante da ruptura;
- A, B – parâmetros da lei de potência que relaciona o número de ciclos à fadiga (N_f) com o nível de deformação (γ_{max}), conforme a Equação 6.

$$N_f = A(\gamma_{max}^{-B}) \quad (6)$$

Figura 86 – Comprimento da trinca na ruptura



Fonte: AASHTO TP 101-12 (2012)

Ressalta-se que a análise baseada no índice de tolerância ao dano não consta na versão mais atualizada na norma AASHTO TP 101-14 (2014). Esse critério foi adotado no âmbito desta pesquisa por ter sido o método que resultou nos menores coeficientes de variação do parâmetro A, conforme pode ser observado na Tabela 48.

Tabela 48 – Coeficientes de Variação do Parâmetro A pelas abordagens VECD e Índice de Tolerância ao Dano

Amostra	VECD	Tolerância ao Dano
LA	0,4975	0,2095
10%	0,2999	0,1169
15%	0,1996	0,0472
20%	0,1149	0,0227
30%	0,1410	0,0129

Fonte: Elaborada pela autora

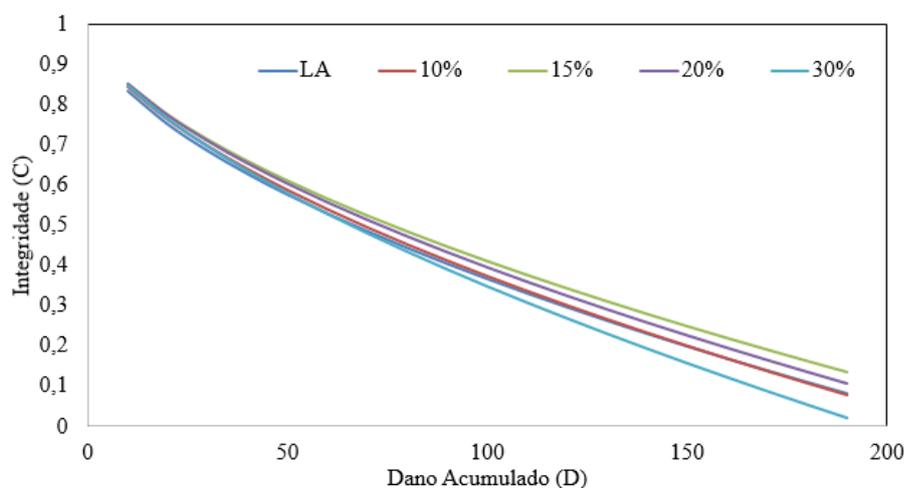
Os parâmetros obtidos nos ensaios de LAS para as amostras do ligante de referência e dos bio-ligantes são apresentados na Tabela 49. As curvas Integridade (C) × Dano Acumulado (D) são apresentadas na Figura 87, enquanto as curvas de fadiga dos ligantes a 19°C são apresentadas na Figura 88.

Tabela 49 – Parâmetros dos ensaios de LAS para os bio-ligantes e o Ligante de Referência

Amostra	a _f	C _f	D _f	A	B
LA	0,64	0,50	65	732204	-3,5377
10%	0,62	0,51	66	322694	-3,1256
15%	0,66	0,50	77	297151	-2,9166
20%	0,66	0,50	73	196483	-2,7850
30%	0,64	0,49	69	96614	-2,5236

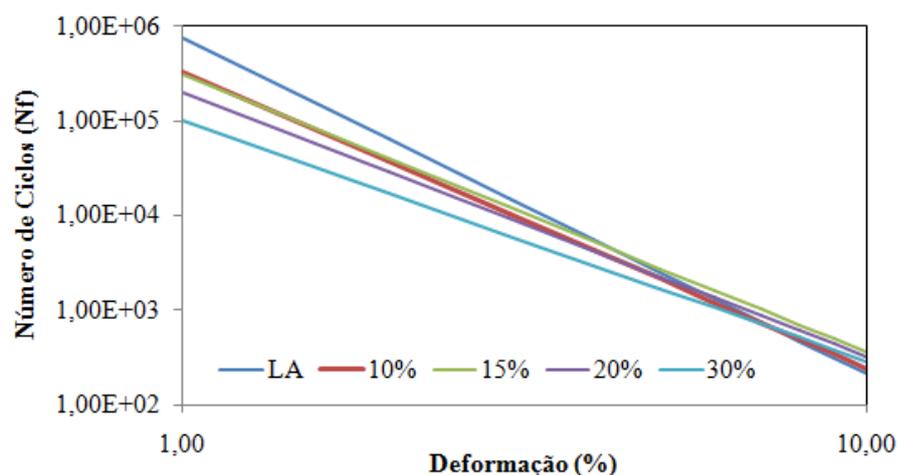
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 87 – Curvas Integridade (C) × Dano Acumulado (D)



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 88 – Curvas de fadiga dos bio-ligantes e do ligante de referência



Fonte: Elaborada pela autora

O valor do comprimento de trinca na ruptura (a_f) encontrado para o ligante de referência foi mais baixo que de outros ligantes 50/70 reportados na literatura: Nuñez (2013) obteve comprimentos de 0,711 e de 1,080 a 25°C, para um ligante 50/70 envelhecido em RTFOT e PAV, respectivamente e Martins (2014) encontrou 0,74 a 19°C, após RTFOT. Nascimento (2015) apontou que o envelhecimento tende a aumentar o comprimento das trincas na ruptura. Mesmo tendo sido envelhecido em PAV, o ligante de referência apresentou trincas de apenas 0,64 mm, menor que os ligantes reportados acima envelhecidos apenas em curto prazo.

Quanto maior o comprimento da trinca na ruptura (a_f), maior é a tolerância ao dano do material, uma vez que este teria suportado um maior nível de trincamento antes que a propagação das fissuras comece a aumentar rapidamente. Das amostras da presente pesquisa,

todas apresentaram valores muito próximos de comprimento de trinca, indicando que estes materiais apresentam praticamente a mesma tolerância ao dano.

Assim, verifica-se que o ligante asfáltico de referência apresentou uma baixa tolerância ao dano, e os bio-ligantes não foram capazes de melhorar essa condição. Esse resultado concorda com o que foi observado na determinação na temperatura intermediária de PG, onde as amostras apresentaram praticamente o mesmo resultado.

Observou-se ainda que a integridade na ruptura (C_f) foi a mesma para todos os materiais, mas que o dano acumulado (D_f) foi mais elevado para os bio-ligantes. Isso se refletiu nas curvas de fadiga, apresentadas na Figura 88.

As curvas de fadiga indicaram que o ligante de referência tolera um maior número de ciclos que os bio-ligantes, quando sujeitos a baixos níveis de deformação. No entanto, esse material se mostrou mais susceptível às variações de deformação, de forma que, em grandes níveis de deformação (acima de 5%), os bio-ligantes têm uma maior vida de fadiga. Este efeito é condizente com a maior rigidez apresentada pelo ligante de referência quando comparado aos bio-ligantes. Nuñez (2013) havia notado que o enrijecimento dos materiais, por envelhecimento ou temperatura, aumenta sua sensibilidade aos níveis de deformação.

Assim verificou-se que o ligante de referência apresenta uma melhor tolerância ao dano até o nível de deformação de 5%. Acima deste valor, o bio-ligante 15% apresentou o melhor comportamento entre as amostras. Em níveis de deformação mais elevados (acima de 7%) todos os bio-ligantes apresentaram melhor comportamento que o ligante de referência, no que se refere à fadiga.

5.2.8 Estabilidade à Estocagem

A estabilidade à estocagem do bio-ligantes 10% e 30% foi avaliada por meio de dois parâmetros: i) pela diferença no ponto de amolecimento das porções fundo e topo; ii) pelas variações nos parâmetros reológicos (G^* , δ) das porções fundo e topo, a 25°C e a 60°C, determinadas por meio do Índice de Separação (I_s), calculado por meio da Equação 7.

$$I_s = \log \frac{G^*_{Topo}}{G^*_{Fundo}} \quad (7)$$

O Índice de Separação é determinado usualmente apenas para o módulo complexo, pois este é um parâmetro viscoelástico muito sensível à adição de polímeros, e são os ligantes asfálticos modificados por polímeros os materiais que mais requerem a avaliação da estabilidade a estocagem. Para o caso específico em estudo, percebeu-se que o parâmetro

mais susceptível à adição da seiva da *Euphorbia Tirucalli* é o ângulo de fase, por isso sugeriu-se a determinação do I_s também para este parâmetro.

Os valores do ponto de amolecimento dos bio-ligantes e das suas porções topo e fundo após o ensaio de estocagem são apresentados na Tabela 50.

Tabela 50 – Valores do ponto de amolecimento dos bio-ligantes após ensaio de separação de fases

Ponto de Amolecimento (°C)			
Amostra	LA	10%	30%
Antes do Ensaio	47	46	43
Fundo	-	46	43
Topo	-	45	43
Diferença no PA	-	-1	0

Fonte: Elaborada pela autora

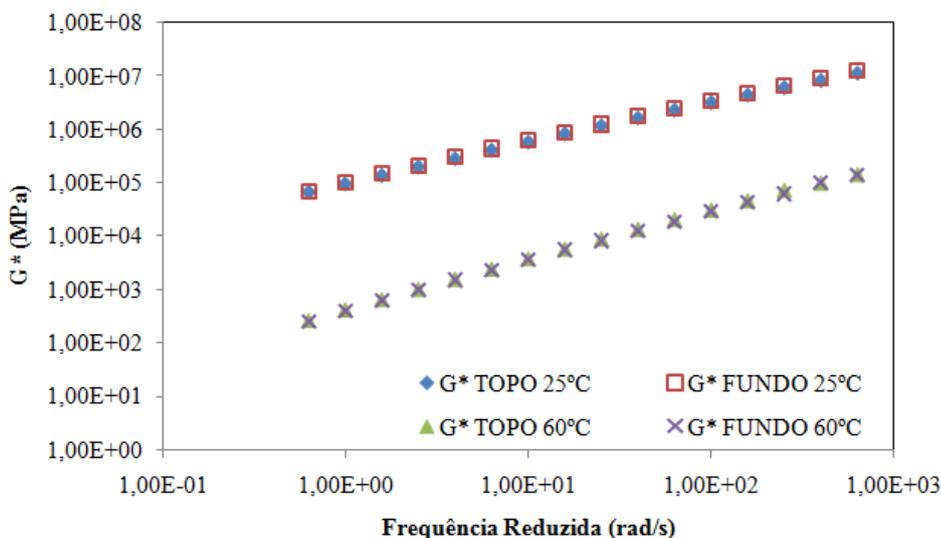
Note-se que a variação que a adição de seiva promoveu no ponto de amolecimento do ligante asfáltico de referência foi de pequena magnitude, especialmente para o teor de 10%. Dessa forma, foram toleradas apenas diferenças muito pequenas entre os pontos de amolecimento das porções topo e fundo. As diferenças foram consideradas pequenas quando não ultrapassaram 1°C (embora essa tenha sido a diferença entre o bio-ligante 10% e o LA), pois esse é o valor tolerável para que duas amostras de um mesmo material sejam aceitas como válidas durante o ensaio de ponto de amolecimento.

No caso específico do bio-ligante 10%, a variação do PA entre o topo e fundo foi exatamente de 1°C. Essa diferença poderia ser creditada como separação de fase, caso uma das porções tivesse apresentado o mesmo PA que o ligante base, o que não foi observado. Assim, credita-se essa diferença no PA à variabilidade do ensaio, e considera-se que não houve separação de fase, à luz do ponto de amolecimento.

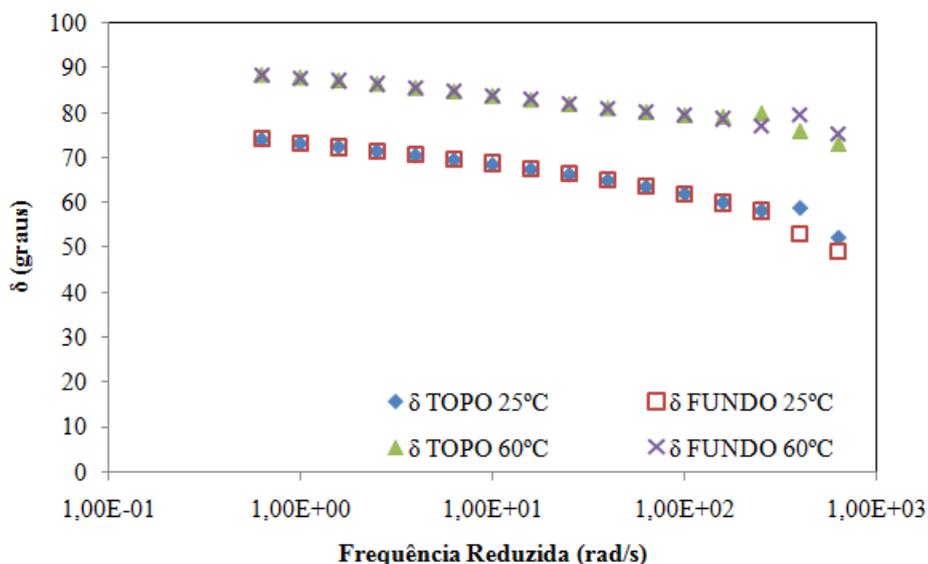
Essa conclusão foi realçada pelos resultados referentes ao bio-ligante 30%, onde a diferença no PA com relação ao ligante de referência foi consideravelmente maior (4°C). Para esta amostra, não foi observada diferença entre os PA das porções fundo e topo, sugerindo que realmente não ocorre separação de fase nos bio-ligante com maior teor de seiva.

Ainda assim, julgou-se muito incipiente a determinação da estabilidade a estocagem baseando-se apenas neste parâmetro e recorreu-se à avaliação dos parâmetros viscoelásticos.

As isotermas a 25°C e a 60°C do módulo complexo das porções topo e fundo do bio-ligante 10% são apresentadas na Figura 89, enquanto isotermas do ângulo de fase nestas mesmas condições são apresentados na Figura 90.

Figura 89 – Isotermas de G^* em função da frequência do bio-ligante 10%, após ensaio de separação de fase

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 90 – Isotermas de δ em função da frequência do bio-ligante 10%, após ensaio de separação de fase

Fonte: Elaborada pela autora

Os gráficos relativos ao módulo complexo não exibiram variações aparentes entre as porções topo e fundo do bio-ligante 10%. Porém, sendo o ângulo de fase mais sensível à adição da seiva, algumas variações foram observadas em altas frequências, tanto a 25°C quanto a 60°C. Para verificar se as variações observadas são desprezíveis do ponto de vista prático, os índices de separação calculados para o G^* e para δ em cada frequência são apresentados na Tabela 51.

