



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

ANDRESSA CRISTINA BORGES CHAVES

**ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE LIGANTES DE MISTURA ASFÁLTICA COM
RAP, COM E SEM USO DE AGENTES REJUVENESCEDORES**

FORTALEZA

2023

ANDRESSA CRISTINA BORGES CHAVES

ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE LIGANTES DE MISTURA ASFÁLTICA COM
RAP, COM E SEM USO DE AGENTES REJUVENESCEDORES

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Transportes. Área de concentração: Infraestrutura de Transportes.

Orientador: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares.
Coorientador: Prof. Dr. Jorge Luiz Oliveira
Lucas Júnior

FORTALEZA

2023

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Sistema de Bibliotecas
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

C438a Chaves, Andressa Cristina Borges.
Análise da interação entre ligantes de mistura asfáltica reciclada com RAP, com e sem uso de agentes rejuvenescedores / Andressa Cristina Borges Chaves. – 2023.
118 f. : il. color.

Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes, Fortaleza, 2023.

Orientação: Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares.

Coorientação: Prof. Dr. Jorge Luiz Oliveira Lucas Júnior.

1. reclaimed asphalt pavement. 2. ligante asfáltico. 3. óleo rejuvenecedor. I. Título.

CDD 388

ANDRESSA CRISTINA BORGES CHAVES

ANÁLISE DA INTERAÇÃO ENTRE LIGANTES DE MISTURA ASFÁLTICA COM RAP,
COM E SEM USO DE AGENTE REJUVENESCEDOR

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes da Universidade Federal do Ceará, como requisito para obtenção do título de Mestre em Engenharia de Transportes. Área de concentração: Infraestrutura de Transportes.

Aprovada em: 31/03/2023.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Jorge Barbosa Soares (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Jorge Luiz Oliveira Lucas Júnior (Coorientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

Prof. Dr. Iuri Sidney Bessa
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Profa. Dra. Manuela Lopes Gennesseaux
Université Gustave Eiffel

AGRADECIMENTOS

A Deus, pela força concedida para superar qualquer obstáculo e permitir que eu realize os meus objetivos.

Aos meus pais, Andrea e Fernando. Poderia escrever infinitas palavras de agradecimento e não seria o suficiente para expressar a minha gratidão por vocês. Sou muito feliz por ter vocês na minha vida e por todo apoio que me deram mesmo à distância. Foram anos desafiadores para mim por conta da saudade de casa, mas nunca me senti sozinha. Obrigada minha mãe por ser tão atenciosa e por toda dedicação à nossa família. Agradeço ao meu pai, por todos os ensinamentos e serenidade para lidar com qualquer problema. Espero retribuir todo esforço que vocês fizeram para dar o melhor para mim e minha irmã.

À minha irmã Alice, pelo companheirismo. Espero que você conquiste o mundo com toda a tua alegria, criatividade e bondade. À minha outra irmã de coração Bia, pelas boas energias e ânimo que sempre contagiam. A todos os meus outros familiares pelo apoio e por sempre acreditarem em mim. Todos vocês contribuíram para que eu chegasse até aqui. Sou grata pelos meus amigos pela parceria e companheirismo.

A todos, sem exceção, do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos da UFC. Todos vocês foram fundamentais para que a minha pesquisa acontecesse, seja ajudando nos ensaios laboratoriais, seja orientando e compartilhando conhecimento. A experiência no LMP foi significativa para o meu crescimento pessoal e profissional. Aos professores e funcionários do PETRAN por todo trabalho e por serem os melhores no que fazem.

Ao meu orientador Jorge Soares e coorientador Jorge Lucas, que conduziram os meus passos com tanta sabedoria para realizar esse trabalho. São meus exemplos de profissionais. Sou grata por toda orientação, ajuda e por acreditarem em mim quando eu mesma tive dúvidas do meu potencial.

Agradeço à Fundação de Amparo à Pesquisa e ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico do Maranhão, pela bolsa concedida no primeiro ano da minha pesquisa.

Ao Programa de Recursos Humanos da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – PRH-ANP, suportado com recursos provenientes do investimento de empresas petrolíferas qualificadas na Cláusula de P, D&I da Resolução ANP nº 50/2015, pelo apoio financeiro por meio da concessão de uma bolsa de mestrado.

Agradeço a todos que participaram da minha caminhada. Seria difícil citar todos os nomes, mas tenho um espaço no coração para cada um de vocês. Obrigada!

RESUMO

A reciclagem de misturas asfálticas é uma prática comum adotada na pavimentação rodoviária, com o objetivo de reduzir o desperdício de recursos naturais e os custos de produção. Para isso, é utilizado o *Reclaimed Asphalt Pavement* (RAP), que é um material obtido a partir do processo de fresagem de camadas de pavimento asfáltico antigo. No entanto, a interação complexa entre o ligante virgem e o ligante envelhecido do RAP ainda é um desafio crítico para garantir o desempenho adequado das misturas recicladas, o que exige pesquisa e desenvolvimento contínuos na área. Ensaios básicos e avançados são realizados em ligantes para classificar e determinar suas propriedades servindo para selecionar o ligante mais adequado para o projeto de uma mistura asfáltica. O presente trabalho tem por objetivo analisar por meio de ensaios químicos, reológicos e de adesividade, a interação entre o ligante extraído do RAP e o ligante virgem, com e sem o uso de diferentes agentes rejuvenescedores. O estudo se dá em torno da parcela de ligante, que dentro de uma mistura reciclada, consegue interagir. As misturas foram preparadas com um teor final de ligante contendo diferentes porcentagens de ligante RAP envelhecido: 0, 15, 30 e 100% do ligante RAP (% em massa da massa total do ligante). Além disso, óleo de soja e AESO (produto de óleo de soja sintetizado) foram utilizados como agentes rejuvenescedores considerando duas proporções diferentes, 5 e 10%, em relação à massa total do aglutinante. Foram realizados ensaios de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade rotacional, Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC), Fracionamento SARA, *Frequency Sweep (FS)*, *Multiple Stress Creep Recovery (MSCR)*, *Linear Amplitude Sweep (LAS)* e *Bitumen Bond Strength (BBS)*. O comportamento viscoelástico das combinações de ligantes foi simulado utilizando o modelo reológico 2S2P1D. O endurecimento do RAP, causado pelo envelhecimento, mostrou efeito negativo nas propriedades do ligante. As características físicas de amostras com alto teor de óleo, de 10%, não se adequam às especificações de um CAP 50/70. Observou-se que a adição do óleo de soja e do AESO nas misturas de ligante afetou negativamente o fenômeno de deformação permanente, principalmente em altas temperaturas, mesmo em amostras com agente rejuvenescedor. Os resultados deste estudo contribuem para o avanço do conhecimento sobre o comportamento dos ligantes asfálticos reciclados e podem auxiliar na melhoria dos processos de reciclagem e produção de misturas asfálticas mais sustentáveis.

Palavras-chave: *reclaimed asphalt pavement* (rap); ligante asfáltico; óleo rejuvenescedor.

ABSTRACT

Recycling asphalt mixtures is a common practice adopted in road paving, aiming to reduce the waste of natural resources and production costs. To this end, Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) is used, which is a material obtained from the milling process of old asphalt paving layers. However, the complex interaction between the virgin binder and the aged RAP binder is still a critical challenge to ensure the proper performance of recycled mixtures, which requires continuous research and development in the area. Basic and advanced tests are performed on binders to classify and determine their properties, serving to select the most suitable binder for the design of an asphalt mixture. The present work aims to analyze, through chemical, rheological and adhesive tests, the interaction between the binder extracted from the RAP and the new virgin binder, with and without the use of a rejuvenating agent. The study analyzes the portion of the binder within a mixture which is able to react. The mixtures were prepared with a final binder content containing different percentages of an aged RAP binder: 0, 15, 30 and 100% of the RAP binder (% by mass of the total binder mass). In addition, soybean oil and AESO (synthesized soybean oil product) were used as rejuvenating agents considering two different proportions, 5 and 10%, relative to the total binder mass. Penetration, softening point, rotational viscosity, Fourier Transform Spectroscopy (FTIR), Gel Permeation Chromatography (GPC), SARA Fractionation, Frequency Sweep, Multiple Stress Creep Recovery, Linear Amplitude Sweep and Bitumen Bond Strength tests were performed. The viscoelastic behavior of the different binder combinations investigated was simulated using the 2S2P1D rheological model. The hardening of the RAP, caused by aging, negatively affects the essential properties of the binder. The physical characteristics of samples with an oil content of 10% do not meet the specifications of an asphalt cement 50/70 (classified by penetration). It was observed that the addition of oil and AESO in the binder mixes negatively affected the phenomenon of rutting, especially at high temperatures, even in samples with rejuvenating agent. The results of this study contribute to the advancement of knowledge about the behavior of recycled asphalt binders and may assist in improving the recycling processes and production of more sustainable asphalt mixtures.

Keywords: reclaimed asphalt pavement (rap); asphalt binder; rejuvenating oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Uso do RAP (em toneladas) em misturas asfálticas à quente para diferentes países	20
Figura 2 – Fresagem de pavimento	20
Figura 3 – Cenários de interação dos ligantes numa mistura asfáltica reciclada	23
Figura 4 – Métodos de extração de ligantes de misturas asfálticas pelos métodos (a) Centrifugação (b) Refluxo (c) à Vácuo e (d) Asphalt Analyzer YOU	26
Figura 5 – Método de recuperação Abson	28
Figura 6 – Método de recuperação por Rotaevaporador	28
Figura 7 – Composição química do ligante asfáltico	33
Figura 8 – Envelhecimento do ligante ao longo do tempo	34
Figura 9 – Ação dos rejuvenescedores na estrutura de ligantes asfálticos envelhecidos ...	35
Figura 10 – Fracionamento SARA de várias misturas de ligantes asfálticos	38
Figura 11 – Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)	39
Figura 12 – Cromatografia GPC de ligantes asfálticos	39
Figura 13 – Modelo 2S2P1D	40
Figura 14 – Pilha de RAP onde o material foi coletado	44
Figura 15 – Indicação dos grupos acrilados no óleo de soja epoxidado acrilado	45
Figura 16 – Curva granulométrica do RAP antes e após a extração do ligante	45
Figura 17 – Distribuição de áreas LMS, MMS e SMS do ensaio GPC	50
Figura 18 – Penetração das diferentes amostras	53
Figura 19 – Ponto de Amolecimento	55
Figura 20 – Viscosidade Rotacional	57
Figura 21 – Fracionamento SARA	59
Figura 22 – Índice de Carbonilas	62
Figura 23 – Índice de Sulfóxidos	62
Figura 24 – Cromatogramas de permeação em gel	63
Figura 25 – Curvas Mestras - Módulo complexo (G^*), $T_{ref} = 46^{\circ}C$	66
Figura 26 – Curvas ângulo de fase (δ), T_{ref} de $46^{\circ}C$	67
Figura 27 – Modelagem 2S2P1D dos ligantes: NB, NB+15%RAP, NB+30%RAP e 100%RAP – Curvas: (a) curva mestra, (b) cole-cole e (c) espaço black	69

Figura 28 – Modelagem 2S2P1D dos ligantes: NB+15%RAP, NB+15%RAP+5%O e NB+15%RAP+10%O – Curvas: (a) curva mestra, (b) cole-cole e (c) espaço black	70
Figura 29 – Modelagem 2S2P1D dos ligantes: (a) NB+30%RAP, NB+30%RAP+5%O e NB+30%RAP+10%O – Curvas: (a) curva mestra, (b) cole-cole e (c) espaço black	71
Figura 30 – Relação entre os valores experimentais dos ligantes e os previstos: (a) Módulo complexo e; (b) ângulo de fase	72
Figura 31 – Correlação do módulo complexo (G^*) e índice de sulfóxidos ($I_{S=O}$).....	73
Figura 32 – Correlação do índice de sulfóxidos com os parâmetros (a) τ_0 ; (b) G_∞ e; (c) β do modelo 2S2P1D	73
Figura 33 – Compliância não-recuperável - $J_{nr}(3,2kPa)$	81
Figura 34 – Recuperação – $R(3,2kPa)$	82
Figura 35 – Parâmetro $J_{nr} - diff$	83
Figura 36 – Curva característica de dano C vs. S	84
Figura 37 – Curva deformação vs. Nf dos ligantes	85
Figura 38 – Correlação de $J_{nr}(3,2kPa)$ e Nf (5% de deformação) com penetração dos ligantes	86
Figura 39 – Correlação de $J_{nr}(3,2kPa)$ e Nf (5% de deformação) com o ponto de amolecimento dos ligantes	88
Figura 40 – Correlação de $J_{nr}(3,2kPa)$ e Nf (5% de deformação) com a viscosidade dos ligantes	89
Figura 41 – Correlação de $J_{nr}(3,2kPa)$ e Nf (5% de deformação) com a viscosidade dos ligantes	90
Figura 42 – Agregados utilizados no trabalho.....	94
Figura 43 – Esquema de preparação de amostra para ensaio BBS.....	96
Figura 44 – Equipamento usado em ensaio de arrancamento BBS.....	97
Figura 45 – Valores médios da força arrancamento (POTS) do Agregado 1	99
Figura 46 – Valores médios da força arrancamento (POTS) do Agregado 2 (Branco).....	100
Figura 47 – Valores médios da força arrancamento (POTS) do Agregado 2 (Preto).....	100
Figura 48 – Correlação entre POTS com LMS e $I_{S=O}$	102
Figura 49 – Correlação entre POTS com Penetração e Ponto de amolecimento	102
Figura 50 – Correlação $RPOTS$ com penetração e ponto de amolecimento	103

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Resumo dos Métodos de Extração, Recuperação e Solventes.....	31
Tabela 2	–	Tipos de Rejuvenescedores.....	36
Tabela 3	–	Teor de ligante do RAP, pelos métodos Rotarex e Soxhlet.....	46
Tabela 4	–	Nomenclatura de amostras da pesquisa.....	47
Tabela 5	–	Áreas (%) dos grupos C=O, S=O, CH ₂ +CH ₃	61
Tabela 6	–	Área de LMS, MMS e SMS do GPC.....	64
Tabela 7	–	Variação do Módulo e Ângulo de fase.....	68
Tabela 8	–	Parâmetros modelagem.....	69
Tabela 9	–	Separação das amostras para ensaios.....	77
Tabela 10	–	Resultados dos ensaios físicos e químicos dos ligantes.....	80
Tabela 11	–	Separação das amostras.....	95
Tabela 12	–	Resultados físicos e químico das amostras analisadas.....	98
Tabela 13	–	RPOTS de todas as amostras.....	101

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACOES

<i>2S2P1D</i>	<i>2 Spring 2 Parabolic Dampers 1 Dashpot</i>
AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
<i>ASTM</i>	<i>American Society for Testing and Materials</i>
<i>BBS</i>	<i>Bitumen Bond Strength</i>
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CBUQ	Concreto Betuminoso Usinado a Quente
CNT	Confederação Nacional do Transporte
CP	Corpo-de-prova
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagens
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
EUA	Estados Unidos da América
G*	Módulo de Cisalhamento dos Ligantes
Lubnor	Refinaria Lubrificantes e Derivados do Nordeste
NBR	Norma Brasileira
<i>NCHRP</i>	<i>National Cooperative Highway Research Program</i>
<i>PATTI</i>	<i>Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument</i>
PG	Grau de Desempenho
POTS	Força de Arrancamento de Tração
SBS	Polímero Estireno-Butadieno-Estireno
<i>SHRP</i>	<i>Strategic Highway Research Program</i>
SMA	<i>Stone Mastic Asphalt</i>
<i>Superpave</i>	<i>Superior Performing Asphalt Pavement</i>
VEL	Viscoelástico Linear
WLF	Williams-Landel-Ferry

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
1.1	Considerações Iniciais	14
1.2	Problema de pesquisa e relevância do estudo	16
1.3	Objetivos.....	16
1.4	Estrutura do trabalho.....	17
2	REVISÃO DA LITERATURA.....	19
2.1	Reciclagem de pavimentos	19
2.1.1	<i>Informações iniciais</i>	<i>19</i>
2.1.2	<i>Fresagem e produção de misturas asfálticas contendo RAP</i>	<i>20</i>
2.2	Limitações do uso do RAP em misturas asfálticas	21
2.3	Interação entre os ligantes	22
2.3.1	<i>Técnicas e particularidades para aferição da interação entre ligantes</i>	<i>23</i>
2.4	Extração recuperação do ligante do RAP	25
2.4.1	<i>Métodos de extração do ligante da mistura asfáltica</i>	<i>25</i>
2.4.2	<i>Métodos de recuperação do ligante extraído com solvente</i>	<i>27</i>
2.4.3	<i>Influência do uso de solventes nas propriedades do ligante extraído do RAP.....</i>	<i>29</i>
2.5	Ligantes asfálticos e seu envelhecimento	32
2.6	Aditivos rejuvenescedores.....	34
2.6.1	<i>Tipos de aditivos rejuvenescedores</i>	<i>36</i>
2.7	Avaliação por parâmetros físico-químicos, reológicos e de adesividade	37
2.7.1	<i>Testes físico-químicos</i>	<i>37</i>
2.7.2	<i>Testes reológicos</i>	<i>40</i>
2.7.3	<i>Testes de adesividade</i>	<i>41</i>
3	CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E REOLÓGICA DE LIGANTES COM RAP E AGENTE REJUVENESCEDOR ORIUNDO DO ÓLEO DE SOJA	42
3.1	INTRODUÇÃO.....	42

3.2	METODOLOGIA.....	44
3.2.1	<i>Agentes rejuvenescedores</i>	44
3.2.2	<i>Caracterização, Extração e Recuperação do Ligante do RAP</i>	45
3.2.3	<i>Preparação das amostras.....</i>	46
3.2.5	<i>Ensaio físico.....</i>	48
3.2.6	<i>Ensaio químico</i>	49
3.2.6.1	<i>Ensaio de Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR).....</i>	49
3.2.6.3	<i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....</i>	50
3.2.7	<i>Ensaio reológico</i>	51
3.2.7.1	<i>Varredura de frequência</i>	51
3.3	RESULTADOS	52
3.3.1	<i>Propriedades Físicas</i>	52
3.3.1.1	<i>Penetração.....</i>	52
3.3.1.2	<i>Ponto de Amolecimento (P.A.)</i>	54
3.3.1.3	<i>Viscosidade Rotacional</i>	55
3.3.2	<i>Testes químicos</i>	57
3.3.2.1	<i>Fracionamento SARA</i>	57
3.3.2.2	<i>Espectroscopia por Transformada de Fourier.....</i>	60
3.3.2.3	<i>Cromatografia de permeação em gel</i>	63
3.3.3	<i>Varredura de frequência - Rigidez.....</i>	64
3.3.3.1	<i>Modelagem Viscoelástica Linear - modelo 2S2PID.....</i>	68
3.3.4	<i>Correlações entre os parâmetros físicos, químicos e reológicos</i>	72
3.3.4.1	<i>Correlação da rigidez (G^*) com índice de sulfóxidos ($I_{S=O}$)</i>	72
3.4.	CONCLUSÕES.....	74
4	AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FADIGA E À DEFORMAÇÃO PERMANENTE DE LIGANTES COM RAP COM E SEM AGENTE REJUVENESCEDOR	75

4.1.	INTRODUÇÃO.....	75
4.2	METODOLOGIA.....	76
<i>4.2.1</i>	<i>Preparação das amostras para ensaios.....</i>	<i>76</i>
<i>4.2.2</i>	<i>Ensaio físico e químico.....</i>	<i>78</i>
<i>4.2.3</i>	<i>Ensaio MSCR (Multiple Stress Creep Recovery).....</i>	<i>78</i>
<i>4.2.4.</i>	<i>Ensaio LAS.....</i>	<i>78</i>
4.3.	RESULTADOS.....	79
<i>4.3.1.</i>	<i>Caracterização física e química dos ligantes.....</i>	<i>79</i>
<i>4.3.2</i>	<i>Avaliação da Deformação Permanente pelo MSCR.....</i>	<i>80</i>
<i>4.3.3</i>	<i>Avaliação da fadiga pelo ensaio LAS (Linear Amplitude Sweep).....</i>	<i>83</i>
<i>4.3.4</i>	<i>Correlações entre parâmetros físico-químicos e propriedades de fadiga e deformação permanente.....</i>	<i>85</i>
4.4	CONCLUSÕES.....	90
5	ESTUDO DA ADESIVIDADE DE LIGANTES ASFÁLTICOS POR MEIO DO ENSAIO <i>BINDER BOND STRENGTH</i> (BBS) DE LIGANTES COM BIO-ÓLEO COMO AGENTE REJUVENESCEDOR.	92
5.1	INTRODUÇÃO.....	92
<i>5.2.1</i>	<i>Preparação das amostras para ensaios.....</i>	<i>93</i>
<i>5.2.2</i>	<i>Ensaio físico e químicos.....</i>	<i>95</i>
<i>5.2.3</i>	<i>Ensaio de adesividade agregado-ligante.....</i>	<i>96</i>
5.3	RESULTADOS.....	97
<i>5.3.1</i>	<i>Adesividade.....</i>	<i>98</i>
5.4	CONCLUSÕES.....	104
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	105
6.1.	Principais limitações da pesquisa.....	105
6.2.	Principais conclusões da pesquisa.....	105
6.3	Recomendações para trabalhos futuros.....	107
	REFERÊNCIAS.....	108

1 INTRODUÇÃO

1.1 Considerações Iniciais

O desenvolvimento sustentável é um processo de mudança no qual a prática de atividades e de exploração de recursos atende às necessidades atuais e não prejudica gerações futuras (Relatório Brundtland, 1987). No decorrer dos anos surgiram diversas alternativas e técnicas capazes de substituir o consumo excessivo de recursos naturais. A engenharia civil, por exemplo, é uma área em que o esforço para adoção de práticas e materiais sustentáveis é fundamental, por exigir um volume significativo de materiais não-renováveis.

Na pavimentação, existe uma busca crescente por processos e materiais alternativos que possam substituir os insumos de uma mistura de forma que o desempenho do pavimento seja igual ou superior ao de uma mistura asfáltica convencional. O uso de materiais alternativos se mostra como opção viável para a redução do consumo de recursos naturais, a dependência do petróleo, o consumo energético e a emissão de poluentes. Essa reutilização tem sido uma das soluções que permite o reaproveitamento de recursos naturais de maneira mais racional e eficiente (Brock e Richmond, 2007; Zaumanis e Mallick, 2015).

No Brasil, as rodovias desempenham um papel fundamental no desenvolvimento e no crescimento econômico do país, sendo responsáveis por mais de 60% do transporte de cargas (CNT, 2021). Dessa forma, é fundamental que elas apresentem bom estado de conservação e estejam adequadas às especificações de projeto. A reutilização do material fresado do pavimento, conhecido internacionalmente como *Reclaimed Asphalt Pavement* (RAP), é uma prática em desenvolvimento no Brasil. Não há dados precisos de produção e consumo do uso de RAP na fabricação de misturas asfálticas, ainda que seja uma prática viável e com bons resultados (Suzuki, 2019).

No projeto de misturas asfálticas recicladas, em geral, órgãos rodoviários limitam a utilização do RAP em teores máximos de 25% e em alguns casos 50%, em relação à massa total da mistura, considerado um teor limite que garante o bom desempenho do pavimento (DNIT ES 033, 2021). Na maioria dos casos, o RAP representa uma mistura de elevada heterogeneidade, com diferentes graus de envelhecimento, granulometrias e tipo de ligante, além da dificuldade de manuseio do RAP em usinas, o que dificulta projetar misturas com teores elevados de RAP (acima de 25%). Isso acontece devido à fresagem do RAP ocorrer em diferentes pavimentos e em alguns casos os diferentes materiais fresados são misturados na

mesma pilha para facilitar o armazenamento. É possível reduzir a heterogeneidade do RAP executando algumas técnicas durante a produção e o armazenamento do material, o que torna possível o aumento da porcentagem do fresado na produção de misturas asfálticas recicladas (Zaumanis *et al.*, 2018; Ferreira, 2021).

O ligante presente no RAP tem suas propriedades químicas e reológicas alteradas ao longo de sua vida útil, sendo que estas devem ser consideradas e/ou reparadas no processo de fabricação da mistura reciclada. Nas misturas, a oxidação somada às variações de temperatura altera componentes químicos responsáveis pelo endurecimento do material e pela maior rigidez resultante do processo de envelhecimento (Silva e Farias, 2018).

É comum, em usinas que fabricam misturas recicladas, assumir que o ligante presente no RAP interage e se mistura completamente com o novo ligante virgem. Supor essa condição é um dos motivos que pode levar ao aparecimento de defeitos e deterioração precoce da camada de revestimento, aumentando as incertezas acerca da aplicabilidade do RAP em maiores teores (Lo Presti *et al.*, 2016; Pinheiro, 2021).

Na reciclagem de misturas, assume-se que todo o ligante asfáltico presente no RAP seja ativado ou se misture completamente com o ligante virgem, com vistas à economia. Porém, estudos mostram que parte do ligante do RAP se mantém inativo ou não se mistura de forma homogênea com o novo ligante (Soleymani *et al.*, 2000; Bowers *et al.*, 2014; Zhang *et al.*, 2020). O grau de ativação do ligante envelhecido do RAP influencia de forma significativa a granulometria, forma e textura do material. Além disso, o ligante do RAP possui características químicas e reológicas diferentes dependendo da camada de ligante ativada e disponível para mistura (Gaspar, 2019; Ferreira, 2021).

Além do uso do RAP como material alternativo, há diversos estudos acerca da utilização de óleos vegetais como agentes rejuvenescedores, pois estes atuam como substâncias altamente aromáticas cuja função é ampliar a fração de maltenos do ligante asfáltico. Nesse sentido, o óleo de soja é um material com grande potencial para atuar no rejuvenescimento de ligantes e se mostra uma opção acessível visto que, o Brasil é o segundo maior produtor de soja do mundo de acordo com dados de 2023 da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Óleos vegetais são capazes de reduzir a rigidez e aumentar a plasticidade do ligante envelhecido, tal qual um rejuvenescedor convencional à base de óleo combustível (Ji *et al.*, 2016).

A análise da aplicabilidade do RAP em misturas asfálticas é feita por diversos testes em laboratório, capazes de identificar as principais propriedades do material. De forma geral, são considerados testes de análise do comportamento viscoelástico tanto em misturas como em

ligantes para determinar rigidez, resistência à deformação permanente e ao dano por fadiga. Porém, alguns estudos (Nahar *et al.*, 2016; Jiang *et al.*, 2018) propõem outras alternativas para verificar e prever o comportamento do RAP ao se misturar com os materiais durante a produção de um revestimento asfáltico. A realização e a consideração de diferentes testes, até mesmo os de base empírica, ainda na escala de ligantes, são importantes para descrever mudanças no desempenho reológico de misturas de ligantes puro e envelhecido do RAP, além de contribuir na determinação do teor de RAP para misturas, de forma a reaproveitar ao máximo o material fresado.

1.2 Problema de pesquisa e relevância do estudo

Ainda há dúvidas sobre como o material envelhecido do RAP se comporta quando reaquerido e/ou em contato com materiais virgens, além da influência do envelhecimento nas propriedades adesivas do material. Devido ao envelhecimento, recomenda-se o uso de agentes rejuvenescedores que restaurem com eficácia a maior parte daquelas propriedades do ligante que são essenciais para uma mistura (Zaumanis *et al.*, 2014; Silva e Silva, 2020).

Uma questão fundamental no estudo das propriedades de desempenho da mistura asfáltica reciclada é a interface entre o RAP e os ligantes asfálticos virgens, visto que a interação entre estes ainda não está completamente compreendida e reportada na literatura. Determinar o tipo e as propriedades dessa interação é essencial para entender o desempenho de misturas asfálticas contendo RAP. A dificuldade em entender a influência dessa interação nas propriedades de rigidez, resistência à deformação permanente e à fadiga de misturas, bem como compreender fenômenos de adesividade entre constituintes de misturas recicladas, é um dos motivos pelo qual o percentual de RAP em uma mistura reciclada pode ser limitado. Sendo assim, se faz relevante um estudo, por meio de ensaios usais para especificação de ligantes e ensaios reológicos avançados, que avalie de que forma a interação entre os ligantes de uma mistura reciclada pode afetar propriedades como a rigidez, a resistência à deformação permanente e à fadiga, bem como a adesividade/coesividade pode afetar a qualidade do ligante que faz parte da mistura reciclada.

1.3 Objetivos

A presente pesquisa tem por objetivo geral investigar, por meio de ensaios químicos, reológicos e de adesividade, a interação entre o ligante extraído do RAP e o ligante virgem a ser incorporado, com e sem agente rejuvenescedor à base de óleo de soja. A partir do objetivo geral, foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- Avaliar a influência de diferentes teores de ligante do RAP e agente rejuvenescedor à base de óleo de soja nas propriedades físicas, químicas e reológicas;
- Verificar de que forma o ligante do RAP e o agente rejuvenescedor interferem na vida de fadiga e na resistência à deformação permanente;
- Determinar os efeitos do ligante extraído do RAP no comportamento de adesão do ligante asfáltico para diferentes tipos de agregados.

1.4 Estrutura do trabalho

Para melhor distribuir os temas abordados na dissertação, o documento foi dividido em forma de artigos para submissão em periódicos da área. O documento está dividido em 6 capítulos:

- i. Capítulo 1: O tema é introduzido. São apresentados o problema de estudo e os objetivos geral e específicos da pesquisa de mestrado.
- ii. Capítulo 2: Considerações iniciais sobre o tema de pesquisa, em que se mostra uma revisão da literatura sobre os principais conceitos em torno da reciclagem de misturas com RAP, principais métodos de extração e recuperação de ligantes do material, conceitos sobre rejuvenescimento e as principais propriedades de ligantes asfálticos.
- iii. Capítulo 3: Aborda as principais caracterizações químicas, físicas e reológicas dos ligantes asfálticos produzidos na pesquisa. Foram investigados os ensaios físicos de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade; bem como os ensaios químicos de FTIR, GPC e SARA; e os ensaios reológicos de FS (*Frequency Sweep*) para determinar o módulo complexo G^* e o ângulo de fase (δ). No artigo reportado neste capítulo foi possível ver as principais diferenças ao se utilizar o óleo de soja puro e o mesmo sintetizado como agente rejuvenescedor, denominado AESO. Foi realizado também o estudo das propriedades viscoelásticas por meio do modelo 2S2P1D (*two Springs, two Parabolic elements, one Dashpot*) em algumas amostras produzidas na pesquisa.

- iv. Capítulo 4: Apresenta-se a avaliação da deformação permanente, determinada pelo ensaio MSCR e a fadiga, pelo ensaio LAS, de todos os ligantes produzidos na pesquisa. Foram feitas correlações das propriedades físicas (penetração, ponto de amolecimento e viscosidade) e química (índice de instabilidade coloidal das frações SARA) com os principais parâmetros dos testes, como J_{nr} (3,2kPa) e N_f (vida de fadiga).
- v. Capítulo 5: Tratou do estudo das propriedades de adesão de 6 ligantes asfálticos por meio do ensaio BBS, em agregados oriundos de duas pedreiras. Os testes aconteceram em 3 tipos de agregados: Agregado 1 da pedreira 1 e Agregado 2 que possui dois tipos, um de coloração branca e outro de coloração preta, designados Agregado 2 (Branco) e Agregado 2 (Preto), da pedreira 2.
- vi. Capítulo 6: Compreende às conclusões da pesquisa e as principais recomendações para trabalhos futuros.

2 REVISÃO DA LITERATURA

A revisão da literatura engloba o estado da arte acerca do uso do RAP e da interação entre ligantes. Inicialmente, este capítulo traz conceitos a respeito da reciclagem de pavimento e da utilização do RAP em misturas asfálticas. Em seguida, aborda-se a interação entre ligantes, o uso de rejuvenescedores e os métodos de recuperação de ligante extraído do RAP. Por fim, são discutidos os métodos para avaliação do RAP e o uso de modelo para caracterização do comportamento deste material.

2.1 Reciclagem de pavimentos

2.1.1 Informações iniciais

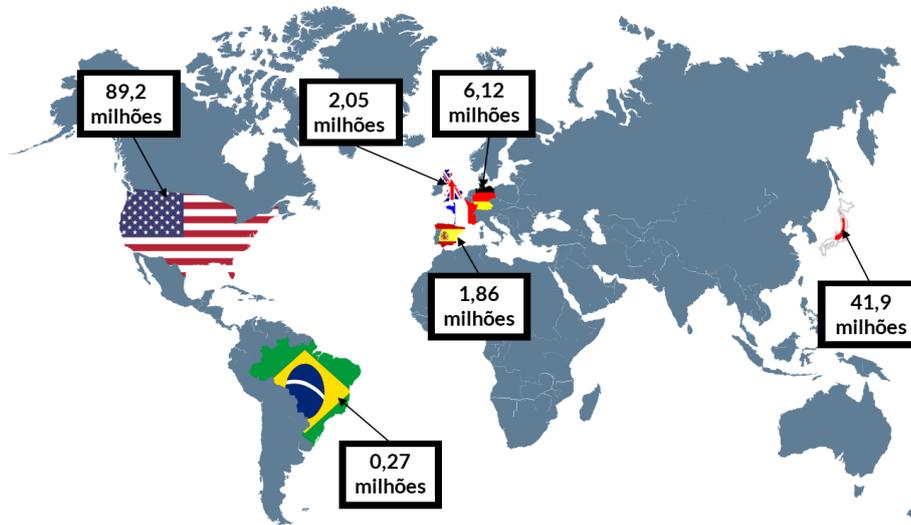
Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) é o termo usado para denominar o material retirado por meio de fresagem de camadas asfálticas de pavimentos que chegaram ao final de sua vida útil. As primeiras utilizações do RAP na composição de pavimentos asfálticos datam do início do século XX, nos Estados Unidos, como uma opção para viabilizar a pavimentação de rodovias e evitar os altos custos de produção (Brock e Richmond, 2007). Na mesma época, outros países começaram a adotar a prática, principalmente após uma alta no preço de ligantes devido à crise do petróleo na década de 70. Com isso, estudos acerca da aplicação do RAP em camadas asfálticas foram se intensificando, devido à escassez de agregados e às restrições de descartes de materiais (Howard *et al.*, 2009).

No Brasil, o RAP começou a ser incorporado em misturas no ano de 1986, mais precisamente na Rodovia Anhanguera, em uma mistura asfáltica com 50% de material fresado (Castro Neto, 2000). Ainda que o pavimento tenha apresentado um bom desempenho, após 14 anos de vida útil, não foi suficiente para impulsionar e tornar a prática comum no país. Isto se deveu às dificuldades operacionais encontradas quando do uso de altos teores de RAP em misturas asfálticas.

A Figura 1 traz um panorama do consumo de RAP em alguns países, destinado à produção de misturas asfálticas à quente. Os Estados Unidos seguem reciclando o maior volume de RAP, seguidos do Japão. Países da Europa também adotam a prática, porém em menor escala (NAPA, 2019; EAPA, 2021). Ainda que não se tenha dados precisos sobre o consumo do RAP no Brasil, um levantamento feito de concessionárias de rodovias federais e estaduais do Estado de São Paulo, Rio de Janeiro e Paraná, aponta que cerca de 270 mil toneladas de RAP foram

reutilizadas na produção de novos pavimentos (Suzuki, 2019).

Figura 1- Uso do RAP (em toneladas) em misturas asfálticas à quente para diferentes países



Fonte: Elaborado pela autora com dados obtidos do: EAPA (2021); NAPA (2019); Suzuki (2019)

2.1.2 Fresagem e produção de misturas asfálticas contendo RAP

A fresagem de pavimentos, mostrada na Figura 2, é uma técnica que surgiu com o objetivo de restaurar pavimentos danificados a fim de solucionar os principais problemas encontrados nas vias, como por exemplo o acúmulo d'água. O procedimento consiste na utilização de equipamentos chamados fresadoras, que se diferem dependendo do resultado desejado. O processo de fresagem pode ser classificado quanto à espessura do corte (superficial, rasa ou profunda) e quanto à rugosidade (padrão, fina e microfresagem).

Figura 2 - Fresagem de pavimento



Fonte: Via Fresa (2022)

As principais vantagens da reciclagem são redução nos custos de produção, conservação de agregados naturais e ligantes virgens, preservação da geometria do pavimento existente, preservação do meio ambiente, conservação de energia, entre outros. Do ponto de vista econômico, a principal motivação para aumentar o teor de RAP em misturas recicladas é devido ao preço do ligante asfáltico. Adicionalmente, as misturas com RAP têm apresentado comportamento tão bom quanto aquelas com materiais virgens (West *et al.*, 2009).

O processo de reciclagem pode ser classificado de acordo com as temperaturas de produção e o local de fabricação da mistura: reciclagem a quente (HMA – *Hot Mix Asphalt*); reciclagem morna (WMA – *Warm Mix Asphalt*), reciclagem a frio, reciclagem em usinas ou *in situ*. Ao realizar a reciclagem a quente, o RAP é incluído em uma mistura HMA, sendo assim, aquecido a altas temperaturas. Neste tipo de reciclagem o manejo do RAP pode ser de duas formas: (i) *in situ*, em que o revestimento é fresado e misturado com ligante, agregados virgens e agentes rejuvenescedores e recolocado sobre o trecho fresado. Da outra forma, o RAP pode ser levado para (ii) usina onde é armazenado e em seguida inserido na produção da mistura asfáltica. Ao contrário da reciclagem a quente, a reciclagem a frio não envolve tratamentos térmicos, sendo adicionadas emulsões asfálticas juntamente com agregados virgens, agentes rejuvenescedores ou estabilizantes químicos (DNIT ES 159, 2011).

2.2 Limitações do uso do RAP em misturas asfálticas

O teor de RAP têm um impacto significativo no desempenho de um pavimento asfáltico reciclado (Newcomb *et al.*, 2007; Wang, 2016). As construtoras ainda hesitam em utilizar altas taxas de RAP, por conta de dificuldades encontradas ao incorporar o material em misturas, principalmente relacionadas à variabilidade e técnicas de manuseio. O acréscimo de um teor elevado de RAP em uma mistura pode causar problemas como baixa resistência ao trincamento por fadiga e a danos causados pela água/umidade, envelhecimento do ligante no processo de usinagem devido à exposição a altas temperaturas, aumentando ainda mais os níveis de envelhecimento do RAP (Al-Qadi *et al.*, 2012; Li *et al.*, 2014; Nabizadeh *et al.*, 2017; Sánchez *et al.*, 2017; Abed *et al.*, 2018).

Huang *et al.* (2011) avaliaram a resistência ao trincamento de misturas asfálticas contendo 0, 10, 20 e 30% de RAP (% em massa da mistura) por meio dos testes de tração indireta Superpave (*IDT strenght test*), fadiga de vigas e flexão semicircular (SCB). A referida pesquisa determinou que a inclusão de RAP aumentou a rigidez e a resistência à tração indireta,

porém a resistência ao trincamento foi comprometida. Misturas com 30% de RAP foram as mais prejudicadas considerando os defeitos analisados pelos autores. Para complementar e validar os resultados de laboratório, projetos de campo foram realizados com o material estudado, confirmando a maior susceptibilidade ao trincamento com o teor de 30%.

Em estudo recente (Yang *et al.*, 2021) foram apresentadas propriedades reológicas e microscópicas de uma mistura convencional e de uma mistura com elevados teores de RAP, variando de 40 a 80% (% em massa da mistura), porém com a ajuda de agentes rejuvenescedores capazes de controlar os efeitos do envelhecimento. A adição de RAP diminuiu de forma considerável a suscetibilidade à umidade, a resistência a trincas e o desempenho à fadiga, principalmente em amostras que ultrapassam o teor de 60%, mesmo com a ajuda de agente rejuvenescedor. O estudo menciona que o desempenho de misturas asfálticas com RAP somente é superior ao de misturas convencionais em amostras com teores de até 60% adicionadas de agente rejuvenescedor.

Enquanto diversos estudos apresentam as dificuldades enfrentadas quando se tem elevados teores de RAP (Nguyen, 2009; Wang, 2016; Gong *et al.*, 2018; Antunes *et al.*, 2019), outros revelam desempenhos adequados quando se utilizam recursos capazes de contornar o envelhecimento do ligante, principalmente por meio de agentes rejuvenescedores (Nguyen, 2009; Botella *et al.*, 2016; Mangifiaco *et al.*, 2017).

2.3 Interação entre os ligantes

O desafio de projetar misturas asfálticas recicladas com altas quantidades de RAP é estimar o grau de interação entre o ligante do RAP e o novo ligante virgem. Durante o processo de produção é esperado que os ligantes se misturem completamente, porém muitos estudos demonstram que a interação não é completa (Soleymani *et al.*, 2000; Huang *et al.*, 2005; Huang *et al.*, 2016). Na reciclagem de pavimentos, devem ser considerados três cenários que podem explicar como se dá a interação entre o ligante oriundo do RAP e o ligante virgem.

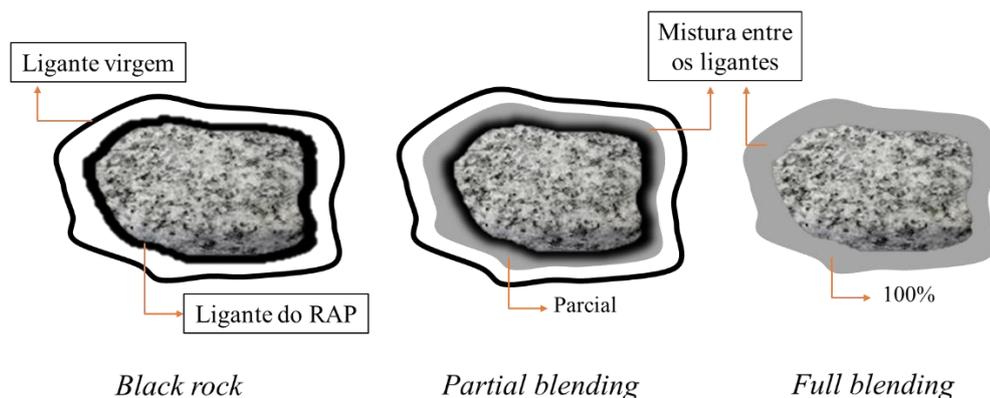
O primeiro cenário é conhecido como (i) *black rock* (BR) e considera que o material fresado funciona como agregado, contribuindo para o esqueleto pétreo da mistura final, e o ligante presente no fresado não interage com o ligante virgem adicionado, sendo necessário que se adicione ligante asfáltico virgem que seria o único responsável pela adesão/coesão do material.

O segundo cenário possível é o chamado de (ii) *full blending* (FB) e considera que

o ligante envelhecido contido no RAP se mistura completamente com o ligante asfáltico novo adicionado na mistura. Essa mistura é entendida como uma interação completa entre as duas partes, gerando economia maior de ligante asfáltico virgem (Zaumanis e Mallick, 2015; Ding *et al.*, 2016).

Estudos de diversos autores apontam o terceiro cenário como o mais próximo do que acontece na prática. Trata-se do (iii) *partial blending* (PB), que consiste em uma mistura parcial dos ligantes ao interagir, algo entre os fenômenos extremos de *black rock* e *full blending*. Nesse caso, na interface entre o RAP e o ligante virgem estarão presentes o ligante ativo e o ligante inativo. A influência da porção inativa ainda é pouco compreendida, porém acredita-se que possa exercer grande influência no desempenho de misturas (Bowers, 2014; Lo Presti *et al.*, 2016; Gaspar *et al.*, 2017; Sreeram *et al.*, 2018; Ferreira, 2021). A Figura 3 ilustra os três cenários possíveis de interação entre os ligantes, variando de 0% à 100% de interação entre o ligante do RAP e o novo ligante.

Figura 3 - Cenários de interação dos ligantes numa mistura asfáltica reciclada



Fonte: Autora

2.3.1 Técnicas e particularidades para aferição da interação entre ligantes

A mistura parcial entre os ligantes foi estudada por diversos autores. McDaniel e Anderson (2000) avaliaram a interação de ligantes considerando o sistema de três camadas baseado na suposição de mistura completa entre os ligantes (*full blending*). Dessa forma o uso do RAP se deu em teores de 20 a 30%, de forma que as propriedades das misturas permaneceram adequadas quanto às especificações para projeto de misturas.

Huang *et al.* (2005) verificaram quanto do ligante envelhecido das partículas de RAP se misturaria com agregados virgens. Além disso, foi feito o processo de extração por

etapas para determinar a viscosidade do ligante contido no RAP. No processo de extração, o RAP foi mergulhado no solvente tricloroetileno por etapas e a solução foi recuperada. O estudo comprovou que a viscosidade do ligante presente no RAP aumentou a medida que se aproximava da camada mais interna, indicando que cerca de 60% da porção interna de ligante (mais próxima do agregado que constitui o RAP) tinha propriedades asfálticas próximas ao ligante envelhecido do RAP puro e os 40% externos do ligante foram misturados com o ligante virgem.

Em um estudo conduzido por Al-Qadi et al. (2009), foram realizadas extrações sequenciais de misturas contendo RAP, a fim de avaliar a interação entre os ligantes. Em seguida, testes reológicos foram realizados nos ligantes recuperados para verificar suas propriedades e a homogeneidade entre as camadas. Os autores descobriram que, em baixos teores de RAP, os cenários de interação *black rock*, *partial blending* e *full blending* eram estaticamente semelhantes. Enquanto, em altos teores, o caso *black rock* era diferente dos demais. Os autores fizeram três misturas contendo 0, 20 e 40% de RAP, e avaliaram a área superficial dos agregados determinando que foi semelhante para todas as três misturas. Devido à área de superfície semelhante e conteúdo de aglutinante de todas as três misturas, Al Qadi et al. (2009) consideraram que 100% de ligante do RAP foi mobilizado em todos os três casos, uma vez que o conteúdo de ligante encontrado foi equivalente para todas as misturas independente do teor de RAP. Ainda assim, não necessariamente deve levar a concluir que a mistura de 100% do ligante do RAP está ocorrendo, o ligante do RAP ainda contribui no preenchimento de vazios.

Técnicas de microscopia também tem sido usadas para entender e visualizar a mistura entre ligantes (Cavalli, 2014; Nahar et al., 2016; Jiang et al., 2018). Rinaldini et al. (2014) avaliaram por abordagem multiescala as características de mistura entre ligantes, usando Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR), Microscopia de Varredura Eletrônica (MEV) e Tomografia Computadorizada (CT) em amostras com uma pequena fração de RAP (0,5mm). Corpos-de-prova foram moldados, serrados e analisados por MEV. Eles mostram regiões aglomeradas com grandes agregados virgens, bem como regiões aglomeradas de agregados que compõem o RAP. Agrupamentos distintos de ligante virgem e agrupamentos de ligante do RAP foram observados. O estudo mostrou que parte do ligante do RAP conseguiu ser ativado e se unir com os agregados virgens, porém não foi possível verificar se ocorreu mistura entre o ligante virgem e o ligante do RAP.

2.4 Extração recuperação do ligante do RAP

Para maximizar o benefício do uso do RAP, as propriedades do material reciclado devem ser caracterizadas e consideradas para os projetos de misturas asfálticas. Assim, diversas técnicas para extração e recuperação do ligante do RAP foram desenvolvidas, visto que o teor de ligante influencia diretamente nas propriedades de rigidez, resistência à deformação permanente e à fadiga, bem como adesividade agregado-ligante. A medição do teor de ligante em uma mistura pode se dar por diferentes formas, como extração de solvente, método do picnômetro, medidor nuclear de asfalto, método de registro automático e método de ignição (Mikhailenko *et al.*, 2019).

A preocupação em torno do método é a influência dos solventes nas propriedades do ligante asfáltico. A rigidez do ligante é a propriedade com maior possibilidade de alteração dependendo do solvente ou do superaquecimento durante os processos de extração e recuperação (Diefenderfer, 2014).

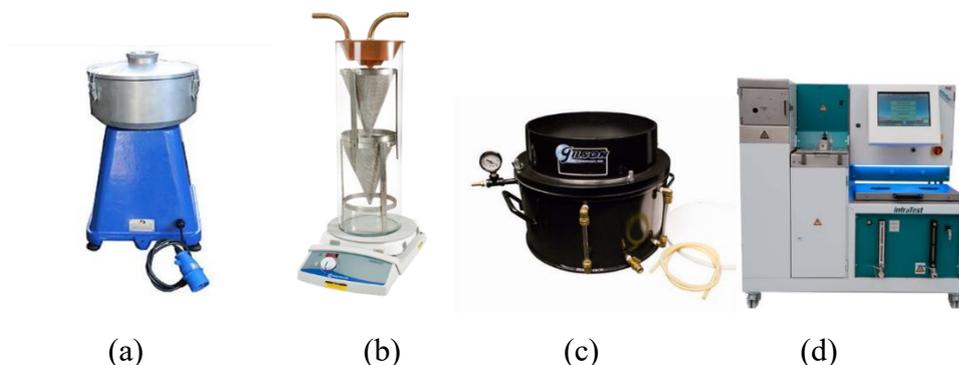
2.4.1 Métodos de extração do ligante da mistura asfáltica

A norma ASTM D 02172 para “Extração Quantitativa de Betume de Misturas Asfálticas para Pavimentação” apresenta três métodos descritos a seguir e apresentados na Figura 4:

- Método de Centrifugação (Método I): Nesse método uma amostra de mistura asfáltica solta é submersa no solvente permitindo que esse separe o ligante asfáltico do agregado. É um processo a frio de extração que separa os agregados do ligante. É caracterizado por ser um dos métodos mais utilizados na área e pode ser executado utilizando equipamentos como o Rotarex e Rotavapor. Essa metodologia tem menor influência no processo de envelhecimento do ligante, porém não determina com precisão o teor de ligante da mistura, quando comparado aos demais. Segundo Mehta *et al.* (2012), cerca de 4% de ligante pode permanecer no agregado após o processo e isso não é o desejado, caso a finalidade seja determinar o teor de ligante. Alguns estudos (Piérard, 2011; Planche, 2014; Varamini e Tighe, 2016) mencionam que a centrifugação pode não ser a melhor escolha para misturas com asfalto modificado por polímeros, pois exige um tempo de extração mais longo. Nesse caso, é preferível o método de refluxo, caso a intenção seja apenas a determinação do teor de ligante da mistura.

- Método de refluxo (Métodos II, III e IV): O método II é caracterizado por ser de simples execução. O solvente é aquecido em chapas metálicas até que evapore e passe por entre a mistura asfáltica presente em cones de malha armada revestidos com papel filtro; após isso o solvente é condensado no fundo do aparelho. Os métodos III e IV seguem o mesmo princípio de aquecimento e evaporação do solvente, porém se diferem apenas no formato do sistema. Enquanto no método III a extração acontece em uma cesta de malha redonda, o método IV tem a malha em um gabinete retangular. Alguns estudos recomendam que a extração por refluxo não seja utilizada quando o objetivo é avaliar as propriedades de um ligante, por ser um processo à quente e induzir o aumento de envelhecimento na amostra (Mehta *et al.*, 2012; Norton, 2012; Rodezno e Julian, 2018).
- Método de extração a vácuo: Não é um processo tão comum, comparado aos outros dois anteriores. O procedimento consiste em misturar o solvente em uma amostra de mistura asfáltica em uma cuba, e utilizar uma bomba a vácuo para retirar a solução solvente e ligante, com a ajuda de uma malha para conter os finos. É uma técnica que fornece resultados mais precisos de teor de ligante, no entanto a limpeza do aparelho pode dificultar a adoção desse processo.
- Método de extração pelo *Asphalt Analyzer YOU*: Processo rápido de extração feito pelo equipamento de tecnologia avançada controlado por computador. Caracterizado por ser um sistema fechado e que pode adotar solventes como Tricloroetileno, Tetracloroetileno ou Diclorometano. Ao final do processo, o ligante do RAP é extraído e é então separado o conteúdo solvente + ligante dos agregados. O equipamento ainda possibilita a recuperação do solvente (Infratest, 2023).

Figura 4 - Métodos de extração de ligantes de misturas asfálticas pelos métodos (a) Centrifugação (b) Refluxo (c) à Vácuo e (d) *Asphalt Analyzer YOU*



Fonte: DidaticaSP (2022); CertifiedMTP (2022) e Infratest (2023)

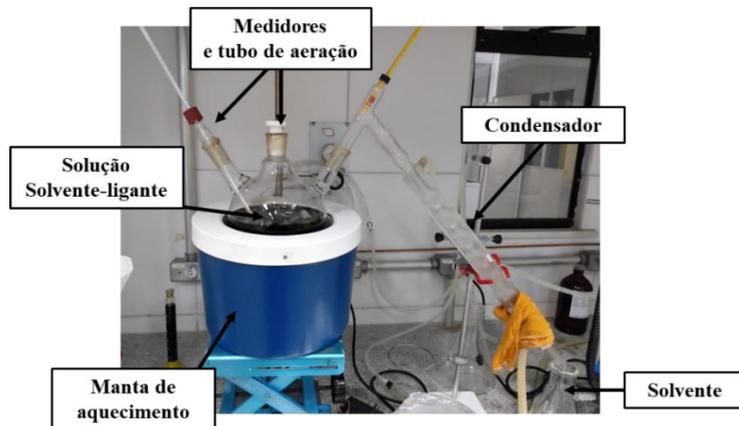
Além dos principais métodos descritos pela norma ASTM D 02172, outras técnicas surgiram a fim de evitar ao máximo a influência do processo nas características do ligante extraído e recuperado, como: *Rotation bottle* (EN 12697-1, 2020), *Soxhlet* (EN 12697-1, 2020) e *Mild agitation*. O SHRP (*Strategic Highway Research Program*) desenvolveu um método de extração combinado a um método de recuperação, para minimizar o envelhecimento do ligante, além de facilitar a remoção do solvente da amostra. Utiliza-se um cilindro rotativo com passagens internas para mistura do solvente com a mistura asfáltica. Na parte inferior do equipamento, são recebidos os finos e a solução de solvente com ligante, antes de continuar para o processo de recuperação (ASTM D 6847, 2002; AASHTO T 319, 2015).

2.4.2 Métodos de recuperação do ligante extraído com solvente

A recuperação do ligante asfáltico após a extração pode ser realizada por meio de dois métodos: (i) Método de Recuperação Abson e (ii) Método de Recuperação Rotativa (rotavapor ou rotaevaporador).

O método Abson (ASTM D 1856, 2009), mostrado na Figura 5, introduzido em 1933, é um processo de destilação que implementa o dióxido de carbono (CO₂) para reduzir a pressão do vácuo e a agitação mecânica, facilitando a remoção do solvente em temperaturas mais baixas, de 149 a 163°C. O CO₂ impede o acesso de oxigênio a hidrocarbonetos na estrutura do ligante a altas temperaturas, dessa forma reduzindo as alterações químicas do ligante (Mikhailenko *et al.*, 2019). O método pode levar a uma redução da viscosidade do ligante em até 42%, desta forma aumentando o endurecimento do material (Peterson *et al.*, 1999; Stroup-Gardiner e Nelson, 2000), como também pode haver dificuldade na repetibilidade da técnica (Bahia, 2011).

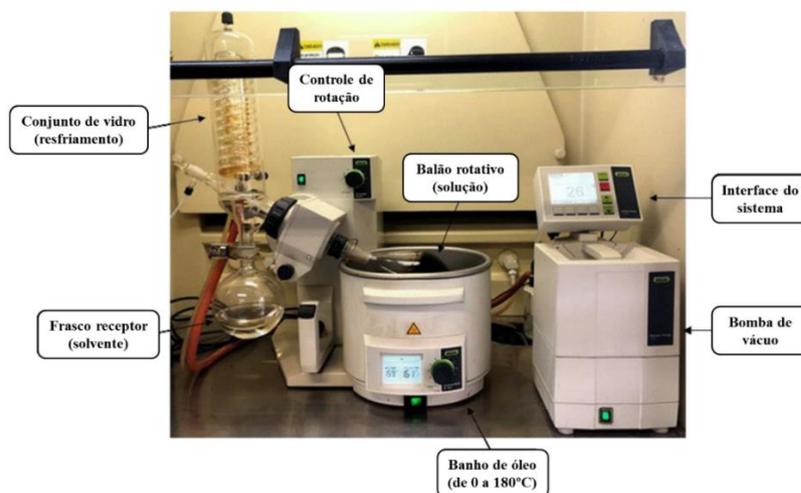
Figura 5 - Método de recuperação Abson



Fonte: Autora

O Método de Evaporação Rotativa (Rotaevaporador), mostrado na Figura 6, é descrito pela norma ASTM D 5404 (2012) e EN 12697-3 (2013). Pesquisas apontam que o método é mais eficaz na remoção do solvente, comparado ao Abson, principalmente em ligantes de alta viscosidade (Burr *et al.*, 1990). Além disso, por conta da temperatura de recuperação máxima de 140°C, o processo causa menor endurecimento no ligante (Collins-Garcia *et al.*, 2000; McDaniel *et al.*, 2000). Este aparelho inclui um evaporador rotativo, termômetro, nanômetro, medidor de vácuo, sistema a vácuo e forno. A solução de solvente e ligante é colocada em um balão rotativo submerso em líquido aquecido, e então submetida a alto vácuo ou a vácuo parcial e fluxo de hidrogênio (para reduzir o acesso do oxigênio a hidrocarbonetos no ligante asfáltico).

Figura 6 - Método de recuperação por Rotaevaporador



Fonte: Pinheiro (2021)

2.4.3 *Influência do uso de solventes nas propriedades do ligante extraído do RAP*

Os estudos iniciais sobre o uso de solvente para extração de ligantes asfálticos, datam de 1903, em que foi proposto o primeiro método de extração de ligante, no qual era utilizado o dissulfeto de carbono (CS_2) como agente dispersante e um simples processo de destilação era feito para recuperação do ligante (Wakefield, 2018). Técnicas de extração foram aperfeiçoadas, tornando cada vez mais eficiente a remoção do solvente, além de reduzir a interferência do mesmo nas propriedades físico-químicas do ligante. Com o tempo o CS_2 se tornou inutilizável devido à alta inflamabilidade e volatilidade (Huet, 1988), dando espaço para novos solventes como o benzeno, visto como uma opção relativamente mais segura no manuseio. Em seguida este foi substituído pelos solventes clorados, brometo de n-propil (nPB) e o tolueno, juntamente com biossolventes (Mikhailenko *et al.*, 2019). As características de cada tipo de solvente podem ser descritas da seguinte forma:

- Solventes clorados: Tricloroetileno ($\text{CCl}_2=\text{CHCl}$), Tricloroetano ($\text{CH}_3\text{-CCl}_3$) e o Diclorometano (CH_2Cl_2), são tipos de solventes clorados muito eficientes na remoção do asfalto, ainda que sejam bastante utilizados principalmente para limpezas. Apresentam preocupação com a saúde dos operadores e com o meio ambiente. Dentre os solventes clorados, o mais utilizado é o tricloroetileno, prescrito por diversos departamentos de transportes nos Estados Unidos em seu controle de qualidade. No entanto, a sua utilização têm sido cada vez mais reduzida, sendo 88% menos consumindo desde 2016 se comparado ao ano de 2003 (Carex, 2016), pois quanto maior o tempo de exposição ao solvente, maior o risco à saúde dos operadores.
- Brometo de n-propila (nPB): Possui características semelhantes aos solventes clorados. Pesquisas apontam que funciona bem com ligantes de RAP em comparação às demais alternativas. Testes mostram que a pressão de vapor para o nPB é maior do que para o tricloroetileno, indicando uma maior facilidade de vaporizar à temperatura ambiente e o ponto de ebulição também é menor (71 a 121°C). Foi introduzido na década de 90, nos Estados Unidos, de forma mal planejada. No início foi designado como não-cancerígeno, dando abertura para um manuseio com poucas precauções, no entanto, foram descobertos malefícios à saúde, principalmente irritação nos pulmões (Collins-Garcia *et al.*, 2000). Em 2014, o “Departamento de Saúde e Serviços Humanos - 13º Relatório sobre Carcinógenos dos Estados Unidos” classificou o nPB como uma substância razoavelmente prevista para ser um carcinógeno humano (13º Report –

National Toxicology Program, 2014).

- Tolueno: Menos volátil em comparação aos solventes clorados e o Npb, com ponto de ebulição em torno de 110°C. O SHRP recomenda uma mistura de 85% de tolueno e 15% de etanol para extração e recuperação. Apresenta mesmo desempenho que o tricloroetileno quanto ao envelhecimento do ligante, porém é menos eficaz na extração do ligante e pode apresentar alguns efeitos negativos a saúde (McDaniel *et al.*, 2000; Mikhailenko e Baaj, 2019).
- Biossolventes: Em virtude dos malefícios à saúde e ao meio ambiente, os biossolventes oferecem a vantagem de serem menos tóxicos e mais biodegradáveis (Brown *et al.*, 1995). Como exemplo de biossolvente, tem-se o D-limoneno, que possui características semelhantes ao tricloroetileno em relação à quantidade de ligante recuperado, porém o tempo de extração com biossolvente é relatado como sendo mais longo (Almeida, 2017).

Visto as características dos métodos de extração e recuperação, além dos solventes utilizado nos processos, a Tabela 1 apresenta um resumo com as principais informações a respeito das características, vantagens e desvantagens.

Tabela 1 - Resumo dos Métodos de Extração, Recuperação e Solventes

Método de Extração	Especificação	Temp. de solvente	Vantagens	Desvantagens
Centrifugação	ASTM D2172 (2017) e DNER – ME 053 (1994)	Ambiente	Simples e rápida execução, muito utilizado, barato	Extração insuficiente, perda de materiais
Refluxo	ASTM D2172 (2017)	Quente	Simples execução, muito utilizado	Pode afetar propriedade do ligante, risco de saúde, tempo de execução
À vácuo		Ambiente	Precisão de agregado de alta absorção	Pouco utilizado, difícil limpeza
Automatizado	ASTM D8159 (2019)	Várias	Baixa variabilidade, mais seguro, sem interferência do usuário	Pouco utilizado, alto custo
SHRP	AASTHO TP2 (1996)	Ambiente	Menor impacto na propriedade do ligante	Pouco utilizado, alto custo, tempo de execução
<i>Rotation botle</i>	EM 12697-1 (2007)	Ambiente	Simples execução, barato	Extração insuficiente, Pode afetar propriedade do ligante
<i>Mild agitation</i>	Não especificado	Ambiente	Simples execução, barato	Pouco utilizado, tempo de execução, Pode afetar propriedade do ligante
Soxhlet	EM 12697-1	Quente		

Solventes utilizados na extração

Solvente	Fórmula	Ebulição	Vantagem	Desvantagem
Benzeno	C ₆ H ₆	80,1 °C	Baixo custo	Provável carcinógeno, mutagênico, risco à saúde e inflamável
Dissulfeto de carbono	CS ₂	46,2 °C		Risco à saúde e inflamável
Brometo de n-propila	C ₃ H ₇ Br	71,0 °C	Bom para RAP. Evapora rápido, reutilizável	Risco ao ambiente e ao usuário, corrosivo
Bio-solvente (d-limoneno)	-	151 °C a 189 °C	Material “verde”	Alto custo, alto ponto de ebulição, alta quantidade necessária
Tricloroetano	CH ₃ -CCL ₃	74,1 °C	Mais usado, evapora rápido, reutilizável	Risco à saúde, Risco ao ambiente, pode afetar o ligante
Diclorometano	CH ₂ CL ₂	40,0 °C		Provável carcinógeno, Risco ao ambiente, pode afetar o ligante
Tricloroetileno	CCL ₂ =CHCl	87,0 °C		
Tetracloroetileno (percloroetileno)	C ₂ Cl ₄	121,0 °C	Boa capacidade de dissolução	Provável carcinógeno, Risco ao ambiente, pouco utilizado
Tolueno	C ₆ H ₅ -CH ₃	110,6 °C	Mais seguro para polímeros	Inflamável
Xileno	C ₆ H ₄ (CH ₃)	140,0 °C		Pouco utilizado, Risco à saúde e alto ponto de ebulição

Fonte: Adaptado de Mikhailenko *et al.* (2019)

2.5 Ligantes asfálticos e seu envelhecimento

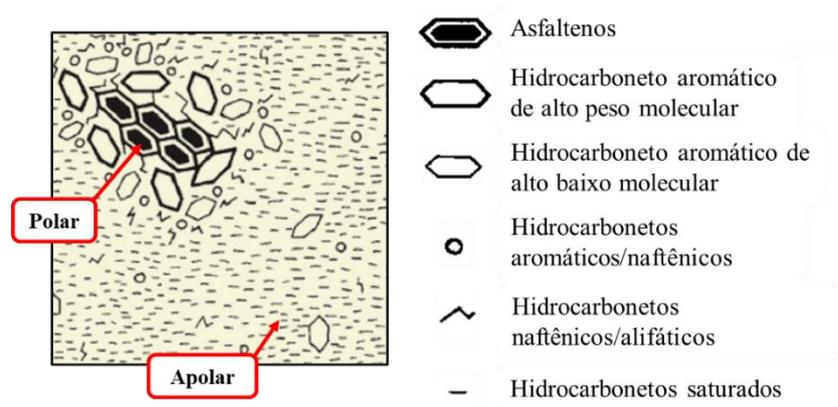
O ligante asfáltico (Cimento Asfáltico de Petróleo – CAP) é definido como uma complexa mistura de hidrocarbonetos derivada do petróleo e que apresenta comportamento termoviscoelástico, dependente da temperatura de serviço, do tempo de atuação de carga e da intensidade do carregamento. Embora esse material seja impermeável à água e pouco reativo, essas propriedades não o resguardam de sofrer um processo de envelhecimento por oxidação lenta devido ao contato com o ar e com a água (Bernucci *et al.*, 2022).

A composição e a estrutura química de um ligante asfáltico são propriedades que regem fundamentalmente o comportamento reológico desse material. O CAP é uma dispersão coloidal de compostos de elevado peso molecular. Tanto o material disperso quanto o solvente possuem, além de uma grande quantidade de hidrocarbonetos, compostos químicos contendo oxigênio, enxofre e nitrogênio. Em virtude das diferentes localidades em que o petróleo é explorado, existirão variações nas propriedades físicas e químicas do CAP (Read e Whiteoak, 2003).

Quimicamente, o CAP tem em sua composição 90 a 95% de hidrocarbonetos e 5 a 10% de heteroátomos, sendo que o número de átomos de carbono por molécula varia de 20 a 120. A norma ASTM D 4124 (2009) separa o CAP em quatro frações: saturados, naftenoaromáticos, polar-aromáticos (resinas) e asfaltenos (Leite, 1999). Os asfaltenos são sólidos amorfos de coloração escura, altamente polares, insolúveis em n-heptano, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias saturadas curtas. As características dos asfaltenos influenciam nas propriedades físicas e reológicas das misturas, sendo os asfaltenos responsáveis pela viscosidade do ligante. As resinas são compostos poliaromáticos sólidos de coloração marrom escura, fortemente adesivos devido à sua polaridade. Os asfaltenos e as resinas são os componentes do ligante asfáltico que fornecem as propriedades adesivas do asfalto.

A junção desses componentes, de acordo com Harnish (2010), não favorece a ligação do asfalto com agregados, de superfícies polares, na mistura, conforme demonstrado na Figura 7. Os aromáticos consistem em cadeias carbônicas apolares, são líquidos viscosos de coloração marrom escura, apresentam o menor peso molecular dentre os componentes do ligante e representam a maior parte do meio no qual os asfaltenos estão dispersos, e por fim os saturados são óleos viscosos apolares de coloração clara e peso molecular médio similar aos aromáticos (Leite, 1999).

Figura 7 - Composição química do ligante asfáltico



Fonte: Adaptado de Corbett (1969)

As propriedades físicas do CAP são altamente influenciadas pela temperatura, sendo que em baixas temperaturas as moléculas não têm condições de se movimentar umas em relação às outras, neste caso o material se encontra com elevada viscosidade. Em elevadas temperaturas as moléculas começam a se movimentar, diminuindo a viscosidade do material. Um dos critérios mais utilizados na classificação dos ligantes é a avaliação da sua suscetibilidade térmica, medindo consistência ou viscosidade em diferentes temperaturas (Leite, 1999; Lucena, 2005).

O envelhecimento de uma mistura asfáltica se processa lentamente ao longo de sua vida útil, até que o mesmo adquira uma rigidez excessiva, podendo ocasionar fissuras precoces no pavimento. O CAP está sujeito ao envelhecimento em todas as etapas: estocagem, manuseio, aplicação e serviço. Esse tipo de degradação se deve principalmente pela presença de oxigênio, pela exposição à radiação solar e por variações de temperatura, que conseqüentemente alterarão as características químicas e reológicas do ligante asfáltico, resultando no aumento da viscosidade do material.

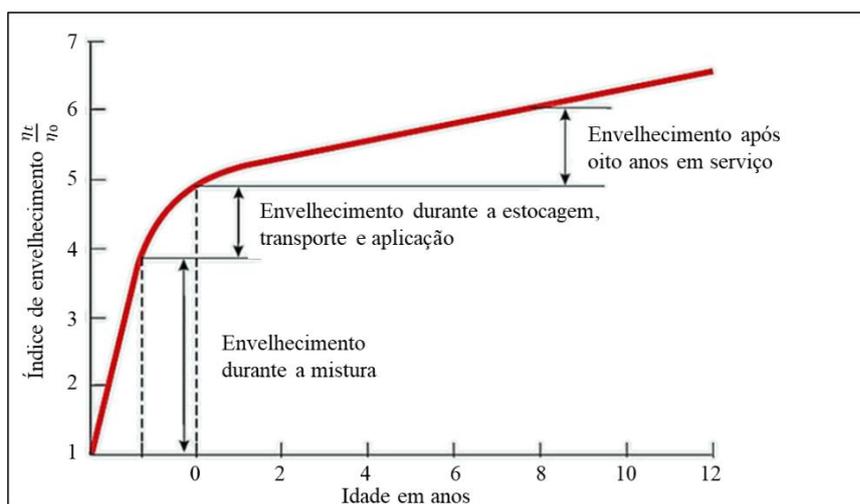
O envelhecimento do material ocorre, inicialmente, durante a usinagem, manuseio e aplicação, a curto prazo, em que o material sofre um intenso processo de oxidação e perda de componentes voláteis. Já no envelhecimento a longo prazo, a oxidação ocorre de forma mais lenta devido a menor ação da temperatura. Segundo Read e Whiteoak (2003), quatro mecanismos são os principais responsáveis pelo envelhecimento do cimento asfáltico: (i) a oxidação, considerada a principal causa do envelhecimento, sendo que o CAP é lentamente oxidado quando em contato com o oxigênio atmosférico e é significativamente dependente da temperatura; (ii) a perda de voláteis, que depende majoritariamente da temperatura e das condições de exposição e, por fim, os dois últimos mecanismos são (iii) o endurecimento físico,

no qual ocorre reorientação das moléculas e (iv) a cristalização de parafinas e endurecimento exsudativo, que acontece com a movimentação de componentes oleosos do ligante para os agregados minerais.