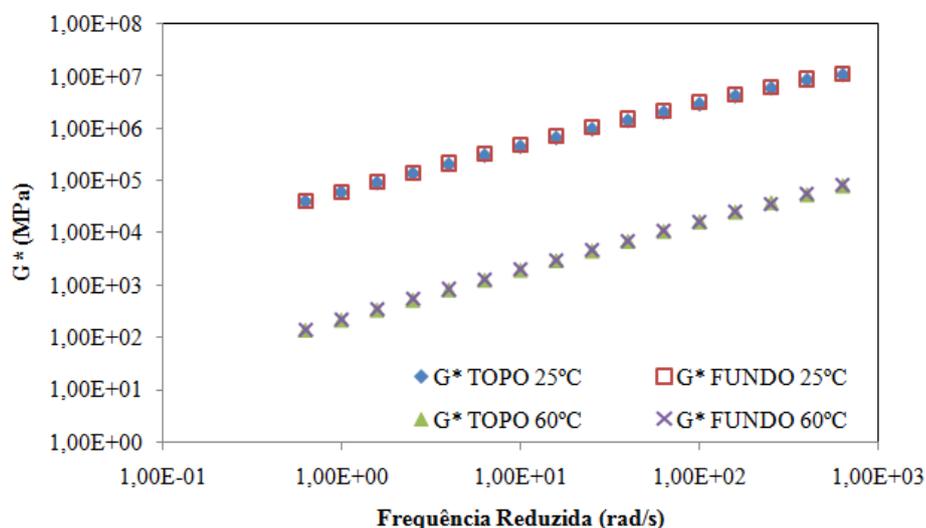
Tabela 51 – Índices de separação para o bio-ligante 10%

Frequência (rad/s)	Índice Separação											
	25°C						60°C					
	Fundo		Topo		Is		Fundo		Topo		Is	
	G*	δ	G*	δ	G*	δ	G*	δ	G*	δ	G*	δ
0,6284	68830	74,33	66600	74,18	-0,0143	-0,0009	254,7	88,42	259,9	88,41	0,0088	0,0000
0,9961	1,01E+05	73,31	95290	73,3	-0,0248	-0,0001	3,99E+02	87,88	410,5	87,82	0,0120	-0,0003
1,578	1,45E+05	72,49	1,37E+05	72,57	-0,0262	0,0005	6,25E+02	87,22	6,38E+02	87,17	0,0090	-0,0002
2,501	2,09E+05	71,65	1,97E+05	71,58	-0,0261	-0,0004	9,78E+02	86,47	1,00E+03	86,41	0,0101	-0,0003
3,965	2,99E+05	70,79	2,85E+05	70,6	-0,0207	-0,0012	1,51E+03	85,65	1,55E+03	85,56	0,0119	-0,0005
6,284	4,29E+05	69,86	4,08E+05	69,62	-0,0220	-0,0015	2,35E+03	84,77	2,39E+03	84,7	0,0068	-0,0004
9,961	6,11E+05	68,86	5,84E+05	68,6	-0,0201	-0,0016	3,61E+03	83,87	3,69E+03	83,76	0,0093	-0,0006
15,78	8,68E+05	67,76	8,31E+05	67,49	-0,0186	-0,0017	5,54E+03	82,95	5,63E+03	82,84	0,0068	-0,0006
25,02	1,23E+06	66,54	1,18E+06	66,32	-0,0181	-0,0014	8,29E+03	82	8,62E+03	81,88	0,0172	-0,0006
39,65	1,72E+06	65,23	1,66E+06	65,01	-0,0156	-0,0015	1,25E+04	81,03	1,31E+04	81,01	0,0228	-0,0001
62,81	2,41E+06	63,68	2,33E+06	63,59	-0,0136	-0,0006	1,90E+04	80,17	2,01E+04	80,19	0,0238	0,0001
99,57	3,34E+06	62,11	3,25E+06	62,04	-0,0127	-0,0005	2,90E+04	79,43	3,02E+04	79,48	0,0182	0,0003
157,8	4,61E+06	60,03	4,49E+06	60,13	-0,0120	0,0007	4,34E+04	78,65	4,56E+04	79,1	0,0216	0,0025
250,1	6,37E+06	58,29	6,17E+06	58,28	-0,0138	-0,0001	6,28E+04	76,96	7,11E+04	79,85	0,0541	0,0160
396,5	8,82E+06	53,13	8,37E+06	58,87	-0,0224	0,0446	9,97E+04	79,43	9,63E+04	75,95	-0,0151	-0,0195
628,3	1,22E+07	49,3	1,15E+07	52,23	-0,0234	0,0251	1,40E+05	75,25	1,40E+05	73,08	0,0012	-0,0127

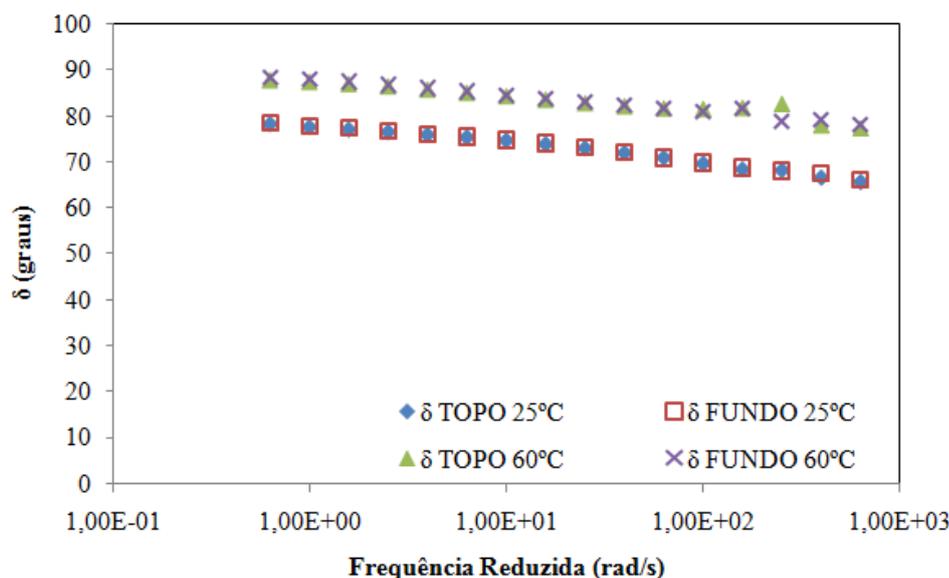
Fonte: Elaborada pela autora

De acordo com Isacsson e Lu (1999), I_s próximos a zero indicam que não houve separação de fase. Estes autores mostraram índices variando de 0,01 a 2 para ligantes asfálticos modificados com SEBS, EVA e EBA. Bringel (2007) por sua vez, encontrou valores de 0,05 a 0,8 para um ligante asfáltico modificado com SBS. Todos os Índices calculados para o bio-ligante 10% foram muito baixos (variando de 0,00 a 0,02), se comparados a valores característicos de ligantes modificados por polímeros, mostrando-se muito próximos a zero, indicando que não houve separação de fase.

As isotermas de G^* para o bio-ligante 30% são apresentadas na Figura 91, enquanto a Figura 92 apresenta as isotermas de δ . Os Índices de Susceptibilidade encontrados para este ligante são apresentados na Tabela 52.

Figura 91 – Isotermas de G^* em função da frequência do bio-ligante 30%, após ensaio de separação de fase

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 92 – Isotermas de δ em função da frequência do bio-ligante 30%, após ensaio de separação de fase

Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 52 – Índices de separação para o bio-ligante 30%

Frequência (rad/s)	Índice de Separação											
	25°C						60°C					
	Fundo		Topo		Is		Fundo		Topo		Is	
	G*	δ	G*	δ	G*	Δ	G*	δ	G*	delta	G*	Δ
0,6284	41680	78,42	39960	78,11	-0,0183	-0,00172	137,7	88,21	134,1	87,94	-0,01151	-0,00133
0,9961	6,20E+04	77,88	60220	77,47	-0,01293	-0,00229	2,16E+02	87,88	210,3	87,58	-0,01101	-0,00149
1,578	9,46E+04	77,37	9,05E+04	76,96	-0,01929	-0,00231	3,39E+02	87,35	3,28E+02	87,12	-0,01367	-0,00115
2,501	1,44E+05	76,81	1,37E+05	76,41	-0,02074	-0,00227	5,29E+02	86,74	5,11E+02	86,58	-0,01437	-0,0008
3,965	2,18E+05	76,1	2,05E+05	75,85	-0,02694	-0,00143	8,22E+02	86,03	8,00E+02	85,9	-0,01178	-0,00066
6,284	3,25E+05	75,46	3,04E+05	75,26	-0,02957	-0,00115	1,27E+03	85,28	1,23E+03	85,21	-0,01562	-0,00036
9,961	4,82E+05	74,79	4,49E+05	74,58	-0,03146	-0,00122	1,98E+03	84,49	1,91E+03	84,45	-0,01522	-0,00021
15,78	7,13E+05	74,01	6,58E+05	73,82	-0,03493	-0,00112	3,02E+03	83,73	2,92E+03	83,72	-0,01447	-5,2E-05
25,02	1,05E+06	73,1	9,62E+05	72,91	-0,03741	-0,00113	4,65E+03	82,97	4,44E+03	82,95	-0,01978	-0,0001
39,65	1,53E+06	72,07	1,40E+06	71,93	-0,03893	-0,00084	7,06E+03	82,26	6,83E+03	82,29	-0,01408	0,000158
62,81	2,21E+06	70,93	2,02E+06	70,88	-0,039	-0,00031	1,08E+04	81,7	1,05E+04	81,8	-0,01219	0,000531
99,57	3,16E+06	69,87	2,90E+06	69,61	-0,03815	-0,00162	1,62E+04	80,99	1,62E+04	81,65	-0,00027	0,003525
157,8	4,46E+06	68,82	4,13E+06	68,35	-0,03287	-0,00298	2,56E+04	81,7	2,48E+04	81,93	-0,01326	0,001221
250,1	6,19E+06	68,05	5,82E+06	68,15	-0,02705	0,000638	3,63E+04	78,68	3,76E+04	82,78	0,015752	0,022061
396,5	8,86E+06	67,64	8,32E+06	66,57	-0,02721	-0,00693	5,58E+04	79,23	5,35E+04	78,12	-0,01861	-0,00613
628,3	1,10E+07	66,18	1,05E+07	65,63	-0,01983	-0,00362	8,25E+04	78,15	7,93E+04	77,47	-0,0175	-0,0038

Fonte: Elaborada pela autora

Foram observados para bio-ligante 30% os mesmos fenômenos registrados para o bio-ligante 10%: não houve variação visível entre os módulos complexos das fases topo e fundo, em nenhuma das temperaturas, mas foram registradas algumas variações no ângulo de fase, em frequências mais elevadas. Os índices de separação mais uma vez se mostraram pequenos, muito próximos de zero, indicando que este bio-ligante também não sofreu separação de fase, sendo, por tanto, estável à estocagem.

5.2.9 Caracterização do Dano por Umidade

A ligação entre um substrato granítico e os ligantes (ligante asfáltico de referência e os bio-ligantes 10% e 30%) foram submetidos à caracterização do dano por umidade por meio do ensaio BBS, e por meio de uma adaptação com o aparelho do ensaio de resistência da aderência de argamassa.

O teor de 10% foi eleito para análise porque as variações nas propriedades físicas e reológicas do ligante base foram pouco intensas até esse teor, o que pode indicar adequabilidade da aplicação deste bio-ligante em misturas asfálticas em camadas de pavimentos com função estrutural.

O bio-ligante 30%, por sua vez, provocou consideráveis variações nas propriedades do ligante de referência, mas apresentou potencial para ser aplicado em materiais asfálticos que não apresentem função estrutural, como em imprimações e tratamentos superficiais, onde a adesividade tem fundamental importância.

Os resultados dos ensaios de BBS e do ensaio de aderência de argamassa são apresentados na Tabela 53 e na Tabela 54, respectivamente, e ilustrados na Figura 93.

Tabela 53 – Resultados do ensaio de BBS (MPa)

Amostra	Condição Seca			Condição Saturada		
	LA	10%	30%	LA	10%	30%
Média	3,214	2,728	3,550	2,339	1,743	2,672
σ	0,185	0,080	0,226	0,117	0,132	0,479
CV (%)	5,771	2,929	6,374	5,014	7,574	15,933

Fonte: Elaborada pela autora

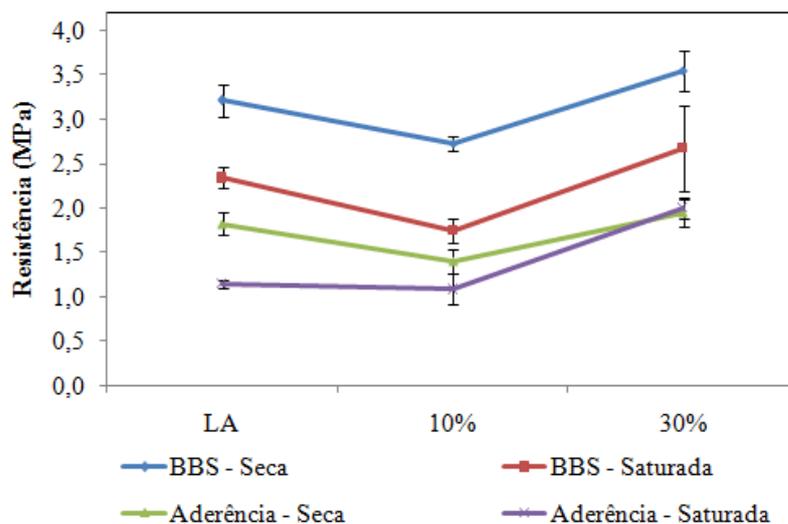
Tabela 54 – Resultados do ensaio de aderência (MPa)

Amostra	Condição Seca			Condição Saturada		
	LA	10%	30%	LA	10%	30%
Média	1,818	1,397	1,951	1,145	1,082	1,998
σ	0,126	0,128	0,155	0,048	0,177	0,113
CV (%)	6,920	9,191	7,920	4,166	16,403	5,634

Fonte: Elaborada pela autora

É importante ressaltar que as medidas determinadas por meio do BBS são chamadas de POTS (*Pull-Off Tensile Strength*), e são dadas em Psi, enquanto a resistência da aderência da argamassa é dada em kgf/cm². Para uniformizar a avaliação, as duas medidas foram transformadas para MPa, e a resistência ao dano (que engloba os dois ensaios) é denominada de “resistência”, enquanto o ensaio de resistência da aderência da argamassa é chamado apenas de “ensaio de aderência”.

Figura 93 – Resistência ao dano por umidade do ligante de referência e dos bio-ligantes.



Fonte: Elaborada pela autora

Os valores de POTS encontrados no ensaio de BBS para o ligante de referência são mais elevados que alguns valores encontrados na literatura. Ligantes classificados como PG 64-22, ao serem testados em substrato granítico, apresentaram POTS de 1,87 e 1,01 MPa, (MORAES; VELASQUEZ; BAHIA, 2017), e de 2,11 e 1,321 MPa (MORAES; VELASQUEZ; BAHIA, 2017), nas condições seca e saturada, respectivamente. Na presente pesquisa, o ligante de referência apresentou POTS de 3,214 MPa na condição seca e 2,239 MPa na condição saturada. Os valores de POTS dos trabalhos citados, no entanto, são compatíveis com os valores obtidos por meio do ensaio de aderência, onde o LA obteve resistência de 1,818 MPa na condição seca e de 1,145 MPa na condição saturada.

De um modo geral, percebeu-se por meio dos dois ensaios que a resistência dos ligantes asfálticos caiu com a adição de 10% de seiva, sofrendo redução de até 26% na condição saturada. Não obstante, ao se aumentar o teor de seiva para 30%, os bio-ligantes incrementaram a resistência em até 14%, se comparados ao ligante de referência.

Observou-se também que o condicionamento das amostras em banho comprometeu a resistência dos ligantes em estudo. Quase todas as amostras saturadas apresentaram diminuição da ordem de 30% da resistência, em ambas os métodos. A única exceção foi o bio-ligante 30% durante o ensaio de aderência, que apresentou, estatisticamente, a mesma resistência que a amostra condicionada a seco.

A análise qualitativa do estudo sobre o dano por umidade dos ligantes consiste da identificação dos mecanismos de ruptura, que podem ser por coesão (quando a ruptura ocorre na amostra de ligante) ou por adesão (quando há descolamento do filme de ligante sobre a

superfície do substrato). Os mecanismos de ruptura observados para cada uma das amostras são apresentados na Tabela 55 e ilustrados na Figura 94.

Tabela 55 – Mecanismos de rupturas das amostras de ligante asfáltico e bio-ligantes

Amostra	Condição Seca			Condição Saturada		
	LA	10%	30%	LA	10%	30%
BBS	Coesão	Coesão	Coesão	Coesão/Adesão	Coesão	Coesão/Adesão
Aderência	Coesão	Coesão	Coesão	Coesão/Adesão	Coesão	Coesão/Adesão

Fonte: Elaborada pela autora

Figura 94 – Mecanismos de ruptura da adesividade



Ruptura por coesão

Ruptura por adesão

Fonte: Elaborada pela autora

Todas as amostras que foram condicionadas a seco sofreram ruptura pelo mecanismo de coesão. Nessas condições, apresenta melhor comportamento a amostra que tenha tolerado maiores valores de resistência. Assim, é seguro afirmar que as amostras do bio-ligante 30% tem resistência levemente superior ao ligante de referência, enquanto o bio-ligante 10% apresenta o pior comportamento.

Em condições saturadas, no entanto, algumas amostras do ligante de referência e do bio-ligante 30% apresentaram pontos de deslocamento do filme asfáltico sobre o substrato, conforme pode ser observado na Figura 94. Nesses casos, a ruptura se deu por coesão e adesão. O bio-ligante 10% foi o único que não apresentou falha por adesão, mostrando menor susceptibilidade ao condicionamento úmido.

Interessante notar que as amostras que apresentaram maiores valores de resistência foram as que sofreram ruptura por adesão após saturação. Isso indica que as amostras de ligante de referência e o bio-ligante 30% apresentam uma maior atração intermolecular e ao mesmo tempo uma maior susceptibilidade ao condicionamento úmido. Já a amostra de bio-ligante 10% apresenta uma menor atração intermolecular, mas é mais resistente ao dano por umidade induzida.

Em termos práticos, o bio-ligante 10% resiste melhor às ações deletérias da água que os outros dois ligantes, tendo aplicabilidade interessante em misturas asfálticas tipo densas, uma vez que esse ligante pode vir a gerar misturas mais resistentes à umidade induzida.

Por outro lado, em misturas asfálticas produzidas por penetração, como tratamentos superficiais, o arrancamento de agregados se mostra uma preocupação importante. Para este tipo de mistura, ligantes que apresentem uma maior resistência coesiva se tornam mais interessantes, uma vez que o arrancamento de agregados se dá por ação de tensões cisalhantes. Assim o bio-ligante 30% se mostra uma boa alternativa neste tipo de serviço.