O gráfico na Figura 8 apresenta a variação da viscosidade no tempo (η_t), sendo a viscosidade inicial (η_0), adimensional chamado de índice de envelhecimento do ligante asfáltico (Whiteoak, 1990). No processo de mistura, o ligante asfáltico sofre a maior parcela de envelhecimento, atingindo cerca de 60%, devido às elevadas temperaturas. Nas etapas de estocagem, transporte e aplicação do asfalto, o envelhecimento acontece de forma moderada, correspondendo a 20%; e por fim, o uso do pavimento asfáltico e a ação do clima ao longo dos anos contribuem para o restante do envelhecimento do ligante.

Em estudo realizado por Lucena (2005), que visou compreender a química e reologia de asfalto modificado por polímero, constatou-se que o uso de polímeros retarda o processo oxidativo dos ligantes, fator importante para prevenção do envelhecimento. Outros materiais vêm sendo amplamente estudados, como resíduos de óleos (Romera *et al.*, 2006; Fernandes *et al.*, 2018) materiais de origem natural (Zaumanis *et al.*, 2015; Borghi *et al.*, 2017), a fim de reduzir ou compensar o envelhecimento de ligantes, processo que afeta diretamente nas propriedades mecânicas do pavimento.

Figura 8 - Envelhecimento do ligante ao longo do tempo



Fonte: Whiteoak (1990)

2.6 Aditivos rejuvenescedores

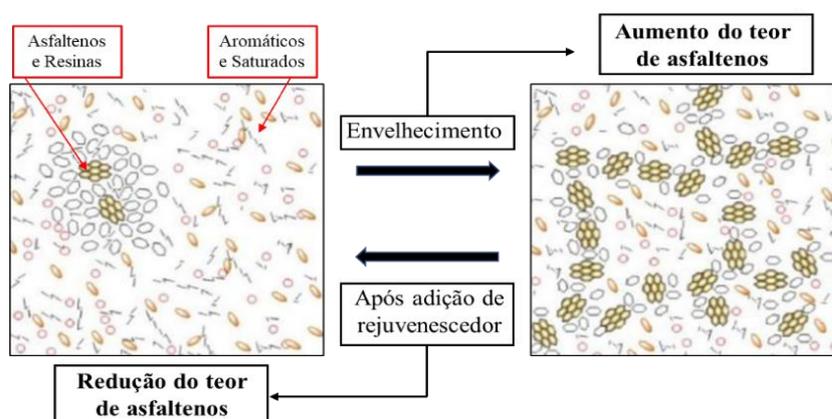
O ligante proveniente do RAP apresenta altas oxidação e viscosidade quando

comparado a um ligante virgem. Dessa forma, o uso de agentes capazes de recuperar características essenciais dos ligantes é fundamental para que a mistura asfáltica reciclada tenha um desempenho satisfatório. Esses produtos têm o potencial de restaurar as propriedades reológicas, físicas e químicas do ligante envelhecido do RAP às suas condições iniciais (Nahar *et al.*, 2013; Zaumanis *et al.*, 2014).

Diferentes tipos de agentes rejuvenescedores foram desenvolvidos para melhorar o desempenho de misturas asfálticas recicladas. Os principais tipos incluem óleos vegetais, óleos derivados de resíduos, óleos básicos de refinaria tradicionais e não tradicionais (Moghaddam e Baaj, 2016). Esses rejuvenescedores permitem um aumento significativo no teor de RAP usado em um projeto de mistura asfáltica, até mesmo possibilitando mistura com teor de 100% de RAP (Zaumanis *et al.*, 2014). Apesar dos benefícios econômico-ambientais, o uso do RAP pode causar potenciais danos de deformação permanente (Shen *et al.*, 2007), resultando em uma mistura asfáltica reciclada com desempenho inadequado.

A Figura 9 traz uma representação da ação de rejuvenescedores em ligantes envelhecidos. A adição de um rejuvenescedor pode modificar a estrutura aumentando a quantidade de resinas e aromáticos dos maltenos, dessa forma diminuindo o teor de asfaltenos (responsáveis pelo endurecimento do asfalto (Aguirre *et al.*, 2016; Cavalli *et al.*, 2018)). O rejuvenescedor vai agir na quebra dos grupos funcionais e aglomerados de asfaltenos causados pela oxidação devido ao envelhecimento (Petersen, 2009; Zargar *et al.*, 2012; Zadshir *et al.*, 2018).

Figura 9 - Ação dos rejuvenescedores na estrutura de ligantes asfálticos envelhecidos



Fonte: Adaptado de Behnood (2019)

2.6.1 Tipos de aditivos rejuvenescedores

A norma ASTM D4552 classifica os rejuvenescedores com base em sua viscosidade à 60°C. De acordo com Ma *et al.* (2015) e Ongel e Hugener (2015), rejuvenescedores com menor viscosidade tem melhor eficiência no amolecimento, no entanto possuem maior sensibilidade à temperatura. Rejuvenescedores orgânicos, à base de óleos vegetais como o óleo de soja ou de milho, são mais efetivos na diminuição do endurecimento dos ligantes envelhecidos quando comparados aos rejuvenescedores à base de óleo combustível, oriundo do petróleo (Jie *et al.*, 2017; Zhao *et al.*, 2018). Geralmente se utilizam porcentagens de agente rejuvenescedores inferiores a 10% (Shen *et al.*, 2007; Kuang *et al.*, 2014) em massa do ligante, porém, a utilização de porcentagens maiores também se mostra adequada (Zaumanis *et al.*, 2015). Alguns exemplos de rejuvenescedores utilizados na indústria da pavimentação asfáltica são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Tipos de Rejuvenescedores

Tipos de rejuvenescedor	Porcentagem de rejuvenescedor	Porcentagem de RAP	Resistência aos defeitos		
			Fadiga	Deformação Permanente	Susceptibilidade de umidade
R1	0,6 da massa do ligante	19	Ok	Ok	Ok
Rej. Composto (RRA)	10 da massa do ligante do RAP	X	-	Ok	-
Rej. Comum (CRA)	10 da massa do ligante do RAP	X	-	Ok	-
Comercial (Tipo óleo)	2-3 da massa da mistura	15-48	-	Ok	Ok
<i>WV oil</i>	12 da massa do ligante	100	Ok	Ok	-
Óleo orgânico	12 da massa do ligante	100	Ok	Ok	-
Resíduo de óleo de motor	12 da massa do ligante	100	Ok	Ok	-
Resíduo óleo de cozinha	5 da massa do ligante	Ligante extraído do RAP	-	X	-
<i>WEO</i>	18,2 da massa do ligante	100	-	-	-
Óleo de graxa	12 da massa do ligante	100	Ok	Ok	Ok

Ok: Satisfatório

-: Teste não realizado

X: Insatisfatório

Fonte: Adaptado de Moghaddam e Baaj (2016)

A busca de práticas mais sustentáveis impulsionou a produção de rejuvenescedores oriundos de fontes renováveis, com efeitos semelhantes ou superiores ao que se espera de rejuvenescedores convencionais (óleo combustível).

Em pesquisa realizada por Uchoa *et al.* (2021), a gordura do óleo de palma hidrogenada (HPF) e o amido do óleo de palma hidrogenada (FAA) se mostraram potenciais aditivos rejuvenescedores. Tais aditivos se comportaram como modificadores de baixa viscosidade e após teste de envelhecimento a curto prazo (RTFOT) foi possível identificar uma redução nos aglomerados de asfaltenos, comprovado por meio de teste de espectroscopia por transformada de Fourier.

2.7 Avaliação por parâmetros físico-químicos, reológicos e de adesividade

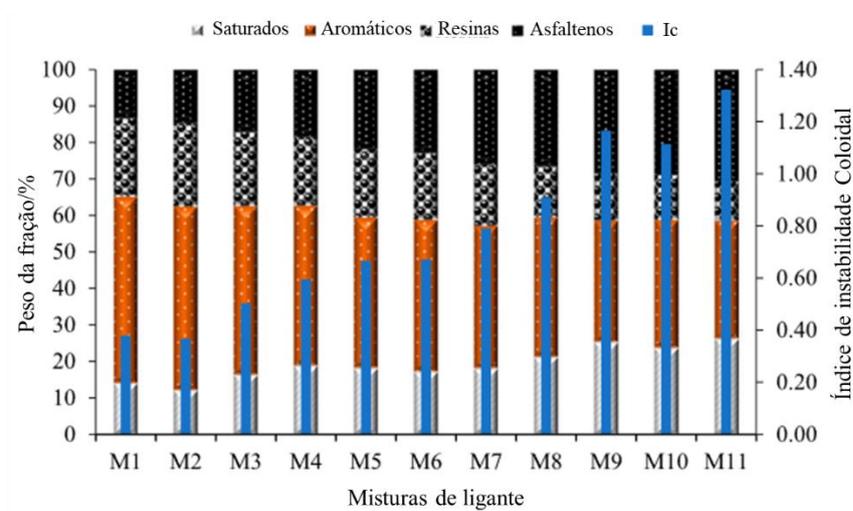
2.7.1 Testes físico-químicos

Tradicionalmente, testes físicos ou empíricos são realizados com o objetivo de classificar ligantes asfálticos. Os parâmetros físicos mais usados tradicionalmente são penetração, ponto de amolecimento e viscosidade. São os primeiros e principais parâmetros determinados para verificar se um ligante asfáltico atende às especificações de projeto. Ante sua natureza empírica, esses parâmetros dificilmente são usados para definir o desempenho que o ligante terá em campo. Alguns testes, chamados semiempíricos, geralmente realizados na Europa, são capazes de determinar o desempenho de um asfalto sem que propriedades mecânicas sejam medidas. São os índices PI (índice de penetração) e o PVN (número penetração-viscosidade), que descrevem a suscetibilidade térmica de um ligante asfáltico (Hunter *et al.*, 2015).

Quanto aos testes químicos, diversas técnicas podem ser empregadas para avaliar alterações na estrutura química de ligantes, principalmente relacionadas ao envelhecimento. Dentre elas cita-se o Fracionamento SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), baseado na diferença de solubilidade e polaridade das frações químicas. O SARA é um método de fácil operação e de influência significativa no desempenho asfáltico, porém requer grande consumo de solvente e nem sempre é considerado como capaz de fornecer informações úteis sobre o desempenho do ligante. É sobretudo a composição química que determina as propriedades de asfaltos. Os ligantes podem ser compreendidos por meio do modelo de micelas, em que os asfaltenos tem a maior influência no desempenho do ligante e determinam, a partir

das interações com os demais componentes se a estrutura segue um comportamento de gelatina (gel) ou solução (sol) (Leite, 1999). Cada fração SARA mostra diferenças óbvias nas propriedades físico-químicas e que se refletem no comportamento reológico. A Figura 10 traz um exemplo do resultado obtido após o fracionamento SARA de dois tipos de ligantes com diferentes teores de mistura. Por meio do ensaio é possível perceber a variação na quantidade dos componentes à medida em que se altera o nível de rigidez ou envelhecimento nas amostras (Wang *et al.*, 2019).

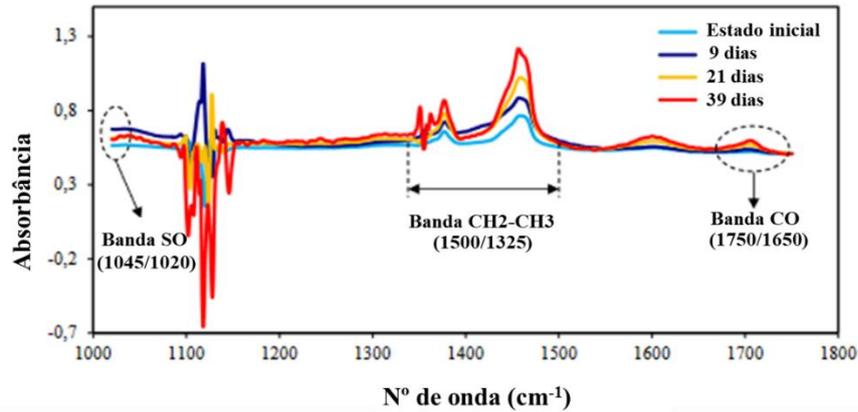
Figura 10 - Fracionamento SARA de várias misturas de ligantes asfálticos



Fonte: Wang *et al.* (2019)

Outro método bem comum para análise das modificações na estrutura do ligante é a Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR), conforme Figura 10, que atua na detecção dos grupos funcionais do ligante. Como exemplo, Yang *et al.* (2018) obtiveram bons resultados ao utilizar a técnica para avaliar o comportamento do envelhecimento de ligantes. A oxidação leva à criação de grupos funcionais de oxigênio altamente polares e fortemente interativos, como o grupo carbonila (C=O) e sulfóxidos (S=O) (Mouillet *et al.*, 2008). A Figura 11 traz um exemplo dos resultados obtidos para uma análise FTIR de um ligante envelhecido em diferentes condições de tempo.

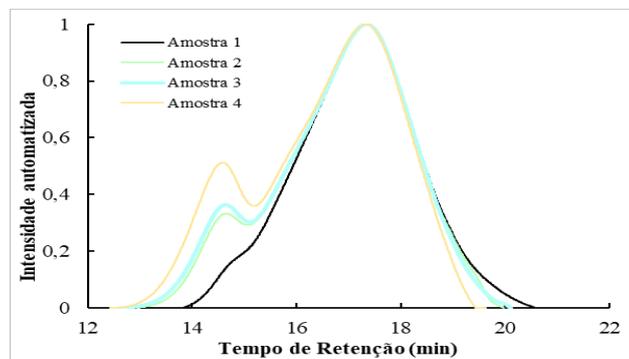
Figura 11 - Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)



Fonte: Zhao (2011)

O método de GPC, também usado na caracterização química de ligantes, é uma técnica que separa os componentes de uma solução com base em seu tamanho molecular. O equipamento utilizado para o GPC consiste em uma unidade que injeta a solução da amostra através de colunas preenchidas com grânulos porosos. As moléculas maiores passam menos tempo nos poros do grânulo, fluindo pela coluna mais rapidamente, chegando ao detector de refratômetro diferencial antes das moléculas menores, que entram facilmente nos poros e ficam retidas pelos grânulos por mais tempo. O detector mede continuamente a quantidade de moléculas que fluem ao longo do tempo. Esse sistema é conectado a um registrador, que produz um gráfico contínuo do tempo versus a quantidade de moléculas fluindo. O resultado, conhecido como cromatograma, pode ser utilizado para obter a distribuição do tamanho molecular dentro da amostra. A Figura 12 mostra um resultado obtido pelo teste GPC (Abbas *et al.*, 2013; Cao *et al.*, 2018).

Figura 12 – Cromatografia GPC de ligantes asfálticos



Fonte: Autora.

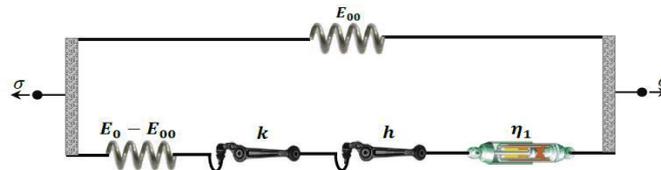
2.7.2 Testes reológicos

Os ligantes são materiais viscoelastoplásticos de comportamento altamente influenciado pela variação de temperatura e frequência de carregamento. A especificação Superpave (*Superior Performing Asphalt Pavements*) considera as propriedades viscoelásticas de módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$) e ângulo de fase (δ), e classifica ligantes de acordo com o grau de desempenho do mesmo. Desta forma, a reologia é considerada essencial na investigação de propriedades do material.

Os parâmetros viscoelásticos podem ser representados por meio da Curva Mestra de Módulo Dinâmico e do ângulo de Fase, entre outros, em uma ampla faixa de frequência, para uma temperatura de referência, após aplicação do PSST (Princípio de Superposição de Tempo- Temperatura). Estes parâmetros podem ser passados de um espectro discreto para um espectro contínuo utilizando diferentes modelos matemáticos (função sigmoïdal) ou físico-mecânicos (modelo 2S2P1D).

A partir do modelo 2S2P1D (*2 springs 2 parabolic Dampers 1 Dashpot*) é possível verificar a resposta do material (ligante ou mistura) em relação às diferentes frequências e temperaturas, além de possibilitar a correlação entre os parâmetros utilizados com as propriedades físicas do material (Olard e Di Benedetto, 2003). A Figura 13 representa o modelo, que possui um conjunto de mola em paralelo com uma mola, dois elementos parabólicos e um amortecedor linear associados em série.

Figura 13 - Modelo 2S2P1D



Fonte: Lucas Júnior (2019)

Quando se trata do estudo reológico em torno da interação de ligantes, as pesquisas se concentram no estudo do ligante obtido da extração por etapas de uma mistura com um determinado teor de RAP. Geralmente, as caracterizações dos parâmetros reológicos, testes de deformação permanente e dano por fadiga são realizados para entender a homogeneidade entre o ligante do RAP e o ligante virgem. Pesquisas de Gaspar *et al.* (2017) e Ferreira (2021) avaliaram amostras contendo RAP, após passar repetidas vezes pelo processo de extração de

ligante. Após cada etapa de extração, o ligante foi recuperado e determinou-se seu módulo $|G^*|$. Os resultados indicaram que a camada mais interna (próxima ao agregado) de ligante era mais rígida que a camada mais externa, indicando que quanto mais externa, melhor a interação entre os ligantes asfálticos por conta das propriedades semelhantes a de um ligante virgem.

2.7.3 Testes de adesividade

A boa ligação entre agregado e ligante é fundamental para se ter uma mistura resistente à umidade. Essa ligação depende de vários fatores como, a química dos materiais, a natureza do agregado e a qualidade do ligante asfáltico (Arabani *et al.*, 2012; Hossain *et al.*, 2015). Nos ligantes, essa propriedade pode ser abordada por diferentes testes como o conceito de energia livre de superfície (SFE) para quantificar a energia de coesão e adesão de diferentes sistemas ligante asfáltico-agregado (Habal e Singh, 2017), ou ainda pelo uso de um teste de resistência ao arrancamento do ligante chamado *Bitumen Bond Strength* (BBS) que mede a resistência de ligação entre o ligante asfáltico e os agregados (Moraes *et al.*, 2011). O teste BBS permite identificar qual o tipo de falha ocorre em amostras de agregados com ligante antes e após submersa, sendo elas classificadas em adesiva, coesiva e adesiva-coesiva.

Diversas teorias são usadas na investigação da adesividade agregado-ligante, em que se considera teorias da interação molecular, da reação química, de energia livre de superfície e dinâmica molecular (Ji *et al.*, 2017). Vários fatores influenciam a adesão entre o agregado e o ligante asfáltico, incluindo a natureza dos agregados, a qualidade do ligante asfáltico e a química dos materiais. A depender dos materiais utilizados numa mistura asfáltica, o comportamento quanto à adesividade pode ser diferente. Dessa forma, é essencial considerar o papel da química da superfície do tipo de agregado e dos ligantes asfálticos para garantir uma boa aderência (Huang *et al.*, 2010).

O BBS e SFE são protocolos de testes que analisam diretamente a interface agregado-ligante, pois permitem a identificar os tipos de falha, antes e depois do condicionamento e quantifica a energia adesão do sistema (Hamedi e Nejad 2015). Moraes *et al.* (2011) mostraram uma boa correlação entre os testes BBS e SFE. O mesmo foi realizado em estudo de Habal e Singh (2018), em que foi relacionado a energia interfacial e a resistência ao arrancamento de 16 ligantes. Os autores concluíram que há uma boa correlação entre os parâmetros de energia interfacial (obtidos do SFE) e a resistência do BBS, porém depende dos tipos de agregados e dos padrões de falha.

3 CARACTERIZAÇÃO FÍSICA, QUÍMICA E REOLÓGICA DE LIGANTES COM RAP E AGENTE REJUVENESCEDOR ORIUNDO DO ÓLEO DE SOJA

Artigo elaborado para submissão no periódico *International Journal of Pavement Engineering*

RESUMO

O uso de pavimento asfáltico reciclado (RAP) na mistura asfáltica a quente enfrenta um desafio significativo atualmente, que é o envelhecimento do ligante. Esse fenômeno limita a quantidade de RAP que pode ser adicionada à mistura. O rejuvenescimento do ligante asfáltico é uma etapa importante para solucionar esse problema, porém, também é a mais dispendiosa no processo de reciclagem. O presente artigo buscou analisar o comportamento físico, químico e reológico de ligantes produzidos com diferentes teores de ligante extraído do RAP. As propriedades físicas foram determinadas pelo ensaio de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade rotacional. As propriedades químicas foram determinadas pelos testes de Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR), fracionamento SARA e cromatografia de permeação em gel (GPC) e as características viscoelásticas do ligante foram analisadas pelo teste de *Frequency sweep*. O ligante do RAP foi extraído e misturado com um ligante virgem (CAP 50/70) nos teores de 15 e 30%. Além disso, utilizou-se um bio-óleo como agente rejuvenecedor oriundo do óleo de soja. Os resultados indicam que amostras com 15% e 30% do ligante do RAP e 5% do rejuvenecedor AESO tendem a apresentar resultados semelhantes às propriedades de um ligante puro, já os ligantes com 10% do agente rejuvenecedor apresentaram resultados menos favoráveis à utilização em projetos de misturas, devido à baixíssima viscosidade. Os parâmetros físicos e químicos mostraram boa correlação com as propriedades reológicas dos ligantes.

3.1 INTRODUÇÃO

A reciclagem de pavimento tem sido uma das alternativas para reduzir custos e os problemas ambientais causados pela produção de misturas asfálticas. É indicada principalmente nos casos em que a avaliação estrutural e funcional apresente um grau de deterioração, representado pelas trincas (Canchanya, 2017).

Um dos desafios ao utilizar o RAP é a influência do ligante envelhecido nas demais propriedades da mistura asfáltica. Por causa do alto envelhecimento do ligante do RAP, as propriedades químicas são alteradas de forma a prejudicar o desempenho da mistura. A tendência é que o RAP aumente a viscosidade dos ligantes devido à oxidação. Asli *et al.* (2012) investigaram as propriedades físicas e químicas de ligantes com RAP, além do uso de resíduo de óleo de soja como rejuvenecedor. Os autores demonstraram que o ligante do RAP aumenta a quantidade de asfaltenos da fração SARA do ligante e isso impacta diretamente nas propriedades físicas.

O óleo vegetal tem sido estudado para utilização como agente rejuvenescedor. Zaumanis *et al.* (2014) demonstraram que o óleo vegetal residual, a graxa vegetal residual, o óleo orgânico, o óleo destilado e o extrato aromático reduziram o grau de desempenho (PG) de 94-12 do ligante extraído do RAP para PG 64-22, enquanto o óleo de destilado usado exigia um teor mais alto. Comprovaram que o uso dos rejuvenescedores de base orgânica podem ser adotados na redução de defeitos como deformação permanente e principalmente fadiga de pavimentos reciclados. Em contrapartida, alguns óleos diminuíram levemente a resistência à umidade. O estudo também demonstra que, misturas rejuvenescidas demandam uma maior energia de compactação para atingir o volume de vazios desejado.

Segundo Ji *et al.* (2016), o óleo de soja é um material capaz de reduzir a rigidez e aumentar a plasticidade do ligante envelhecido, tal qual um rejuvenescedor convencional à base de óleo combustível. Óleos de origem vegetal podem ser usados como rejuvenescedores em misturas asfálticas recicladas com RAP. A epoxidação dos óleos é uma das formas que permite a adoção desse material como rejuvenescedor, pois é um processo que melhora a polaridade do óleo e consequente melhora nas propriedades de estabilidade à oxidação (Uchoa *et al.*, 2021).

Mangifiaco *et al.* (2016) apontam que uma correlação pode ser feita entre penetração e viscosidade, justificada inicialmente, pelas características do ligante que, à medida em que se aumenta os grupos polares em um ligante, maior será sua rigidez e consequentemente sua viscosidade. Neste estudo, os autores correlacionaram a estrutura coloidal do ligante com a penetração, o ponto de amolecimento, o ponto de ruptura Frass e os parâmetros do modelo *2S2PID* (*2 springs - 2 molas, 2 parabolic elements - 2 elementos parabólicos, 1 dashpot - 1 amortecedor linear*). As correlações permitiram entender o comportamento viscoelástico sob diferentes perspectivas, além de justificar o comportamento baseado nas características químicas.

No presente estudo, 16 ligantes foram produzidos a partir da mistura entre um ligante puro, um ligante extraído do RAP e agentes rejuvenescedores: óleo de soja e AESO (oriundo do óleo de soja), com o objetivo de analisar a viabilidade de uso do óleo de soja como rejuvenescedor a partir da determinação das propriedades físicas, químicas e reológicas, e verificar qual ligante obteve resultados mais próximos às especificações de um ligante CAP 50/70. Foram testadas as propriedades dos ligantes rejuvenescido com o óleo de soja puro e com óleo de soja sintetizado quimicamente a partir de epoxidação.

3.2 METODOLOGIA

Para a realização da pesquisa, foram usados 2 tipos de ligantes asfálticos, sendo o ligante virgem um CAP 50/70 proveniente da refinaria Lubnor e o ligante extraído do RAP coletado na empresa Insttale Engenharia, ambas no Ceará. O ligante do RAP foi extraído e recuperado, para então serem produzidas um total de 16 amostras. Estas amostras variaram no teor de ligante do RAP, no teor e tipo de aditivo rejuvenescedor à base de óleo de vegetal. As amostras passaram por testes físicos (penetração, ponto de amolecimento e viscosidade), químicos (FTIR, SARA e GPC) e reológicos (varredura de frequência).

A Figura 14 mostra a pilha de RAP onde se coletou aproximadamente 300kg de RAP, do qual foi extraído o ligante para o presente estudo. Não foi possível obter informações detalhadas sobre a misturas asfálticas que deram origem ao RAP, pois todo o material fresado proveniente de diferentes rodovias é estocado em uma mesma pilha.

Figura 14 - Pilha de RAP onde o material foi coletado

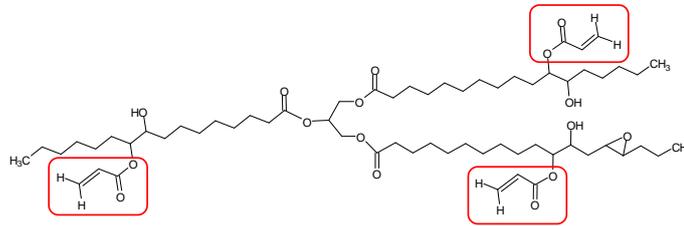


Fonte: Autora

3.2.1 Agentes rejuvenescedores

Como agente rejuvenescedor, foram empregados dois tipos de óleo de soja: o puro e o acrilado-epoxidado (AESO), produzido no Laboratório de Mecânica dos Pavimentos da Universidade Federal do Ceará, este último obtido por meio da epoxidação do óleo de soja em duas etapas. A primeira etapa consistiu na epoxidação do óleo de soja pelo método descrito em Olivieri *et al.* (2020). Em seguida, esse intermediário epóxi foi colocado para reagir com ácido acrílico na presença de um catalisador. O processo de acrilção cria uma série de grupos funcionais acrilados, indicados na Figura 15.

Figura 15 - Indicação dos grupos acrilados no óleo de soja epoxidado acrilado



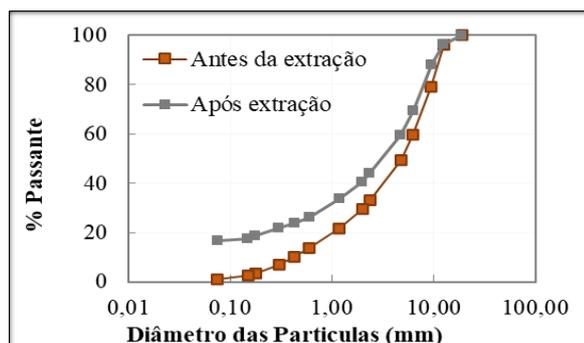
Fonte: Autora

A reação é descrita a seguir: em um balão de fundo redondo de 250mL, foi adicionado óleo de soja epoxidado (50g), com agitação e sob refluxo, elevou-se a temperatura até 90°C. Em seguida, adicionou-se lentamente ácido láctico (2,5g) ao óleo epoxidado. A mistura permaneceu sob agitação constante a 90°C em banho de água por 6h. A purificação do óleo de soja acrilado foi realizada dissolvendo o óleo em diclorometano e depois lavando a fase orgânica com água. A fase orgânica foi coletada, e utilizado sulfato de sódio (Na₂SO₄) para remoção da água. Após filtração o produto foi concentrado usando evaporação rotativa para separar o óleo de soja acrilado-epoxidado (AESO).

3.2.2 Caracterização, Extração e Recuperação do Ligante do RAP

A amostra de RAP coletada foi levada ao laboratório, onde foi homogeneizada e reduzida por quartejamento. Após isso foram selecionadas amostras de menor volume para caracterização, como estabelece a norma do DNER-PRO 199 (1996). A curva granulométrica obtida é apresentada na Figura 16.

Figura 16 - Curva granulométrica do RAP antes e após a extração do ligante



Fonte: Autora

Além da caracterização granulométrica, foi determinado o teor de ligante do RAP por meio da extração do ligante utilizando o Rotarex (DNER-ME 053, 1994). O método de extração por refluxo (ASTM D2172, 2011, método B) também foi realizado, afim de comparar os resultados e obter com mais precisão o teor de ligante. A diferença entre os processos é definida pelo uso dos instrumentos e tipo de solvente utilizado na extração. No procedimento Rotarex a extração é mais rápida e se utiliza o tetracloroetileno, já no Soxhlet o processo é mais demorado e o solvente é o tricloroetileno. O Soxhlet resulta em teor de ligante mais preciso. A Tabela 3 apresenta os valores encontrados para o teor de ligante do RAP coletado. Devido à variabilidade do RAP, não se tem um valor exato de ligante presente em todo o material, dessa forma, o valor obtido foi determinado a partir da média das amostras extraídas.

Tabela 3 - Teor de ligante do RAP, pelos métodos Rotarex e Soxhlet

Teor de ligante – Rotarex (Centrifugação)	Teor de ligante – Soxhlet (Refluxo)
4,15%	4,46%

Fonte: Autora

Os resultados da caracterização do teor de ligante demonstram uma diferença ao comparar os dois métodos de extração selecionados. Os resultados estão de acordo com o observado na literatura (Piérard, 2011; Planche, 2014), que aponta a centrifugação como um método menos preciso quando o objetivo é determinar o teor de ligante de uma mistura. Nota-se que o Rotarex não consegue extrair todo o teor de ligante contido na mistura quando comparado ao Soxhlet.

A extração do ligante do RAP para preparação das amostras a serem analisadas na pesquisa foi realizada pelo método de Refluxo (Método B - D2172, 2011) e foi utilizado o método Abson para recuperação do ligante (ASTM D2172, 2011)

3.2.3 Preparação das amostras

Os ligantes foram aquecidos e colocados em diferentes proporções no misturador de cisalhamento, a uma dada temperatura e taxa de cisalhamento. Não se tem um padrão no método de preparação dessas amostras, a temperatura ou taxa de cisalhamento do misturador é baseado nas características dos materiais trabalhados (Rafik *et al.*, 2021; Saeed *et al.*, 2021).

Para esta pesquisa, as amostras foram preparadas em um misturador de cisalhamento, na temperatura de 150°C, durante 1 hora, com taxa de cisalhamento de 1000rpm, esses critérios para produção de ligante não são normatizados e foram adotados seguindo um padrão que se encontra em outras pesquisas (Uchoa *et al.*, 2021). Foram considerados os teores de 15 e 30% do ligante do RAP na mistura de ligantes com o CAP 50/70, em relação à massa total. Os teores foram determinados tendo por base os teores aplicados em misturas asfálticas recicladas. A utilização de teores elevados, acima de 30%, ainda é vista como um desafio devido as dificuldades enfrentadas para garantir bom desempenho em campo.

3.2.4 Identificação das amostras

A partir dos ligantes do RAP e do CAP 50/70 (ligante virgem), foram formadas novas amostras resultantes da mistura entre esses. Os teores de ligante do RAP são considerados como porcentagem da massa total da amostra de ligante. Da mesma forma, considerou-se na mistura com o aditivo rejuvenescedor. Sendo assim, os componentes de cada amostra e as nomenclaturas de cada uma são mostradas na Tabela 4. Esclarece-se que o ligante 100RAP + 5 AESO foi descrito como 100% Ligante RAP + 5% AESO para facilitar o entendimento na comparação com o 100RAP (100% Ligante RAP), todavia o teor real foi de 95%Ligante RAP + 5% AESO. Chamar o ligante de 100%RAP apenas significa que este é o ligante extraído do RAP. O mesmo ocorre para o ligante 100RAP + 10AESO. A sigla NB significa “*Neat binder*” e se refere ao ligante puro.

Tabela 4 - Nomenclatura de amostras da pesquisa

(continua)

Amostra de Ligantes e suas proporções	Nomenclatura
CAP 50/70 Puro	NB
100%Ligante RAP	100%RAP
85%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP	NB+15%RAP
70%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP	NB+30%RAP
80%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP + 5% Óleo	NB+15%RAP+5%O
75%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP + 10% Óleo	NB+15%RAP+10%O
65%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP + 5% Óleo	NB+30%RAP+5%O
60%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP + 10% A Óleo	NB+30%RAP+10%O
95%Ligante RAP + 5% Óleo	100%RAP+5%O
90%Ligante RAP + 10% Óleo	100%RAP+10%O

Tabela 4 - Nomenclatura de amostras da pesquisa

(conclusão)

Amostra de Ligantes e suas proporções	Nomenclatura
80%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP + 5% AESO	NB+15%RAP+5%AESO
75%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP + 10% AESO	NB+15%RAP+10%AESO
65%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP + 5% AESO	NB+30%RAP+5%AESO
60%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP + 10% AESO	NB+30%RAP+10%AESO
95% Ligante RAP + 5% AESO	100%RAP+5%AESO
90%Ligante RAP + 10% AESO	100%RAP+10%AESO

Fonte: Autora

Essa nomenclatura devido às modificações dos ligantes foi planejada no início do trabalho de modo que as seguintes comparações nas propriedades dos ligantes fossem possíveis:

- (i) Ligante puro *vs.* Ligante do RAP: NB *vs.* 100%RAP;
- (ii) Efeito do teor de RAP nas propriedades do CAP puro: NB *vs.* NB+15%RAP *vs.* NB+30%RAP *vs.* 100%RAP;
- (iii) Comparações em amostras com 15%Ligante RAP: NB+15%RAP *vs.* NB+15%RAP+5%O *vs.* NB+15%RAP+10%O *vs.* NB+15%RAP+5%AESO *vs.* NB+15%RAP+10%AESO.
- (iv) Comparações em amostras com 30%Ligante RAP: NB+30%RAP *vs.* NB+30%RAP+5%O *vs.* NB+30%RAP+10%O *vs.* NB+30%RAP+5%AESO *vs.* NB+30%RAP+10%AESO.
- (v) Comparações em amostras com 100%Ligante RAP: 100RAP *vs.* 100RAP+5%O *vs.* 100%RAP+10%O *vs.* 100%RAP+5%AESO *vs.* 100%RAP+10%AESO.
- (vi) Efeito do tipo de aditivo rejuvenescedor usando teor de 5%: NB+15%RAP *vs.* NB+15%RAP+5%O *vs.* NB+15%RAP+5%AESO;
- (vii)Efeito do tipo de aditivo rejuvenescedor usando teor de 10%: NB+15%RAP *vs.* NB+15%RAP+10%O *vs.* NB+15%RAP+10%AESO.

3.2.5 Ensaios físicos

O CAP 50/70 (ligante virgem), o ligante do RAP e as demais amostras modificadas foram caracterizadas pelos ensaios físicos de penetração (ABNT NBR 6576, 2007), ponto de amolecimento (DNIT 131, 2010) e viscosidade Rotacional Brookfield (NBR 15184, 2021). Os ensaios físicos, nesta pesquisa, têm importância para além da simples classificação dos ligantes, pois poderão ser confrontados com propriedades extraídas de ensaios mais avançados de rigidez, deformação permanente e fadiga, além da caracterização de adesividade. Isso permitirá

conhecimentos à partir de ensaios mais básicos e tradicionalmente usados no Brasil, e também de ensaios mais avançados e consolidados internacionalmente.

3.2.6 Ensaios químicos

3.2.6.1 Ensaio de Espectroscopia por Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR foram obtidos usando um infravermelho (IR) Prestige espectrômetro com números de onda variando de 4000 a 400 cm^{-1} e resolução de 4 cm^{-1} . Utilizando o *software* Origin, determinou-se as bandas referentes à oxidação, integrando a área em torno do pico 1700 cm^{-1} (carbonilas), 1030 cm^{-1} (sulfóxidos) (Abbas *et al.*, 2013; DeDene e You, 2014). Além disso, encontrou-se as áreas de grupos que não se alteram com envelhecimento ou rejuvenescimento dos ligantes, geralmente utilizados para a determinação dos índices de carbonilas ($I_{\text{C=O}}$) e sulfóxidos ($I_{\text{S=O}}$). A área dos picos para esses grupos foram 1460 cm^{-1} (metileno – CH_2) e 1376 cm^{-1} (metil – CH_3). Os índices foram determinados por meio das Equações 1 e 2:

$$I_{\text{C=O}} = \frac{A_{1700}}{A_{1460} + A_{1376}} \quad (1)$$

$$I_{\text{S=O}} = \frac{A_{1030}}{A_{1460} + A_{1376}} \quad (2)$$

3.2.6.2 Fracionamento SARA

Foi realizado em um Cromatógrafo de Camada Fina capaz de determinar o percentual das 4 famílias genéricas SARA, a partir da média do resultado de 10 “*cromarods*” eluídos em diferentes solventes segundo sua polaridade. As 4 frações genéricas são Saturados (S), Aromáticos (A), Resinas (R) e Asfaltenos (A), compondo a sigla SARA. A área de cada fração foi determinada e ao final se calculou o índice de instabilidade coloidal (CII). Este índice está relacionado à estabilidade de asfaltenos, e pode ser um indicador do envelhecimento ou rejuvenescimento do ligante. O índice de instabilidade coloidal foi calculado pela Equação 3.

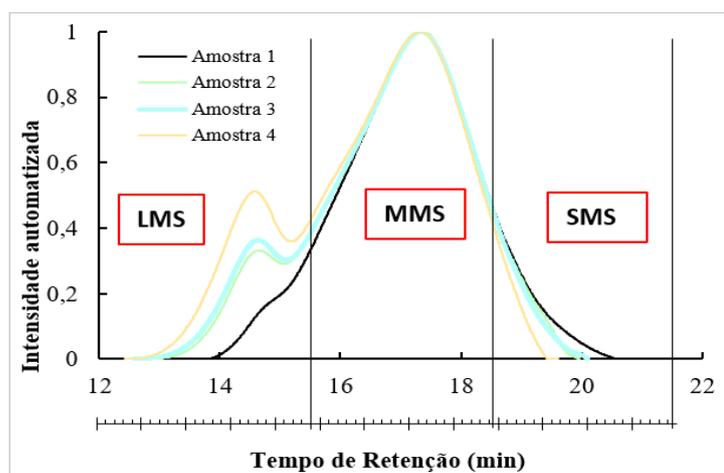
$$\text{CII} = \frac{\text{Asfaltenos (\%)} + \text{Saturados (\%)}}{\text{Resinas (\%)} + \text{Aromáticos (\%)}} \quad (3)$$

3.2.6.3 Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

A análise da massa molar dos componentes das amostras de asfalto foi realizada por meio da cromatografia de permeação em gel (GPC). O perfil cromatográfico foi determinado em um cromatógrafo SHIMADZU LC-20AD com detector de índice de refração RID-10A a 30°C. Uma série de duas colunas foi usada para detectar a massa molecular. A fase móvel foi tetrahidrofurano (THF), com fluxo de 1,0mL/min e o volume de amostra injetada foi de 20µL. A curva de calibração foi elaborada com soluções de poliestireno em THF na concentração de 0,1% (m/v) utilizando os padrões com as seguintes massas molares (725; 953; $2,23 \times 10^3$; $4,71 \times 10^3$; $2,57 \times 10^4$ g/mol). Os ligantes asfálticos puro e envelhecidos em suas respectivas modificações foram dissolvidos em 25,0mL de THF à temperatura ambiente, numa concentração de 8,0mg/mL, e filtrados através de um filtro PTFE de 0,45µm, antes da injeção. Todas as amostras foram preparadas 24 horas antes da análise.

A faixa de distribuição de resposta do teste GPC é geralmente dividida em três regiões e 13 pequenas partes de acordo com o tamanho molecular do asfalto. As três regiões incluíam tamanho molecular grande (LMS), tamanho molecular médio (MMS) e tamanho molecular pequeno (SMS). As 13 partes pequenas foram seguidas pelas partes 1–5 (LMS), partes 6–9 (MMS), partes 10–13 (SMS) (Cao *et al.* 2018). A porcentagem LMS é referente às maiores moléculas e que causam danos mais severos nos pavimentos (Kim *et al.*, 2006), e tem forte correlação com parâmetros reológicos. A divisão das áreas está representada na Figura 17.

Figura 17 - Distribuição de áreas LMS, MMS e SMS do ensaio GPC



Fonte: Autora

3.2.7 Ensaio reológico

3.2.7.1 Varredura de frequência

As amostras foram ensaiadas usando o Reômetro de Cisalhamento Dinâmico DHR-3 da TA *Instruments*. Os ligantes foram submetidos aos testes oscilatórios de varredura de frequência, onde foi possível determinar as propriedades viscoelásticas lineares $|G^*|$ (módulo de cisalhamento dinâmico) e δ (ângulo de fase).

Os dois parâmetros foram obtidos a partir de ensaio oscilatório com deformação controlada a 0,1%. O procedimento conhecido como *Frequency Sweep (FS)* prevê uma varredura de frequência e de temperatura no ligante. O ensaio foi conduzido nas temperaturas de 4, 16, 28, 40, 46, 52, 58, 64, 70, 76 e 82°C. Para as temperaturas até 40°C, utilizou-se a geometria de 8mm, com GAP de 2mm entre as placas no reômetro. Para as temperaturas acima de 40°C, utilizou-se a geometria de 25mm com GAP de 1mm. A faixa de frequência utilizada foi de 1 a 160rad/s.

Para análise dos dados e construção das curvas mestras, os fatores de deslocamentos foram modelados com a Equação 4 (Williams-Landel-Ferry – WLF), em que T é a temperatura de obtenção dos dados em Kelvin, T_{REF} é a temperatura de referência para a construção da curva em Kelvin e c_1 , c_2 são constantes de ajuste da curva.

$$\log(at) = \frac{-c_1 \cdot (T - T_{REF})}{c_2 + (T - T_{REF})} \quad (4)$$

Após a transladação dos dados experimentais e construção das curvas mestras de módulo dinâmico realizou-se, em algumas amostras a modelagem por meio do modelo 2S2P1D, sendo usadas nove constantes: C_1 , C_2 , δ , β , τ_0 , k , h , G_0 ou E_0 e G_∞ ou E_∞ . Nesta pesquisa, nem todas as amostras puderam ser ensaiadas às temperaturas intermediárias por conta de problemas técnicos com o equipamento de teste, por isso não se adotou o modelo 2S2P1D para caracterizá-las viscoelasticamente. Nos resultados serão destacadas as amostras que puderam ser modeladas.

A Equação 5 representa o módulo complexo obtido pelo modelo em questão. As aproximações dos valores das constantes podem ser feitas por minimização de um dos parâmetros que aproxime o modelo dos dados experimentais; ou por ajuste manual dos

parâmetros, sendo necessário o conhecimento das constantes e a influência que cada uma tem sobre os gráficos (Olard e Di Benedetto 2003).

$$E^*(\omega) = E_{\infty} \frac{E_0 - E_{\infty}}{1 + \delta(i\omega\tau)^{-k} + (i\omega\beta\tau)^{-1}} \quad (5)$$

Em que:

E_0 : valor do módulo quando a frequência tende a infinito;

E_{∞} : valor do módulo quando a frequência tende a zero;

δ , k e h : constantes adimensionais;

β : constante relacionada a viscosidade;

ω : frequência angular;

τ : tempo.

3.3 RESULTADOS

3.3.1 Propriedades Físicas

3.3.1.1 Penetração

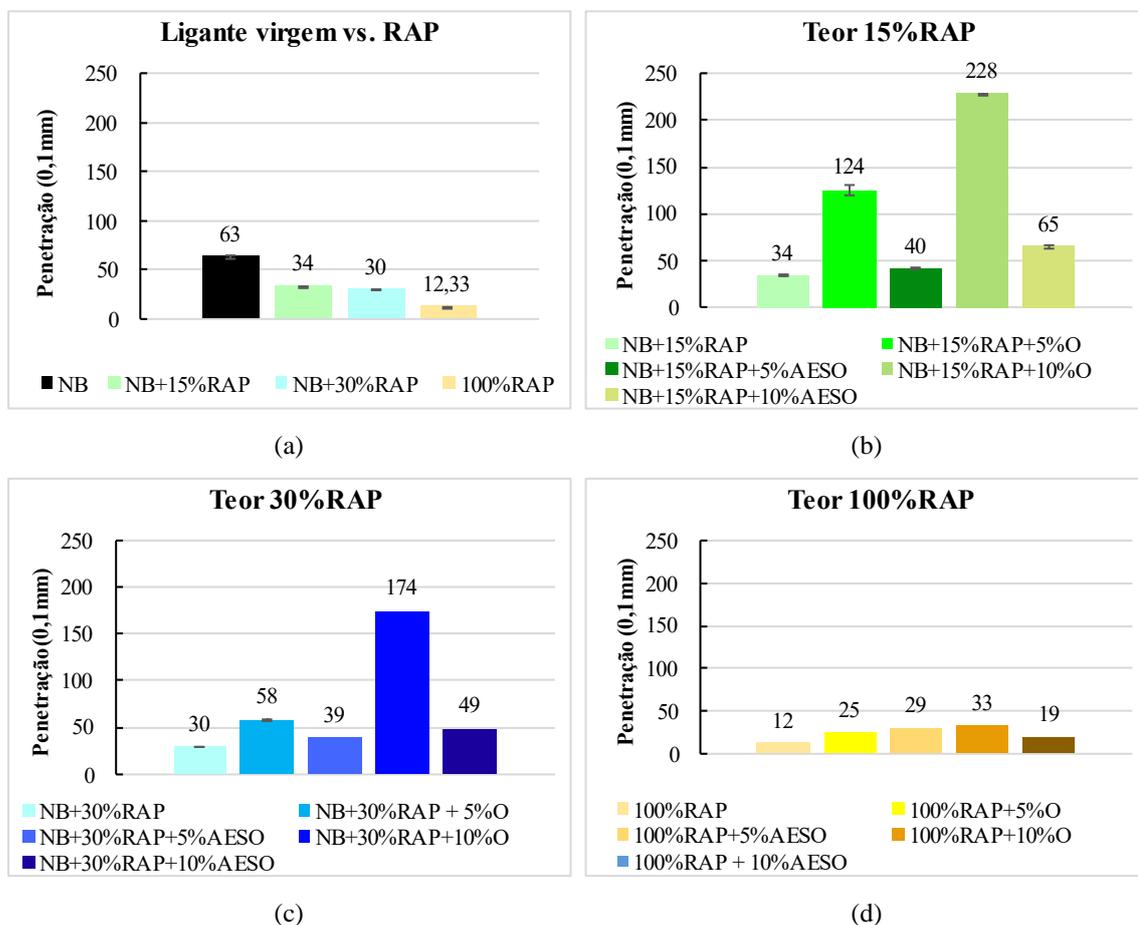
A Figura 18 mostra o efeito na penetração de diferentes porcentagens de ligante de RAP e do agente rejuvenescedor. A variação na penetração foi influenciada pela quantidade de ligante envelhecido que possui na mistura, conforme Figura 18(a), como também pela quantidade de agente rejuvenescedor. Comparado ao ligante puro, os resultados encontrados indicam que a adição de 15 e 30% do ligante de RAP reduziu a penetração em 46 e 52% respectivamente. Variações mais significativas foram observadas ao se adicionar o agente rejuvenescedor. Ao comparar as amostras de 15 e 30% de RAP, tendo em vista a variação de 5 e 10% de agente rejuvenescedor (óleo e AESO), os resultados mostraram que a penetração para o teor de 15% sofreu as maiores mudanças, conforme Figura 18(b). Observou-se um aumento de 270 e 578% na penetração do ligante em teores respectivos de 5 e 10% de óleo. Por outro lado, ao se adicionar o mesmo teor de AESO notou-se também um aumento, todavia mais moderado, da ordem de 20 e 93% respectivamente.

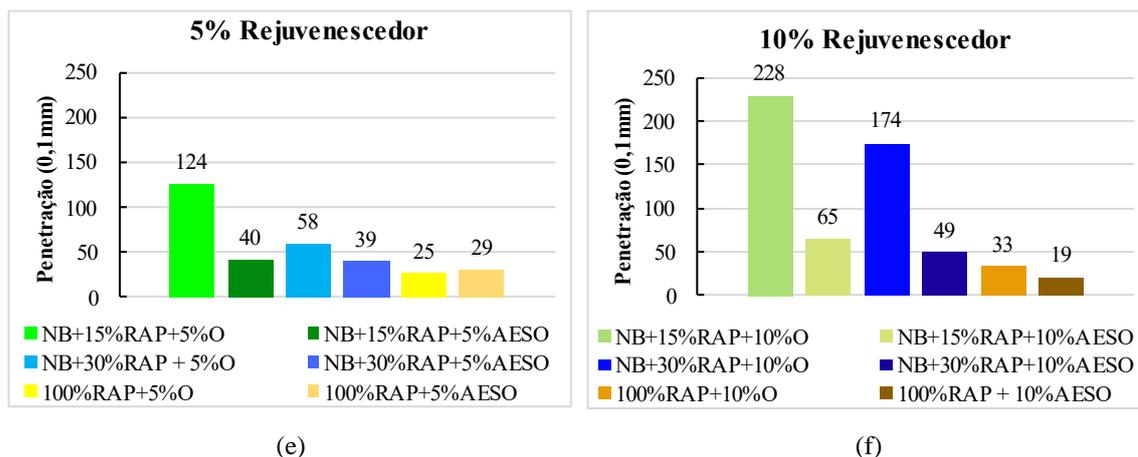
Considerando o teor de 30% do ligante de RAP, conforme Figura 18(c), a adição do óleo proporcionou um aumento de 94 e 480% na penetração do ligante em teores respectivos

de 5 e 10% de agente rejuvenecedor. Por outro lado, ao se adicionar o mesmo teor de AESO notou-se também um aumento da ordem de 30 e 63% respectivamente. Adicionando o rejuvenecedor no ligante 100% RAP, os aumentos na penetração foram de 100 e 160% para os teores de 5 e 10% de óleo respectivamente, já considerando o AESO, os aumentos foram de 137 e 59% nos respectivos teores de 5 e 10%.

Os resultados indicam que o ligante do RAP, devido ao seu envelhecimento, possui penetração aproximadamente 5 vezes menor que o ligante virgem (CAP 50/70). Todavia, nota-se que tanto o óleo natural quanto o AESO são capazes de reduzir a penetração dos ligantes enrijecidos pelo RAP. Teores mais elevados do rejuvenecedor podem ocasionar um aumento demasiado na penetração, principalmente em amostras com 15% do ligante do RAP. As amostras que mais se assemelharam ao valor de penetração do ligante virgem foram 15%RAP+10%AESO e 30%RAP+5%O. O óleo natural aumentou a penetração a níveis que podem ser prejudiciais, em contraponto ao AESO que aumentou a penetração a valores próximos aos do ligante virgem.

Figura 18 - Penetração das diferentes amostras





Fonte: Autora

3.3.1.2 Ponto de Amolecimento (P.A.)

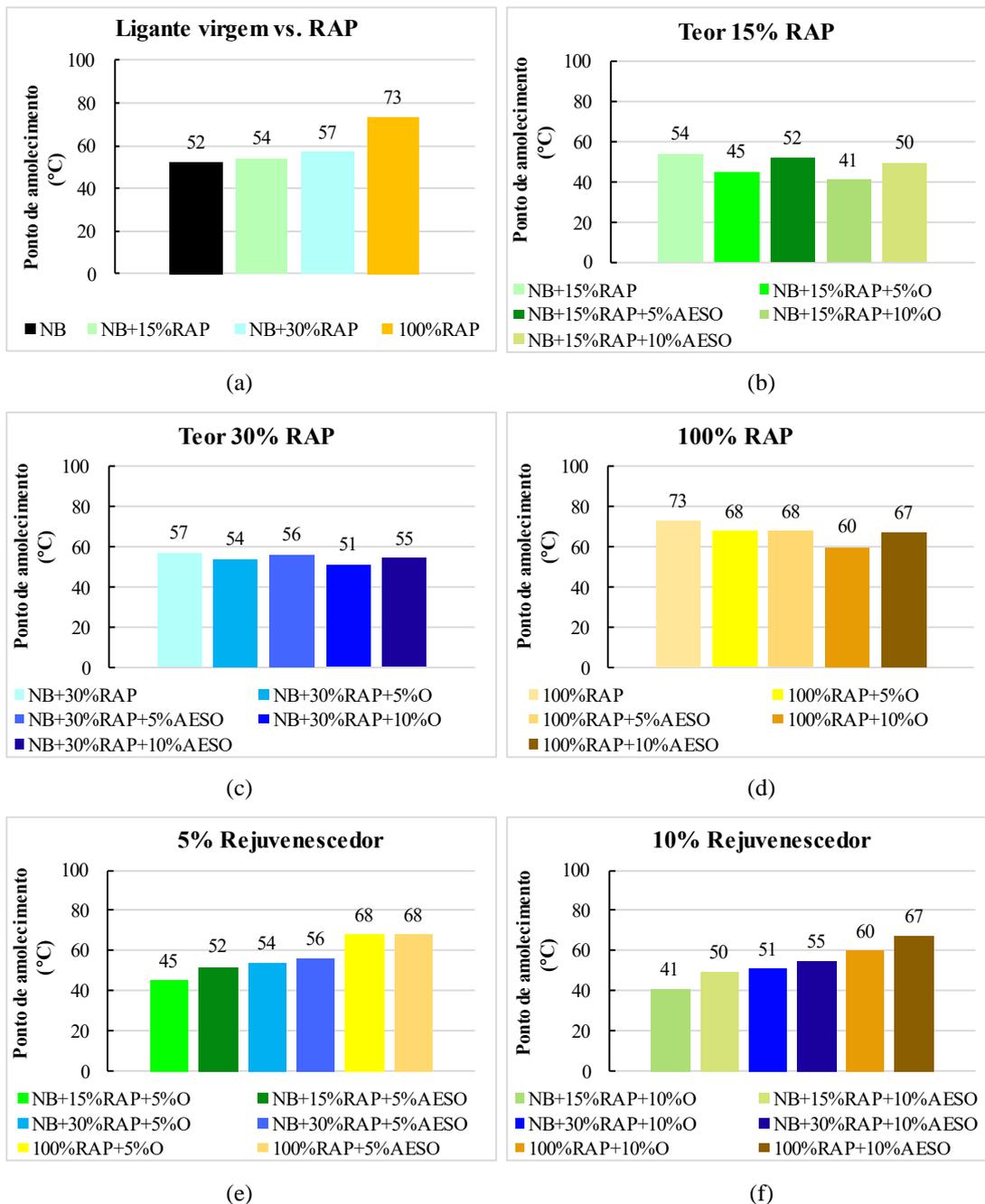
Em relação ao ponto de amolecimento (P.A.), mostrado na Figura 19(a), a adição de 15 e 30% de RAP aumentou levemente o valor, variando entre 4 e 10%, aproximadamente. Por sua vez, quando se analisou o ligante com 100% de RAP esse teve P.A. 40% maior se comparado ao ligante virgem. Analisando o teor de 15% de RAP, na Figura 19(b) tanto com 5% quanto com 10% de óleo o P.A. reduziu 16 e 24%, já o AESO diminuiu em 4 e 8%, respectivamente. Na Figura 19 (c), que mostra os resultados referentes ao ligante com 30% RAP, a adição de 5 e 10% do óleo de soja provocou uma redução de 5% e 10% no P.A., já no AESO, a redução foi menor ainda, sendo 1% e 4%. Percebe-se que a influência dos agentes rejuvenescedores foram baixas nessas amostras.

O P.A. do ligante 100%RAP, Figura 19(d), reduziu em 7 e 18% para os teores de 5 e 10% de óleo e 7 e 8 % considerando os teores de 5 e 10% de AESO. Pesquisa realizada por Portugal *et al.* (2017), com óleo de soja como agente rejuvenescedor, apresentou resultados semelhantes, porém mais aceitáveis dentro dos padrões de especificação, isto porque foram utilizados teores de óleo inferiores, variando de 1 a 3% em relação ao P.A. As Figuras 19(e) e 19(f), mostram a comparação entre os agentes rejuvenescedores óleo de soja puro e AESO. Percebe-se um leve aumento no P.A. do óleo de soja para o AESO, possivelmente explicado pela diferença de viscosidades entre os rejuvenescedores, e tal afirmação pode ser melhor compreendida ao se observar os testes químicos.

Pelo ensaio de P.A., não foram percebidas mudanças significativas em relação ao ligante puro. Mesmo que na temperatura de ensaio de penetração de 25°C, a consistência do ligante é levemente afetada pela variação dos teores de ligante do RAP, conforme Figura 19(a)

e um pouco mais afetada pela adição de rejuvenescedor, conforme Figura 19(b) (c) e (d).

Figura 19 - Ponto de Amolecimento



Fonte: Autora

3.3.1.3 Viscosidade Rotacional

Analisando a Figura 20, à medida que as temperaturas aumentam, os valores de viscosidade mostram claramente a diminuição da viscosidade devido à adição do agente

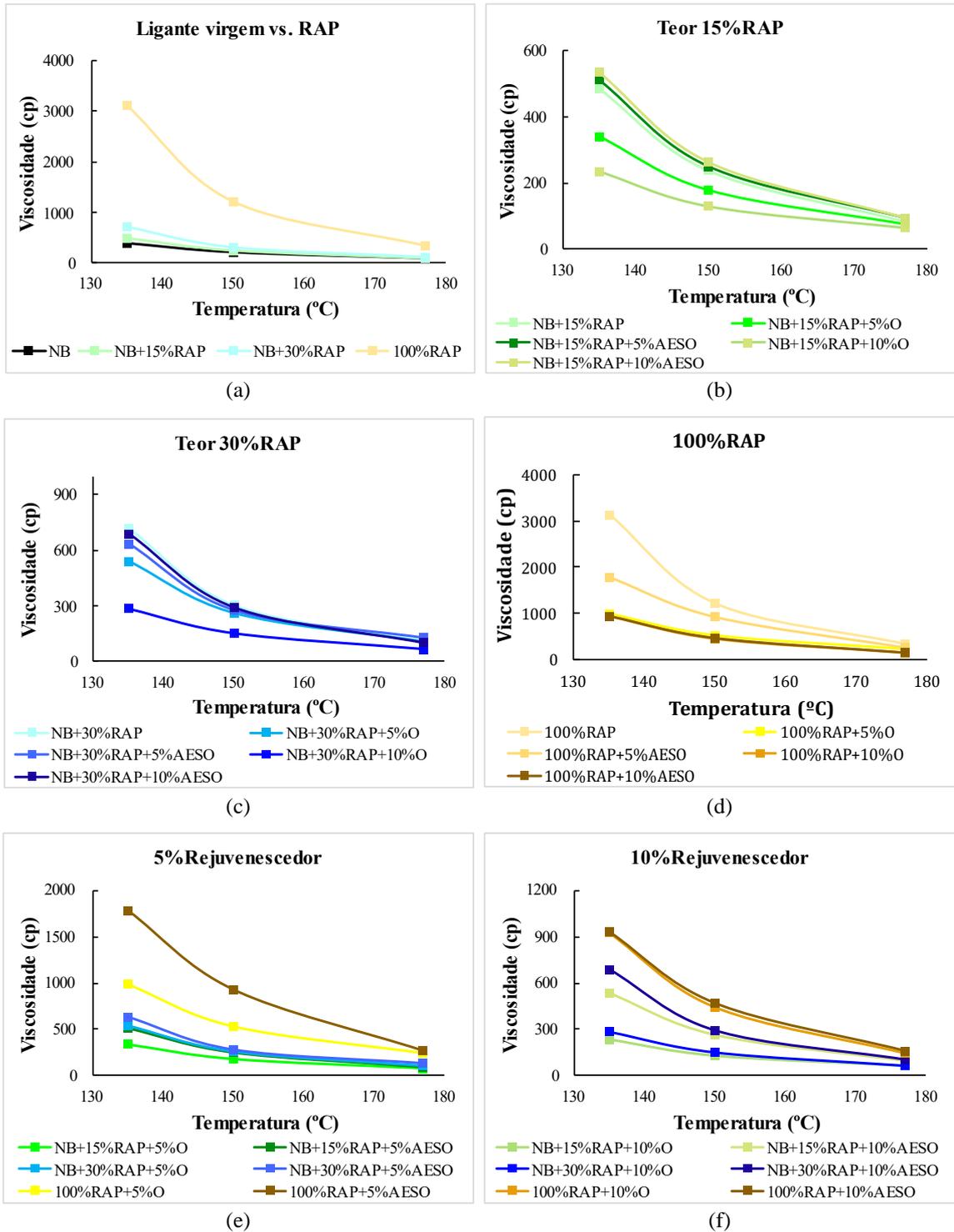
rejuvenecedor. Nas menores temperaturas, a partir de 135°C, as amostras que mais se aproximaram da viscosidade do ligante puro foram NB+15%RAP+5%O e NB+30%RAP+10%AESO. Ligantes com AESO tiveram maiores viscosidades comparados aos ligantes com o óleo de soja.

A presença de um ligante oxidado, que possui a composição química com frações alteradas, leva ao aumento do teor de asfaltenos, devido à oxidação das resinas polares e à diminuição da porcentagem de maltenos (Silva e Farias, 2018). A adição de óleo de soja contribuiu para a diminuição da viscosidade, principalmente nas amostras que contém teores de 10% do óleo.

A fluidez em misturas asfálticas durante a colocação e compactação em campo é muito influenciada pela viscosidade (Asli *et al.*, 2012). À medida em que a temperatura aumenta sucessivamente (de 135 para 150 e então para 177°C), respectivamente, os valores de viscosidade mostram a diminuição devido à adição dos rejuvenescedores. Selecionando 135°C, encontrada como temperatura de compactação de um ligante puro CAP 50/70, além do que é aquela em que as variações de viscosidade são mais perceptíveis entre as amostras, chegou-se ao resultado de que, a adição de 15 e 30% do ligante do RAP, mostrado na Figura 19(a) aumenta em 27% e 88% a viscosidade do ligante, respectivamente.

Quando se adiciona 5 e 10% do óleo de soja nas amostras com 15% do ligante do RAP, representado na Figura 20(b) a viscosidade reduz em 30 e 51% respectivamente, enquanto que o AESO provoca um leve aumento, com valores em torno de 10%. Avaliando as amostras com 30% de RAP, mostrado na Figura 20(c), ao adicionar 5 e 10% de óleo de soja, a viscosidade reduziu em 25 e 60% respectivamente. Quando se adiciona 5 e 10% de AESO, a redução é mais baixa, sendo de 11 e 4%. Já para os ligantes 100%RAP, incorporando 5 e 10% de óleo de soja, a redução da viscosidade foi de 25 e 60%, já o AESO reduziu em 43 e 70%. Os resultados indicam que a viscosidade do AESO é relativamente maior em relação à do óleo, por não proporcionar uma redução tão acentuada quanto o óleo de soja. Para além do ensaio de viscosidade, esta afirmação quanto à ação do AESO está alinhada ao comportamento dos ligantes nos ensaios de penetração e P.A.

Figura 20 - Viscosidade Rotacional



Fonte: Autora

3.3.2 Testes químicos

3.3.2.1 Fracionamento SARA

A Figura 21 mostra as proporções de frações coloidais dos ligantes, obtidas a partir do fracionamento SARA. Os valores de cada fração estão comparados aos teores de ligantes do RAP e agente rejuvenescedor. Observa-se que o aumento do teor do ligante do RAP ocasiona um aumento da parcela de asfaltenos e em grande parte de resinas, enquanto há uma diminuição de saturados e aromáticos. Mesmo que tenha variação no teor de ligante do RAP e agente rejuvenescedor, a fração de saturados não apresentou mudanças significativas, sendo uma fração com valores quase constantes.

Analisando a adição do óleo de soja, nas amostras com 15% do ligante do RAP, o aumento no teor de resinas foi em torno de 20%, enquanto que os aromáticos reduziram 16 e 82% para os teores de 5 e 10% de óleo, respectivamente. Esse resultado indica que o teor de 10% de óleo de soja causa uma diminuição acentuada na fração de aromáticos. Nas amostras com teor de 30% de ligante do RAP, adicionadas de 5% de óleo, a quantidade de resinas aumentou em 37% e com 10% de óleo o aumento foi de 19%. Como não há variação expressiva de asfaltenos e saturados, observa-se mudanças em torno das resinas e aromáticos. Já para os ligantes 100%RAP, o óleo de soja, provocou diminuição no teor de asfaltenos, em torno de 30% para as duas porcentagens de óleo. Pode-se destacar o teor de 10% de óleo que aumentou a fração de resinas, um equivalente a 33%, enquanto que reduziu as demais frações.

Analisando a adição de AESO, para os teores de 15 e 30% de ligante do RAP, as frações tenderam a um certo equilíbrio. Isto pode ser confirmado por meio dos índices de instabilidade coloidal. A única amostra que apresentou valores distintos foi a NB+15%RAP+5%AESO, em que a fração de asfaltenos aumentou em 75% em relação à NB+15%RAP. Esse aumento reflete na diminuição das demais frações, possivelmente o teor de 5% de AESO não foi suficiente para diminuir asfaltenos e aumentar a fração de resinas de modo a buscar o equilíbrio da estrutura. Para o ligante 100%RAP, permaneceu o comportamento de aumento da fração de resinas e diminuição de aromáticos, porém, da mesma forma como a amostra NB+15%RAP+5%AESO, o teor de 5% de AESO não foi suficiente para aumentar a fração de resinas.

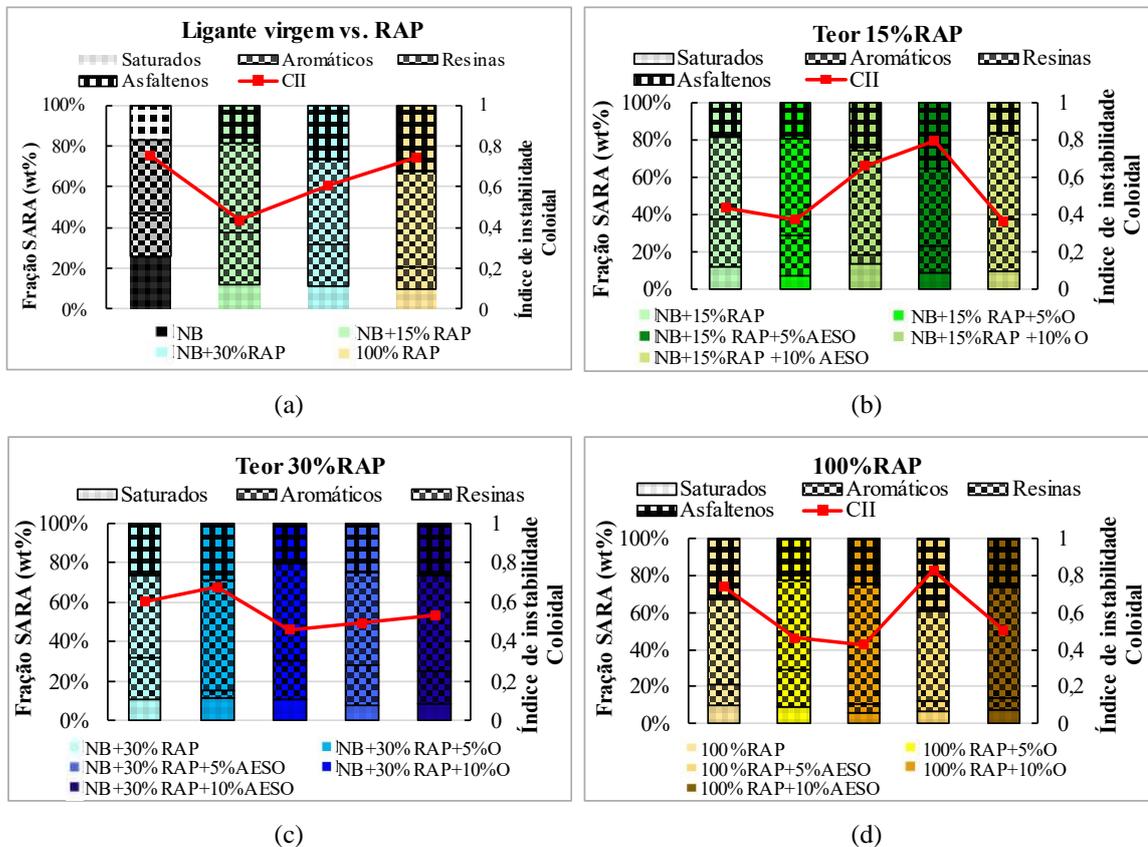
A adição tanto do óleo de soja quanto do AESO aumentaram os grupos de baixo peso molar justamente para permitir que os grupos de alto peso molar, como asfaltenos possam ser dissolvidos e com isso equilibrar a estrutura permitindo que o ligante com RAP possa ser utilizado devido à ação antienvhecimento dos rejuvenescedores.