5.2.9.1 Comparação entre os Ensaios BBS e Aderência de Argamassa

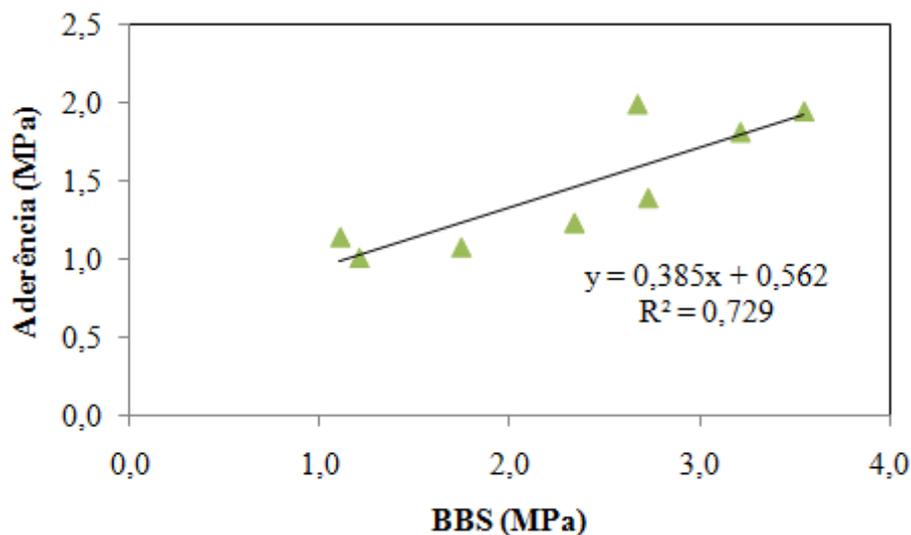
Os gráficos apresentados na Figura 93 sugerem que os ensaios de BBS e de aderência apresentaram a mesma tendência nos resultados, na medida em que suas curvas se mostraram praticamente paralelas, se comparadas apenas em condições semelhantes (seca/seca, saturada/saturada).

No entanto a magnitude de valores difere: o BBS mensura resistências bem mais elevadas que o ensaio de aderência. A explicação para este fato reside na velocidade de aplicação de carga de cada ensaio. No BBS, o carregamento é aplicado a uma velocidade consideravelmente maior, além de mais precisa, por ser automatizada. No ensaio de arrancamento a carga é aplicada manualmente, por meio de uma manivela, sujeita à habilidade do operador. Além disso, a aplicação da carga é bem mais lenta: em estimativa grosseira, os ensaios de aderência levaram cerca de cinco vezes mais tempo para atingir a ruptura do que o ensaio de BBS.

Na tentativa de encontrar uma relação entre dois ensaios, plotou-se na Figura 95 um gráfico correlacionando os resultados obtidos por estes, sendo cada ponto do gráfico referente a um tipo de ligante e um tipo de condicionamento. A função que relaciona os dois ensaios, determinada por regressão linear, é apresentada na Figura 95, junto com o coeficiente de determinação (R^2), que foi de 0,729.

O valor do coeficiente de determinação encontrado foi considerado razoável, tendo em vista que a quantidade de dados disponível para a realização da regressão linear é muito pequena e levando-se em consideração as variabilidades observadas nos dois ensaios.

Figura 95 – Correlação entre os ensaios de BBS e Aderência



Fonte: Elaborada pela autora

Com relação à variabilidade, não foi observada nenhuma tendência específica, seja com relação à natureza do ensaio, ao tipo de material ou ainda com relação ao tipo de condicionamento. Os valores de desvio padrão (σ) e de coeficiente de variação (CV) sofreram variações consideráveis ao longo dos ensaios como um todo, mas, de um modo geral, apresentaram grandezas similares nos dois métodos. Tal observação não era presumível, uma vez que o ensaio de aderência não apresenta controle de aplicação de carga, sendo esperado que maiores variações de resultados fossem observadas.

Ainda com relação à variabilidade, verificou-se que os valores de CV observados nesta pesquisa (que vão de 2,929 a 16,403) são compatíveis aos encontrados por Moraes, Velasquez e Bahia (2011) que se encontram na faixa de 0,78 a 19,68.

Assim, verificou-se que o método alternativo com o emprego do equipamento do ensaio de aderência de argamassas tem potencial a ser empregado para a avaliação da adesividade de ligantes asfálticos. No entanto, uma maior quantidade de ensaios e com uma variedade maior de tipos de ligantes deve ser realizado, para que se possa encontrar um modelo adequado que correlacione os dois métodos de ensaio.

5.3 Considerações Finais

Os ensaios de caracterização da seiva da *Euphorbia Tirucalli* no início desse capítulo indicaram que a temperatura de formulação dos bio-ligantes deve ser inferior a 150°C, sob risco de degradação de compostos importantes na seiva. Após a correção da

temperatura, o enrijecimento em temperaturas intermediárias observado no Capítulo 4 não foi confirmado nesta etapa. Verificou-se também que a seiva apresenta várias transições térmicas no intervalo de temperaturas de interesse para os ligantes asfálticos, e que a transição vítrea por volta de 40°C parece ter o maior efeito de todas elas nas propriedades dos bio-ligantes.

Analisando o comportamento dos bio-ligantes como um todo, levando-se em consideração os resultados de todos os ensaios realizados na etapa II deste trabalho, percebeu-se que a adição da seiva da *Euphorbia Tirucalli* promoveu um efeito de solvência no ligante asfáltico de referência, reduzindo a sua rigidez e lhe conferindo um comportamento mais fluido, em temperaturas altas e intermediárias. Em temperaturas baixas, por outro lado, o ligante apresentou um comportamento mais rígido e com menor relaxação à carga estática após a inserção da seiva.

De uma maneira geral essas características se traduziram em materiais com uma maior propensão à deformação permanente e ao trincamento térmico e com comportamento pouco variável com relação à resistência à fadiga.

Em contrapartida, percebeu-se que os ligantes ficaram menos susceptíveis ao enrijecimento por envelhecimento oxidativo, sendo observada uma tendência à manutenção das suas propriedades após simulação de envelhecimento em RTFOT e PAV, mostrando-se como materiais mais duráveis. Além disso, os efeitos de solvência sugerem que a adição de seiva pode reduzir a rigidez excessiva de ligantes asfálticos duros ou envelhecidos. Assim, vê-se a possibilidade da aplicação da seiva no rejuvenescimento de ligantes asfálticos recuperados, ou ainda como aditivo fluidificante em ligantes rígidos e susceptíveis ao envelhecimento.

Notou-se ainda que, se aplicado em elevados teores, podem melhorar a adesividade de ligantes asfálticos, indicando o potencial de aplicação desses materiais em imprimções e tratamentos superficiais.

Importante comentar que todos os ensaios analisados nesta fase mostraram que a adição de até 10% da seiva provocou efeitos de pequena magnitude, de forma que, até este teor, não houve redução no grau de desempenho do ligante asfáltico. Os ensaios de BBS e aderência mostraram ainda que o bio-ligante 10% apresentou uma menor susceptibilidade ao dano por umidade induzida, uma vez que esta amostra não modificou o seu mecanismo de ruptura após saturação. Verificou-se, por tanto, o potencial de aplicação do bio-ligante 10% em misturas asfálticas densas, tendo em vista a redução de custos, especialmente em rodovias de tráfego padrão.

Observou-se ainda que a seiva e o ligante asfáltico são materiais compatíveis, não sendo observada separação de fase em suas misturas, indicando que estas podem ser estocadas.

O capítulo a seguir trata da investigação de duas aplicações para os bio-ligantes, como um agente rejuvenescedor asfáltico, e como asfalto diluído aplicado em imprimções betuminosas.

6 APLICAÇÕES DOS BIO-LIGANTES EM PAVIMENTAÇÃO

O presente capítulo consiste da avaliação de duas aplicações dos bio-ligantes em pavimentação. Primeiramente é avaliado o seu comportamento quando aplicado em imprimações betuminosas e em seguida é averiguado, de maneira preliminar, o potencial da seiva da *Euphorbia Tirucalli* para aplicação como agente rejuvenescedor de ligantes envelhecidos.

6.1 Aplicação do Bio-ligante em Imprimação Betuminosa

Nesta fase da pesquisa, foram empregadas duas metodologias para a avaliação da imprimação betuminosa: o método da cápsula e o método Marshall, ambos descritos anteriormente no Capítulo 3.

Tendo em vista fazer uma melhor descrição do comportamento do bio-ligante quando aplicado em diferentes situações, foi levada em consideração uma maior quantidade de variáveis que nos ensaios preliminares. As variáveis consideradas foram o tipo de ligante (CAQ, CADL e CM-30), a taxa de imprimação (0,8 l/m², 1,0 l/m² e 1,2 l/m²) e o teor de umidade do solo (umidade ótima variando $\pm 2\%$). No caso do Método Marshall, a última variável só levou em consideração duas condições: a umidade ótima e a umidade ótima – 2%.

6.1.1 Formulação dos Bio-ADs

Nesta etapa da pesquisa, os bio-ligantes diluídos foram produzidos a partir do bio-ligante com maior teor de seiva da *Euphorbia Tirucalli* (30%), com o intuito de possibilitar uma maior redução no consumo de ligante asfáltico. Além disso, o bio-ligante 30% apresentou uma maior fluidez, traduzida por um baixo módulo complexo e um aumento no ângulo de fase, o que sugere que esse material poderia, com facilidade, penetrar em camadas compactadas de solos. Outro ponto forte desse bio-ligante foi a sua melhor adesividade, característica de suma importância para a qualidade de um serviço de imprimação.

Assim como na etapa preliminar desta pesquisa, o bio-ligante foi diluído em dois tipos de solvente, o querosene e o d-limoneno. O Bio-ADP que empregou o querosene como solvente foi mais uma vez chamado de CAQ, enquanto o material que empregou o d-limoneno é reportado como CADL.

Os ligantes diluídos foram caracterizados com relação à densidade relativa, a viscosidade Saybolt-Furol e o Ponto de Fulgor, sendo os resultados dessa caracterização apresentados na Tabela 56.

Tabela 56 – Propriedades dos Bio-ADPs

Propriedades	CM-30	CAQ	CADL
Densidade Relativa	0,920	0,892	0,925
Viscosidade Saybolt Furol (SSF)	25°C	71	25
	38°C	38	20
	50°C	32	11
Ponto de Fulgor (°C)	< 93	50°C	55°C

Fonte: Elaborada pela autora

A densidade relativa é uma propriedade importante por possibilitar a aplicação do teor exato dos ligantes diluídos por meio do controle de peso. Os resultados indicaram que o CADL apresenta peso similar ao CM-30, enquanto o CAQ apresentou-se ligeiramente mais leve.

A viscosidade Saybolt Furol foi realizada com o objetivo de determinar a melhor temperatura de aplicação dos Bio-ADPs. A norma de especificação de serviços de imprimação DNIT 144/2014-ES (2014) recomenda que os asfaltos diluídos sejam aplicados à temperatura em que sua viscosidade esteja entre 20 e 60 SSF. Os Bio-ADPs formulados neste trabalho apresentaram viscosidades muito baixas, sendo observado que mesmo em temperatura ambiente esses materiais proporcionaram viscosidades adequadas de aplicação. Já o CM-30 necessita de um pouco de aquecimento para se enquadrar na faixa de viscosidade determinada. Assim, decidiu-se aplicar os Bio-ADPs à temperatura ambiente (por volta de 25°C), enquanto o CM-30 foi aplicado a 40°C. Credita-se essa menor viscosidade dos Bio-ADPs ao efeito de fluidez que a seiva promoveu no ligante asfáltico base.

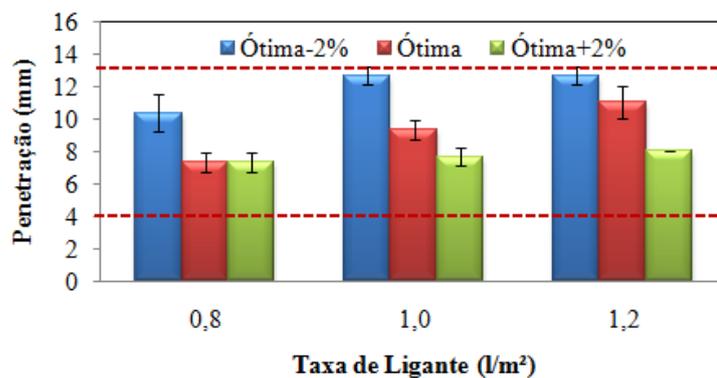
Foi observado também que, embora tenham apresentado pontos de fulgor consideravelmente mais baixos que o CM-30, os Bio-ADPs atendem às especificações para asfaltos diluídos da ANP (2007) que determina o valor mínimo de 38°C para o ponto de fulgor.

6.1.2 Penetração das Imprimações pelo Método da Cápsula

Os resultados dos ensaios de penetração pelo método da cápsula para o CADL, o CAQ e o CM-30 são apresentados respectivamente na Figura 96, Figura 97 e Figura 98. Essas figuras apresentam também os limites aceitáveis de penetração de 4 mm (mínimo) e 13 mm

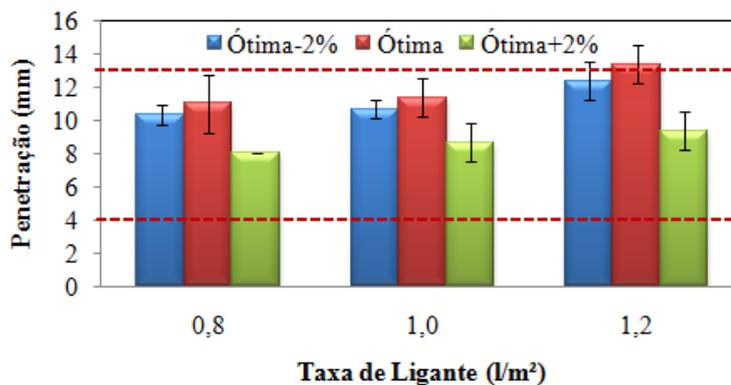
(máximo), recomendados por Villibor, Nogami e Fabbri (1989), bem como considerados por Rabêlo (2006) e Almeida (2013, 2017) em suas análises.

Figura 96 – Penetrações das imprimações com o CADL em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método da cápsula



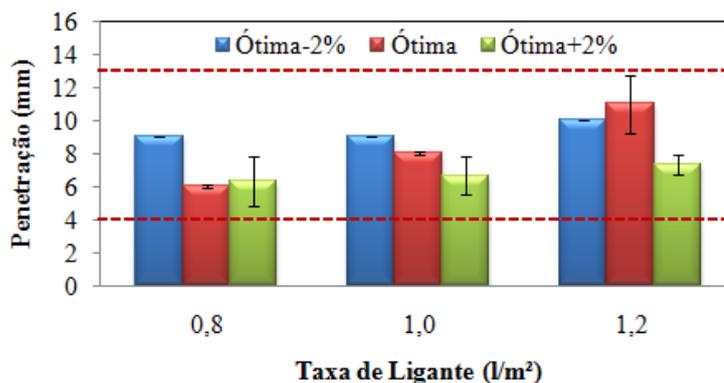
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 97 – Penetrações das imprimações com o CAQ em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método da cápsula



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 98 – Penetrações das imprimações com o CM-30 em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método da cápsula



Fonte: Elaborada pela autora

De um modo geral, verificou-se que as penetrações aumentaram com maiores taxas de ligante aplicado e reduziram com o aumento da umidade de compactação dos solos, concordando com o que fora observado por Rabêlo (2006) e Almeida (2017).

O ligante CAQ, no entanto, não obedeceu a este padrão, uma vez que apresentou penetrações um pouco maiores à umidade ótima que à umidade ótima - 2%, em todas as taxas testadas. Fato semelhante foi observado para o ligante CM-30 com a taxa de 1,2 l/m². Rabêlo (2006) também se deparou com esta situação em seus estudos, porém essas variações foram notadas em situações de umidades mais críticas, entre as umidades ótima - 4 % e ótima - 2%. Este autor, embasado por Mantilla e Button (1994) e pelo *Road Research Laboratory* (RRL, 1951), atribuiu este efeito ao aumento da tensão superficial da água entre os grãos de solo. No caso do CM-30, na presente pesquisa, esse efeito poderia ser desprezado quando se leva em consideração a variabilidade dos resultados apresentados pelas barras de erros. Com relação ao CAQ, acredita-se que, tendo esse material uma menor densidade, sua penetração tenha sofrido maior influência da tensão superficial no solo decorrente de uma menor quantidade de água.

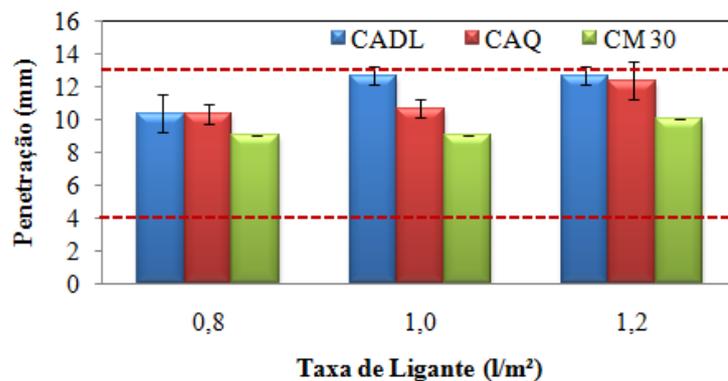
Os gráficos indicaram que, à exceção do CAQ aplicado a uma taxa de 1,2 l/m², todos os ligantes apresentaram penetrações dentro dos limites de 4 a 13 mm, mostrando a adequabilidade da aplicação desses materiais, a estas taxas, em imprimções betuminosas. Até mesmo o CAQ penetrou uma profundidade muito próxima 13 mm (13,3 mm), podendo enquadrar-se nos limites estabelecidos quando se considera a sua variabilidade.