As observações expostas anteriormente podem ser mostradas de forma concisa com a evolução do índice de instabilidade coloidal (CII). Considera-se que quanto mais elevado é

este índice, mais instável é o coloide (Silva, 2005). De acordo com o sistema de estabilidade coloidal (Lesueur, 2009), quanto menor o valor de CII, maior a estabilidade dos asfaltenos no ligante asfáltico. Se $CII \geq 0,9$, a fração de asfaltenos tende a ser instável dentro do ligante. Quando em um nível de $0,7 \leq CII \leq 0,9$, a estabilidade dos asfaltenos é incerta, enquanto se $CII \leq 0,7$, a fração dos asfaltenos é estável (Mangiafico *et al.*, 2016). Considerando aquelas com valores de índice mais equilibrados, próximos à 0,6, pode-se destacar as amostras NB+15%RAP+5%O (CII = 0,65), NB+30%RAP+5%O (CII = 0,67), NB+30%RAP+10%AESO (CII = 0,53).

Ainda que o fracionamento SARA indique a distribuição coloidal de cada ligante, basear-se somente por este teste químico pode não revelar precisamente a ação de rejuvenescimento nos ligantes. Asli *et al.* (2012), Ji *et al.* (2017) e Wang *et al.* (2019) recomendaram em seus estudos realizar outros testes como o de FTIR para verificar o nível de oxidação dos ligantes. Além disso, um teste de cromatografia em gel pode revelar melhor o que acontece com as moléculas de asfalto dentro da estrutura.

Figura 21 - Fracionamento SARA



Fonte: Autora

3.3.2.2 Espectroscopia por Transformada de Fourier

Os espectros FTIR destacam os números de onda dos dois principais produtos do envelhecimento do asfalto representados pelas bandas em 1700cm^{-1} e 1030cm^{-1} , as quais correspondem às vibrações das ligações carbonila (C=O) e sulfóxido (S=O), respectivamente, e que revela as mudanças dos grupos funcionais químicos no processo de envelhecimento e rejuvenescimento.

A Tabela 4 mostra as áreas de carbonilas e sulfóxidos a partir dos espectros do FTIR dos ligantes. A análise foi conduzida da integração da área abaixo do espectro de absorção em torno de um máximo de banda. O aumento de carbonilas com a presença do ligante do RAP indica a presença de substâncias oxigenadas e tais grupos, decorrentes do processo de envelhecimento do ligante asfáltico, aumentam a polaridade e a viscosidade (Masson *et al.*, 2001).

Algo a ser observado é o aumento do grupo C=O com a adição do óleo de soja e AESO, comportamento que pode causar dúvidas em relação à eficácia do rejuvenescedor, já que a banda referente às carbonilas indicam a oxidação do material. O grupo funcional éster é um composto químico natural dos óleos de base vegetal o que justifica esse aumento (Santos *et al.*, 2021). Nesse sentido, parte das bandas de carbonila observadas através dos espectros é proveniente tanto do óleo de soja não modificado quanto do agente rejuvenescedor utilizado. Nesse caso, a absorção correspondente ao grupo éster (em 1750cm^{-1}) presente no rejuvenescedor contribuiu para um aumento do índice de carbonila em 1700cm^{-1} , isso pode levar a uma análise errônea do índice de carbonila (CI) derivado da oxidação do ligante (Zhang *et al.*, 2020).

Estudos conduzidos por Nayak e Sahoo (2016) também concluíram que quando os grupos carbonila dos bio-óleos estão presentes, o aumento nos valores de IC pode não ser necessariamente devido ao processo de envelhecimento do ligante. Zargar *et al.* (2012) observaram em seus estudos que o aumento no índice de carbonila está relacionado à presença de carbonila de outros grupos éster presentes nos compostos de base biológica utilizados. Dessa forma, a avaliação quanto da eficácia do rejuvenescedor tendo em vista a variação da oxidação das amostras será baseada nas alterações de outro grupo funcional, os sulfóxidos (S=O), conforme Tabela 5.

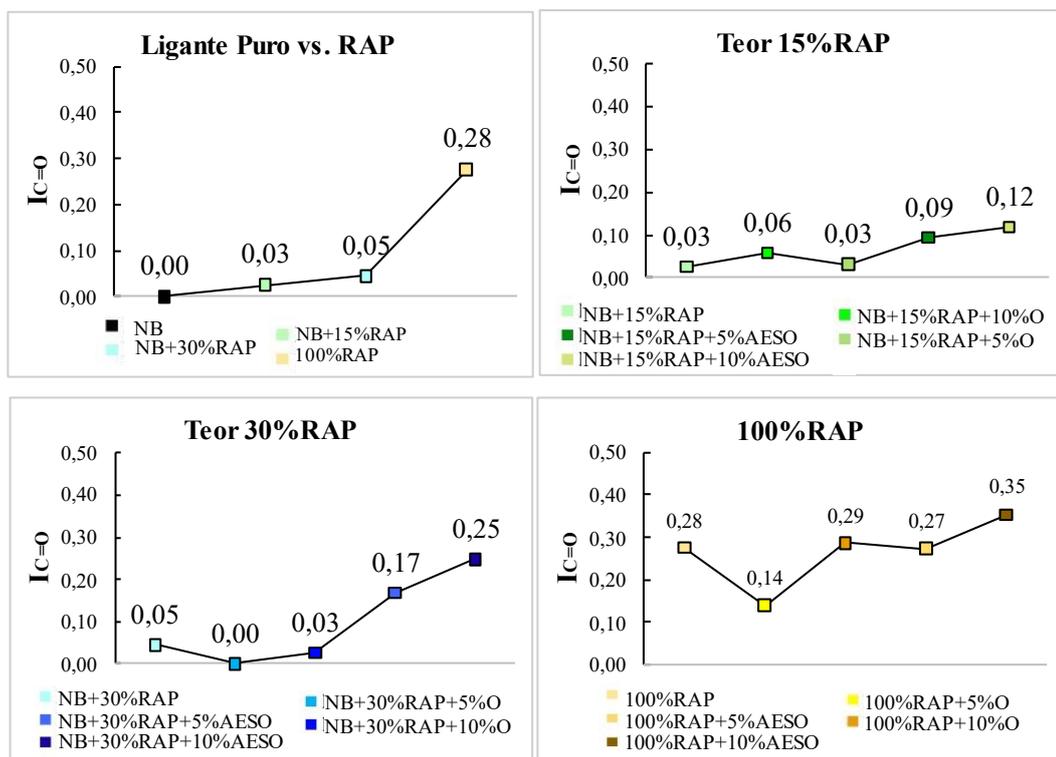
Tabela 5 - Áreas (%) dos grupos C=O, S=O, CH₂+CH₃

Amostras	Área carbonila (C=O)	Área sulfóxido (S=O)	Área CH ₂ +CH ₃
NB	0,000	0,249	12,254
NB+15%RAP	0,347	0,491	13,473
NB+30%RAP	0,446	0,331	9,840
100%RAP	3,711	2,090	13,473
NB+15%RAP+5%O	0,647	0,617	11,074
NB+30%RAP+5%O	0,010	1,488	20,516
NB+15%RAP+10%O	0,491	0,739	15,731
NB+30%RAP+10%O	0,510	1,245	19,356
100%RAP+5%O	1,614	0,318	11,643
100%RAP+10%O	2,655	0,264	9,248
NB+15%RAP+5%AESO	1,300	0,000	18,262
NB+15%RAP+10%AESO	1,506	0,223	12,703
NB+30%RAP+5%AESO	2,105	0,215	12,547
NB+30%RAP+10%AESO	1,975	0,161	7,966
100%RAP+5%AESO	3,225	0,440	11,826
100%RAP+10%AESO	3,341	0,353	9,456

Fonte: Autora

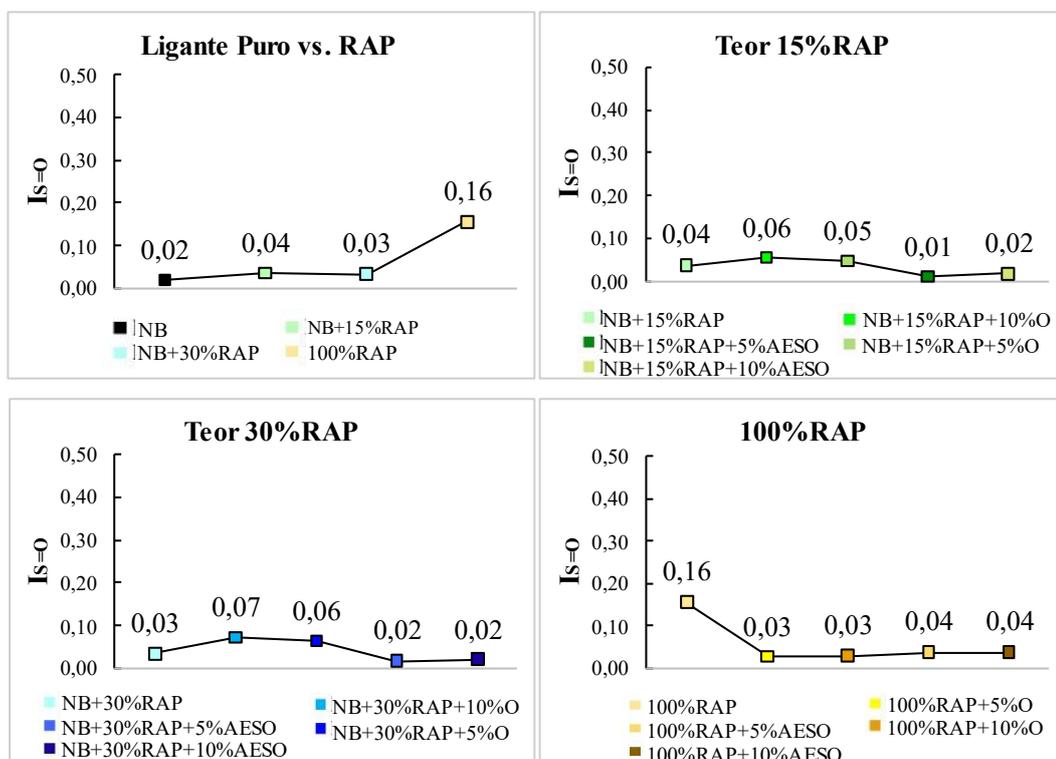
Os resultados na Tabela 5 são traduzidos nos índices de carbonila e sulfóxido, demonstrados na Figura 22 e Figura 23. Como foi esclarecido, o índice de carbonila teve aumento expressivo enquanto o de sulfóxidos reduziu. Vale ressaltar que, quando as amostras estão adicionadas do óleo de soja, o nível de sulfóxidos pode apresentar um leve aumento enquanto as amostras com AESO reduzem em todos os ligantes, comparando às amostras iniciais NB+15%RAP, NB+30%RAP e 100%RAP. Isso sugere que o AESO pode atuar melhor no rejuvenescimento dos ligantes, já que também reduz o nível de oxidação.

Figura 22 - Índice de Carbonilas



Fonte: Autora

Figura 23 - Índice de Sulfóxidos

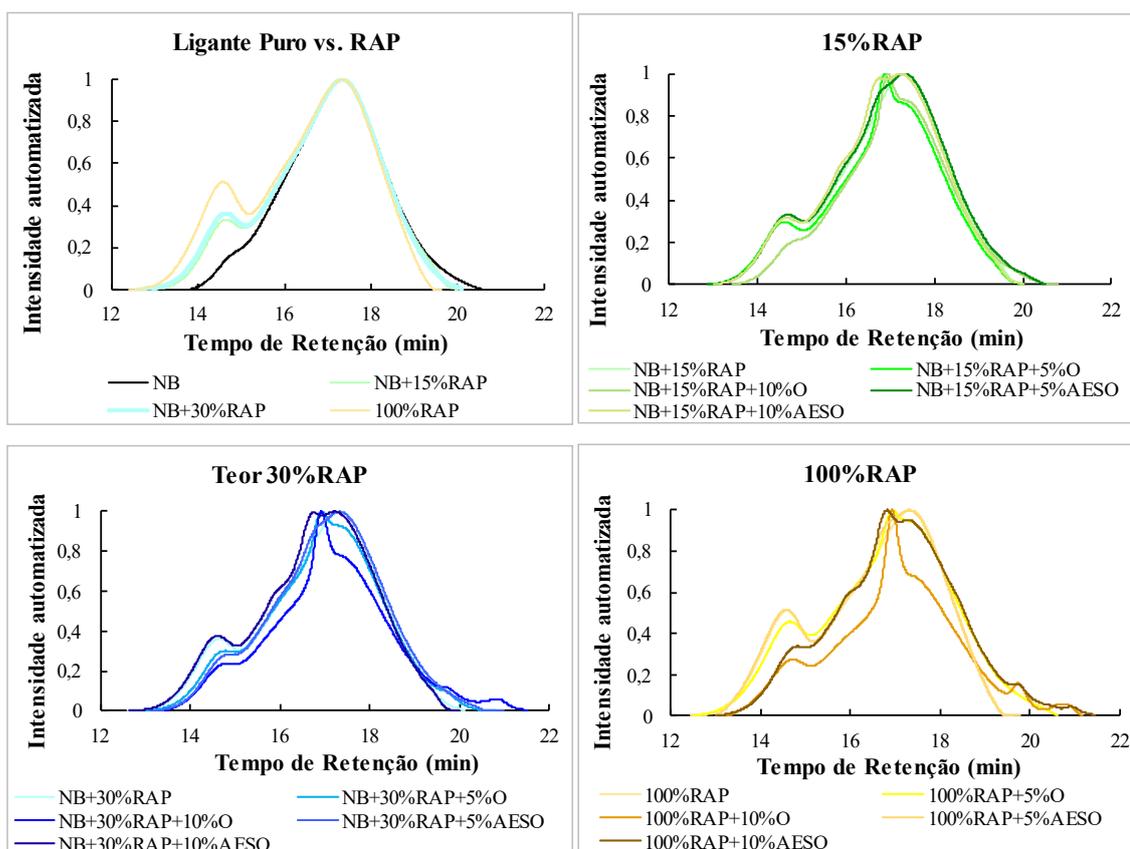


Fonte: Autora

3.3.2.3 Cromatografia de permeação em gel

A Figura 24 apresenta os cromatogramas GPC para as amostras com ligante do RAP e com agente rejuvenescedor. Como esperado, a adição do ligante do RAP aumenta a parte esquerda do gráfico, devido ao aumento das moléculas maiores presentes nos ligantes envelhecidos. É evidente, a partir dos gráficos, que a porcentagem de LMS aumenta à medida em que se aumenta o teor de RAP, porém não há uma mudança expressiva na porcentagem de MMS e SMS, situação de acordo com estudos da literatura (Lesueur, 2009). As amostras que apresentaram mudanças pouco perceptíveis na porcentagem de MMS, foram as adicionadas com o óleo de soja. A adição do rejuvenescedor em todos os casos foi capaz de reduzir as moléculas maiores, provando a eficácia do uso do óleo de soja e AESO contra o envelhecimento.

Figura 24 - Cromatogramas de permeação em gel



Fonte: Autora

Cao *et al.* (2018) mostram em suas pesquisas que a porcentagem LMS é um ótimo indicador de envelhecimento. Essa descoberta pode ser uma representação do que acontece ao

se adicionar ligante envelhecido e óleo rejuvenescedor no ligante puro. Sabe-se que quanto maior a quantidade de asfaltenos causados pela oxidação, maiores são as moléculas. O agente rejuvenescedor atua no sentido de restaurar a estrutura interna do ligante asfáltico, recuperando os componentes mais leves perdidos durante o envelhecimento (Loise *et al.*, 2019). Talvez o LMS seja um dos melhores indicativos da ação rejuvenescedora, já que a porcentagem LMS vai mostrar o quanto o tamanho das moléculas variou de um ligante para o outro. A Tabela 6 mostra os valores de cada área das regiões divididas no GPC, quantificando, em porcentagem, o que é demonstrado nos gráficos. A estimativa quantitativa da área foi realizada pelo *software* Origin. Correlacionar os resultados obtidos no GPC com as demais propriedades dos ligantes, pode fornecer um melhor entendimento na seleção daquele com melhor desempenho.

Tabela 6 - Área de LMS, MMS e SMS do GPC

Amostras	LMS (%)	MMS (%)	SMS (%)
NB	2,01	75,95	26,44
NB+15%RAP	6,32	72,80	11,12
NB+30%RAP	7,39	71,50	17,08
100%RAP	12,10	72,86	9,61
NB+15%RAP+5%O	6,10	71,33	11,45
NB+15%RAP+10%O	4,54	69,77	28,47
NB+30%RAP+5%O	6,36	70,00	29,19
NB+30%RAP+10%O	3,06	62,93	34,97
100%RAP+5%O	7,30	63,70	22,61
100%RAP+10%O	5,48	57,24	22,43
NB+15%RAP+5%AESO	3,74	72,32	23,38
NB+15%RAP+10%AESO	3,43	78,82	14,02
NB+30%RAP+5%AESO	6,76	71,47	37,86
NB+30%RAP+10%AESO	3,88	78,32	13,00
100%RAP+5%AESO	10,10	75,55	15,11
100%RAP+10%AESO	6,18	67,10	43,39

Fonte: Autora

3.3.3 Varredura de frequência - Rigidez

Os resultados dos testes de varredura de frequência determinaram o comportamento viscoelástico dos ligantes e os resultados são exibidos como curvas mestras. Nas Figuras 25 e 26 são apresentados os resultados para módulo complexo ($|G^*|$) e ângulo de fase (δ) respectivamente, para temperatura de referência de 46°C. Os resultados mostraram que a adição do RAP implicou no aumento da rigidez. Ao adicionar 15% do ligante do RAP no ligante puro a rigidez aumentou em média 54%. Aumentando para 30% de ligante do RAP a rigidez é 127% maior. Enquanto que há uma redução do ângulo de fase de 3 e 6% a medida em que se aumenta

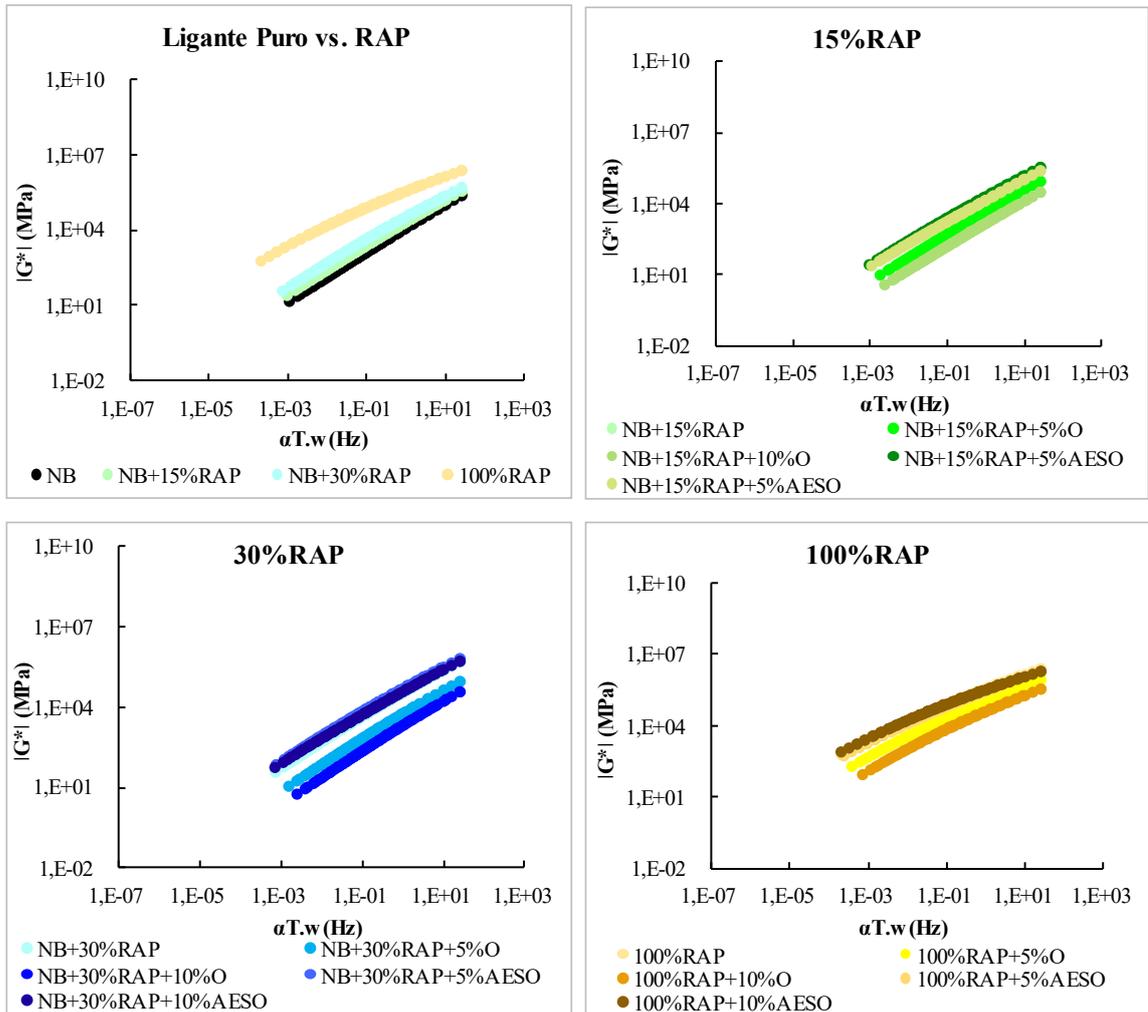
o teor de ligante do RAP para 15 e 30%. Isto indica um comportamento mais viscoso dessas amostras. Esses resultados estão alinhados com os encontrados nos ensaios de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade que indicaram indiretamente o envelhecimento dos ligantes com o aumento do teor do RAP adicionado ao CAP virgem.

Com a adição dos agentes rejuvenescedores, as amostras tiveram suas rigidezes reduzidas, com exceção das amostras com AESO (NB+30%RAP+5%AESO e NB+30%RAP+10%AESO). As rigidezes das amostras com óleo de soja foram maiores se comparadas as amostras com AESO.

Destaca-se a amostra NB+15%RAP+5%AESO, com comportamento que corresponde muito mais com os resultados obtidos para o ligante puro. Ainda que se tenha a adição do ligante do RAP, o uso de 5% de AESO, tornou essa amostra menos rígida. Pode ser que a dosagem ideal do rejuvenescedor AESO seja a mais próxima de 5% em massa do ligante para obter uma mistura com comportamento semelhante à de um ligante puro. Aumentando para 10% tanto do óleo de soja natural quanto de AESO, a rigidez do ligante é comprometida, pois a amostra reduz o módulo consideravelmente, a valores abaixo do ligante puro.

Mesmo com os resultados de rigidez próximos à de um ligante puro, a dosagem ideal de ligante de RAP e agente rejuvenescedor não deve ser definida considerando apenas estes resultados apresentados, pois o ligante deve atender a outros critérios como exemplo a resistência à danos encontrados em testes de fadiga e deformação permanente.

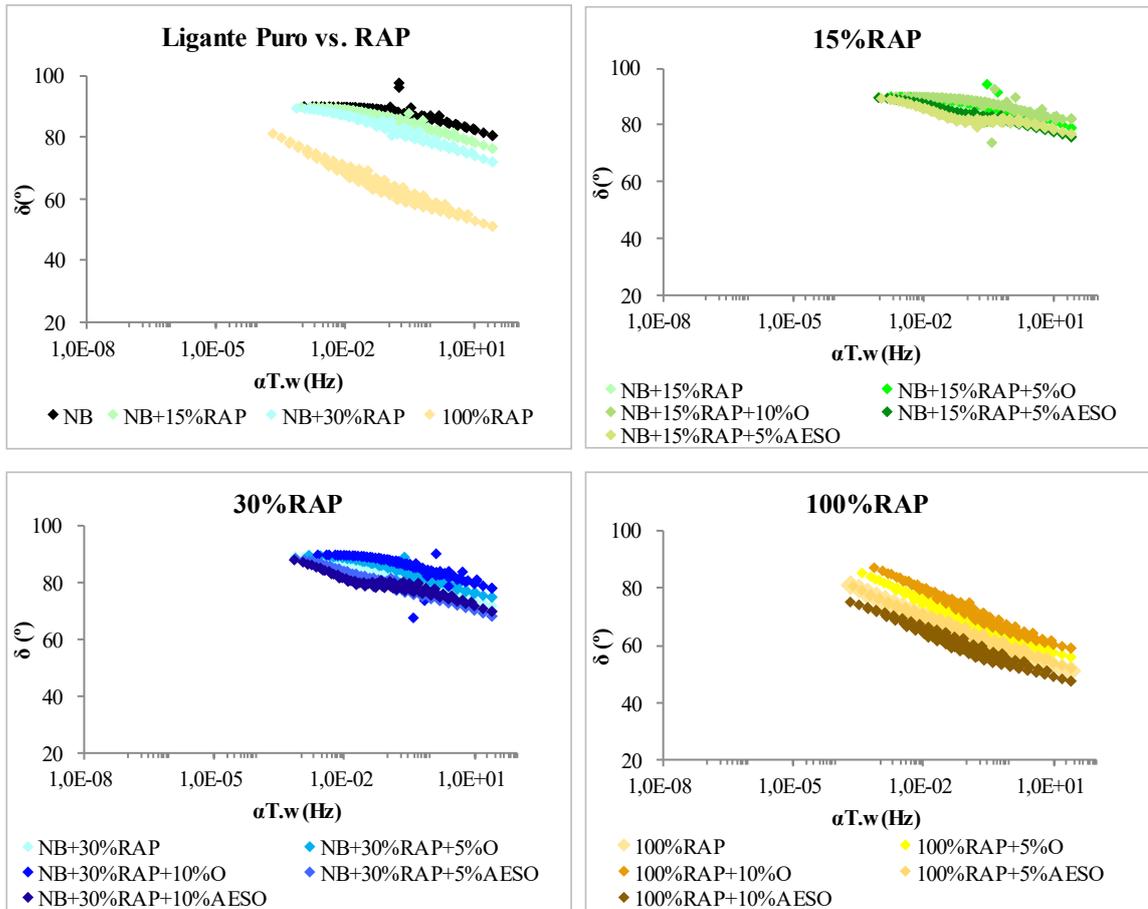
Figura 25 - Curvas Mestras - Módulo complexo ($|G^*|$), $T_{ref} = 46^\circ\text{C}$



Fonte: Autora

À medida em que se adicionou o óleo de soja, o ângulo de fase aumentou, ao contrário das amostras com AESO. Quando observadas as amostras com 15 e 30% de RAP adicionadas dos rejuvenescedores, o AESO tendeu a reduzir o ângulo de fase, indicando um comportamento levemente menos viscoso, quando comparado às amostras sem rejuvenescedor. Exceto a amostra 100%RAP+5%AESO, em que houve um aumento de 0,6% do ângulo de fase.

Figura 26 - Curvas ângulo de fase (δ), Tref de 46°C



Fonte: Autora

A Tabela 7 mostra a diferença percentual média dos valores do módulo complexo e ângulo de fase comparando os resultados de várias amostras. Notou-se que ao se adicionar o RAP ao ligante virgem, a rigidez mais que dobrou com um teor de 30% de RAP. Isso ocorreu, pois o ligante do RAP possuía em média rigidez mais de 13 vezes maior que o ligante virgem (NB), mostrando que o processo de envelhecimento tornou o ligante extraído e recuperado da mistura muito mais rígido. De forma geral, tanto o óleo de soja natural (O) quanto o AESO reduziram a rigidez dos ligantes de base principalmente no teor de 15% de RAP. No teor de 30% de RAP o AESO proporcionou rigidez maior que o ligante de base (NB+30%RAP). Em quase todas as condições o AESO também reduziu o ângulo de fase dos ligantes, excetuando-se o ligante 100%RAP+5%AESO. Resultado interessante em relação ao ângulo de fase foi observado no ligante 100%RAP que destoou dos demais. Esse ligante teve redução de aproximadamente 26% no seu ângulo de fase em relação ao ligante virgem, indicando que o ligante do RAP é mais viscoso.

Tabela 7 – Variação do Módulo e Ângulo de fase

Amostras	Diferença percentual média %	
	G*	δ
NB vs. NB+15%RAP	+53,88	-2,86
NB vs. NB+30%RAP	+126,94	-6,13
NB vs. 100%RAP	+1339,63	-26,17
Teor 15%RAP		
NB+15%RAP vs. NB+15%RAP+5%O	-73,68	+1,38
NB+15%RAP vs. NB+15%RAP+10%O	-90,54	+2,73
NB+15%RAP vs. NB+15%RAP+5%AESO	-3,30	-1,98
NB+15%RAP vs. NB+15%RAP+10%AESO	-30,18	-3,29
Teor 30%RAP		
NB+30%RAP vs. NB+30%RAP+5%O	-80,22	+2,09
NB+30%RAP vs. NB+30%RAP+10%O	-91,60	+4,52
NB+30%RAP vs. NB+30%RAP+5%AESO	+40,85	-3,76
NB+30%RAP vs. NB+30%RAP+10%AESO	+8,66	-4,11
100%ligante do RAP		
100%RAP vs. 100%RAP+5%O	-65,29	+6,64
100%RAP vs. 100%RAP+10%O	-85,90	+10,94
100%RAP vs. 100%RAP+5%AESO	-16,01	+0,56
100%RAP vs. 100%RAP+10%AESO	-14,21	-6,31

Fonte: Autora

3.3.3.1 Modelagem Viscoelástica Linear - modelo 2S2PID

Algumas amostras puderam ser usadas na caracterização viscoelástica pelo modelo 2S2PID. Foram construídas as curvas mestras, *Cole-Cole* e Espaço *Black*. Foram selecionadas as amostras em que puderam ser testadas em temperaturas intermediárias e altas, isto porque conta com uma quantidade maior de dados e dessa forma melhora visualização do comportamento viscoelástico pelo modelo.

A Tabela 8 apresenta os dados de a_T , experimental, os parâmetros C_1 e C_2 do modelo WLF, obtidos por otimização dos mínimos quadrados, além dos parâmetros de modelagem pelo 2S2PID de cada amostra, para temperatura de referência de 40°C.

Assim como em pesquisa realizada por Forton *et al.* (2020), que avaliaram o comportamento viscoelástico de ligantes com diferentes teores de ligante de RAP pelo modelo 2S2PID, foram considerados os parâmetros δ e G_0 constantes, isto porque todas as amostras tiveram origem do mesmo ligante base (puro e ligante do RAP). No estudo citado, os autores também fixaram como constante os parâmetros G_∞ e k , porém nesta pesquisa esses parâmetros não puderam ser mantidos constantes, caso contrário o modelo não teria um bom ajuste.

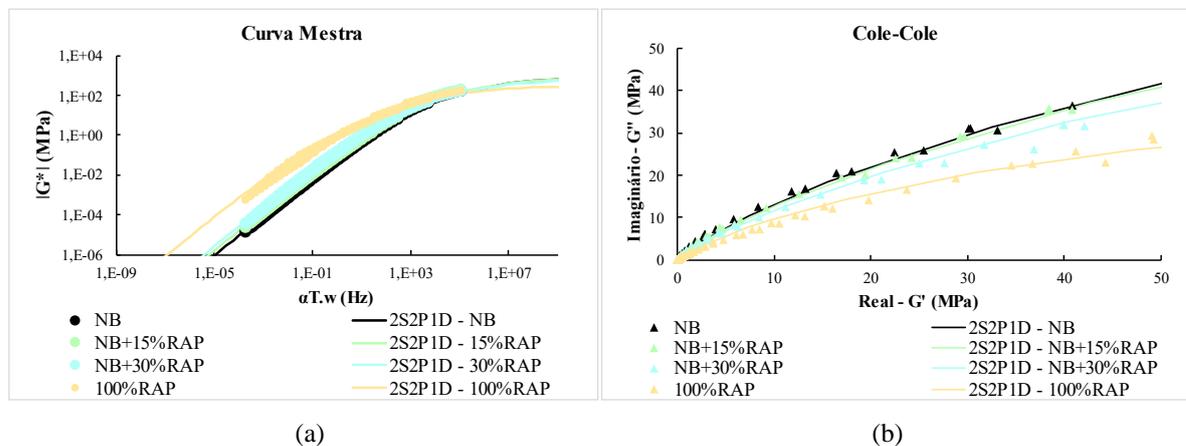
Tabela 8 - Parâmetros modelagem

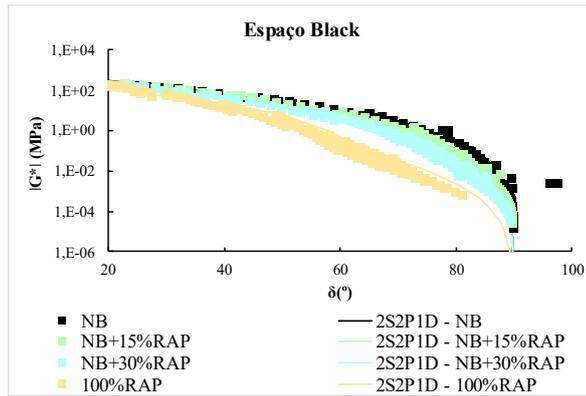
AMOSTRAS	Modelagem - Curvas Mestras, Cole-Cole e Espaço Black									
	WLF			Modelagem 2S2PID						
	C1	C2	R ²	δ	τ_0 (s)	k	h	G _∞	G ₀	β
NB	20,79	245,31	1,00	2,7	2,8E-07	0,25	0,625	930	0	55
NB+15%RAP	20,08	232,42	1,00		5,0E-07	0,25	0,625	880		60
NB+30%RAP	28,30	317,50	1,00		7,0E-07	0,25	0,625	690		90
100%RAP	41,79	437,67	1,00		2,5E-05	0,26	0,638	300		190
NB+15%RAP+5%O	16,69	215,58	1,00		1,0E-07	0,25	0,621	730		55
NB+15%RAP+10%O	13,95	205,19	1,00		2,5E-08	0,25	0,621	650		55
NB+30%RAP+5%O	19,53	240,63	1,00		1,5E-07	0,25	0,63	580		70
NB+30%RAP+10%O	15,13	210,52	1,00		5,0E-08	0,26	0,634	580		55

Fonte: Autora

Pode-se observar que os parâmetros τ_0 e β aumentam a medida em que se adiciona o ligante do RAP, e diminuem com o aumento do óleo de soja. É um parâmetro associado ao tempo de relaxamento ao longo de todo espectro contínuo do modelo, assume-se que o aumento ou diminuição da oxidação é associado ao tamanho da micela de asfalto. Isso explicaria o aumento de tempos de relaxação de ligantes. O mesmo comportamento pode ser observado na pesquisa de Mangiafico *et al.* (2016), quando se mistura diferentes porcentagens de ligante do RAP com ligante puro. O contrário acontece com o parâmetro G_∞, enquanto aumenta o teor de ligante, este diminui, já o aumento de óleo de soja causa comportamento inverso. As curvas mestras, *Cole-Cole*, que representa a parte viscosa do material em relação à parte elástica e Espaço *Black*, que consiste na representação do módulo complexo em função do ângulo de fase, de cada amostra são apresentadas nas Figuras 27, 28 e 29.