Comprovação também importante a ser relatada é que todos os ligantes testados tiveram comportamento adequado, à luz do parâmetro da penetração, quando aplicados em taxas inferiores a 1,2 l/m² o que representa uma grande economia dos insumos. Pode-se afirmar, com base somente na penetração dos ligantes, que a taxa economicamente mais viável para todos os materiais testados foi a de 0,8 l/m².

Mantilla e Button (1994), Rabêlo (2006), Almeida (2017) e Silva (2017) ressaltam que a qualidade da imprimção está associada à concentração residual de asfalto no topo da base sendo necessário também investigar outros parâmetros (coesão, aderência, análise mecânica, etc), além da penetração, para melhor avaliação e explicação do comportamento dessa interface em diferentes tipos de pavimento e tráfego.

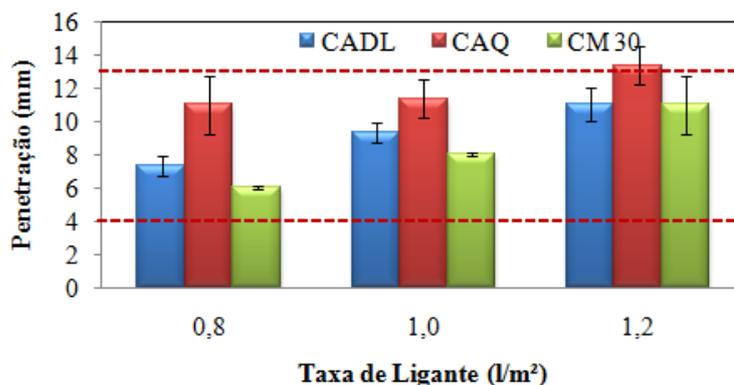
Tendo em vista comparar o desempenho dos diversos ligantes, a Figura 99, a Figura 100 e a Figura 101 foram elaboradas agrupando os resultados das imprimções por umidade de compactação dos solos.

Figura 99 – Penetrações das imprimações na umidade ótima – 2% em função da taxa e do tipo de ligante pelo método da cápsula



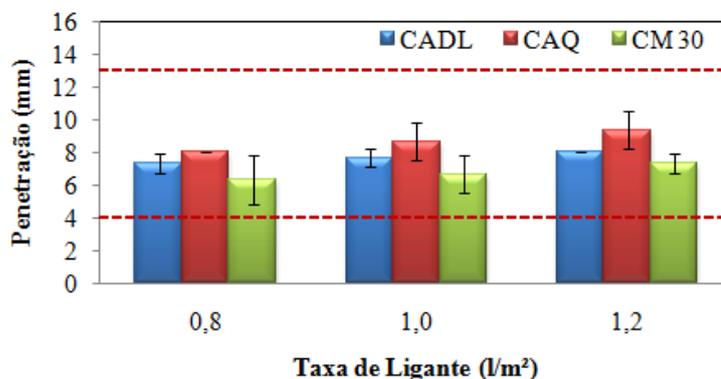
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 100 – Penetrações das imprimações na umidade ótima em função da taxa e do tipo de ligante pelo método da cápsula



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 101 – Penetrações das imprimações na umidade ótima + 2% em função da taxa e do tipo de ligante pelo método da cápsula



Fonte: Elaborada pela autora

Os gráficos indicaram que o CM-30 apresentou penetrações consideravelmente menores que os Bio-ADPs em todas as condições de umidade e sob a aplicação de todas as

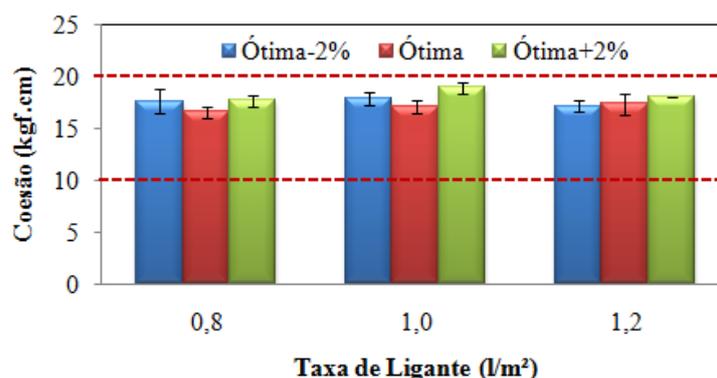
taxas. A viscosidade dos materiais no momento da aplicação pode explicar essa tendência de comportamento: o CM-30 foi aplicado a 40°C, temperatura em que apresenta viscosidade de 38 SSF. Os Bio-ADPs, por sua vez, foram aplicados à temperatura ambiente, apresentando viscosidade de 25 SSF, 35% menor que a do CM-30, atingindo assim maiores penetrações.

Entre os dois Bio-ADPs, o CADL experimentou menores penetrações nas condições de umidade ótima e ótima + 2%, apresentando valores mais próximos aos observados para o ligante comercial. Na condição seca (ótima - 2%), a redução da penetração devido à tensão superficial fez com que o CAQ apresentasse penetrações mais próximas ao CM-30 que o CADL.

6.1.3 Coesões Superficiais pelo Método da Cápsula

Os resultados da coesão superficial das amostras, obtidas pela ação do coesímetro sobre amostras compactadas em cápsulas são apresentadas na Figura 102, na Figura 103 e Figura 104, referentes aos ligantes CADL, CAQ e CM-30, respectivamente. Essas figuras apresentam como referência os limites de 20 kgf.cm (limite para liberação de microrrevestimento ao tráfego) e de 10 kgf.cm (limite estabelecido por Almeida (2017) como admissível para imprimações).

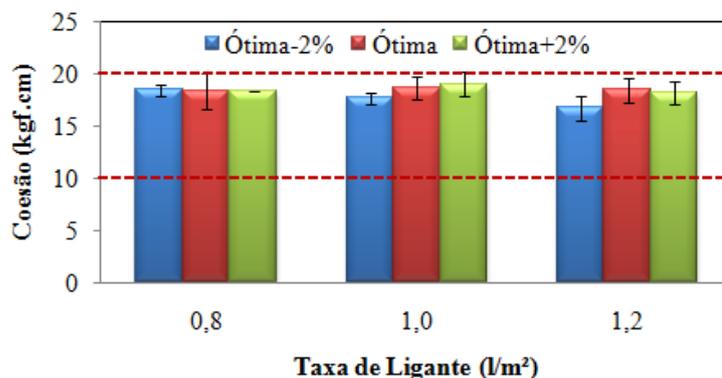
Figura 102 – Coesões obtidas com o CADL em função da taxa de ligante e da umidade de compactação



Fonte: Elaborada pela autora

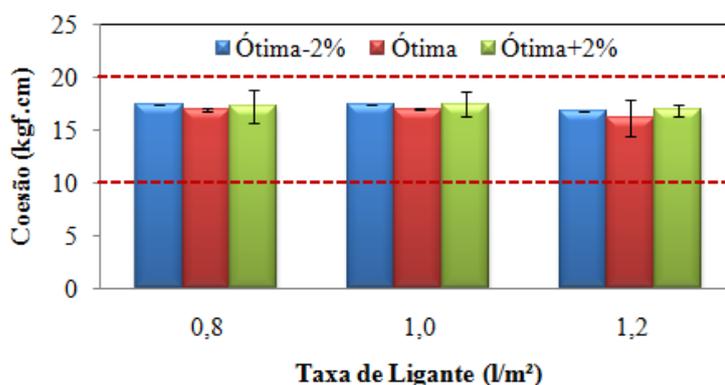
Foi observado que os valores de coesão para todas as amostras foram muito próximos, variando de 16,2 a 19 kgf.cm, mostrando que algumas amostras se aproximaram do limite preconizado para microrrevestimento.

Figura 103 – Coesões obtidas com o CAQ em função da taxa de ligante e da umidade de compactação



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 104 – Coesões obtidas com o CM-30 em função da taxa de ligante e da umidade de compactação



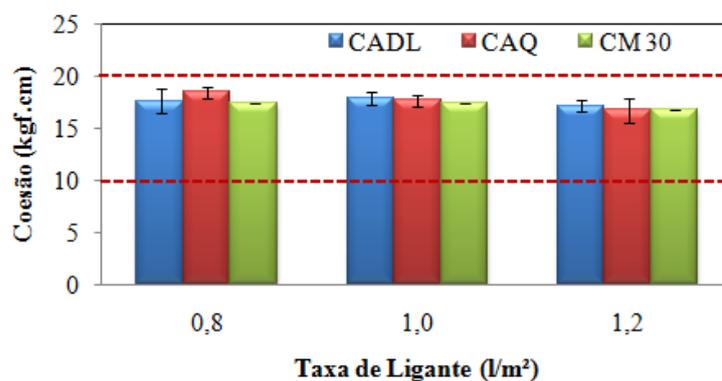
Fonte: Elaborada pela autora

Almeida (2017) também observou pouca variação em seus ensaios, aplicando 5 tipos diferentes de ligantes. Esse autor encontrou, no entanto, valores sensivelmente menores que o da presente pesquisa, variando entre 10 e 15 kgf.cm. Credita-se essa diferença na magnitude das coesões entre a presente pesquisa e a de Almeida (2017) às diferentes amostras de solo estudadas, o que impossibilita qualquer comparação quantitativa entre os dados das duas pesquisas.

A Figura 102, a Figura 103 e a Figura 104 indicaram que houve pouca variação de coesão com a umidade de compactação, e que a taxa de ligante parece ter mais influência sobre a coesão que a umidade, uma vez que foram observadas coesões levemente menores à taxa de 1,2 l/m², para todos os ligantes.

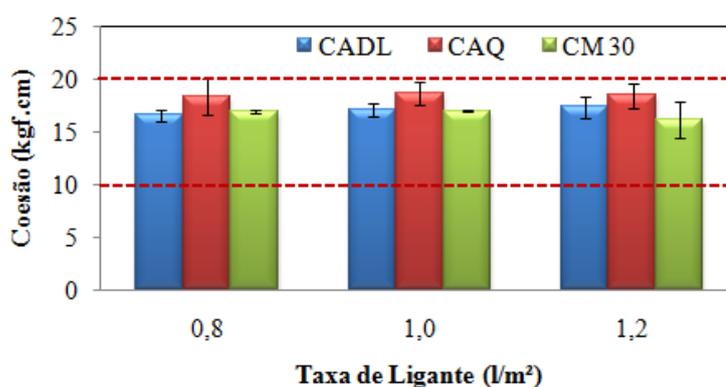
Os resultados agrupados por umidade de compactação são apresentados da Figura 105 a Figura 107, referentes às condições de umidade ótima – 2%, ótima e ótima + 2%, nessa ordem.

Figura 105 – Coesões na umidade ótima – 2% em função da taxa e do tipo de ligante



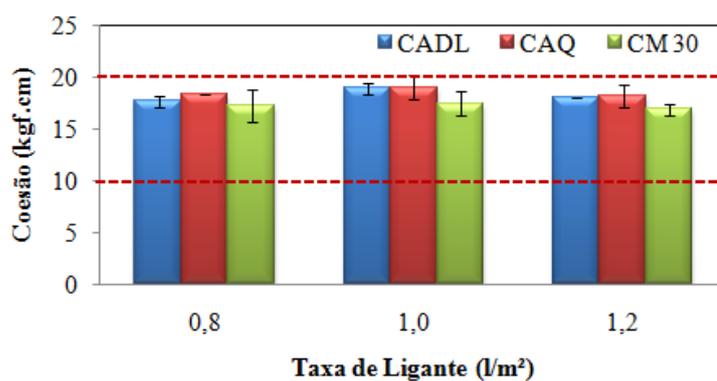
Fonte: Elaborada pela autora

Figura 106 – Coesões na umidade ótima em função da taxa e do tipo de ligante



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 107 – Coesões na umidade ótima + 2% em função da taxa e do tipo de ligante



Fonte: Elaborada pela autora

As figuras indicaram que, de um modo geral, o ligante CAQ tem a tendência a apresentar maiores valores de coesão que os outros ligantes, especialmente na condição de umidade ótima. O CADL, por sua vez apresentou coesões levemente maiores que o CM-30, na maior parte das situações propostas.

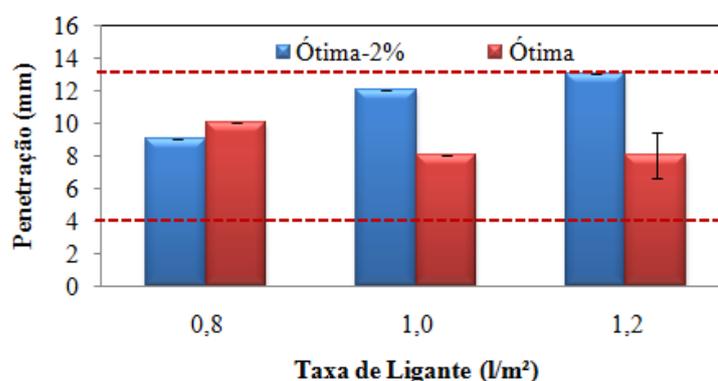
Assim como fora observado por Almeida (2017), não foi identificada nesta pesquisa nenhuma relação entre os valores de coesão e as penetrações das imprimações. Foi, todavia, observado que o ligante que apresentou os menores valores de penetração foi o mesmo que atingiu os valores mais baixos de coesão (CM-30), ao passo que o CAQ, tendo apresentado as maiores penetrações, mostrou também os maiores valores de coesão.

Esses resultados indicam que os Bio-ADPs tendem a apresentar uma maior coesão na superfície imprimada, se comparados ao ligante comercial, o que pode se converter em uma maior aderência à camada subjacente e a uma maior durabilidade da imprimação.

6.1.4 Penetração das Imprimações pelo Método Marshall

Os resultados das penetrações das imprimações obtidos pelo Método Marshall são apresentados na Figura 108, Figura 109 e Figura 110, referentes ao CADL, CAQ e CM-30, respectivamente. Verificou-se que todos os valores das penetrações observados pelo método Marshall se encontram dentro dos limites de aceitação determinados por Villibor, Nogami e Fabbri (1989).

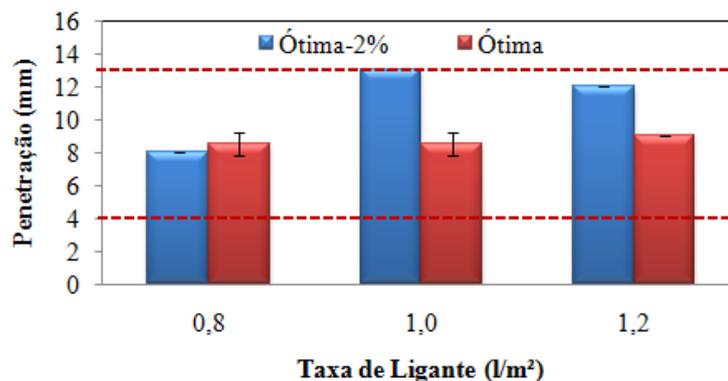
Figura 108 – Penetrações das imprimações com o CADL em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método Marshall



Fonte: Elaborada pela autora

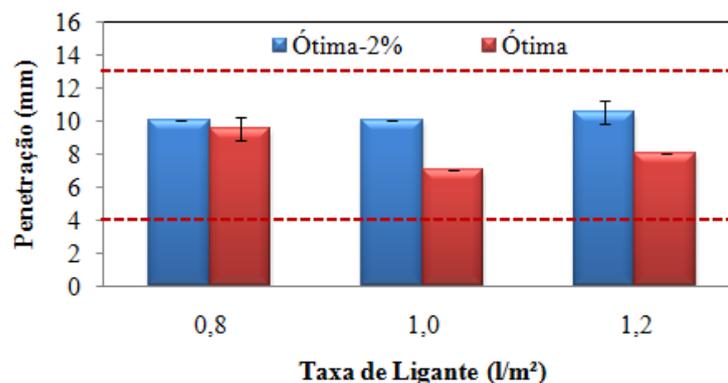
Esses resultados mostraram mais uma vez que a penetração da imprimação tende a reduzir com o aumento do teor de umidade de compactação do solo, para todos os ligantes. Foi observado, no entanto, que a tendência se inverteu, um pouco, quando uma menor taxa de ligante foi aplicada: à taxa de 0,8 l/m², os Bio-ADPs obtiveram penetrações um pouco menores na condição seca que na condição ótima. Atribui-se esse fenômeno mais uma vez à tensão superficial formada entre as partículas dos solos em condições mais secas que tende a reduzir as penetrações nessas condições.

Figura 109 – Penetrações das imprimações com o CAQ em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método Marshall



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 110 – Penetrações das imprimações com o CM-30 em função da taxa de ligante e da umidade de compactação pelo método Marshall

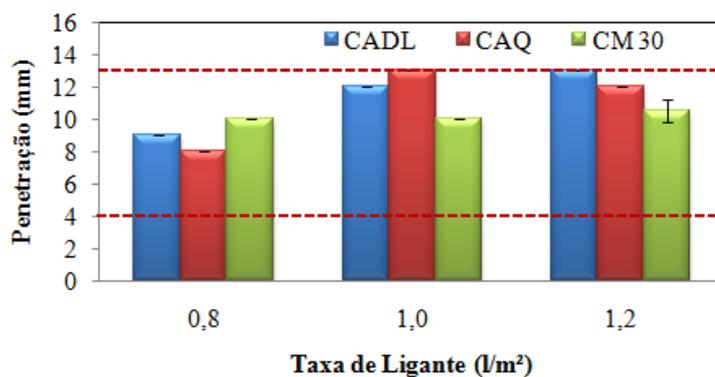


Fonte: Elaborada pela autora

Com relação à influência da taxa de ligante foi observado, no método Marshall, que as penetrações tenderam à redução com o aumento da taxa aplicada, especialmente na condição de umidade ótima, mas todos os valores se mantiveram dentro do intervalo considerado como aceitável. Esse efeito não foi observado nos ensaios do método da cápsula. É possível se conjecturar, novamente, que o uso de uma taxa mais baixa possa ser aplicada para se ter um serviço de imprimação de qualidade e mais econômico. Ressalte-se aqui que para se definir uma taxa ótima é importante analisar os resultados de outros parâmetros, além da penetração, como coesão e adesão, por exemplo.

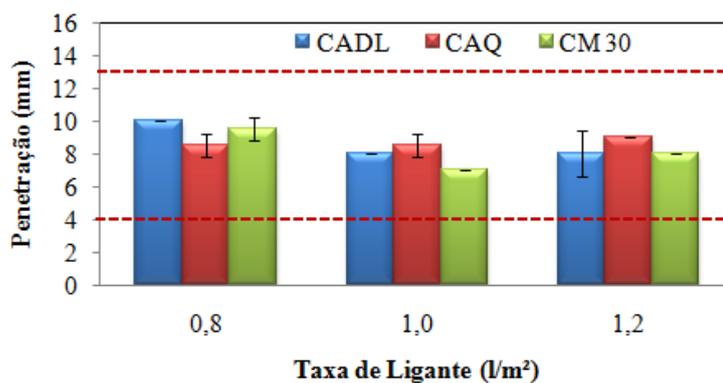
Os gráficos agrupados por teor de umidade de compactação, onde se pode comparar o desempenho dos diferentes ligantes, são apresentados na Figura 111, relativa à umidade ótima – 2%, e na Figura 112, relativa à umidade ótima.

Figura 111 – Penetrações das imprimações na umidade ótima – 2% em função da taxa e do tipo de ligante pelo método Marshall



Fonte: Elaborada pela autora

Figura 112 – Penetrações das imprimações na umidade ótima em função da taxa e do tipo de ligante pelo método Marshall



Fonte: Elaborada pela autora

Assim como foi observado no método da Cápsula, nota-se que o CM-30 tende a apresentar penetrações menores que os outros ligantes. Porém, os resultados do método Marshall indicaram que, à taxa de 0,8 l/m², este ligante apresentou penetrações maiores que o CAQ, e de magnitude semelhante ao CADL.

Nestes ensaios não foi possível observar qual dos Bio-ADPs promove maiores penetrações, uma vez que os ligantes CAQ e CADL se revezaram nos efeitos de maior penetração, para as diferentes taxas de ligantes e teores de umidade.

Por fim, não foi observada nenhuma lei entre os resultados dos ensaios pelo Método da Cápsula e pelo Método Marshall, mas praticamente todos os resultados se encaixaram na zona de penetração considerada satisfatória (entre 4 e 13 mm).

6.1.5 Considerações gerais acerca dos ensaios de imprimação

Em regra, os valores de penetração encontrados para todas as amostras estão dentro do limite de aceitação para penetrações de imprimações betuminosas sugeridos por Villibor, Nogami e Fabbri (1989), o que indica a aplicabilidade dos bio-ligantes nesse tipo de serviço. Essa conclusão é reforçada pelos resultados dos ensaios de coesão, onde foi observado que os Bio-ADPs apresentaram maiores coesões, indicando uma maior qualidade na superfície das imprimações.

Percebeu-se que o bio-ligante diluído em d-limoneno apresentou penetrações intermediárias entre o CAQ e o CM-30, provando a adequabilidade desse solvente à tarefa de formar os asfaltos diluídos. Almeida (2017) também obteve resultados satisfatórios de imprimação empregando o d-limoneno como solvente para a produção de um ADP alternativo, o que robustece o potencial desse material renovável para esse tipo de aplicação.

De forma geral, os resultados mostraram que os Bio-ADPs apresentam maiores penetrações que o ligante de referência, provavelmente devido a sua menor viscosidade no momento de aplicação. Note-se que os Bio-ADPs apresentaram viscosidades muito baixas, de forma que não foi necessário aquecê-los para sua aplicação. Essa baixa viscosidade é associada à menor rigidez e ao maior ângulo de fase que o ligante base apresenta após a adição da seiva de aveloz.

O efeito da maior fluidez do bio-ligante e os valores elevados (embora toleráveis) das penetrações dos Bio-ADPs levam a crer que o bio-ligante 30% necessita de uma menor quantidade de solvente para fluir adequadamente pela amostra de solo. Assim, vislumbrou-se a possibilidade de obter resultados ainda mais satisfatórios caso o bio-ligante 30% fosse diluído em menores porções de solvente orgânico. A redução no consumo dos solventes provavelmente se traduziria em redução de custos, e numa diminuição dos efeitos danosos ao meio-ambiente, o que fortalece o conceito da sustentabilidade.

6.2 O Bio-ligante como Rejuvenescedor Asfáltico

Ao se observar o efeito de solvência que a seiva promoveu sobre o ligante de referência, e ao se verificar que os bio-ligantes se mostraram menos susceptíveis aos efeitos do envelhecimento termo-oxidativo, resolveu-se investigar os efeitos da adição da seiva sobre as propriedades de ligantes envelhecidos.

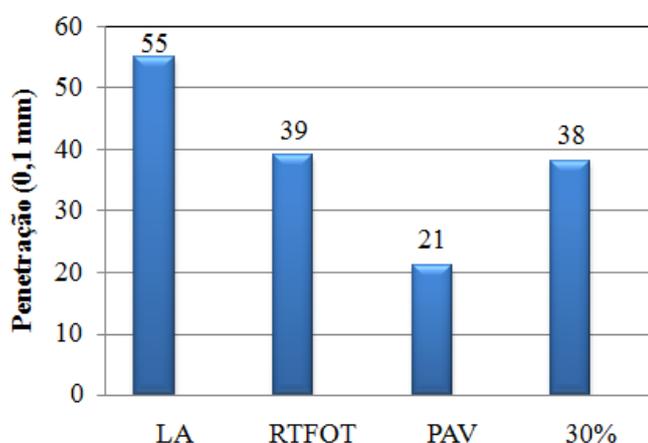
Nesta fase da pesquisa, o ligante de referência foi envelhecido em RTFOT, seguindo as recomendações usuais de ensaio (163°C por 85 minutos), e depois envelhecido em vaso de pressão. Ao ligante envelhecido foi aplicado o teor de 30% de seiva, seguindo o mesmo procedimento de mistura indicada no item 3.3.1.

O ligante não-envelhecido (LA), envelhecido em curto prazo (chamado RTFOT), envelhecido em longo prazo (PAV) e o ligante envelhecido adicionado de seiva (30%) foram submetidos aos ensaios de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade rotacional, varredura de frequência em DSR e MSCR. Os resultados desses ensaios são avaliados nos sub-itens que se seguem.

6.2.1 Propriedades Físicas: Penetração e Ponto de Amolecimento

Os valores das penetrações das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva após envelhecimento são apresentados na Figura 113.

Figura 113 – Penetrações das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva após envelhecimento de longo prazo



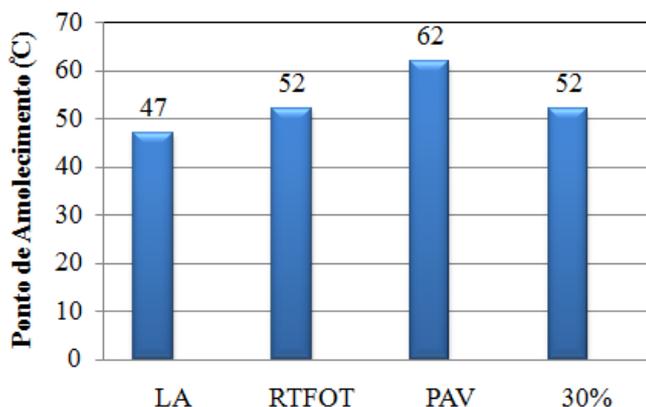
Fonte: Elaborada pela autora

O envelhecimento em curto prazo reduziu a penetração do ligante base de 55 para 39 décimos de milímetros. Após envelhecimento de longo prazo a redução da penetração foi ainda mais intensa, como se esperava, reduzindo a 21 décimos de milímetros, mostrando o enrijecimento da amostra de ligante devido aos processos oxidativos e de perda de voláteis.

A adição da seiva ao material envelhecido, no entanto, aumentou a penetração deste material, fazendo-o retornar ao valor de penetração observado logo após envelhecimento em RTFOT. Isso indica que a adição de seiva foi capaz de desfazer os efeitos de envelhecimento de longo prazo previamente sofrido pela amostra de ligante.

Os resultados dos ensaios de ponto de amolecimento das amostras LA, RTFOT, PAV e 30% são apresentados na Figura 114.

Figura 114 – Ponto de amolecimento das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva



Fonte: Elaborada pela autora

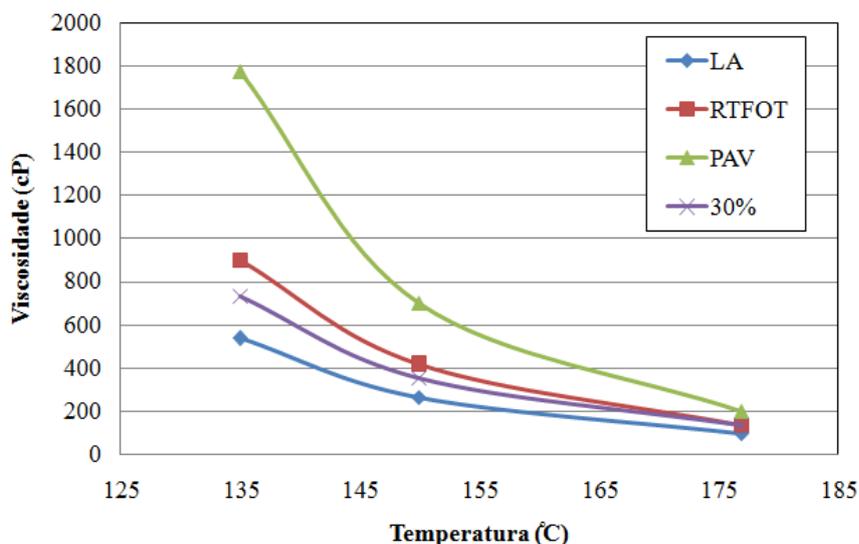
O envelhecimento em RTFOT promoveu um incremento de 5°C no ponto de amolecimento do ligante base, enquanto o envelhecimento em vaso de pressão aumentou o ponto de amolecimento em 15°C, confirmando o endurecimento do ligante base pelos processos de simulação de envelhecimento. Após a adição da seiva, percebeu-se que a amostra envelhecida reduziu o ponto de amolecimento em 10°C, retornando o material à condição apresentada após envelhecimento de curto prazo. Esses ensaios confirmaram o que fora observado nos ensaios de penetração: a adição da seiva reduziu os efeitos do enrijecimento decorrente dos processos oxidativos.

Esses efeitos são equivalentes aos efeitos da adição de óleo descartado de cozimento a ligantes submetidos à simulação de envelhecimento de curto e longo prazo. Chen *et al.* (2014) observaram aumento na penetração e redução no ponto de amolecimento de ligantes envelhecidos com a adição de crescentes teores de óleo.

6.2.2 Viscosidade Rotacional Brookfield

As curvas de viscosidade em função da temperatura das amostras do ligante original, envelhecidas em curto e longo prazo e acrescida de seiva são apresentadas na Figura 115. A Tabela 57 apresenta os incrementos de viscosidade do ligante asfáltico de referência observados após envelhecimento em RTFOT, envelhecimento em PAV e rejuvenescimento com a seiva, para todas as temperaturas de ensaio.

Figura 115 – Viscosidade rotacional das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva após envelhecimento em longo prazo



Fonte: Elaborada pela autora

Tabela 57 – Incrementos na viscosidade do ligante base em cada fase de envelhecimento e rejuvenescimento

Incrementos de Viscosidade			
Temperaturas	RTFOT	PAV	30%
135°C	68,1%	230,3%	36,6%
150°C	56,9%	164,7%	34,2%
177°C	40,1%	110,4%	43,8%

Fonte: Elaborada pela autora

Os resultados indicaram que a simulação do envelhecimento promoveu maiores incrementos de viscosidade em temperaturas mais baixas. A 135°C, o ligante base ficou 68% mais viscoso após RTFOT e a sua viscosidade aumentou mais de duas vezes (210%) após PAV. A 177°C o incremento observado após RTFOT foi de 40% e os procedimentos de PAV apenas duplicaram a viscosidade do ligante base (110%).

As variações que a adição de seiva promoveu na viscosidade foram mais notáveis que os resultados das penetrações e pontos de amolecimento. As viscosidades apresentadas pelas amostras aditivadas de seiva foram ainda menores que as viscosidades observadas após envelhecimento em curto prazo. Os incrementos de viscosidade para as amostras rejuvenescidas foram aproximadamente a metade dos incrementos observados logo após RTFOT, mostrando que a adição de seiva reduziu, além dos efeitos do envelhecimento de longo prazo, metade dos efeitos do envelhecimento de curto prazo.

A adição da seiva, por sua vez também teve efeitos mais visíveis em temperaturas mais baixas. A 177°C, a amostra rejuvenescida com a seiva apresentou viscosidade levemente maior que a amostra envelhecida em curto prazo, contrariando todos os resultados observados

até aqui. A explicação para essa discrepância de comportamento deve-se à fusão da seiva, que ocorre a 177°C quando está misturada aos ligantes asfálticos.

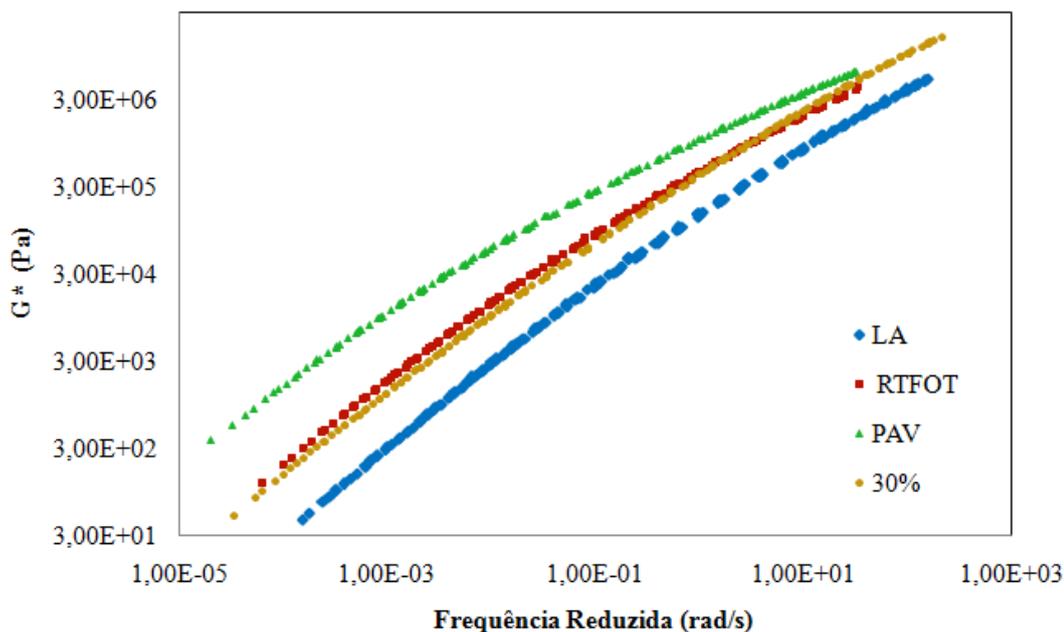
Orešković *et al.* (2017) também observaram que os efeitos da adição de dois agentes rejuvenescedores (entre eles o óleo descartado de cozimento) sobre a viscosidade de um ligante recuperado de asfalto reciclado eram dependentes da temperatura. Esses autores perceberam que os efeitos do rejuvenescimento são maiores em temperaturas mais baixas (135°C) que em temperaturas mais elevadas (175°C), onde o ligante recuperado apresenta praticamente a mesma viscosidade que os ligantes rejuvenescidos.