Figura 27 - Modelagem 2S2PID dos ligantes: NB, NB+15%RAP, NB+30%RAP e 100%RAP – Curvas: (a) curva mestra, (b) cole-cole e (c) espaço black

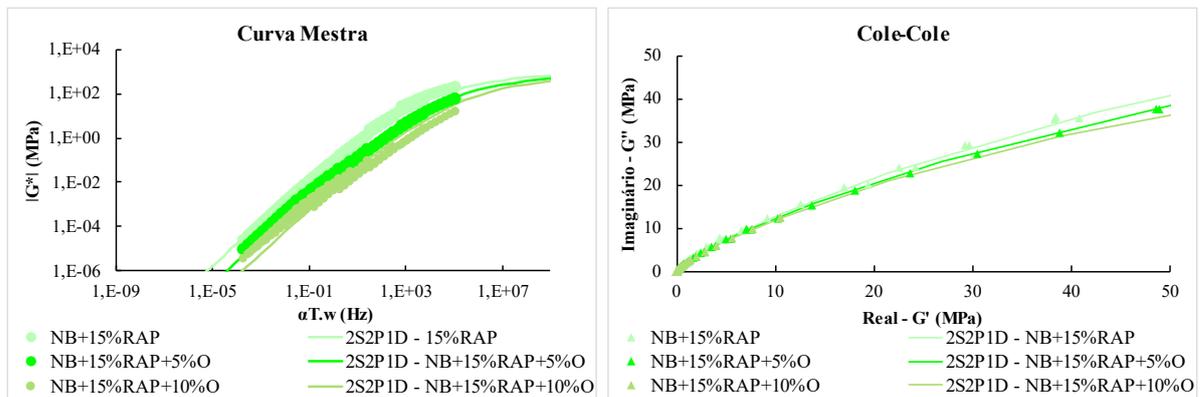




(c)

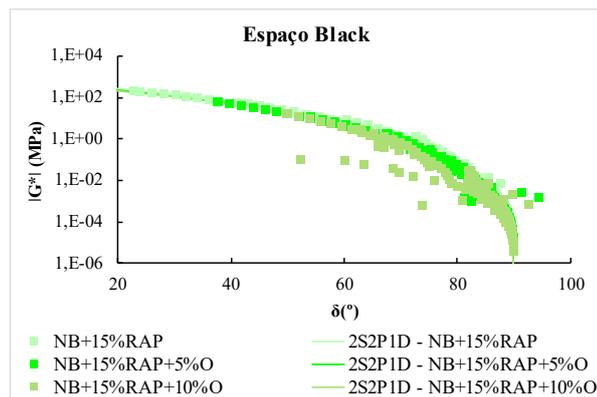
Fonte: Autora

Figura 28 - Modelagem 2S2P1D dos ligantes: NB+15%RAP, NB+15%RAP+5%O e NB+15%RAP+10%O – Curvas: (a) curva mestra, (b) cole-cole e (c) espaço *black*



(a)

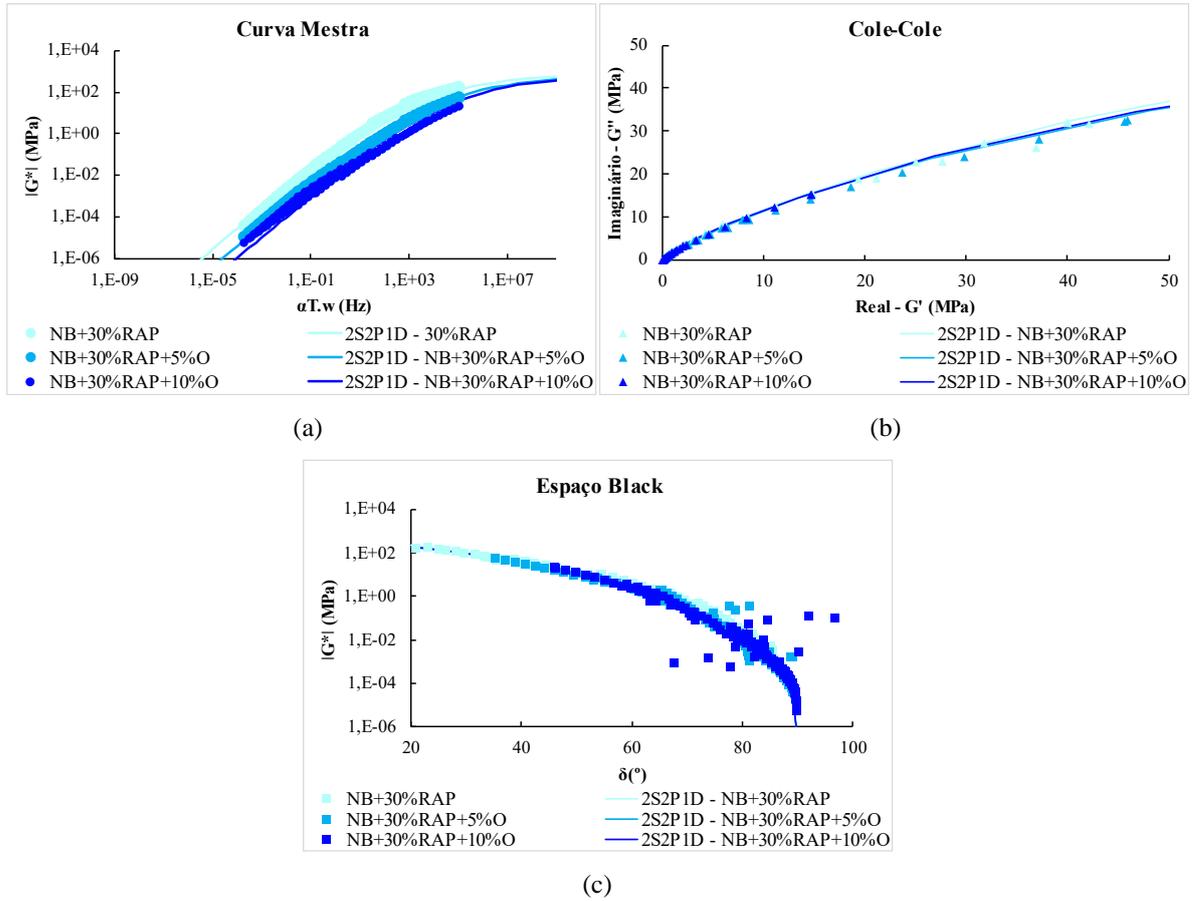
(b)



(c)

Fonte: Autora

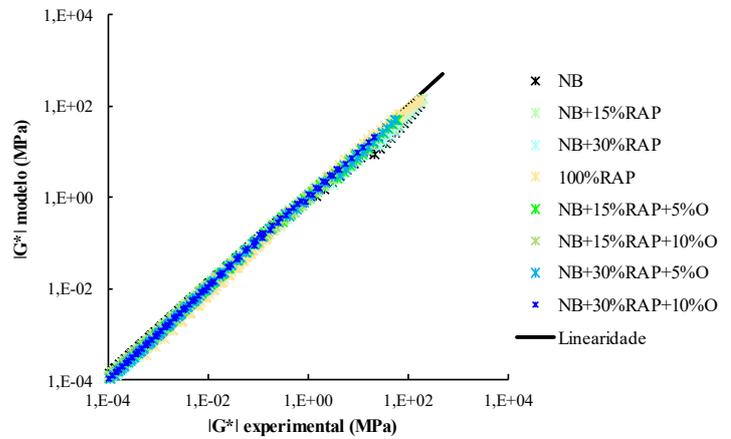
Figura 29 - Modelagem 2S2P1D dos ligantes: (a) NB+30%RAP, NB+30%RAP+5%O e NB+30%RAP+10%O – Curvas: (a) curva mestra, (b) cole-cole e (c) espaço black



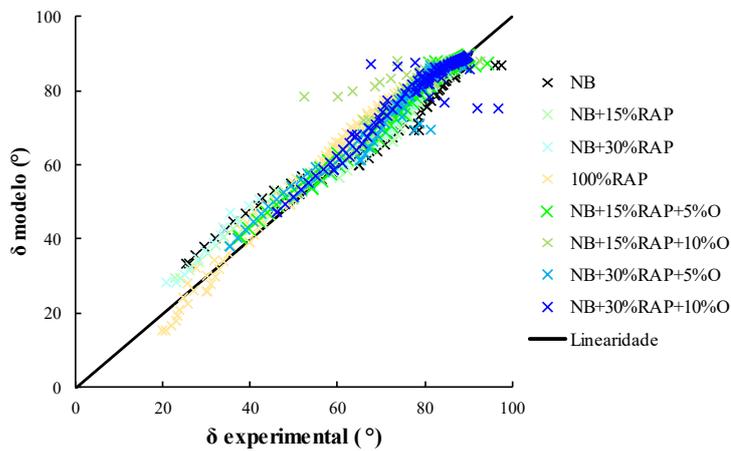
Fonte: Autora

As aproximações entre os valores experimentais e previstos do modelo do módulo complexo e ângulo de fase foram consideradas excelentes, com $R^2 > 90\%$ em todas as amostras. Estes valores podem ser visualizados na Figura 30.

Figura 30 - Relação entre os valores experimentais dos ligantes e os previstos: (a) Módulo complexo e; (b) ângulo de fase



(a)



(b)

Fonte: Autora

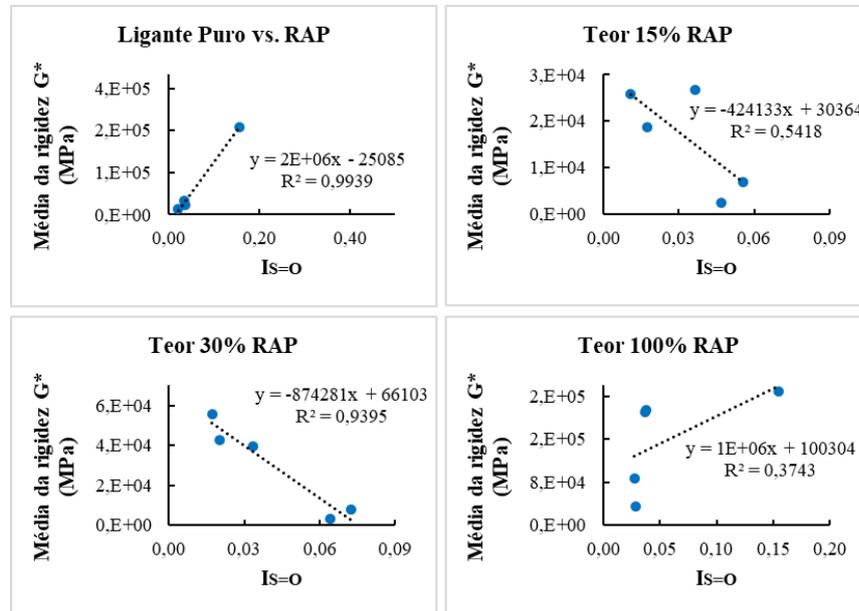
3.3.4 Correlações entre os parâmetros físicos, químicos e reológicos

3.3.4.1 Correlação da rigidez ($|G^*|$) com índice de sulfóxidos ($I_{S=O}$)

A Figura 31 traz os gráficos de correlação entre propriedade reológica de rigidez $|G^*|$ e índice de sulfóxidos obtido no teste químico FTIR. O comportamento reológico é fortemente influenciado pelo teor de RAP no ligante (Mangiafico *et al.*, 2016). As correlações entre o índice de sulfóxido e o módulo complexo ($|G^*|$) comprovam que há uma relação entre o grau de oxidação e o comportamento viscoelástico do ligante. O R^2 foi de 100% para as amostras NB, NB+15%RAP, NB+30%RAP e 100%RAP. Para as amostras com 15%RAP e agente rejuvenescedor, o R^2 já não foi tão bom, sendo 54%. Para os ligantes com 30%RAP o

R² chegou a 94% e ligante 100% RAP, a correlação foi de 38%. Ao que tudo indica, o índice de sulfóxido pode ser um possível indicador da rigidez do ligante.

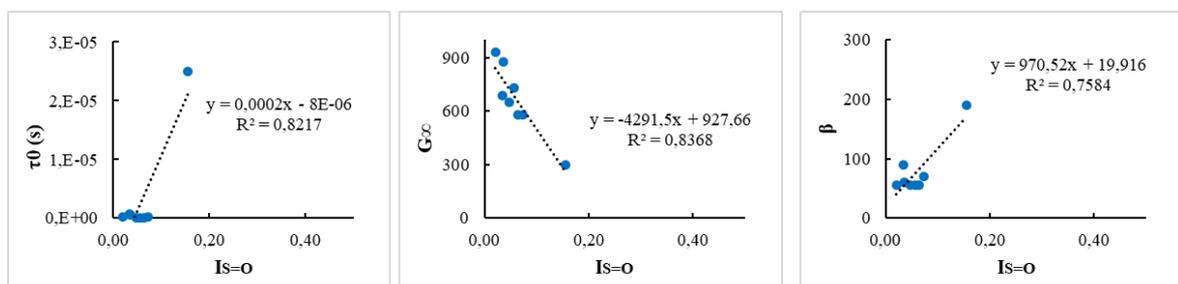
Figura 31 - Correlação do módulo complexo (G*) e índice de sulfóxidos (I_{S=O})



Fonte: Autora

As amostras que foram possíveis realizar a análise do comportamento viscoelástico pelo modelo *2S2PID* tiveram os parâmetros G_∞ , τ_0 e β correlacionados com o índice de sulfóxidos, como mostrado na Figura 32. Em pesquisa de Magiaficio *et al.* (2016), os autores relataram uma boa correlação das propriedades químicas com os parâmetros do modelo, que vai ao encontro do identificado nesta pesquisa. O R² foi superior a 75% considerando os 3 parâmetros analisados (τ_0 , G_∞ , β).

Figura 32 - Correlação do índice de sulfóxidos com os parâmetros (a) τ_0 ; (b) G_∞ e; (c) β do modelo *2S2PID*



(a)

(b)

(c)

Fonte: Autora

3.4. CONCLUSÕES

O objetivo desta pesquisa foi analisar a viabilidade de uso do óleo de soja como rejuvenescedor a partir da determinação das propriedades físicas, químicas e reológicas, e verificar qual ligante obteve resultados mais próximos às especificações de um ligante CAP 50/70. Com os resultados obtidos foi possível correlacionar parâmetros físicos e químicos à reologia desses ligantes e chegar às seguintes conclusões:

- O teor de 10% de óleo de soja e AESO produziu ligantes com viscosidade muito baixas. Pelos resultados físicos, percebeu-se que não era adequado adotar essa porcentagem pois os ligantes não atendiam às especificações comparadas a de um ligante puro CAP 50/70.
- A penetração variou fortemente com os teores de RAP e rejuvenescedor, já o ponto de amolecimento não apresentou mudanças significativas.
- De acordo com os ensaios químicos, o AESO interagiu melhor que o óleo de soja com os ligantes com RAP. O óleo de soja causou uma diminuição acentuada na fração de aromáticos. O ideal é que se tenha uma estrutura SARA mais equilibrada.
- Quando estudados o óleo de soja como agente rejuvenescedor, deve-se considerar que o material possui carbonilas em sua estrutura, sendo assim, avaliar as carbonilas (C=O) como critério de envelhecimento ou rejuvenescimento entre ligantes pode resultar em uma conclusão imprecisa. Neste caso, recomenda-se avaliar por meio das bandas de sulfóxidos (S=O).
- Os parâmetros físicos de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, assim como o índice de sulfóxidos demonstraram boa correlação com as propriedades reológicas dos ligantes.
- As correlações permitiram inferir que o índice de sulfóxidos pode ser um bom indicativo na estimativa de parâmetros como G_{∞} , τ_0 e β do modelo *2S2PID*.

4 AVALIAÇÃO DA RESISTÊNCIA À FADIGA E À DEFORMAÇÃO PERMANENTE DE LIGANTES COM RAP COM E SEM AGENTE REJUVENESCEDOR

Artigo submetido à Revista Transportes

RESUMO

A aplicação de altas porcentagens de RAP (*Reclaimed Asphalt Pavement*) na produção de misturas asfálticas pode ter efeitos negativos na resistência contra defeitos. Uma das soluções mais adotadas para melhorar as propriedades desses ligantes é o uso de agentes rejuvenescedores, que devem ser bem dosados a fim de atender às especificações e permitir que o ligante seja resistente à fadiga e à deformação permanente. O objetivo desse trabalho foi investigar o comportamento de resistência ao dano por fadiga e deformação permanente de ligantes com RAP e rejuvenescidos com óleo de soja natural e epoxidado. Foram avaliados 16 ligantes, obtidos da mistura entre o ligante puro CAP 50/70, ligante extraído do RAP e de agentes rejuvenescedores. O ligante do RAP foi adicionado à mistura com ligante puro nas porcentagens de 15 e 30%, e o agente rejuvenescedor nas porcentagens de 5 e 10%, ambos do peso total da amostra. Também foi avaliada uma amostra 100% ligante do RAP. Foi realizado o teste *Linear Amplitude Sweep* (LAS) para investigar a fadiga e o *Multiple Stress Creep Recovery* (MSCR) para avaliar a resistência à deformação permanente dos ligantes. Em paralelo, foram determinadas as propriedades físicas de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, além do índice de instabilidade coloidal obtido por meio do fracionamento SARA. Os resultados demonstram que a resistência à fadiga é comprometida a medida em que se aumenta o teor de ligante do RAP na mistura de ligantes, causado pelo aumento da quantidade de ligante envelhecido, enquanto que a resistência à deformação permanente é afetada pelo aumento do teor de rejuvenescedor. O agente rejuvenescedor epoxidado do óleo de soja se mostrou mais adequado na resistência para os dois defeitos. Foi encontrada uma boa correlação dos parâmetros de fadiga e deformação com as propriedades físicas, ao contrário do índice de instabilidade coloidal, que apresentou baixa relação com os parâmetros mecânicos.

4.1. INTRODUÇÃO

A utilização do RAP em misturas asfálticas é uma alternativa para economia de custo e sustentabilidade (Huang *et al.*, 2011). Devido ao envelhecimento do ligante do RAP, propriedades como penetração, ponto de amolecimento, viscosidade e módulo de cisalhamento complexo, bem como a estrutura química (frações saturadas, aromáticas, resinas e asfaltenos - SARA) são alteradas ao longo do tempo (Abed *et al.*, 2018). O desafio ao se utilizar o RAP está em controlar os efeitos que o envelhecimento desse material pode causar no desempenho do pavimento (Giustozzi, 2015).

Em geral, os rejuvenescedores são aditivos que contêm quantidades consideráveis de maltenos, os quais podem recuperar a composição química do RAP (Zargar *et al.*, 2012).

Recentemente, agentes rejuvenescedores têm sido amplamente empregados em pesquisas para restaurar as propriedades reológicas e componentes químicos de ligantes envelhecidos (Nahar *et al.*, 2014; Zaumanis *et al.*, 2014). Produtos biorejuvenescedores, como óleo de algodão, óleo de soja e produtos à base de pinho, já foram usados para melhorar a resistência à fadiga do aglutinante envelhecido (Ameri, 2018).

Esses produtos tendem a melhorar o desempenho do pavimento asfáltico contra a fadiga (Moghaddam e Baaj, 2016), que surge devido às repetições de carga do tráfego. Ameri *et al.* (2018) apontaram que melhorar as propriedades do ligante asfáltico tem um efeito significativo no aumento da resistência à fadiga da mistura asfáltica correspondente. Os autores mostraram que os resultados do teste de fadiga de ligantes asfálticos podem ser usados para estimar a vida de fadiga do pavimento, já que as trincas se iniciam no ligante ou no mástique das misturas.

Assim como a fadiga, a deformação permanente é um dos principais defeitos que ocorre em um pavimento asfáltico (Xu e Huang, 2012; Zhang *et al.*, 2016). You *et al.* (2011) determinaram que o uso do RAP é favorável contra a deformação permanente, devido às mudanças nas propriedades reológicas do ligante asfáltico envelhecido. No entanto, essa mudança afeta negativamente a rigidez e pode reduzir a resistência do material ao dano por fadiga e trincamento térmico. A resistência à deformação permanente pode ser comprometida e não atender às especificações de projeto caso o material esteja misturado a agentes ou ligantes menos rígidos. E esse problema é especialmente complicado em regiões de altas temperaturas (Liu *et al.*, 2020).

O presente artigo tem por objetivo avaliar a influência de diferentes teores de ligante extraído do RAP e agentes rejuvenescedores (óleo de soja natural e epoxidado – AESO), nas propriedades de resistência à fadiga e deformação permanente da mistura de ligantes. Além disso, buscou-se estimar correlações entre os parâmetros obtidos com outras características dos ligantes, como penetração, ponto de amolecimento, viscosidade rotacional e índice de instabilidade coloidal.

4.2 METODOLOGIA

4.2.1 Preparação das amostras para ensaios

As amostras foram preparadas em um misturador de cisalhamento, na temperatura de 150°C, durante 1 hora, com taxa de cisalhamento de 1000rpm. Estes critérios para produção de ligante não são normatizados e foram adotados seguindo um padrão que se encontra em outras pesquisas (Uchoa *et al.*, 2021). Foi estabelecido a preparação de 200g de cada amostra de ligante para realização de todos os ensaios. As amostras foram preparadas a partir da mistura de 15 e 30%, do peso total, do ligante do RAP com ligante virgem, e 5 e 10% dos agentes rejuvenescedores seguindo o mesmo padrão.

Como aditivo rejuvenescedor, foi utilizado o óleo de soja puro e o óleo de soja acrilado-epoxidado (AESO), obtido por meio da epoxidação do referido óleo. O AESO foi produzido em duas etapas: a primeira consistiu na epoxidação do óleo de soja pelo método descrito em Olivieri *et al.* (2020); em seguida, esse epóxi intermediário foi colocado para reagir com ácido acrílico na presença de um catalisador.

Com todos os materiais necessários para produzir os ligantes, as amostras ficaram divididas em 16 ligantes, como demonstrado na Tabela 9.

Tabela 9 - Separação das amostras para ensaios

Amostra de Ligantes e suas proporções	Nomenclatura
CAP 50/70 Puro	NB
100%Ligante RAP	100%RAP
85%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP	NB+15%RAP
70%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP	NB+30%RAP
80%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP + 5% Óleo	NB+15%RAP+5%O
75%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP + 10% Óleo	NB+15%RAP+10%O
65%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP + 5% Óleo	NB+30%RAP+5%O
60%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP + 10% A Óleo	NB+30%RAP+10%O
95%Ligante RAP + 5% Óleo	100%RAP+5%O
90%Ligante RAP + 10% Óleo	100%RAP+10%O
80%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP + 5% AESO	NB+15%RAP+5%AESO
75%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP + 10% AESO	NB+15%RAP+10%AESO
65%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP + 5% AESO	NB+30%RAP+5%AESO
60%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP + 10% AESO	NB+30%RAP+10%AESO
95% Ligante RAP + 5% AESO	100%RAP+5%AESO
90%Ligante RAP + 10% AESO	100%RAP+10%AESO

Fonte: Autora

4.2.2 Ensaios físicos e químico

O CAP 50/70 (ligante virgem), o ligante do RAP e as demais amostras modificadas foram caracterizadas pelos ensaios físicos de penetração (ABNT NBR 6576/2007), ponto de amolecimento (DNIT 131/2010) e viscosidade Rotacional Brookfield (NBR 15184).

Para determinar o índice de instabilidade coloidal CII, foi realizado o fracionamento SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), calculado pela Equação 6.

$$CII = \frac{Asfaltenos (\%) + Saturados(\%)}{Resinas (\%) + Aromáticos (\%)} \quad (6)$$

4.2.3 Ensaio MSCR (Multiple Stress Creep Recovery)

O ensaio MSCR, descrito pela ASTM D 7405 (2015), foi realizado através da aplicação de ciclos de fluência e recuperação sobre as amostras de ligante asfáltico. No ensaio, cada ciclo envolve a aplicação de uma tensão constante de fluência pelo tempo de 1s, após a qual a carga é removida, deixando o material se recuperar durante um período de 9s. São aplicados inicialmente 10 ciclos de condicionamento com uma tensão de 0,1kPa. Em seguida, mais 10 ciclos registrando a deformação sofrida pela amostra e, ao fim, mais 10 ciclos na tensão de 3,2kPa.

Por meio do ensaio, são obtidos os parâmetros de compliância não-recuperável (J_{nr}), que indica a susceptibilidade do ligante à deformação permanente sob cargas cíclicas, e percentual de recuperação ($R \%$), parâmetro que indica a capacidade de o ligante recuperar a deformação sofrida a cada ciclo. Segundo a norma, o ensaio deve ser realizado em amostras previamente envelhecidas no RTFO. Na presente pesquisa, optou-se por testar as amostras com os diferentes teores do ligante do RAP (elevado nível de envelhecimento) antes e após passarem por envelhecimento no RTFO.

4.2.4. Ensaio LAS

Para investigação do comportamento dos ligantes ao dano por fadiga, foi usado o ensaio de Varredura Linear de Amplitude de Deformação (*Linear Amplitude Sweep* - LAS). O ensaio é descrito pela AASHTO TP 101 (2014) e foi realizado no DSR, com geometria de 8mm

e distância entre as placas (GAP) paralelas de 2mm. O ensaio se dá em duas etapas, sendo que na primeira o ligante passa por uma varredura de frequência de 1 a 30Hz, com amplitude de deformação de 0,1% para obtenção do comportamento viscoelástico linear do ligante antes de sofrer o dano. A segunda etapa consiste na aplicação de carregamento oscilatório com uma varredura de amplitude de deformação variando de 1% a 30%, desta vez com frequência constante de 10Hz. Os dados do ensaio são analisados através da aplicação do princípio do Dano Contínuo Viscoelástico (VECD), que verifica a propagação do dano em relação a variação de energia. A partir deste se traça a curva que relaciona os parâmetros de integridade (C) e o dano acumulado (S), obtendo-se o número de ciclos (N_f) e a deformação

4.3. RESULTADOS

4.3.1. Caracterização física e química dos ligantes

Os resultados obtidos nos ensaios de penetração, ponto de amolecimento (P.A.), viscosidade rotacional e índice de instabilidade coloidal são apresentados na Tabela 10. Percebe-se uma redução no valor de penetração ao adicionar o ligante do RAP, em valores que podem chegar até 53%. O inverso acontece ao se adicionar os agentes rejuvenescedores. O óleo de soja natural aumentou consideravelmente a penetração, principalmente o teor de 10% de óleo. O AESO proporcionou o aumento da penetração, não na mesma magnitude do efeito do óleo de soja. O P.A. não sofreu variação considerável, sendo que a maior aconteceu ao se comparar a amostra 100%RAP e NB, com aumento de 40% do ligante puro (CAP 50/70) para o ligante envelhecido extraído do RAP. Já a viscosidade, ao se analisar a temperatura de 135°C, o aumento de 15 e 30% de ligante do RAP na amostra de ligante puro, provocou um aumento de 27 e 88% na viscosidade. O óleo de soja e AESO proporcionaram a redução da viscosidade em todas as amostras com ligante do RAP, indicando que os rejuvenescedores foram eficazes na recuperação da viscosidade. Observando todos os ligantes, aqueles com viscosidade mais semelhante a do ligante puro NB, foram NB+15%RAP+5%O, NB+30%RAP+10%O e NB+30%RAP+10%AESO.

Os resultados obtidos pelo fracionamento SARA foram analisados a partir do índice de instabilidade coloidal. Considera-se que quanto mais elevado é este índice, mais instável é o coloide (Silva, 2005). De acordo com o sistema de estabilidade coloidal (Lesueur, 2009), quanto menor o valor de CII, maior a estabilidade dos asfaltenos no ligante asfáltico. Se $CII \geq 0,9$, a

fração de asfaltenos tende a ser instável dentro do ligante; $0,7 \leq CII \leq 0,9$, a estabilidade do asfaleno é incerta; $CII \leq 0,7$, a fração dos asfaltenos é estável (Mangiafico *et al.*, 2016). Considerando aquelas com valores de índice mais equilibrados, próximos à 0,6, pode-se destacar as amostras NB+15%RAP+5%O ($CII = 0,65$), NB+30%RAP+5%O ($CII = 0,67$), NB+30%RAP+10%AESO ($CII = 0,53$).

Tabela 10 - Resultados dos ensaios físicos e químicos dos ligantes

Amostras	Caracterização Física			SARA
	Penetração (0,1mm)	Ponto de amolecimento (°C)	Viscosidade a 135°C	CII
NB	63	52	381	0,75
NB+15%RAP	33	54	485	0,44
NB+30%RAP	30	57	718	0,60
100%RAP	12	73	3125	0,74
NB+15%RAP+5%O	124	45	340	0,37
NB+15%RAP+10%O	228	40	235	0,66
NB+30%RAP+5%O	58	54	538	0,68
NB+30%RAP+10%O	174	51	285	0,46
100%RAP+5%O	25	67	991	0,46
100%RAP+10%O	33	60	928	0,43
NB+15%RAP+5%AESO	40	52	513	0,80
NB+15%RAP+10%AESO	65	49	535	0,36
NB+30%RAP+5%AESO	39	56	633	0,50
NB+30%RAP+10%AESO	49	54	686	0,53
100%RAP+5%AESO	29	67	1782	0,82
100%RAP+10%AESO	19	67	931	0,50

Fonte: Autora

4.3.2 Avaliação da Deformação Permanente pelo MSCR

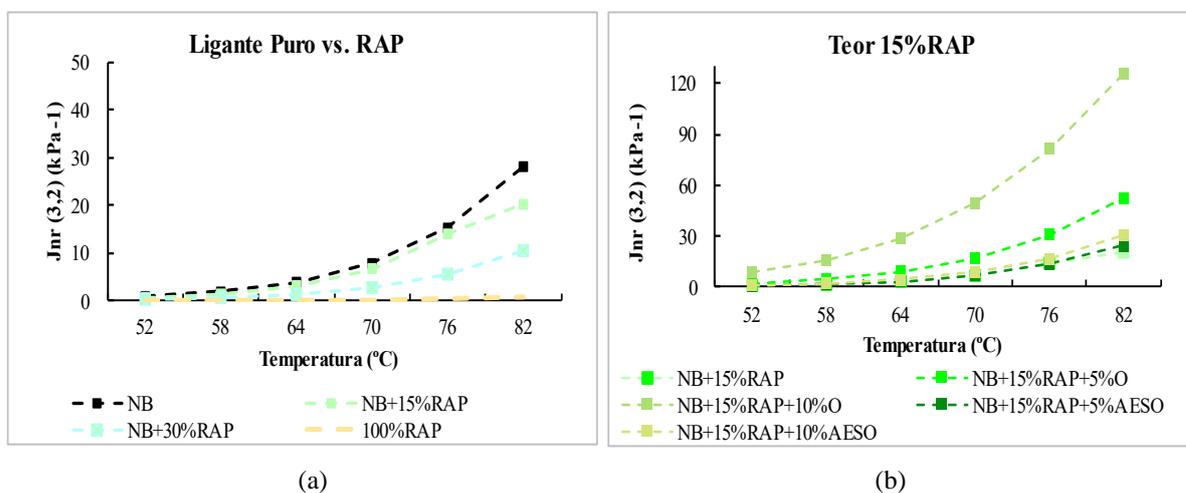
Os dois principais parâmetros MSCR, $J_{nr(3,2kPa)}$ e $R_{(3,2kPa)}$ para todas as amostras constam na Figura 33 e na Figura 34, respectivamente. A ASTM D 7405-15 aponta o aponta o $J_{nr(3,2kPa)}$ como o parâmetro que define a resistência do ligante à deformação permanente. Um valor alto de $J_{nr(3,2kPa)}$ representa uma resistência mais baixa a deformação permanente

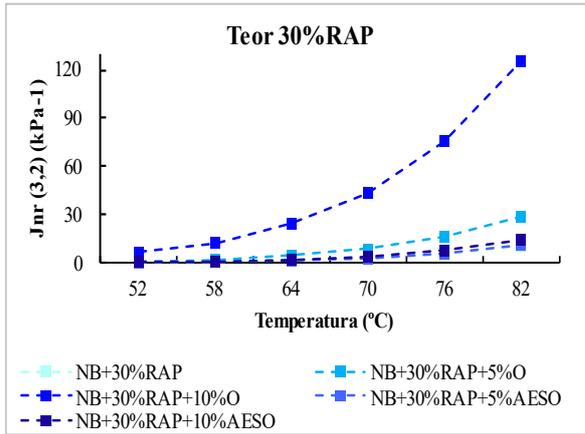
O aumento do ligante do RAP nas amostras causou um aumento da resistência do ligante à deformação permanente, devido à redução do parâmetro J_{nr} . As amostras de ligantes com óleo, como NB+15%RAP+10%O e NB+30%RAP+10%, comparadas às demais, apresentaram os menores valores de recuperação e os maiores valores de compliância não-recuperável, indicando que o óleo, principalmente no teor de 10%, afetou negativamente a

resistência à deformação. Esse resultado está alinhado ao encontrado por Zaumanis *et al.* (2014). Os níveis de recuperação decresceram a medida em que se aumentou a temperatura. As amostras mais semelhantes ao ligante virgem NB, foram NB+15%RAP+5%AESO e NB+30%RAP+10%AESO. Vale destacar que a compliância não recuperável foi menor e a recuperação maior em todas as temperaturas, comparativamente ao ligante NB, indicando que tais ligantes apresentaram um potencial desempenho melhor do que um ligante puro (CAP 50/70).

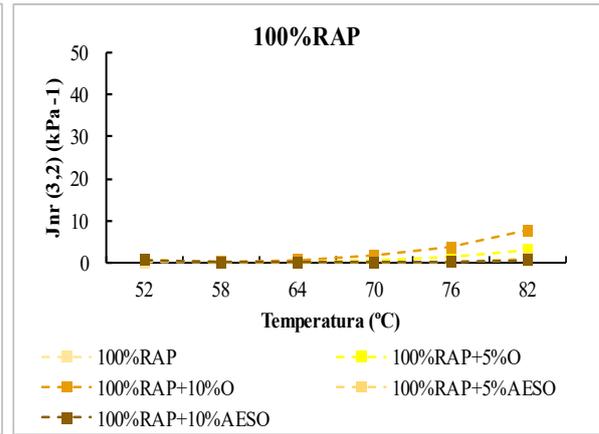
Percentuais de recuperação maiores, como nos ligantes 100%RAP, podem ser traduzidos em uma capacidade maior de o ligante recuperar a deformação sofrida, após a aplicação da carga e repouso, o que na prática indica níveis de deformação permanente mais baixos (menor acúmulo de deformação plástica). Ainda que os parâmetros para os ligantes com 100% RAP sejam bons para a resistência à deformação permanente, isto não significa que este seja o ideal para misturas asfálticas, até porque estas amostras não necessariamente atendem às outras especificações de projeto, como resistência à fadiga, ou até mesmo à propriedades físicas, como penetração.