Chen *et al.* (2014) chamam a atenção para o fato da aplicação de teores elevados de óleo reduzirem a adesividade do ligante, recomendando que o teor de emprego desse material deve ser controlado. A seiva da *Euphorbia Tirucalli*, por sua vez, não apresenta essa limitação, uma vez que adição de um maior teor de seiva melhorou a adesividade do ligante asfáltico de referência.

6.2.3 Parâmetros Reológicos Determinados em DSR

As curvas mestras do módulo complexo do ligante de referência original, das amostras envelhecidas e da amostra adicionada de seiva são apresentadas na Figura 116.

Figura 116 – Curvas mestras do G^* das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva após envelhecimento de longo prazo



Fonte: Elaborada pela autora

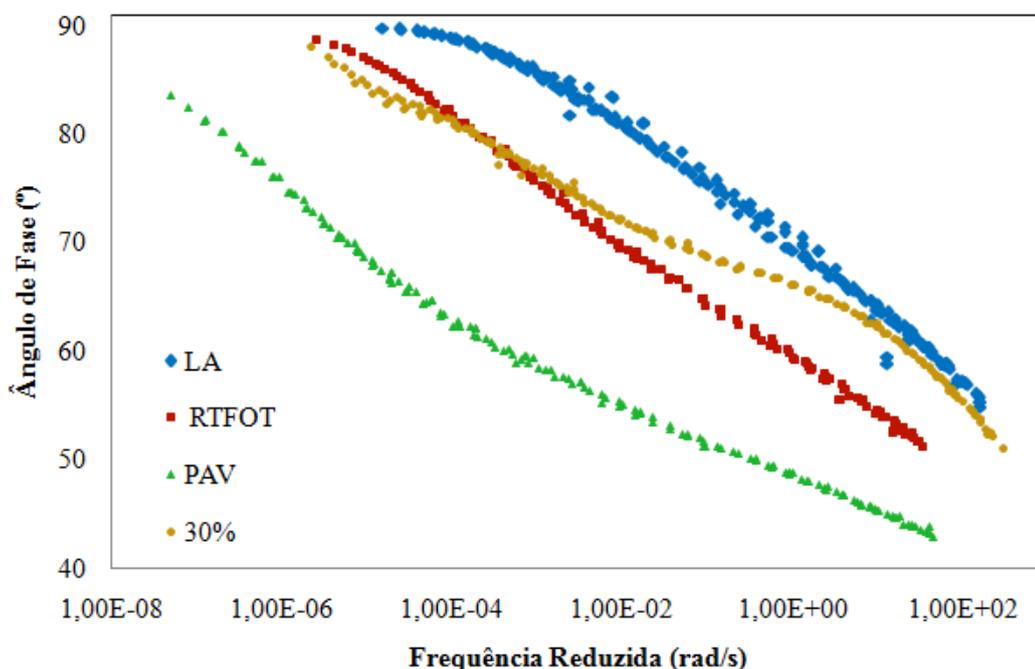
Conforme esperado, os processos de envelhecimento oxidativos aumentaram o módulo complexo do ligante de referência, sendo esse efeito mais pronunciado após envelhecimento de longo prazo. Após a adição da seiva, foi observado que o módulo complexo reduz, retornando em níveis semelhantes aos obtidos após RTFOT. Esses resultados são equivalentes ao que foi observado por Orešković *et al.* (2017), onde dois agentes rejuvenescedores (uma amostra comercial e óleo descartado de cozimento) reduziram significativamente o módulo complexo de um ligante recuperado.

Ao compararem-se as curvas RTFOT e 30% na Figura 116, observa-se a mesma tendência verificada no item 5.2.4.1 que tratou sobre a influência da adição da seiva em amostras não envelhecidas do ligante asfáltico de referência: a curva 30% gira em torno de um ponto intermediário, indicando módulos mais baixos que a amostras RTFOT em baixas frequências e mais elevados em altas frequências.

Isso poderia ser um indício de que o ligante rejuvenescido tem uma tendência a apresentar uma maior susceptibilidade à deformação permanente que a amostra envelhecida em curto prazo. Após essa observação, resolveu-se realizar os ensaios de MSCR nas referidas amostras, na tentativa de confirmar essa tendência de comportamento.

A Figura 117 apresenta as curvas mestras do ângulo de fase das amostras original, envelhecidas e rejuvenescidas.

Figura 117 – Curvas mestras do δ das amostras original, envelhecidas e acrescidas de seiva após envelhecimento em longo prazo



Fonte: Elaborada pela autora

Mais uma vez foi observada a tendência de comportamento padrão: o envelhecimento reduzindo o ângulo de fase da amostra do ligante de referência. Ao adicionar-se a seiva, foi observado que a curva desse material apresentou a formação de um patamar e moveu-se em sentido aos valores mais baixos de δ . A formação do patamar no centro da curva fez com que o ângulo de fase atingisse valores próximos aos observados pela amostra RTFOT em baixas frequência (altas temperaturas), e próximos aos valores observados para a amostra original em altas frequências (temperaturas intermediárias).

Esse comportamento aponta no sentido de melhorar o comportamento elástico do material em temperaturas elevadas (onde a maior preocupação é a deformação permanente) e promover uma maior fluidez do material em temperaturas baixas (onde a fadiga tem efeitos mais importantes). Esses efeitos se contrapõem aos efeitos observados para o módulo complexo, no que se refere ao desempenho do material com relação à fadiga e à deformação permanente, mostrando a importância da realização de ensaios específicos para maiores conclusões.

6.2.4 Fluência e Recuperação sob Tensões Múltiplas

Os parâmetros dos ensaios de MSCR para todas as condições do ligante em estudo são mostrados na Tabela 58.

Tabela 58 – Parâmetro de MSCR para o ligante de referência original, envelhecido e rejuvenescido

Amostra	R100 (%)	R3200 (%)	Jnr 100 (Kpa-1)	Jnr 3200 (Kpa -1)	Rdiff (%)	Jnr diff (%)
LA	8,1	2,0	2,116	2,516	75,1	18,9
RTFOT	14,0	5,9	0,859	1,014	57,9	18,0
PAV	41,3	33,6	0,133	0,153	18,8	15,4
30%	31,6	5,6	1,013	1,797	82,4	77,4

Fonte: Elaborada pela autora

Em baixas tensões, foi observado que a adição de seiva reduziu o percentual de recuperação da amostra envelhecida em PAV, mas obteve quase o dobro o valor observado para a amostra após RTFOT, mostrando-se mais elástica que esta. Em tensões elevadas, no entanto, a adição da seiva resultou em um percentual de recuperação semelhante ao da amostra RTFOT, mostrando que o material rejuvenescido apresentou uma maior susceptibilidade às variações de tensão. Essa observação foi confirmada pelo parâmetro R_{diff} , que foi muito mais elevado para a condição rejuvenescida que para as outras condições.

Com relação às compliâncias não recuperáveis, verificou-se que a adição da seiva fez o material apresentar valores próximos, porém mais elevados, que a amostra envelhecida em curto prazo, mostrando que a amostra rejuvenescida é um pouco mais susceptível à

deformação permanente que a amostra RTFOT, embora os valores encontrados as classifiquem como aptas ao mesmo nível de tráfego (V – muito elevado).

Esses resultados são ainda mais promissores que os observados com óleos descartados de cozimento como agentes rejuvenescedores. Ao analisar a resistência à deformação permanente de amostras de asfalto rejuvenescidas com esses materiais, à ótica do parâmetro *Superpave*, Chen *et al.* (2014) perceberam que as amostras rejuvenescidas apresentam um mau comportamento com relação à deformação permanente, apresentado menores temperaturas de referência com o aumento do teor de aditivo.

6.2.5 Considerações Sobre o Emprego da Seiva como Agente Rejuvenecedor

A adição da seiva à amostra do ligante base envelhecida em longo prazo a fez, de um modo geral, retomar praticamente todas as características que apresentou logo após o envelhecimento de curto prazo. Foi observado que a seiva reduziu os efeitos do enrijecimento decorrente da oxidação e da perda de voláteis: aumentou a penetração, reduziu o ponto de amolecimento, baixou a viscosidade rotacional, fez reduzir o módulo complexo, aumentou o ângulo de fase e diminuiu a compliância não recuperável.

É interessante notar que os efeitos da aplicação da seiva sobre a amostra envelhecida em PAV foram de magnitudes muito maiores que os efeitos observados após a adição da seiva em amostras não envelhecidas, especialmente no tocante ao módulo complexo. Enquanto a adição da seiva promoveu leves variações no ligante não envelhecido, ela debelou os efeitos do envelhecimento de longo prazo na amostra que havia sido submetida ao PAV, fazendo-a retornar à condição de envelhecimento de curto prazo.

Essa variação na magnitude dos efeitos indica que a ação da *Euphorbia Tirucalli* é dependente do grau de oxidação da amostra a qual é aplicada. Essa observação sugere que a ação da seiva não seja meramente de solvência, mas envolva uma série de reações que promovam um melhor balanço entre as porções maltênicas/asfálticas dos ligantes, promovendo um real rejuvenescimento asfáltico. Os resultados indicaram, portanto, que a seiva tem potencial para ser empregada como rejuvenecedor asfáltico.

6.3 Considerações Finais

Após a apresentação do desempenho dos bio-ligantes em serviços de imprimação e da seiva como agente rejuvenecedor, este capítulo encerra a apresentação e discussão dos resultados encontrados ao decorrer desta pesquisa de doutorado.

No Capítulo a seguir são apresentadas as principais conclusões decorrentes dos resultados obtidos dos experimentos realizados, bem como as recomendações e sugestões para trabalhos futuros que serão desenvolvidos pela presente pesquisadora ou por outros grupos de pesquisa.

7 CONCLUSÕES, SUGESTÕES E RECOMENDAÇÕES

Pode-se afirmar que a presente Tese contribuiu para o desenvolvimento de um bio-ligante obtido pela seiva da *Euphorbia Tirucalli* (aveloz) para uso em pavimentação, a partir da modificação ou substituição parcial do Cimento Asfáltico de Petróleo.

De uma maneira geral, os ensaios desta Tese indicaram três formas possíveis da aplicação da seiva da *Euphorbia Tirucalli* em pavimentação: (i) substituição de 10% do ligante asfáltico em misturas asfálticas densas; (ii) substituição de até 30% do ligante asfáltico em ADPs para aplicação em imprimações betuminosas e (iii) utilização como agente rejuvenescedor de ligantes asfálticos envelhecidos. Ressalta-se que para as aplicações (i) e (iii) levou-se em consideração apenas o comportamento do ligante asfáltico, sendo necessário a realização de estudos aplicados em misturas asfálticas como um todo.

A substituição de 10% do ligante asfáltico em misturas densas mostrou-se adequada uma vez que, até a adição desse teor, não foram observadas variações consideráveis de comportamento em temperaturas usuais de serviço, e ainda foi possível melhorar a sua resistência ao dano por umidade induzida.

Com relação à limitação imposta pela temperatura limite de 150°C, recomenda-se determinar as temperaturas de usinagem e compactação por meio dos ensaios de lubricidade, para verificar a possibilidade de aplicação da seiva em temperaturas mais baixas. Outra possibilidade para a viabilidade da aplicação dos bio-ligantes pode estar na expansão que o ligante sofre devido à inserção da seiva, no momento do preparo das misturas. Essa expansão pode indicar o potencial desse material na formação de asfalto espuma para a aplicação em misturas mornas.

Para se determinar, de maneira estritamente preliminar e aproximada, a economia que representaria a substituição de 10% do ligante asfáltico pela seiva da *Euphorbia Tirucalli*, propõe-se uma estimativa considerando um revestimento de 5 cm de CBUQ, aplicados sobre uma plataforma de 7,2 m de largura. O consumo de CBUQ seria de 360 m³ por km de rodovia. Considerando um teor de ligante de 6%, determina-se o consumo de 21,6 m³ ou 22 toneladas de ligante asfáltico por km. O preço médio ponderado do Cimento Asfáltico 50/70 praticado pelos distribuidores de produtos asfálticos no Ceará em junho de 2017 foi de R\$ 1,44116/kg, de acordo com a ANP (2017). Assim, tem-se o custo de R\$ 31.705,52 por km de rodovia, apenas com o ligante asfáltico, desconsiderando-se os custos de transportes. A substituição de 10% do ligante pela seiva resultaria, então, em uma economia de R\$ 3.170,55

a cada km de projeto, sendo desconsiderados os custos de produção e beneficiamento da seiva.

De acordo com a Secretaria da Infraestrutura do Governo do Estado do Ceará (SEINFRA-CE, 2017), o custo de produção de um m³ de uma camada acabada de CBUQ é de R\$ 150,38, ou seja, R\$ 54.136,80 por km. Somando produção e material obtém-se um custo total da camada de R\$ 85.842,32 por km. Assim, o custo do ligante asfáltico representa cerca de 40% do custo total de uma mistura do tipo CBUQ, logo a substituição de 10% do ligante pela seiva em misturas densas, além de tecnicamente viável, geraria uma economia de cerca de 4% na construção da camada acabada.

O emprego da seiva em serviços de imprimação pode promover economia também considerável, visto que, para esse tipo de serviço, é possível substituir até 30% do ligante pela seiva. Além disso, o efeito fluidificante promovido pela seiva possibilita uma redução no consumo do solvente, que é um insumo de custo mais elevado que o ligante asfáltico em si. A redução no consumo de solvente traz ainda o benefício ambiental, uma vez que os solventes orgânicos são materiais poluentes, e que promovem danos ambientais e à saúde dos operários.

Esta Tese mostrou ainda que ganhos ambientais maiores podem ser alcançados ao se empregar o d-limoneno como solvente, em substituição ao querosene. O d-limoneno além de ser um solvente proveniente de uma fonte renovável e apresentar toxicidade menor que o querosene, mostrou-se tecnicamente viável, uma vez que propiciou ao ligante asfáltico penetrações e coesões semelhantes às observadas com o querosene.

Por fim, o emprego da seiva como rejuvenescedor asfáltico também pode promover grandes benefícios econômicos e ambientais: seu uso pode vir a incrementar a quantidade de RAP empregado em novos pavimentos, reduzindo assim o consumo de ligantes asfálticos e agregados. No entanto, para que o emprego da seiva como rejuvenescedor seja de fato aprovado, são necessários ainda teste complementares, verificando a influência que a seiva exerce quando aplicada diretamente sobre misturas fresadas, ou ainda como se dá o envelhecimento de misturas recicladas nas quais a seiva foi adicionada.

7.1 Principais Conclusões Obtidas do Programa Experimental

7.1.1 Quanto às propriedades físicas dos bio-ligantes

Os espectros de absorção de infravermelho da seiva desidratada da *Euphorbia Tirucalli* indicaram a presença de compostos das mais diversas naturezas: cadeias alifáticas, água, ésteres, alcoóis, aldeídos e amidas terciárias, sendo esse último composto de fundamental importância, por relacionar-se com as propriedades adesivas dos ligantes asfálticos. Foram também identificados os grupos funcionais das carbonilas e dos sulfóxidos, o que inviabilizou o estudo dos efeitos do envelhecimento dos materiais contendo a seiva por meio de avaliação por infravermelho.

O controle da temperatura utilizada no processo da mistura de ligante e seiva e nas simulações de envelhecimento mostrou-se fundamental, uma vez que a TGA indicou que a temperatura limite para a estabilidade térmica da seiva é de 150°C, e que a energia da ativação empregada nesse processo de degradação é relativamente baixa, o que possibilita uma rápida taxa de conversão de matéria após essa temperatura.

Os ensaios de calorimetria indicaram a complexidade térmica da seiva e dos bio-ligantes, mostrando várias transições de primeira e segunda ordem nos materiais. Os bio-ligantes mostraram desempenho condizente com essas transições, mudando seu padrão de comportamento a cada evento observado. Os bio-ligantes mostraram, por exemplo, variações diferentes nas propriedades antes e após 40°C, sendo essa a temperatura da transição vítrea desses materiais: foram observadas maiores reduções de G^* em temperaturas maiores de 40°C, enquanto o ângulo de fase sofreu seus maiores incrementos em temperaturas abaixo deste valor.

Foi observado também que a seiva teve o efeito semelhante ao de óleos vegetais e biomassa sobre as propriedades observadas em temperaturas de serviço, mas teve comportamento semelhante às ceras em temperaturas mais elevadas, no intervalo referente à usinagem e à compactação.

A seiva não promoveu modificações no comportamento Newtoniano do ligante asfáltico em temperaturas elevadas, e nem no comportamento viscoelástico linear em temperaturas usuais de serviço.

De uma maneira geral, a adição da seiva promoveu um efeito de solvência no ligante asfáltico base: aumentou a penetração, fez reduzir o ponto de amolecimento, diminuiu a viscosidade, reduziu o módulo complexo e elevou o ângulo de fase.

Observou-se também que em elevadas temperaturas a adição da seiva melhorou a trabalhabilidade do ligante diminuindo as temperaturas de compactação e usinagem em até 6°C. No entanto, o controle da temperatura abaixo de 150°C mostrou-se uma limitação para o emprego dos bio-ligantes, uma vez que as temperaturas de usinagem e compactação encontradas, embora mais baixas que as determinadas para o ligante de referência, ultrapassaram esse limite.