Figura 33 - Compliância não-recuperável - $J_{nr(3,2kPa)}$





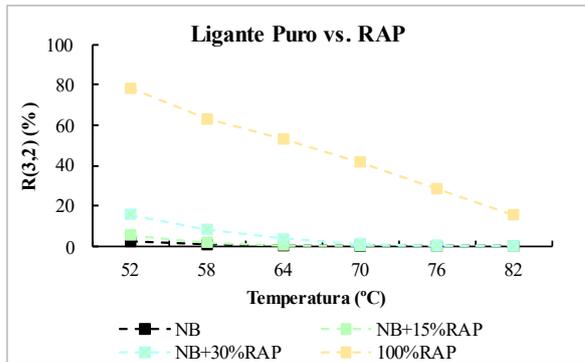
(c)



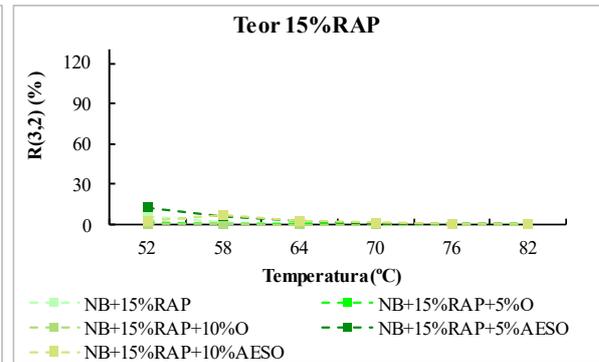
(d)

Fonte: Autora

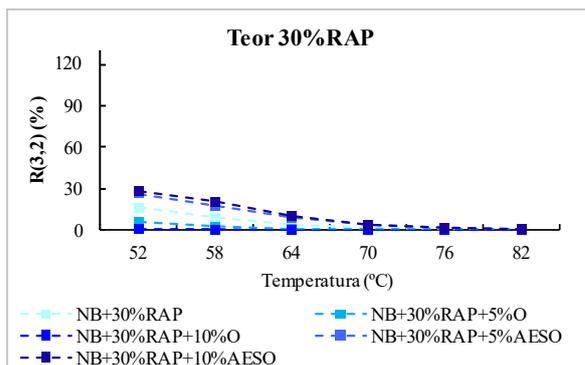
Figura 34 - Recuperação – $R_{(3,2kPa)}$



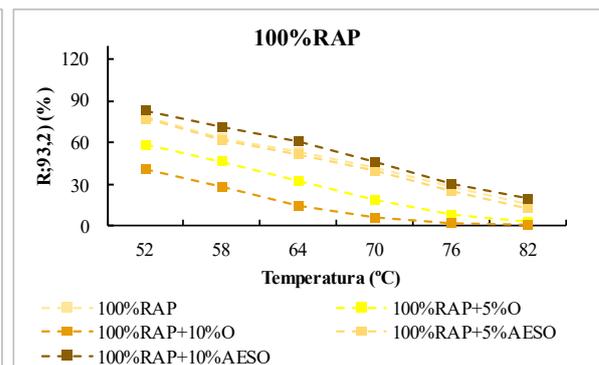
(a)



(b)



(c)



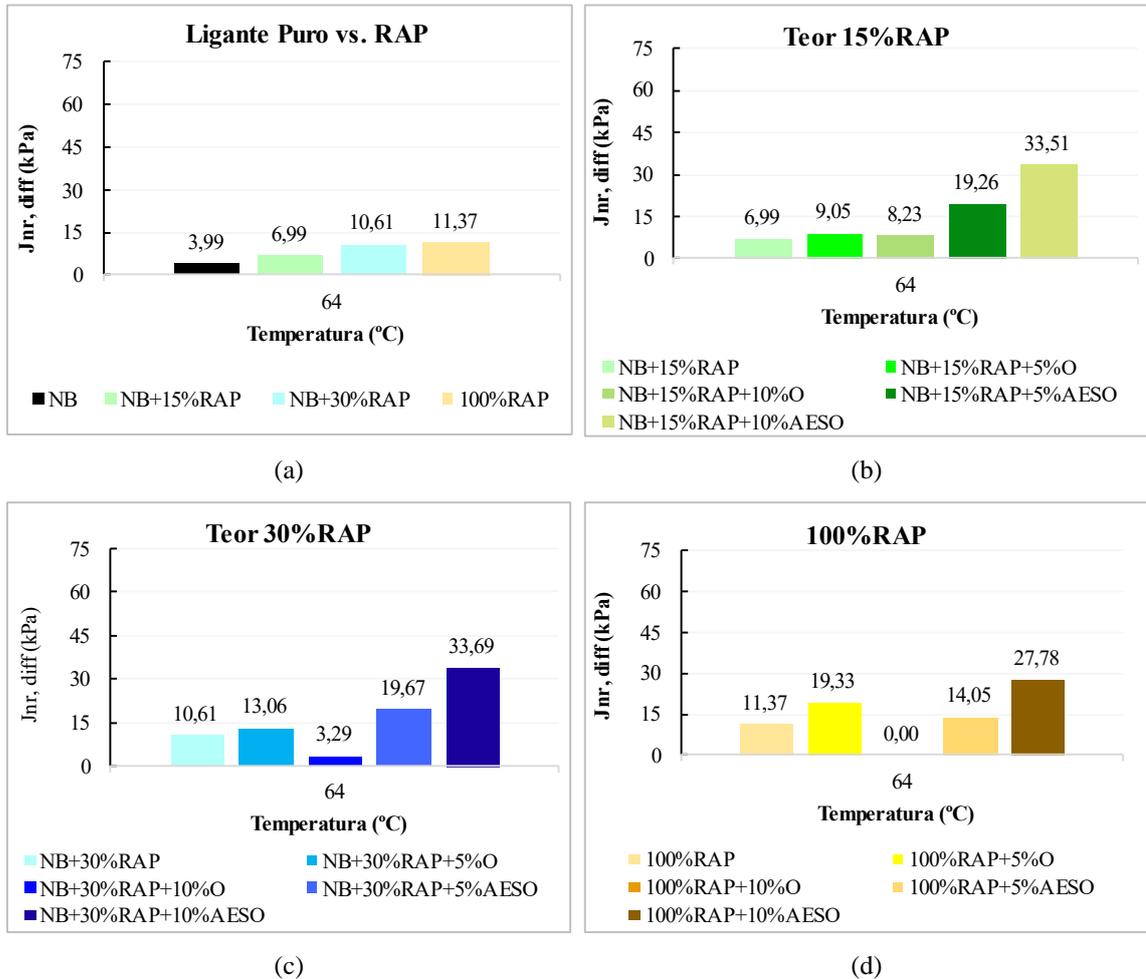
(d)

Fonte: Autora

A Figura 35 apresenta os valores de $J_{nr-diff}$ na temperatura de 64°C. Este parâmetro vai caracterizar a sensibilidade do ligante ao dano e, segundo a ASTM D 7405-15, deve ser inferior a 75%. Todos os ligantes se adequaram a este requisito. Os valores de $J_{nr-diff}$ para as amostras com ligante do RAP parecem não ser tão sensíveis com a variação do teor de

ligante do RAP. Enquanto que a adição do rejuvenescedor, tanto óleo de soja quanto AESO, ocasionou uma forte variação desse parâmetro. Como determinado nos gráficos anteriores, amostras com 10% de agente rejuvenescedor tenderam a ser mais sensíveis ao dano.

Figura 35 – Parâmetro $J_{nr-diff}$



Fonte: Autora

4.3.3 Avaliação da fadiga pelo ensaio LAS (Linear Amplitude Sweep)

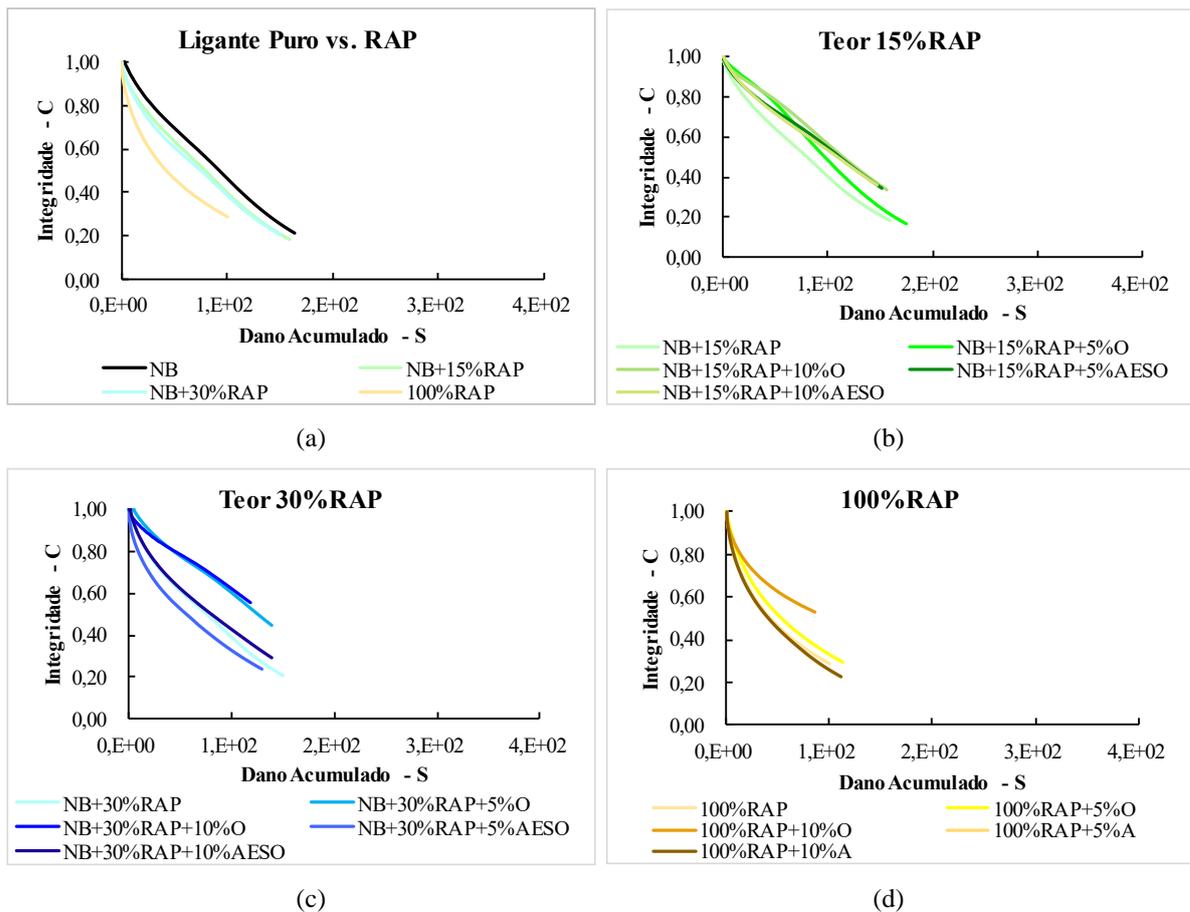
As Figuras 36 e 37 apresentam as curvas características de dano e vida de fadiga (N_f) das amostras utilizando a abordagem VECD baseada na pseudo-energia de deformação (PSE), nos três níveis de deformações aplicados, de 1,25; 2,5 e 5%.

Na curva característica de dano C vs. S (Figura 36), a integridade de todos ligantes foi prejudicada com o aumento da intensidade do dano. O ponto de ruptura define até onde a curva é traçada, sendo assim o ponto de tensão máxima aplicada no material. O ligante NB e as

amostras que contém óleo de soja resistiram mais ao dano. Já a amostra de ligante 100%RAP tem baixíssima resistência à fadiga, que pode ser explicada pela alta rigidez ou viscosidade (resultado do envelhecimento em campo) desse material, tornando-o mais suscetível às trincas.

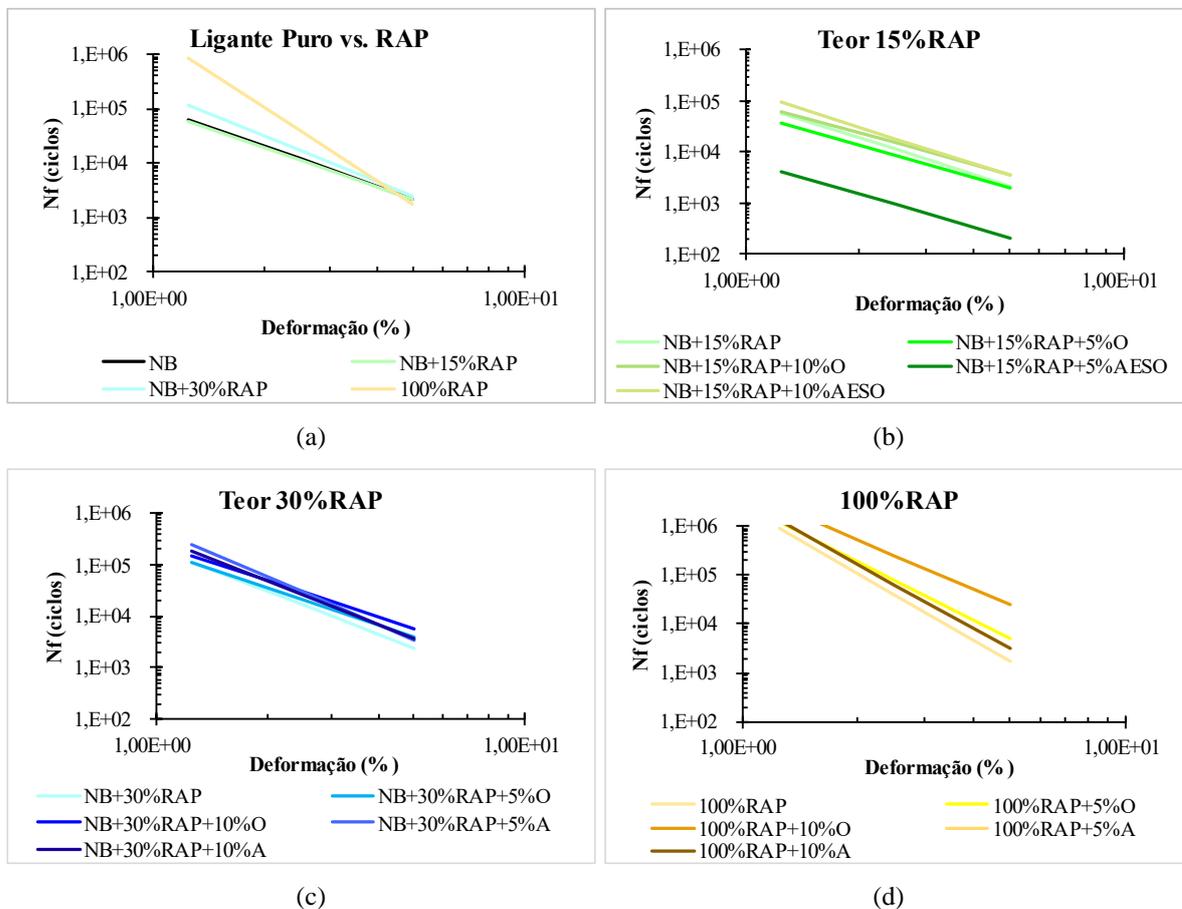
Quanto à vida de fadiga, as amostras com agente rejuvenescedor tanto para o óleo de soja quanto para o AESO, os ligantes tiveram o mesmo comportamento. Na amostra NB+30%RAP+10%O é possível perceber uma alteração na inclinação da curva, Figura 37(c), mostrando que a adição do óleo permitiu a amostra resistir a um maior número de solicitações em altas deformações. O ligante NB+15%RAP+5%AESO, mesmo em baixas deformações, não apresentou bom comportamento quanto à vida de fadiga. Os ligantes 100% RAP, claramente aumentaram sua vida de fadiga, porém quando se aumentou a deformação, a resistência à fadiga foi prejudicada.

Figura 36 - Curva característica de dano C vs. S



Fonte: Autora

Figura 37 - Curva deformação vs. N_f dos ligantes



Fonte: Autora

4.3.4 Correlações entre parâmetros físico-químicos e propriedades de fadiga e deformação permanente

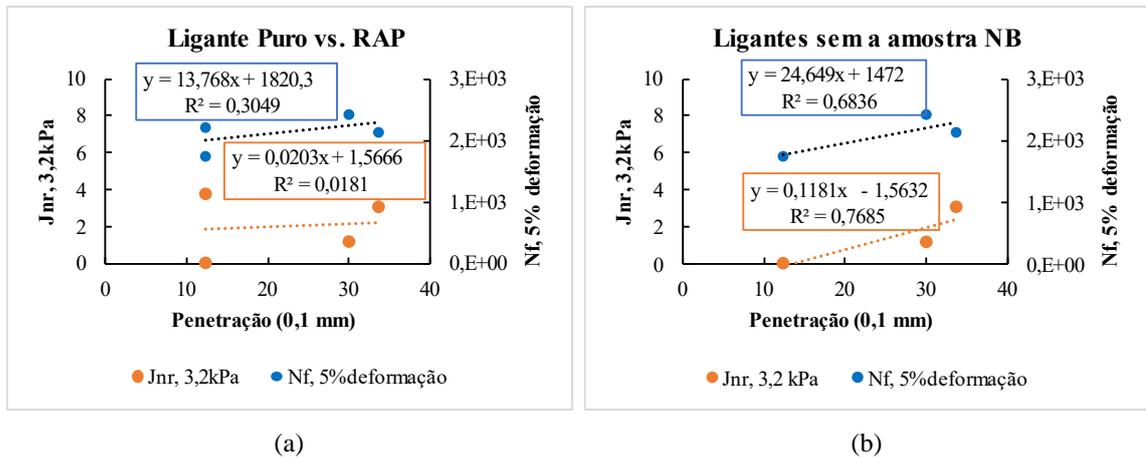
Após análise dos resultados de deformação permanente e fadiga, foi possível buscar uma correlação entre os principais parâmetros desses ensaios com as propriedades físicas dos ligantes. Além disso, uma correlação com o índice de instabilidade coloidal, determinado no teste químico de fracionamento SARA também foi realizada.

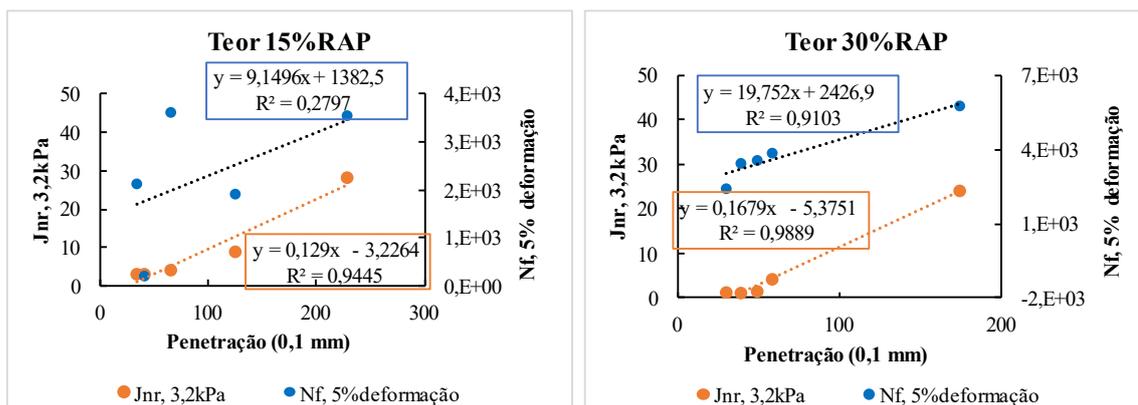
A primeira correlação é mostrada na Figura 38. O parâmetro $J_{nr(3,2kPa)}$, do teste de deformação permanente e o N_f , do teste de fadiga são correlacionados com a penetração de cada ligante. A correlação com o N_f foi realizada com os resultados considerando a maior taxa de deformação. Há baixa correlação dos dados de J_{nr} e N_f com a penetração quando se considera no conjunto de dados os resultados do ligante puro e os ligantes com RAP. Com o ligante virgem, o R^2 foi menor que 30% para todos os parâmetros. Por outro lado, ao se considerar apenas as amostras com RAP, essa correlação aumentou para aproximadamente 68%

para a fadiga e 76% para a deformação permanente. O fato de o ligante virgem não possuir o nível de envelhecimento dos demais e ser diferente do ligante do RAP pode justificar essa diferença.

Avaliando apenas os ligantes com 15% de RAP e com 5 e 10% do óleo de soja e AESO, a correlação da penetração com o parâmetro de fadiga foi baixa, em torno de 28%, já com o J_{nr} foi de 94%. Esse resultado mostrou uma relação entre os ensaios de penetração e de deformação permanente, mas o mesmo não é visto entre a fadiga e a deformação permanente. Nos ligantes com 30% de RAP, a relação da penetração, por meio do R^2 , foi de 91% com relação ao N_f e 98% com J_{nr} . Para 100%RAP, as correlações ficaram em torno de 46% para ambos os parâmetros. Os resultados mostraram que o parâmetro $J_{nr(3,2kPa)}$ possui relação com a penetração, sendo que ligantes com penetração menor tendem a ter valores maiores de $J_{nr(3,2kPa)}$. Se esperaria que ligantes com penetração mais baixas tenderiam a resistir menos à deformação permanente, o que é evidenciado pelo resultado. Mesmo que a penetração não seja propriamente um ensaio de deformação permanente de ligantes, ela se mostrou um indicativo interessante para uma primeira estimativa da susceptibilidade a deformação permanente de amostras com ligante extraído de misturas recicladas, algo que já se esperaria.

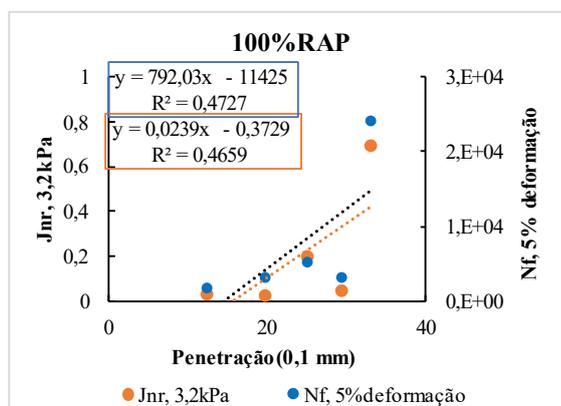
Figura 38 - Correlação de $J_{nr(3,2kPa)}$ e N_f (5% de deformação) com penetração dos ligantes





(c)

(d)

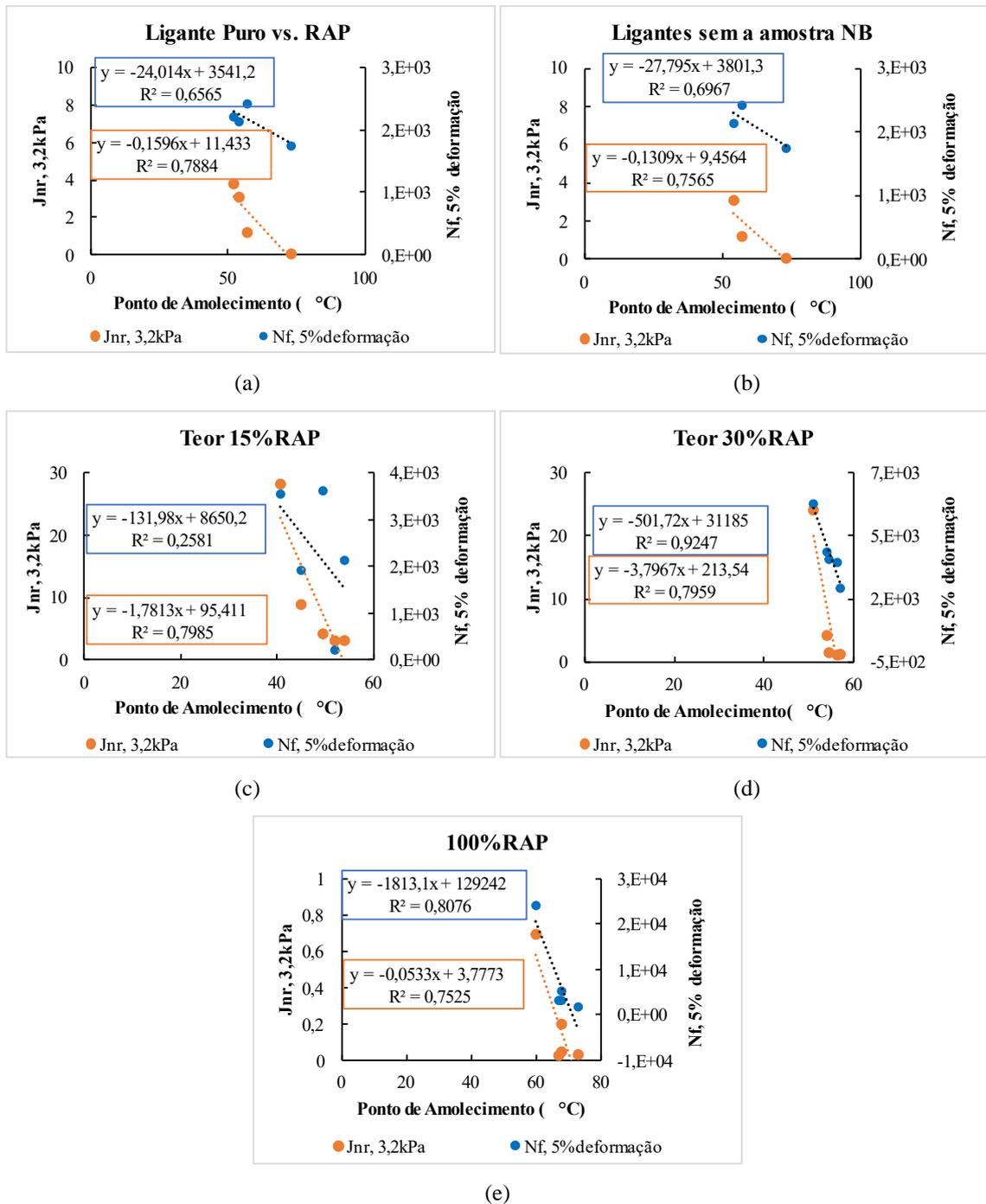


(e)

Fonte: Autora

Quanto ao P.A., as correlações com o parâmetro $J_{nr(3,2kPa)}$ de deformação permanente, mostradas na Figura 39, foram relativamente boas, com $R^2 > 75\%$. Apenas as amostras de 15% do ligante do RAP apresentaram baixa correlação entre o N_f e o PA. Resultado semelhante já havia ocorrido com as correlações entre o N_f e penetração. Uma hipótese é que o teor de 15% de RAP adicionado ao ligante, devido ao seu baixo valor, pode não se misturar homogeneamente ao ligante virgem, mesmo com 1h de homogeneização no misturador de cisalhamento. As amostras com 30% de ligante do RAP, comparada às outras, possuiu correlações mais altas, ou seja, R^2 de 92% com N_f e 80% com J_{nr} . Em contraponto ao teor de 15%, é possível que a maior quantidade de ligante do RAP, seja homogeneizada de maneira mais satisfatória ao ligante virgem, traduzindo-se em propriedades mais constantes ao longo do volume do ligante misturado e, ao se retirar uma pequena amostra do ensaio, esta acabe por representar adequadamente a totalidade do ligante.

Figura 39 - Correlação de $J_{nr(3,2kPa)}$ e N_f (5% de deformação) com o ponto de amolecimento dos ligantes

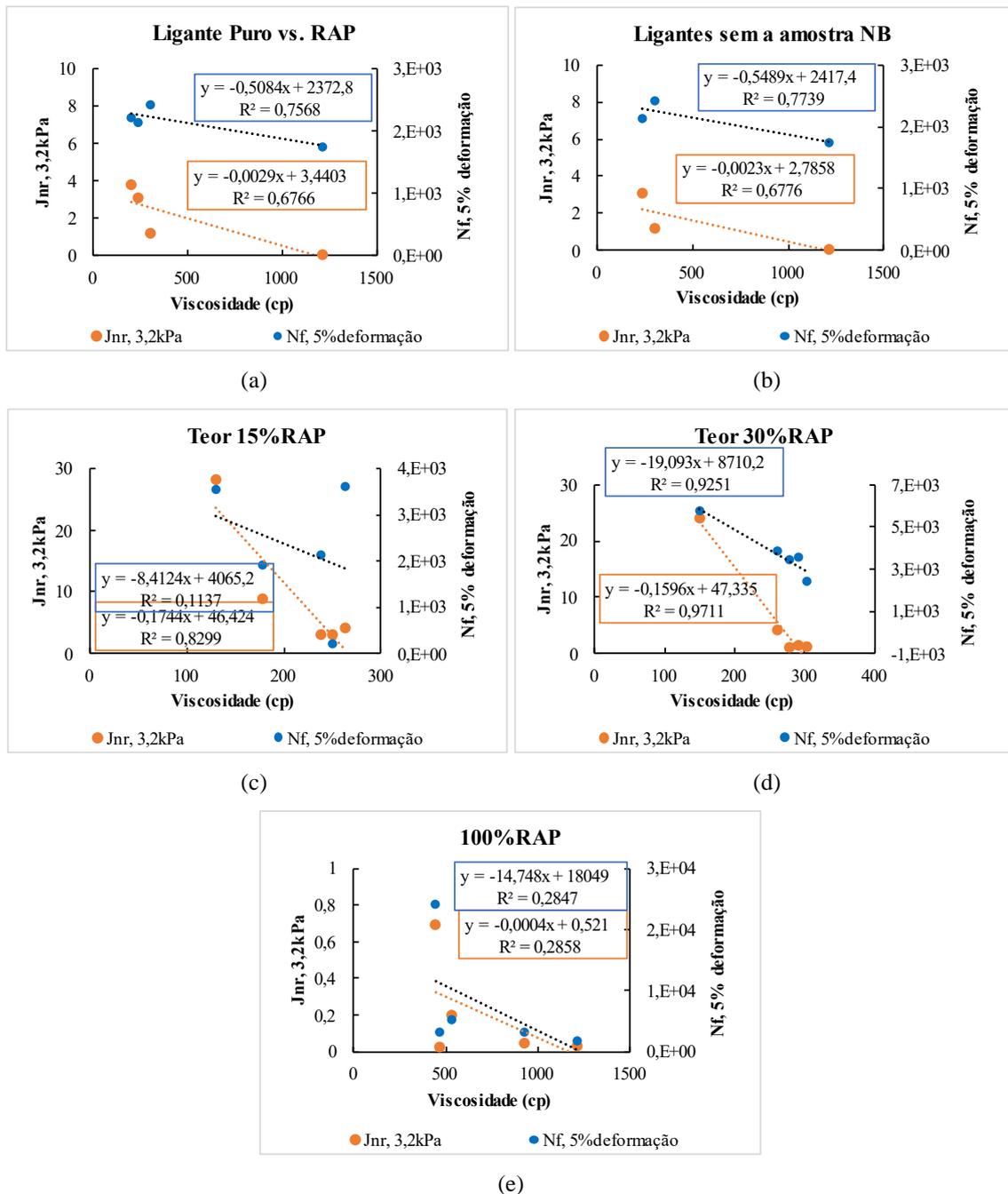


Fonte: Autora

Assim como no PA, a viscosidade apresentou valores de R^2 próximos a 70%. As amostras com 30% do ligante do RAP seguem apresentando as melhores correlações, sendo R^2 acima de 92% para os parâmetros de deformação permanente e vida de fadiga. Já para os ligantes 100% RAP, o R^2 foi o mais baixo, sendo inferiores à 30%, conforme Figura 40. Esse menor R^2 pode ser explicado pela própria variabilidade do material em que se extrai o ligante.

Como as amostras coletadas possuem grande variabilidade e as extrações e recuperações são feitas em várias etapas é possível que as diferentes amostras de ligante com 100% RAP possuam variabilidade em suas propriedades. Ao se analisar somente amostras com 100% RAP, essas podem ser alteradas levemente, enquanto que ao se adicionar 15 ou 30% de RAP essas variações se diluem no maior volume de ligante virgem das amostras.

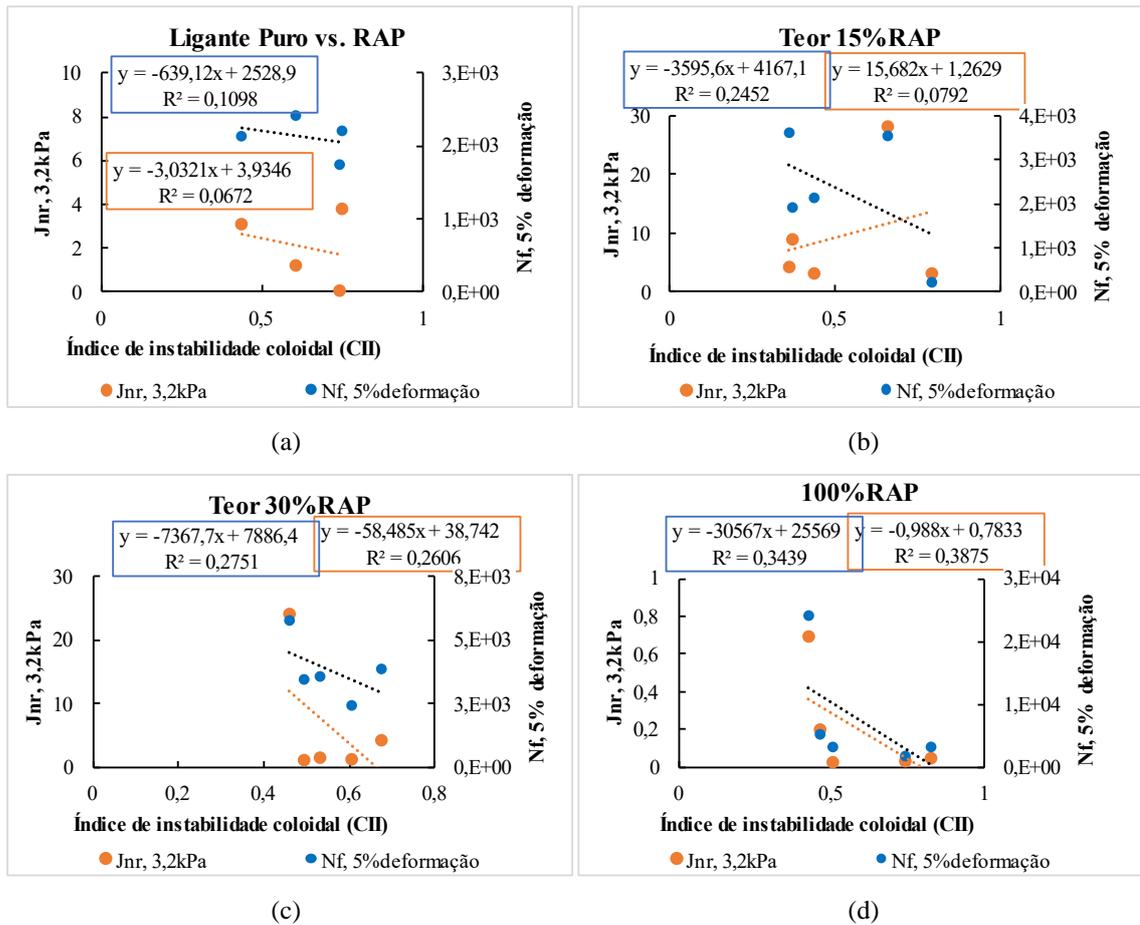
Figura 40 - Correlação de $J_{nr(3,2kPa)}$ e N_f (5% de deformação) com a viscosidade dos ligantes



Fonte: Autora

Ao relacionar o índice de instabilidade coloidal com os parâmetros de vida de fadiga e resistência à deformação permanente, demonstrados na Figura 41, encontrou-se um R^2 baixo, indicando que o índice CII não é o mais adequado para estimar o possível comportamento do ligante. Pode ser que correlacionar as frações SARA separadamente leve a um melhor R^2 , e assim verificar qual delas tem maior relação com os parâmetros de fadiga e deformação permanente (Wang e Wang, 2019).