Por outro lado, em temperaturas mais baixas os bio-ligantes apresentaram maior rigidez que o ligante original e uma tendência à redução no módulo de relaxação, indicando uma maior susceptibilidade ao trincamento térmico.

Foi observada uma tendência ao aumento da susceptibilidade à deformação permanente, tanto pelo parâmetro *Superpave* ($G^*/\text{sen}\delta$), como pelos resultados dos ensaios de MSCR, que mostraram para os bio-ligantes maiores compliâncias não-recuperáveis e maiores susceptibilidades ao aumento de tensões ($J_{nr-diff}$).

Com relação à fadiga, os bio-ligantes apresentaram praticamente o mesmo comportamento que o ligante de referência, com valores muito próximos para o parâmetro *Superpave* ($G^*.\text{sen}\delta$) e para o comprimento da trinca na ruptura, dado pelo ensaio de LAS. As únicas mudanças observadas com relação à fadiga foram as relações entre o número de ciclos à fadiga (N_f) e as deformações máximas (γ_{max}): a amostra do ligante de referência toleraria um maior número de ciclos em baixas deformações, porém, em deformações mais elevadas, os bio-ligantes são capazes de suportar mais ciclos.

Contudo, todas as modificações nas propriedades observadas apresentaram magnitudes toleráveis com a adição de baixos teores de seiva. Não foram observadas grandes variações nos valores de penetração, ponto de amolecimento, temperaturas de PG (alta, intermediária e baixa), módulo complexo, ângulo de fase, módulo de armazenamento, módulo de perda, percentual de recuperação, compliância não-recuperável e comprimento de trinca na ruptura para a aplicação de até 10% de seiva.

Por fim, os bio-ligantes se mostraram estáveis à estocagem, não sendo observada separação de fases nos bio-ligantes 10% e 30%.

7.1.2 Quanto à avaliação da atividade antioxidante dos bio-ligantes

As amostras de bio-ligantes se mostraram mais resistentes ao envelhecimento oxidativo em praticamente todas as suas propriedades: as amostras de bio-ligantes envelhecidas apresentaram maior penetração retida e menor aumento no ponto de

amolecimento que o ligante de referência, além de terem experimentado menores incrementos de viscosidade e de rigidez (G^*) e menores reduções do ângulo de fase após envelhecimento de curto e de longo prazo.

7.1.3 Quanto à avaliação da adesividade e do Dano por umidade dos bio-ligantes

Os ensaios de adesividade indicaram que adição de um teor baixo de seiva (10%) reduz a resistência coesiva do ligante de referência, porém o torna mais resistente ao dano por umidade induzida, ao passo que a adição de 30% aumentou a resistência coesiva, porém não representou em nenhuma melhora com relação à resistência à umidade.

A adaptação do ensaio de adesividade com o equipamento para mediação da aderência de argamassas mostrou tendência de resultados semelhantes aos ensaios realizados com equipamento PATTI, mostrando seu potencial de substituição. Faz-se necessário, no entanto, a realização de uma maior quantidade de ensaios para estabelecer uma relação entre os valores de resistência obtidos pelos dois métodos.

7.1.4 Quanto à aplicabilidade dos bio-ligantes em imprimações betuminosas

Os Bio-ADPs produzidos na fase preliminar desta pesquisa, a partir do ligante modificado com 10% de seiva, empregando o querosene e d-limoneno como diluentes, propiciaram imprimações com penetrações semelhantes às observadas com o asfalto diluído convencional (CM-30), mesmo sendo aplicada uma menor taxa.

Observou-se na etapa II que os Bio-ADPs formulados a partir de 30% de seiva apresentaram maiores penetrações (ainda que dentro dos limites aceitáveis) e maiores valores de coesão que o ligante de referência (CM-30). Isso indica que os Bio-ADPs podem ser aplicados em serviços de imprimação e, além disso, podem, provavelmente, ser diluídos em menores teores de solvente, promovendo assim uma maior economia.

Os bio-ligantes diluídos em d-limoneno apresentaram penetrações e coesões compatíveis com as obtidas pelos bio-ligantes diluídos em querosene, indicando o potencial de emprego deste produto como solvente na confecção de asfaltos diluídos alternativos.

7.1.5 Quanto à aplicabilidade dos bio-ligantes em reciclagem de revestimentos asfálticos.

Verificou-se, por fim, que a adição da seiva a um asfalto previamente envelhecido fez com que esse material retornasse todas as suas características à condição observada logo após envelhecimento de curto prazo, ou até mesmo antes deste.

Foram verificadas que a penetração e o ponto de amolecimento após a adição da seiva foram praticamente os mesmos observados após RTFOT, e que os resultados da viscosidade, do módulo complexo, do ângulo de fase e dos parâmetros do MSCR se aproximaram ainda mais das condições apresentadas antes do envelhecimento. Isso indicou o potencial desse material como um rejuvenescedor a ser empregado em reciclagem de revestimentos asfálticos.

7.2 Sugestão para Trabalhos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros, tendo em vista a continuação da investigação sobre a formulação de um bio-ligante à base da seiva da *Euphorbia Tirucalli*, recomenda-se:

1. Identificação de diferentes espécies de planta da família *Euphorbiaceae*, e do gênero *Euphorbia*, verificando a variabilidade na composição química da seiva de cada uma delas;
2. Verificar a variabilidade da composição química da seiva da *Euphorbia Tirucalli*, levando-se em consideração sua cultura em diferentes solos e climas;
3. Identificação de outros processos de coleta, bem como a avaliação do processo de extração por moagem, uma vez que este método pode gerar um incremento de produtividade na coleta da seiva;
4. Realização de estudos experimentais sobre a produtividade da planta, identificando padrões de produção relacionados ao clima, tipo de solo, e periodicidade das sangrias;
5. Investigação sobre a toxicidade dos bio-ligantes, por meio da emissão de voláteis e do extrato lixiviado;
6. Avaliação dos efeitos do envelhecimento oxidativo dos bio-ligantes por meio da análise da massa molar;
7. Determinação das Temperaturas de Usinagem e Compactação por meio de ensaios de lubrificidade;

8. Aplicação do bio-ligante 10% em misturas asfálticas, avaliando seu comportamento mecânico.
9. Formulação de emulsão asfáltica à base do bio-ligante de *Euphorbia Tirucalli*, investigando diferentes tipos de tensoativos e suas proporções adequadas;
10. Avaliação do comportamento das emulsões de bio-ligante de *Euphorbia Tirucalli* em tratamentos superficiais;
11. Avaliação dos efeitos da aplicação da seiva em ligantes duros;
12. Avaliação da umidade residual da seiva para aplicação em misturas mornas como asfalto espuma;
13. Avaliação do envelhecimento dos asfaltos rejuvenescidos com a seiva;
14. Avaliação da seiva como agente rejuvenecedor, aplicando-a diretamente em ligantes extraídos de asfaltos fresados, visando sua aplicação em material fresado (RAP).
15. Realização de análise de custos ampliada, considerando custos de cultivo, extração, beneficiamento e distribuição da seiva;
16. Aplicação dos bio-ligantes em trechos experimentais;
17. Realização de estudos de imprimação dos bio-ligantes em bases de diferentes tipos de solos.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS-ANP. **Dados Estatísticos**. Disponível em < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/dados-estatisticos>>. Publicado em 05 de outubro de 2016. Acesso em: dezembro de 2016.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIO-COMBUSTÍVEIS-ANP. **Preço de Distribuição de Produtos Asfálticos**. Disponível em < <http://www.anp.gov.br/wwwanp/precos-e-defesa-da-concorrenca/precos/precos-de-distribuicao>>. Acesso em: agosto de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIO-COMBUSTÍVEIS-ANP. **Resolução ANP N°19, de 11/07/2005** DOU 12.7.2005, Republicada DOU 13.7.2005 – Retificada DOU 25.7.2005 – Retificada DOU 17.3.2006. Disponível em: < <http://www.abeda.org.br/wp-content/uploads/2017/03/RESOLU%C3%87%C3%83O-ANP-N%C2%BA-19-DE-11.7.2005-DOU-12.7.2005-REPUBLICADA-DOU-13.7.2005-RETIFICADA-DOU-25.7.2005-RETIFICADA-DOU-17.3.2006.pdf>>. Acesso em: agosto de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIO-COMBUSTÍVEIS-ANP. **Resolução ANP N°30, de 09/10/2007** DOU 10.10.2007. Disponível em: < <http://www.abeda.org.br/wp-content/uploads/2017/03/RESOLU%C3%87%C3%83O-ANP-N%C2%BA-30-DE-9.10.2007-DOU-10.10.2007.pdf>>. Acesso em: agosto de 2017.

AGÊNCIA NACIONAL DE TRANSPORTES TERRESTRES. **Anuário Estatístico dos Transportes Terrestres**. 2005. Disponível em < http://appweb2.antt.gov.br/InformacoesTecnicas/aett/aett_2005/FSCOMMAND/index.htm>. Acesso em: maio de 2015.

AIREY, G. D. **Rheological Characteristics of Polymer Modified and Aged Bitumens**. 1997. 340 fl. Thesis (Doctor of Philosophy), Department of Civil Engineering, University of Nottingham, Nottingham, UK, 1997.

ALMEIDA, F. D. **Avaliação da Penetração, Coesão, Aderência e Desgaste Superficial de Ligantes Alternativos e Comerciais para Aplicação na Imprimação Betuminosa de Rodovias**. 2017. 170 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

ALMEIDA, F. D. **Desenvolvimento de um método expedido para a avaliação da imprimação betuminosa de rodovias**. 2013.70 fl. Monografia (Graduação em Tecnologia em Estradas) – Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará, Fortaleza, 2013.

ALMEIDA, F. D.; QUINTANILHA, W. F. L.; BARROSO, S. H. A. **Investigação sobre o Uso de Ligantes Verdes para Serviços de Imprimação Betuminosa em Bases Granulares e Estabilizadas com Cimento**. Encontros Universitários da Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE, 2014.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **AASHTO TP 91–11: Determining Asphalt Binder Bond Strength by Means of the Binder Bond Strength (BBS) Test**. Washington, 2011.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **AASHTO TP 101–12**: Estimating Damage Tolerance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep. Washington, 2012.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **AASHTO TP 101–14**: Standard Method of Test for Estimating Damage Tolerance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep. Washington, 2014.

AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. **AASHTO M332-14**: Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder Using Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test. Washington, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D95–13**: Standard Test Method for Water in Petroleum Products and Bituminous Materials by Distillation. ASTM 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D113–99**: Standard Test Method for Ductility on Asphalt Materials. ASTM, 1999.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D402–14**: Standard Test Method for Distillation of Cutback Asphalt. ASTM, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2042–15**: Standard Test Method for Solubility of Asphalt Materials in Trichloroethylene. ASTM, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2170–10**: Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Asphalts (Bitumens). ASTM, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2171–10**: Standard Test Method for Viscosity of Asphalt by Vacuum Capillary Viscometer. ASTM, 2010.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2493–09**: Standard Viscosity–Temperature Chart for Asphalts. ASTM, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D2872–12**: Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin–Film Oven Test). ASTM, 2012.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D3143–13**: Standard Test Method for Flash Point of Cutback Asphalt with Tag Open-Cup Apparatus. ASTM, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4052–11**: Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. ASTM, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D4402–06**: Standard Test Method for Viscosity Determinations of Unfilled Asphalts Using the Brookfield Thermosel Apparatus. ASTM, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6373–15**: Standard Specification for Performance Graded Asphalt Binder. ASTM, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6521–13**: Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV). ASTM, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6648–08**: Standard Test Method for Determining the flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR). ASTM, 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D6816–11**: Standard Practice for Determining Low–Temperature Performance Grade (PG) of Asphalt Binders. ASTM, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D70–09**: Standard Test Method for Density of Semi–Solid Bituminous Materials (Pycnometer Method). ASTM, 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7173–14**: Standard Practice for Determining the Separation Tendency of Polymer from Polymer Modified Asphalt. ASTM, 2014.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7175–15**: Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. ASTM, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7405–15**: Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. ASTM, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D92–12**: Standard Test Method for Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester. ASTM, 2012.

AMONI, B.; RICARDO, N. M. P. S.; SOARES, S. A. Síntese de Zeólitas e Avaliação como Aditivo no preparo de Misturas Asfálticas Mornas. *In: XXVIII CONGRESSO DE PESQUISA E ENSINO EM TRANSPORTES - ANPET*, 2014, Curitiba, PR, **Anais...** Curitiba, 2014. Disponível em < <http://www.anpet.org.br/xxviii/anpet/anais/documents/AC501.pdf>>. Acesso em dezembro de 2016.

ASLI, H.; AHMADINIA, E., ZARGAR, M; KARIM, M. Investigation on physical properties of waste cooking oil-rejuvenated bitumen binder. **Construction & Building Materials**, v. 37, p. 398-405, 2012.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 14950–2003**: Materiais betuminosos – Determinação da Viscosidade Saybolt–Furol. Rio de Janeiro, 2003.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6560–2008**: Materiais betuminosos – Determinação do Ponto de Amolecimento – Método do anel e bola. Rio de Janeiro, 2008.

ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6576–2007**: Materiais asfálticos – Determinação da Penetração. Rio de Janeiro, 2007.

AUDO, M.; CHAILLEUX, E.; BUJOLI, B.; QUEFFÉLEC, C.; LEGRAND, J.; LÉPINE, O. Relationship Between Microalgae Lipid Extracts Composition and Rheological Properties. *In: 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ASPHALT PAVEMENTS & ENVIRONMENT*, 2012, Fortaleza. **Anais...** International Society for Asphalt Pavement –ISAP, 2012a.

AUDO, M.; CHAILLEUX, E.; BUJOLI, B.; QUEFFÉLEC, C.; LEGRAND, J.; LÉPINE, O. Alternative Binder from Microalgae. **Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements – Papers from a Workshop**, Transportation Research Circular, Number E–C165. Washington D.C., 2012 b, p. 7-14.

BATISTA, E. K. F.; COSTA E SÁ, K. K. S., VIANA, G. E. N.; SOUSA, J. M.; BATISTA, M. C. S. Avaliação do efeito de formulações com o látex da *Euphorbia Tirucalli* na terapêutica tópica: aspectos clínicos e histopatológicos. **Medicina Veterinária**, v. 8, n. 2, p.1–11, 2014, ISSN 1809–4678, Recife – PE.

BIOPAWE. Disponível em: <<http://www.eco-biopave.com>>. Acesso em 05/05/2015.

BRINGEL, R. M. **Estudo Químico e Reológico de Ligantes Asfálticos Modificados por Polímeros e Aditivos**. 2007. 174 fl. Dissertação (Mestrado em Química), Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica, Universidade Federal do Ceara, Fortaleza, CE, 2007.

CALVIN, M. Hydrocarbons from Plants: Analytical Methods and Observations. **Die Naturwissenschaften** v. 67, n. 11, p. 525-533, 1980.

ÇELIK, O.N.; ATASAĞUN, N. Rheological Properties of Bituminous Binder Modified with Nigella Pulp Liquefied by Means of Pyrolysis Method. *In: 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ASPHALT PAVEMENTS & ENVIRONMENT*, 2012, Fortaleza. **Anais...** International Society For Asphalt Pavement –ISAP, 2012.

CHEN, M.; LENG, B.; WU, S.; SANG, Y. Physical, chemical and rheological properties of waste edible vegetable oil rejuvenated asphalt binders. **Construction & Building Materials**, v. 66, p. 286-298, 2014.

COLAS. Ballie, M. **Liant de Nature Végétale pour la Réalisation de Matériaux pour Le Bâtiment et/ou Les Travaux Publics**. Demand de Brevet Europeen, EP 1 466 878 A1, 08 abr 2004.

COLAS. Deneuvillers, C. **Utilisation d'un Liant a Base de Biopolymere dans des Applications Routières, Pararoutières ou Liess au Génil Civil**. Demand de Brevet Europeen, EP 2 135 851 A1, 16 jun 2009.

COLAS. Végécol – Technical Notice. Disponível em: <http://www.colas.com/fichiers/fckeditor/File/pdf/product/VEGECOLANGLAIS_1tech.pdf>. Acesso em 01 de junho de 2015.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DOS TRANSPORTES - CNT. **Pesquisa CNT de Rodovias**: Relatório Gerencial. CNT, SEST SENAT, 20^a Edição, Brasília, 2016.

CONFEDERAÇÃO NACIONAL DOS TRANSPORTES - CNT. **Pesquisa Rodoviária CNT**: Relatório Gerencial. CNT, SEST SENAT, Brasília, 2006.

D'ANGELO, J. A. The Relationship of the MSCR Test to Rutting. **Road Materials and Pavement Design**, v. 10, issue sup1, p. 61–80, 2009.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER ME 049–94**: Método de ensaio – Solos – Índice de Suporte Califórnia. Rio de Janeiro, RJ, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER ME 051–94**: Método de ensaio – Solos – Análise Granulométrica por Sedimentação. Rio de Janeiro, RJ, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER ME 082–94**: Método de ensaio – Solos – Determinação de Limite de Plasticidade. Rio de Janeiro, RJ, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER ME 093–94**: Método de ensaio – Solos – Determinação de Densidade Real. Rio de Janeiro, RJ, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER ME 122–94**: Método de ensaio – Solos – Determinação do Limite de Liquidez – Método de Referência e Método Expedido. Rio de Janeiro, RJ, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER ME 162–94**: Método de ensaio – Solos – Compactação de Amostras Trabalhadas. Rio de Janeiro, RJ, 1994.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER ME 193–96**: Método de ensaio – Materiais Betuminosos Líquidos e Semi-Sólidos – Determinação da Densidade e da Massa Específica. Rio de Janeiro, RJ, 1996.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS DE RODAGEM. **DNER ES 306-97**: Especificação de Serviço - Pavimentação – Imprimação. MT. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. Rio de Janeiro, RJ, 1997.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INRAESTRUTURA DE TRANSPORTES. **DNIT 144/14 -ES**: Pavimentação - Imprimação com ligante asfáltico - Especificação de Serviço. Instituto de Pesquisas Rodoviárias. Rio de Janeiro, RJ, 2014.

DOMINGOS, M. D. I. **Caracterização do Comportamento Fluência–Recuperação de Ligantes Asfálticos Modificados Virgens e Envelhecidos**. 2011. 300 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes), Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2011.

DUBOIS, E.; MEHTA, DR Y.; NOLAN, A. Correlation between multiple stress creep recovery (MSCR) results and polymer modification of binder. **Construction & Building Materials**, v. 65, p. 184 -190, 2014.

ECOPAVE. Disponível: <<http://www.ecopave.com.au/index.htm>>. Acesso em 17/11/2011.

ESHEL, A.; ZILBERSTEIN, A.; ALEKPAROV, C.; EILAM, I.; OREN, I.; SASSON, Y.; VALENTINI, R.; WAISEL, Y. Biomass production by Desert Halophytes: Alleviating the Pressure on Food Production. **Proceedings of the 5th IASME/WSEAS**. Steven Points, Wisconsin, USA, 2010.

EUROVIA & NOVANCE. Delfosse, F.; Chantillon, M.; Prud'Homme, D. **Synthetic Binder Essentially Made of Materials from Renewable Resources, in Particular of Vegetable Origin, and Application Thereof in Road Engineering.** Organisation Mondiale de La Propriété Intellectuelle. Numéro de Publication Internationale: WO 2001/092288 A2. 4 out 2011a.

EUROVIA & NOVANCE. Delfosse, F.; Chantillon, M.; Prud'Homme, D. **Synthetic Binder Essentially Made of Materials from Renewable Resources, in Particular of Vegetable Origin, and Application Thereof in Road Engineering.** United States Patent. Patent Number: US 8.697.182 B2. 4 out 2011b.

FEDERAL HIGHWAY ADMINISTRATION - FHWA. **The Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Procedure.** Technical Brief, Document No. FHWA-HIF-11-038, Federal Highway Administration, McLean, VA, 2011.

FEITOSA, A. A Peleja da Seca: Ceará tem 16 mil km² de área desertificada. **O Povo**, Fortaleza, 18 de junho 2016. Disponível em: <<http://www20.opovo.com.br/app/opovo/cotidiano/2016/06/18>>. Acesso em dezembro de 2016.

FEITOSA, J. P. M. **Avaliação do uso de Diferentes Tipos de Cera de Carnaúba como Aditivo para Misturas Mornas.** 2015. 108 fl. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2015.

FINI, E. H.; KALBERER, E. W.; SHABAZI, G. Application of Bio-Binder from Swine manure in Asphalt Binder *In: TRANSPORTATION RESEARCH BOARD 90TH ANNUAL MEETING*, 2011, Washington. **Proceedings...** Washington D.C., United States, 2011.

GOOGLE. **Google Earth Website.** Disponível em <<http://earth.google.com/>>. Acesso em maio de 2015.

HORN, M. M.; MARTINS, V. C. A.; PLEPIS, A. M. G. (2010) Determinação da Energia de Ativação em Hidrogéis Poliméricos a Partir de Dados Termogravimétricos. **Revista Polímeros**, v. 20, n. 3, p. 201-204, 2010.

HUGENER, M.; PARTL, M. N.; MORANT, M. Vegetable Oil Rejuvenator for Cold Asphalt Recycling. *In: 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ASPHALT PAVEMENTS & ENVIRONMENT*, 2012, Fortaleza. **Anais...** International Society for Asphalt Pavement – ISAP, 2012.

IOWA STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC. Williams, R. C.; Brown, R. C.; Tang, S. **Asphalt Materials Containing Bio-oil and Methods for Production Thereof.** United States Patent. Patent Number: US 8.696.806 B2. 15 abr 2014.

IOWA STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION, INC. Williams, R. C.; Mohamed Metwally, M, A. R.; Brown, R. C. **Bio-oil Formulation as an Asphalt Substitute.** World Intellectual Property Organization. International Publication Number: WO 2011/153152 A2. 08 dez 2011.

ISACSSON, U.; LU, X. Characterization of Bitumens Modified with SEBS, EVA and EBA Polymers. **Journal of Materials Science**, v. 34, p. 3737-3745, 1999.

KATAWARE, V. A.; SINGH, D. Rheological Performance of Asphalt Binders Under Different Creep and Recovery Periods in MSCR Test. **International Journal of Pavement Research & Technology**, ISSN 1997-1400, v. 8, n. 6, p. 410-418, 2015.

KLUTTZ, R. Consideration for Use of Alternative Binders in Asphalt Pavements Material Characteristics. **Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements – Papers from a Workshop**, Transportation Research Circular, Number E–C165. Washington D.C., 2012. p. 2-6.

LEITE, L.; CHACUR, M.; NASCIMENTO, L.A.; CRAVO, M.C.; MARTINS, A.T. The Use of Vegetal Products as Asphalt Cement Modifiers. *In: 5TH EUROASPHALT & EUROBITUME CONGRESS, 2012, Istanbul. Proceedings of 5th Eurasphalt & Eurobitume Congress.* Instambul, 2012a.

LEITE, L.; NASCIMENTO, L.A.; MARTINS, M.; CHACUR, M.; CRAVO, M. Vegetal Products as Modifiers of Asphalt Binders. *In: 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ASPHALT PAVEMENTS & ENVIRONMENT, 2012, Fortaleza. Anais...* International Society for Asphalt Pavement –ISAP, 2012b.

LONGARAJ, S. Formulacon de Emulsoes para Imprimacon y Riego de Liga com Bajo Contenido de Solventes. *In: XVI CILA – CONGRESSO IBERO-LATINOAMERICANO DE ASFALTO, Rio de Janeiro, 2011, Anais...* Rio de Janeiro, IBP2178_11, 2011. p. 1-6.

LOPES, W. A.; FASCIO, M. Esquema para Interpretacon de Espectros de Substncias Orgnicas na Region do Infravermelho. **Qumica Nova**, v. 27, n. 4, p. 670–673, 2004. Disponvel em: <<http://www.scielo.br/pdf/qn/v27n4/20812.pdf>>, Acesso em abril de 2015.

LUSHER, S. M.; RICHARDSON, D. N. Guayule Plant Extracts as Recycling Agents in Hot Mix Asphalt with High Reclaimed Binder Content. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 27, n. 10, 2015.

MANTILLA, C. A.; BUTTOM J. W. **Prime coat method sand material store place cutback asphalt.** Research Report TTI 0-1334, Texas Transportation Institute Texas A&M University, 1994.

MARTINS, A. T. **Contribuion para a validaon do ensaio de resistncia ao dano por fadiga para ligantes asflticos.** 2014. 98 p. Dissertaon (Mestrado em Engenharia Civil) Programa de Ps-Graduaon em Engenharia Civil, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2014.

MILLS–BEALE, J.; YOU, Z.; FINI, E.; ZADA, B.; LEE, C. H.; YAP, Y. K. Aging Influence on Rheology Properties of Petroleum–Based Asphalt Modified with Biobinder. **Journal of Materials in Civil Engineering** v. 26, n. 2, p. 358-366, 2014.

MOHAMED METWALLY, M. A. R. **Development of Non–Petroleum Binders Derived from Fast Pyrolysis Bio–Oils for Use in Flexible Pavement.** 2010. Theses (Doctor of Philosophy) Civil Engineering Materials. Iowa State University. Ames, Iowa, United States of America, 2010.

MORAES, R.; VELASQUEZ, R.; BAHIA, H. Measuring Effect of Moisture on Asphalt–Aggregate Bond with the Bitumen Bond Strength Test. *In: TRANSPORTATION RESEARCH BOARD ANNUAL MEETING*, Washington, 2011, **Proceedings of Transportation Research Board Annual Meeting**. Washington, D.C., 2011.

MORAES, R.; VELASQUEZ, R.; BAHIA, H. Using bond strength and surface energy to estimate moisture resistance of asphalt-aggregate systems. **Construction & Building Materials**, v. 130, p. 156-170, 2017.

NASCIMENTO, T. C. B. **Efeitos dos Envelhecimentos Termo-oxidativo e Foto-oxidativo sobre Propriedades Reológicas de Ligantes Asfálticos Modificados**. 2015. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2015.

NOGUEIRA, J. C. A. **Melhoria das propriedades do gesso com aditivo sintético e com látex de Euphorbia Tirucalli e de Hevea Brasiliensis para uso na construção de habitações de interesse social**. 2012. 114 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Urbana e Ambiental). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, PB, 2012.

NUÑEZ, J. Y. M. **Caracterização à Fadiga de Ligantes Asfálticos Modificados Envelhecidos a Curto e Longo Prazo**. 2013. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes. Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, 2013.

OLIVEIRA, S. **Biodegradação e Bioconversão do D-limoneno por Bactérias Isoladas do Esgoto Doméstico**. 2013. 109 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Faculdade de Engenharia Química. Universidade Estadual de Campinas. Campinas, SP, 2013.

OREŠKOVIĆ, M.; BRESSI, S.; DI MINO, G.; LO PRESTI, D. Influence of bio-based additives on RAP clustering and asphalt binder rheology. *In: 10th INTERNATIONAL CONFERENCE ON THE BEARING CAPACITY OF ROADS, RAILWAYS AND AIRFIELDS*, 2017, Athens, Greece. **Proceedings...** Loizos et al. (Eds)© 2017 Taylor & Francis Group, London, ISBN 978-1-138-29595-7.

PERALTA, J.; SILVA, H.M.R.D.; WILLIAMS, R.C.; ROVER, M.; MACHADO, A.V.A. Development of an Innovative Bio–Binder Using Asphalt–Rubber Technology. **International Journal of Pavement Research and Technology**, v.6, n. 4, p 477-456, 2013.

PERALTA, J.; WILLIAMS, R.C.; ROVER, M.; SILVA, H.M.R.D. Development of Rubber–Modified Fractionated Bio–Oil for Use as Noncrude Petroleum Binder in Flexible Pavements. **Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements – Papers from a Workshop**, Transportation Research Circular, Number E–C165. Washington D.C., 2012. p. 23-36.

PINOMAA, OLLI. **Dyeable Pavement Material**. United States Patent. Patent Number 5.021.476, 04 jun. 1991.

PRAKASH, K.S.; PHANINDRA, M.; SURYA, S.R.; NARESH, J. Percentage Replacement of Bitumen with Sugarcane Waste Molasses. **International Journal of Civil Engineering and Technology**. v. 5, n. 7, p. 188-197, 2014.

QUINTANILHA, W. F. L.; BARROSO, S. H. A. **Avaliação do uso da Emulsão de Cera de Carnaúba e Líquido da Castanha de Caju na Imprimação Betuminosa.** In: XXXI ANPET - Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes. Recife, PE. **Anais...** ANPET - Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, 2017.

RABÊLO, A. N. **Contribuição ao Estudo da Imprimação Betuminosa das Bases Rodoviárias do Estado do Ceará.** 2006. 204 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). Programa de Mestrado em Engenharia do Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2006.

ROAD RESEARCH LABORATORY – RRL. **Mecânica dos Solos para Engenheiros Rodoviários.** V. II, Edgar Blücher Editora, São Paulo, 1951.

RIBEIRO, A. J. A. **Um Modelo de previsão do módulo de resiliência dos solos no estado do Ceará para fins de pavimentação.** 2016. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2016.

RIBEIRO, E. A. **O efeito da modificação de ligante asfáltico com o líquido da castanha de caju (LCC) na resistência ao dano por umidade em misturas asfálticas.** 2011. 134 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). Programa de Mestrado em Engenharia do Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2011.

RODRIGUES, F. O. **Efeito do Líquido da Castanha do Caju (LCC) nas Propriedades Reológicas do Ligante Asfáltico Modificado por SBS.** 2010. 112 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). Programa de Mestrado em Engenharia do Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2010.

SECRETARIA DE INFRAESTRUTURA DO GOVERNO DO ESTADO DO CEARÁ – SEINFRA-CE. **Tabela de Custos SEINFRA.** Versão 024. Disponível em: <<http://www.seinfra.ce.gov.br/index.php/tabela-de-custos>>. Acesso em: agosto de 2017.

SEIDEL, J. C.; HADDOCK, J. E. Rheological Properties of Asphalt Binders Modified with Soybean Acidulated Soapstock. In: 2ND INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ASPHALT PAVEMENTS & ENVIRONMENT, 2012, Fortaleza. **Anais...** International Society for Asphalt Pavement –ISAP, 2012a.

SEIDEL, J. C.; HADDOCK, J. E. Soy Fatty Acid as Sustainable Modifier for Asphalt Binders. **Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements – Papers from a Workshop**, Transportation Research Circular, Number E–C165. Washington D.C., 2012b. p. 15-22.

SILVA, B. T. A. **Utilização de Materiais Alternativos para a Construção de Pavimentos Urbanos na Região Metropolitana de Fortaleza.** 2009. 180 fl. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). Programa de Mestrado em Engenharia do Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2009.

SILVA, S. A. T. **Modelagem Mecanístico-Empírica da Interface Revestimento Asfáltico – Base Granular.** Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes). 2017. Programa de Pós-Graduação em Engenharia do Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2017.

SOUZA FILHO, A. C. **Produção de Misturas Asfálticas Mornas pela Asfálticas Mornas pela Inserção de Zeólitas**. 2006. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, CE, 2006.

TEIXEIRA, S. M. **Estudo do Asfalto Modificado com a Seiva do Aveloz (*Euphorbia Tirucalli*): Uma Revisão**. 2013. 58 fl. Monografia (Graduação em Engenharia Civil). Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará – Campus Cariri, Juazeiro do Norte, CE, 2013.

TRANSPORTATION RESEARCH BOARD - TRB. **Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements: Papers from a Workshop**. Transportation Research Circular E-C165. Washington, USA, 2012. 72 p.

VASCONCELOS, M. A. G. **Formulation D'un Bitume Vert**. Rapport de Stage. Laboratoire Central de Ponts et Chaussées de Nantes. Nantes, France, 2010.

VASCONCELOS, M. A. G. **Primeiro Estudo da Aplicação de Biodiesel como Material Alternativo para Imprimação Betuminosa de Pavimentos Rodoviários**. 2009. 81 fl. Monografia (Graduação em Engenharia Civil), Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2009.

VASCONCELOS, S. D. **Avaliação da Heterogeneidade de Cinzas de Carvão Mineral Advindas da Termelétrica Energia Pecém e sua Aplicação em Camadas Granulares de Pavimentos**. 2016. 120 fl. Monografia (Graduação em Engenharia Civil) Curso de Engenharia Civil, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, 2016.

VIANNA, G. A. B. **O Mito do Rodoviarismo Brasileiro**. Versão Eletrônica. NTC & Logística. 2007. Disponível em: <www.ntcelogistica.org.br/arquivos/tecnicos/mitorodoviarismo.pdf>. Acesso em 15/11/2011. 2007.

VILLIBOR, D. F.; NOGAMI, J. S.; FABBRI, G. T. P. Imprimadura Asfáltica em Bases de Solo Arenoso Fino Laterítico. *In*: 23ª REUNIÃO ANUAL DE PAVIMENTAÇÃO, Florianópolis, 1989, **Anais...** Associação Brasileira de Pavimentação, 1989.

WEN, H.; BHUSAL, S.; WEN, B. Laboratory Evaluation of Waste Cooking Oil-Based Bioasphalt as Sustainable Binder for Hot-Mix Asphalt. **Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements – Papers from a Workshop**, Transportation Research Circular, Number E-C165. Washington D.C., 2012. p. 49-60.

WILLIAMS, R. C; MOHAMED METWALLY, M, A. R. **Development of Non-Petroleum Based Binders for Use in Flexible Pavements**. Final Report IHRB Project TR-594, In Trans Project 08-133. Iowa State University, Ames, Iowa, United States of America, 2010.

YOU, Z.; MILLS-BEALE, J.; YANG, X.; DAÍ, Q. **Alternative Materials for Sustainable Transportation**. Final Report RC-1591. Michigan Department of Transportation, Michigan Technological University, Houghton, Michigan, United States of America, 2012.

ZOFKA, A.; YUT, I. Investigation of Rheology and Aging Properties of Asphalt Binder Modified with Waste Coffee Grounds. **Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements – Papers from a Workshop**, Transportation Research Circular, Number E-C165. Washington D.C., 2012. p. 61-72.