Figura 41 - Correlação de $J_{nr(3,2kPa)}$ e N_f (5% de deformação) com a viscosidade dos ligantes



Fonte: Autora

4.4 CONCLUSÕES

O objetivo desta pesquisa foi analisar o comportamento quanto à resistência ao dano por fadiga e à deformação permanente de ligantes com RAP, alguns contendo agentes rejuvenescedores à base de óleo de soja. Os resultados contribuem para o entendimento de quais parâmetros físicos e químicos podem ajudar na previsão da resistência à fadiga e deformação

permanente, com os parâmetros de ensaios mais modernos para ligantes, como LAS e MSCR, de ligantes com RAP e rejuvenecedor à base do óleo de soja. Mostrou-se que o aumento do teor de RAP compromete a resistência à fadiga, enquanto o aumento do teor de rejuvenecedor afeta a resistência à deformação permanente, e que o agente rejuvenecedor epoxidado do óleo de soja é mais adequado para ambos os defeitos.

À luz dos métodos e materiais usados foi possível concluir o seguinte:

- Amostras com adição de 10% de óleo de soja resultaram em ligantes com maiores valores de compliância não recuperável. Isto por que estas possuem viscosidade muito abaixo se comparadas a um ligante virgem (CAP 50/70). A viscosidade apresentou boa correlação com o parâmetro J_{nr} (que indica a resistência à deformação permanente), sendo assim, um indicador razoável de resistência à deformação permanente de ligantes com RAP e com Agente rejuvenescedores a base de óleo de soja.
- Diferentemente da deformação permanente, as amostras com teores mais elevados de rejuvenecedor, tenderam a resistir mais ao dano por fadiga.
- J_{nr} e N_f apresentaram uma boa correlação com a penetração em todas as amostras. Apenas as amostras de ligantes com 15% do ligante do RAP não apresentaram boa correlação com a penetração e nem mesmo com o ponto de amolecimento.
- O índice de instabilidade coloidal não pareceu ser um bom indicador para estimar a vida de fadiga e a deformação permanente de ligantes asfálticos com RAP e agente rejuvenecedor a base de óleo de soja.

5 ESTUDO DA ADESIVIDADE DE LIGANTES ASFÁLTICOS POR MEIO DO ENSAIO *BINDER BOND STRENGTH* (BBS) DE LIGANTES COM BIO-ÓLEO COMO AGENTE REJUVENESCEDOR.

Artigo elaborado para submissão ao periódico *The Journal of Adhesion*

RESUMO

Assegurar uma adesividade adequada entre o material granular e o ligante asfáltico é de suma importância para obter uma mistura que seja capaz de resistir à umidade, entre outras coisas. A presente pesquisa tem como objetivo investigar as propriedades de adesão de 6 ligantes asfálticos produzidos com teores de 15, 30 e 100% de RAP, além da adição de 5% do agente rejuvenescedor AESO (produzido em laboratório pela epoxidação do óleo de soja). Os ligantes foram testados em dois tipos de agregados, oriundo de pedreiras distintas. Nestes agregados foram realizados o teste de força de arrancamento BBS. Foram determinadas a área LMS (tamanho molecular grande) a partir da cromatografia de permeação em gel e o índice de sulfóxidos pela espectroscopia por transformada de Fourier. Além disso, foram determinadas a penetração e ponto de amolecimento de cada ligante. Ao final, foram feitas correlações entre os parâmetros encontrados. Os resultados apontam que o aumento do teor de RAP aumentou a força de arrancamento em todas as amostras, mas a adesividade foi fortemente afetada pela ação da água. Foram encontradas boas correlações entre os resultados químicos com as forças de arrancamento, principalmente do agregado 1. O AESO promoveu um melhor efeito na resistência à adesividade na amostra com 15% de RAP. No entanto, as correlações entre as propriedades físicas e químicas não foram boas. Os resultados obtidos neste estudo contribuem para uma melhor compreensão dos mecanismos de adesividade em ligantes asfálticos e podem ser úteis para orientar futuras pesquisas nesta área.

5.1 INTRODUÇÃO

Diversos fatores influenciam a adesão entre o material granular e o ligante asfáltico, incluindo a composição química dos materiais, a característica dos agregados e a qualidade do ligante asfáltico. De acordo com Huang *et al.* (2010), a água é uma das principais preocupações no que diz respeito aos pavimentos asfálticos. A sua presença pode ocasionar a deterioração do concreto asfáltico, resultando em um aumento do aparecimento e aceleração do desenvolvimento de defeitos, conseqüentemente reduzindo a vida útil do pavimento.

A interação entre o agregado e o ligante pode ser distinta a depender da composição química dos agregados. Além disso, o ligante asfáltico pode melhorar a adesão com um agregado com o uso de um aditivo ou modificador, sendo assim é importante o papel da química /dos materiais para garantir uma boa aderência (Habal e Singh, 2018).

A adesividade da interface agregado-ligante pode ser estudada seguindo algumas teorias, como exemplo: teoria da interação molecular, teoria da reação química, teoria da energia livre de superfície e dinâmica molecular (Ji *et al.*, 2017). Habal e Singh (2018) fazem uma comparação entre os métodos SFE (*surface free energy*) e BBS (*binder bond strenght*), utilizando uma combinação de 16 amostras com diferentes teores de ligante de RAP e diferentes tipos de agregado, como o basalto, granito, calcário e quartzo. Os autores relataram falha coesiva em amostras com agregados do tipo básico, antes e após o condicionamento, indicando que, para essa combinação a água pouco interfere na adesão. Já agregados ácidos, apresentaram falha coesiva antes nas condições secas e falha adesiva após o condicionamento úmido. Os autores concluíram que, após a adição do RAP, os ligantes apresentaram uma redução na energia de coesão e a correlação entre os diferentes métodos depende do tipo de agregado e do padrão de falha.

Vários métodos para avaliar a adesividade agregado-ligante se concentram em visualizar a perda de adesão ou coesão entre o ligante asfáltico e a superfície do agregado (Mazumder *et al.*, 2018). A metodologia BBS surgiu como um procedimento que avalia diretamente a força necessária para quebrar a ligação entre o adesivo (ligante asfáltico) e a superfície (agregado) usando um dispositivo de adesão (AASHTO TP 91, 2016). Lucas Júnior *et al.* (2022) investigaram os efeitos da reologia e da adesividade de ligantes asfálticos em diferentes tipos de agregados na resistência ao condicionamento úmido. Os autores mediram a adesão utilizando o teste BBS. As forças de arrancamento foram correlacionadas com o percentual de área do agregado recoberta pelo ligante asfáltico (obtido por tecnologia de processamento de imagem digital). Os resultados permitiram chegar a conclusão de que a força de adesão pode não ser influenciada pelo contato agregado-ligante, mas a boa adesão entre eles pode evitar possíveis danos causados pela umidade.

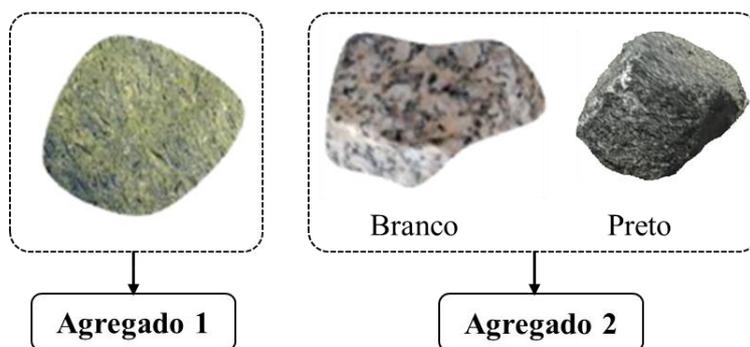
A presente pesquisa tem por objetivo investigar as propriedades de adesão de ligantes asfálticos produzidos com RAP, além da adição de agente rejuvenescedor AESO (produzido em laboratório pela epoxidação do óleo de soja).

5.2 METODOLOGIA

5.2.1 Preparação das amostras para ensaios

A pesquisa contou com o uso de agregados para realização dos ensaios de adesividade, mostrados na Figura 42. Foram coletadas rochas graníticas das pedreiras Yolita LTDA – Pyla e fonolíticas da OCS Mineradora, ambas localizadas no estado do Ceará, mais especificamente na Região Metropolitana de Fortaleza. Foram selecionados agregados destas duas pedreiras por apresentarem diferentes características sendo dos tipos biotita e fonólito, respectivamente. O agregado 2 conta com 2 tipos de colorações, por isso a denominação “branco” e “preto”. Foram distinguidos quanto a coloração, pois foram encontrados agregados de coloração branca e preta na mesma pedreira. Avaliou-se a influência dos tipos de agregados na adesividade com o ligante asfáltico.

Figura 42 - Agregados utilizados no trabalho



Fonte: Autora

Antes da preparação dos ligantes a serem estudados, foi extraído e recuperado o ligante de uma determinada quantidade de RAP. A extração do ligante foi realizada pelo método de Refluxo (Método B - D2172, 2011) e foi usado o método Abson para recuperação do ligante (ASTM D2172, 2011).

As amostras foram preparadas em um misturador de cisalhamento, na temperatura de 150°C, durante 1 hora, com taxa de cisalhamento de 1000rpm. Estes critérios para produção de ligante não são normatizados e foram adotados seguindo um padrão que se encontra em outras pesquisas (Uchoa *et al.*, 2021). Foram considerados os teores de 15 e 30% do ligante do RAP na mistura com o CAP 50/70, em relação à massa total.

Como aditivo rejuvenescedor, será utilizado o óleo de soja acrilado-epoxidado (AESO), obtido por meio da epoxidação do óleo de soja. O AESO foi produzido em duas etapas a partir do óleo de soja: (i) epoxidação do óleo de soja pelo método descrito em Oliveira *et al.* (2020); (ii) o intermediário epóxi foi colocado para reagir com ácido acrílico na presença de um catalisador.

Com todos os materiais necessários para produzir os ligantes, as amostras ficaram divididas em 6 ligantes, como consta na Tabela 11.

Tabela 11 - Separação das amostras

Amostra de Ligantes e suas proporções	Nomenclatura
CAP 50/70 Puro	NB
100%Ligante RAP	100%RAP
85%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP	NB+15%RAP
70%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP	NB+30%RAP
80%CAP 50/70 + 15%Ligante RAP + 5% AESO	NB+15%RAP+5%AESO
65%CAP 50/70 + 30%Ligante RAP + 5% AESO	NB+30%RAP+5%AESO

Fonte: Autora

5.2.2 Ensaios físicos e químicos

O CAP 50/70 (ligante virgem), o ligante do RAP e as demais amostras modificadas serão caracterizadas pelos ensaios físicos de penetração (ABNT NBR 6576/2007) e ponto de amolecimento (DNIT 131/2010).

O Ensaio de Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) foi realizado utilizando do IR Prestige espectrômetro (SHIMADZU) com números de onda variando de 4000 a 400cm⁻¹ e resolução de 4cm⁻¹. A área de sulfóxido, referente à oxidação, foi determinada utilizando o *software* origin, com integração da área em torno do pico 1030cm⁻¹ (sulfóxidos). Com isso, foram encontrados os índices de sulfóxido (I_{S=O}). Além disso, encontrou-se as áreas de grupos que não se alteram com envelhecimento ou rejuvenescimento dos ligantes, geralmente utilizados para a determinação dos índices de carbonilas (I_{C=O}) e sulfóxidos (I_{S=O}). A área dos picos para estes grupos foram 1460cm⁻¹ (metileno – CH₂) e 1376 cm⁻¹ (metil – CH₃). Os índices foram determinados utilizando a Equação 7:

$$I_{S=O} = \frac{A_{1030}}{A_{1460} + A_{1376}} \quad (7)$$

A cromatografia de permeação em gel foi realizada para encontrar a área das partículas grandes de um ligante. O perfil cromatográfico foi determinado em um cromatógrafo SHIMADZU LC-20AD com detector de índice de refração RID-10A a 30°C. A fase móvel foi tetrahidrofurano (THF), com fluxo de 1,0 mL/min e o volume de amostra injetada foi de 20µL.

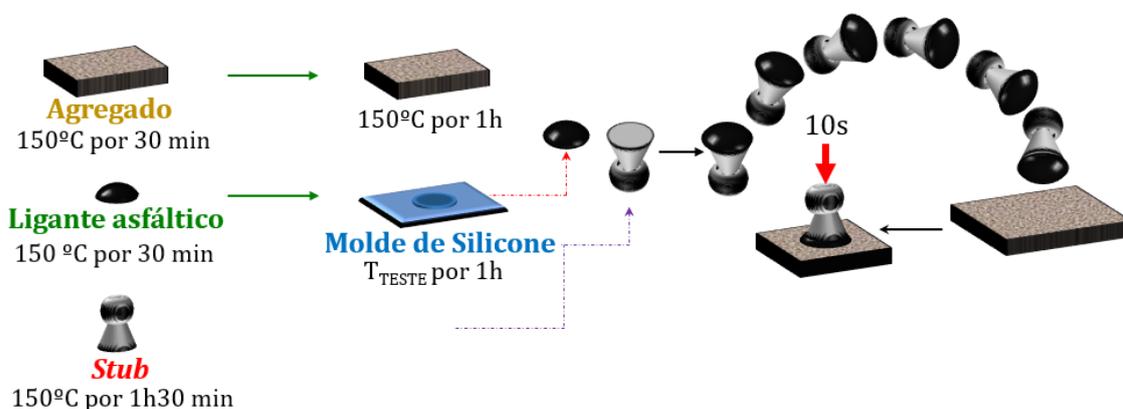
A curva de calibração foi elaborada com soluções de poliestireno em THF na concentração de 0,1% (m/v) utilizando os padrões com as seguintes massas molares (725; 953; 2,23 x 10³; 4,71 x 10³; 2,57 x 10⁴g/mol). A faixa de distribuição de resposta do teste GPC é geralmente dividida em 3 regiões e 13 pequenas partes de acordo com o tamanho molecular do asfalto. As três regiões incluíam tamanho molecular grande (LMS), tamanho molecular médio (MMS) e tamanho molecular pequeno (SMS).

5.2.3 Ensaio de adesividade agregado-ligante

No ensaio BBS, a adesividade entre o agregado e o ligante é testada por arrancamento. O procedimento é normatizado pela AASHTO TP 91 (2016), em que se utiliza o equipamento PATTI (equipamento pneumático), para medir a adesividade ligante-agregado. A Figura 43 demonstra um esquema simplificado da preparação de amostras. Neste ensaio, são necessárias placas de agregados planas e cortadas com espessuras semelhantes.

Antes de iniciar o ensaio, as placas devem ser higienizadas em banho ultrassônico durante 60min a 60°C. Após a limpeza, a placa de agregado é aquecida em estufa a 150°C durante 30min para remoção da água, enquanto isso, os *stubs* devem ser aquecidos na mesma temperatura por 1h30min, até o momento da colagem. O ligante também é aquecido até atingir a fluidez e moldado para ser colocados nos *stubs*. A placa de agregado deve receber o *stub* com ligante para então ser submetido às condições secas, com tempo de preparação de 24h, e úmidas, com tempo de 26h, acrescido de 2h a mais comparado à condição seca devido a períodos de espera de 1h, após colagem do *stub* e após retirada da condição submersa.

Figura 43 - Esquema de preparação de amostra para ensaio BBS



Fonte: Autora.

No caso deste trabalho, o arrancamento é realizado por equipamento hidráulico PosiTest AT-A, mostrado na Figura 44, acoplado nos *stubs*. Durante o ensaio, o arrancamento é medido após aplicação de uma força de tração até que ocorra a falha, quando a tensão aplicada excede a força coesiva ou adesiva do ligante. A força de arrancamento pode ser calculada com base na Equação 8.

$$POTS = \frac{(BP \cdot A_g) - C^*}{A_{ps}} \quad (8)$$

Em que:

$POTS$: força de arrancamento (MPa);

A_g : área de contato da junta com a placa de pressão (mm²);

BP : pressão de ruptura (mm);

A_{ps} : área de contato de arrancamento (mm²);

C^* : constante do pistão.

Figura 44 - Equipamento usado em ensaio de arrancamento BBS



Fonte: Lucas Júnior (2018)

5.3 RESULTADOS

5.3.1 Ensaios físicos e químicos das amostras

A Tabela 12 apresenta os resultados encontrados para os testes físicos dos ligantes asfálticos. A penetração, entre os três parâmetros, foi a que mais variou com a presença do ligante do RAP e agente rejuvenescedor. O RAP diminuiu em 46 e 52% a penetração ao adicionar 15 e 30% de RAP, respectivamente. Com 5% do AESO, tendo por base a amostra NB+15%RAP, o rejuvenescedor aumentou em 17% a penetração. Avaliando a amostra NB+30%RAP, o aumento foi de 30%. O AESO permitiu que as amostras se tornassem menos viscosas e tal afirmação pode ser presumida nos outros testes físicos. Não houve grandes variações no ponto de amolecimento, apenas a amostra 100% RAP apresentou ponto de amolecimento superior aos demais. A viscosidade a 135°C, aumentou em 27 e 88% para as amostras com 15 e 30% de RAP, respectivamente. Pequenas variações na viscosidade foram percebidas com a adição do AESO, enquanto a viscosidade aumentou para o teor de 15%, na amostra com 30%RAO reduziu.

Tabela 12 - Resultados físicos e químico das amostras analisadas.

Amostras	Caracterização Física			FTIR	GPC
	Ponto de Amolecimento (°C)	Penetração (0,1mm)	Viscosidade a 135°C	CI	LMS
NB	52	63	381	0,75	2,01
NB+15%RAP	54	34	485	0,44	6,32
NB+30%RAP	57	30	718	0,60	7,39
100%RAP	73	12	3125	0,74	12,10
NB+15%RAP+5%AESO	52	40	513	0,80	3,74
NB+30%RAP+5%AESO	56	39	633	0,50	6,76

Fonte: Autora

5.3.1 Adesividade

A Figuras 45, 46 e 47 mostram os valores médios da força arrancamento (*POTS*) das amostras NB, NB+15%RAP, NB+30%RAP, 100%RAP, NB+15%RAP+5AESO e NB+30%RAP+5%AESO. Foi testada a adesividade para três rochas do tipo granítica para o condicionamento úmido e seco. Lucas Junior (2018) mostra as principais diferenças na composição química de rochas de mesma origem das coletadas para esta pesquisa. De um modo geral, os agregados 1 e 2 possuem o mesmo teor de sílica (SiO₂). Quando comparados aos agregados 2 de coloração branca e preta, o autor encontra uma variação maior desse composto. Outros compostos químicos dos agregados também foram determinados, como: MnO, Al₂O₃, K₂O, SiO₂, Fe₂O₃ e CaO, sendo que tais compostos foram correlacionados com a propriedade de adesão dos ligantes. Tendo em vista a variação da força de arrancamento entre os agregados,

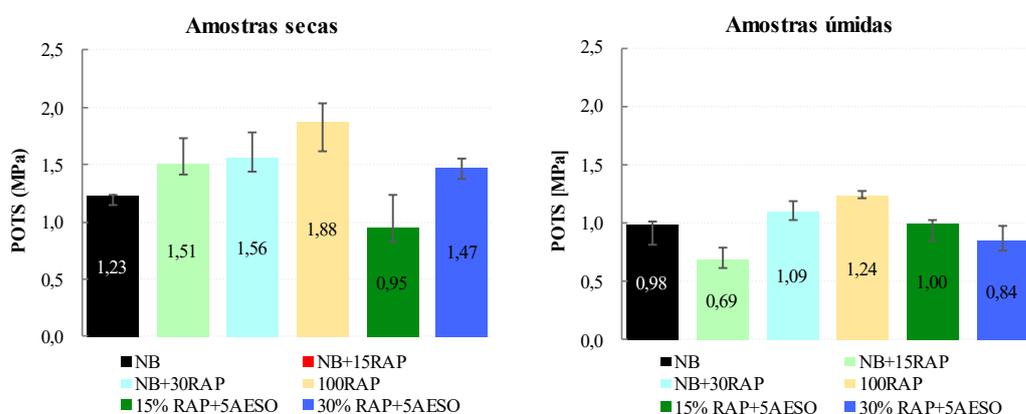
percebeu-se que a composição química desses materiais influenciou fortemente a adesão com o ligante asfáltico. A presente pesquisa não faz correlação entre compostos químicos dos agregados e força de arrancamento, mas será feita uma correlação com resultado obtido em ensaio químico.

Ao avaliar os *POTS* de cada uma das amostras, é possível perceber que o aumento do teor de RAP implicou em uma maior força de arrancamento do ligante na condição seca. Isto pode ser explicado pela elevada rigidez do ligante do RAP. Uma observação deve ser feita sobre o ligante 100%RAP, que para o agregado 2, não seguiu a tendência em aumentar o valor de *POTS*. Considerando o ligante NB+30%RAP, o *POTS* do ligante 100%RAP reduziu em 20% no agregado branco e 5% no agregado preto. Na condição úmida, esse comportamento se manteve.

Com o agente rejuvenescedor, na condição seca dos agregados 1 e 2 (branco), o *POTS* de NB+15%RAP comparado à NB+15%RAP+5%AESO reduziu em 20%. Já para a amostra NB+30%RAP e NB+30%RAP+5%AESO de ligante do RAP, a redução foi em torno de 5%. No agregado 2 (preto), quase não houve redução de *POTS* para as amostras com 15% de RAP.

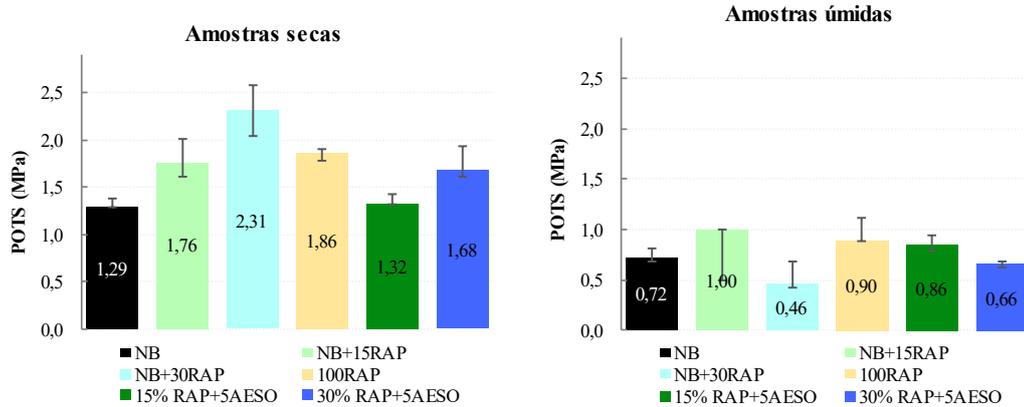
Na condição úmida, em todas as amostras se evidenciou uma queda no valor de *POTS*, indicando que a adesividade é afetada na presença de água, porém os ligantes com RAP apresentaram maior queda no valor do arrancamento se comparados ao ligante virgem. Os resultados estão de acordo com a literatura para ligantes envelhecidos (Habal e Singh, 2017).

Figura 45 - Valores médios da força arrancamento (*POTS*) do Agregado 1



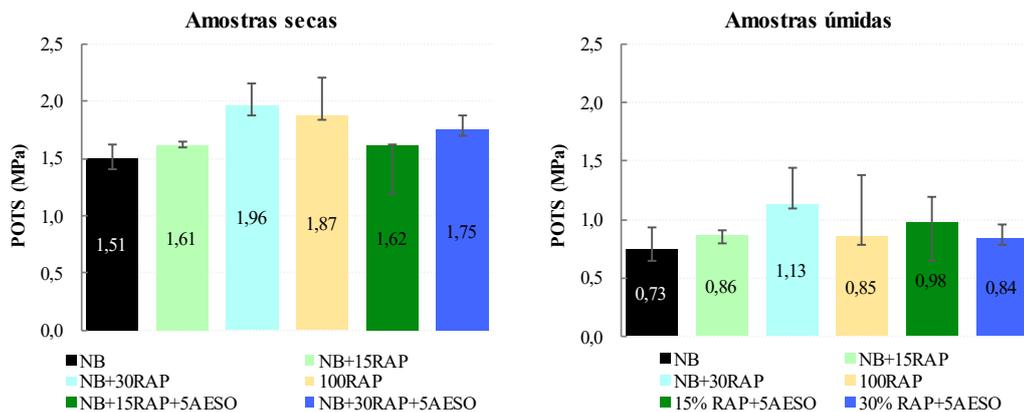
Fonte: Autora

Figura 46 - Valores médios da força arrancamento ($POTS$) do Agregado 2 (Branco)



Fonte: Autora

Figura 47 - Valores médios da força arrancamento ($POTS$) do Agregado 2 (Preto)



Fonte: Autora

Diversas características podem estar relacionadas a essa variação na força de arrancamento dos ligantes estudados. Desde características físicas como propriedades químicas e principalmente reológicas dos ligantes (Lucas Júnior, 2018). A Tabela 13 traz os valores de R_{POTS} para cada agregado, que considera a relação entre o condicionamento seco e úmido. Avaliando os resultados encontrados, o agregado 2, principalmente a amostra NB+30%RAP, é a que mais apresenta variação entre a condição seca e úmida, isto porque a R_{POTS} tem menor valor, o que significa uma maior variação entre a adesão nos condicionamentos. O agregado 1 é o que apresenta os valores de R_{POTS} mais próximos entre as condições e ainda assim em todos os casos a variação é significativa, indicando que estas amostras tem a maior possibilidade em possuir um comportamento inconstante quando à adesividade, exceto a amostra NB+15%RAP+5%AESO, que a variação foi mínima. Estes resultados são importantes para constatar previamente o quanto a adesividade vai variar com a ação da água. Mesmo que a força

de arrancamento dos ligantes com RAP seja maior, isso não significa que sejam as melhores escolhas para um projeto de mistura asfáltica.

Tabela 13 - R_{POTS} de todas as amostras

AMOSTRAS	R_{POTS} (%)		
	Agregado 1	Agregado 2 - Branco	Agregado 2 - Preto
NB	79,67	55,81	48,34
NB+15%RAP	45,70	56,82	53,42
NB+30%RAP	69,87	19,91	57,65
100%RAP	65,96	48,39	45,45
NB+15%RAP+5% AESO	105,26	65,15	60,49
NB+30%RAP+5% AESO	57,14	39,29	48,00

Fonte: Autora

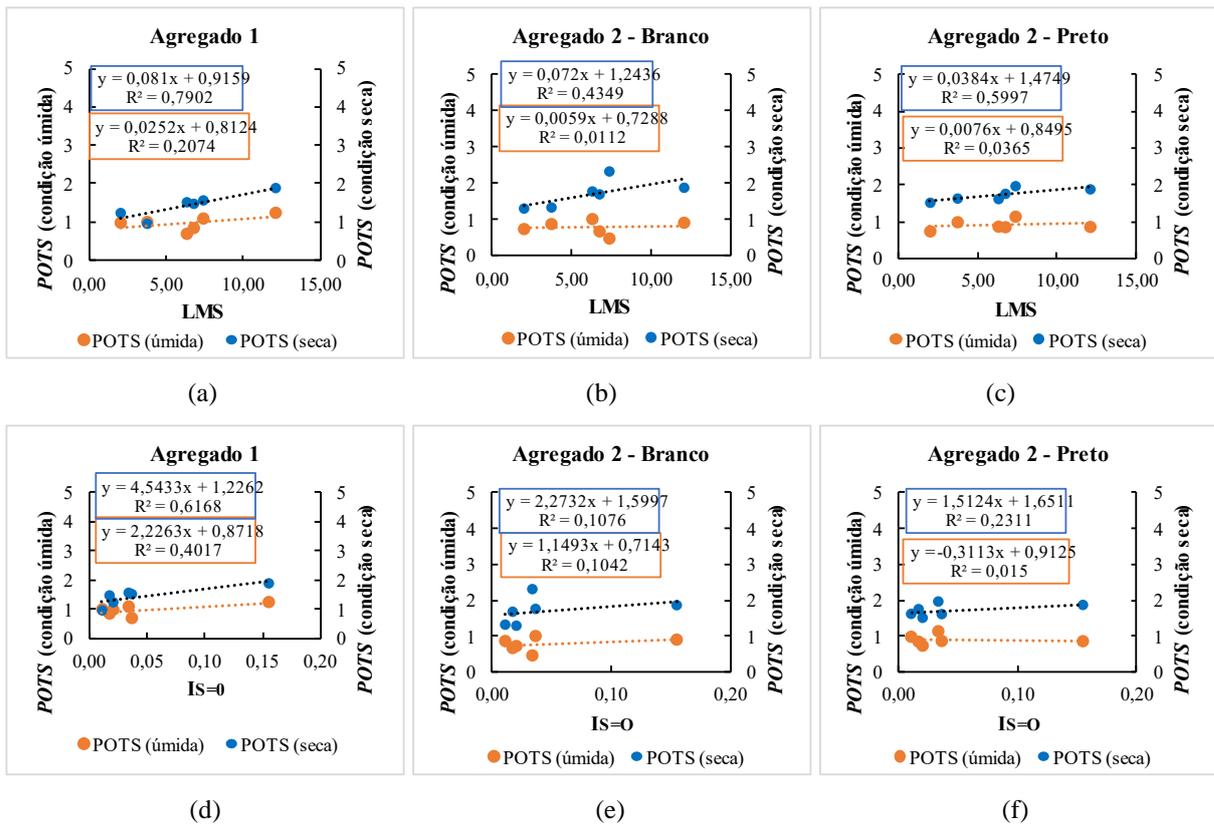
A Figura 48 traz as correlações das forças de arrancamento com resultados obtidos em teste químico. O primeiro resultado a ser comparado é o LMS (*Large Molecular Size*), obtido no teste GPC. Shen *et al.* (2007) mostraram que o envelhecimento aumentou o número de LMS no asfalto, sendo assim aumenta o grupo de asfaltenos. Esse aumento vai interferir na propriedade de adesão dos ligantes à medida em que se acrescenta o ligante do RAP, como foi visto nos gráficos de Força de arrancamento.

O segundo resultado a ser tratado é o índice de sulfóxidos ($I_{S=O}$) obtido por meio do FTIR. É um indicador do aumento do nível de envelhecimento, ou rejuvenescimento dos ligantes. O índice de carbonila ($I_{C=O}$) não foi considerado, pois os valores obtidos incluem carbonilas do agente rejuvenescedor, então não é o melhor indicativo do nível de oxidação.

Avaliando a correlação LMS e POTS, no agregado 1, o R^2 foi de aproximadamente 80% na condição seca, e reduziu para 20% na condição úmida. No agregado 2, o R^2 chegou a aproximadamente 50% na condição seca, e valores baixíssimos na condição úmida, abaixo de 4%. Quando se avalia o índice de sulfóxido, no agregado 1 a correlação chegou a quase 70% na condição seca e 40% na condição úmida. No agregado 2, o R^2 é abaixo de 24% na condição seca e 10% na condição úmida.

De modo geral, o agregado 1 mostrou uma melhor correlação dos dados de POTS com os resultados químicos apresentados, principalmente na condição seca. Já para o agregado 2, concluiu-se que as propriedades químicas apresentadas não podem ser indicadores confiáveis para estimar a força de arrancamento dos ligantes.

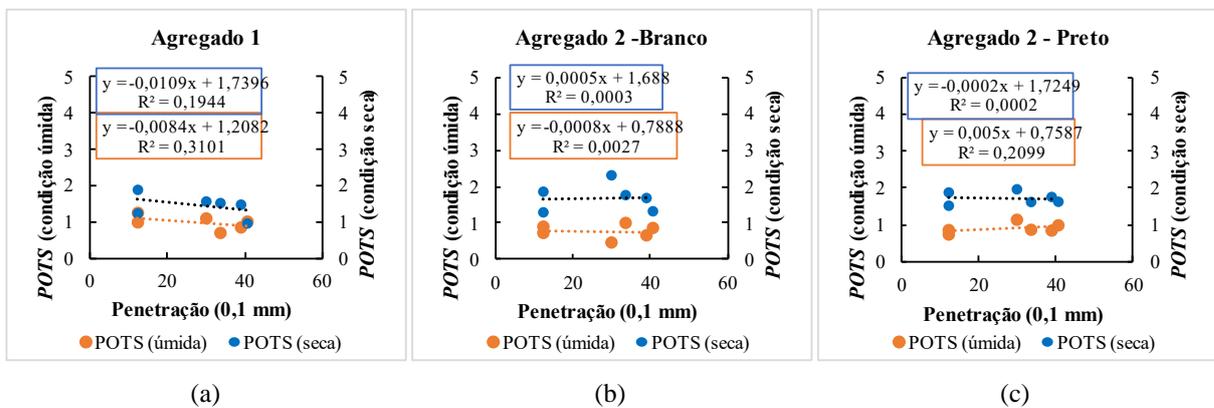
Figura 48 – Correlação entre *POTS* com LMS e $I_{S=0}$

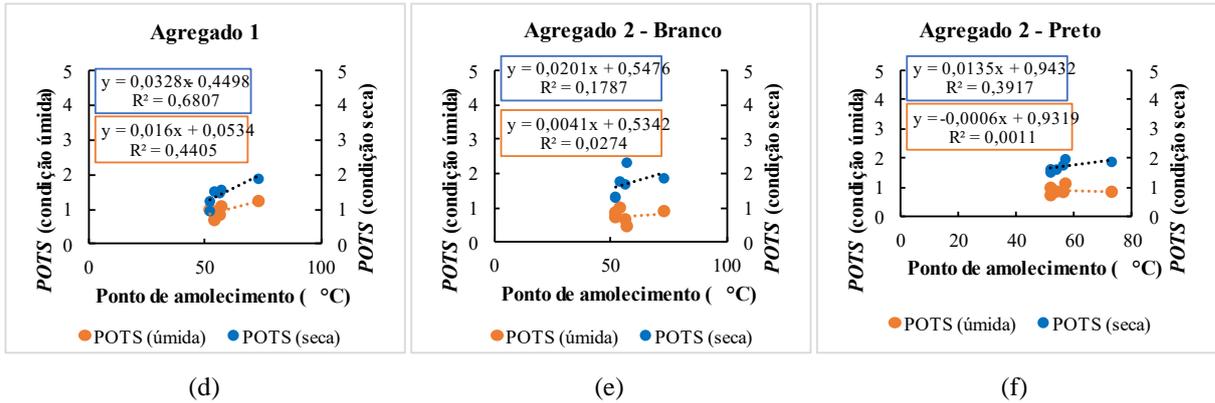


Fonte: Autora

A Figura 49 apresenta as correlações entre as *POTS* e as propriedades físicas dos ligantes, ou seja, penetração e ponto de amolecimento. Em todos os casos o R^2 não foi satisfatório, com valores muito baixos. Sendo assim, as propriedades físicas parecem não ser bons indicadores na previsão de força de arrancamento.

Figura 49 – Correlação entre *POTS* com Penetração e Ponto de amolecimento

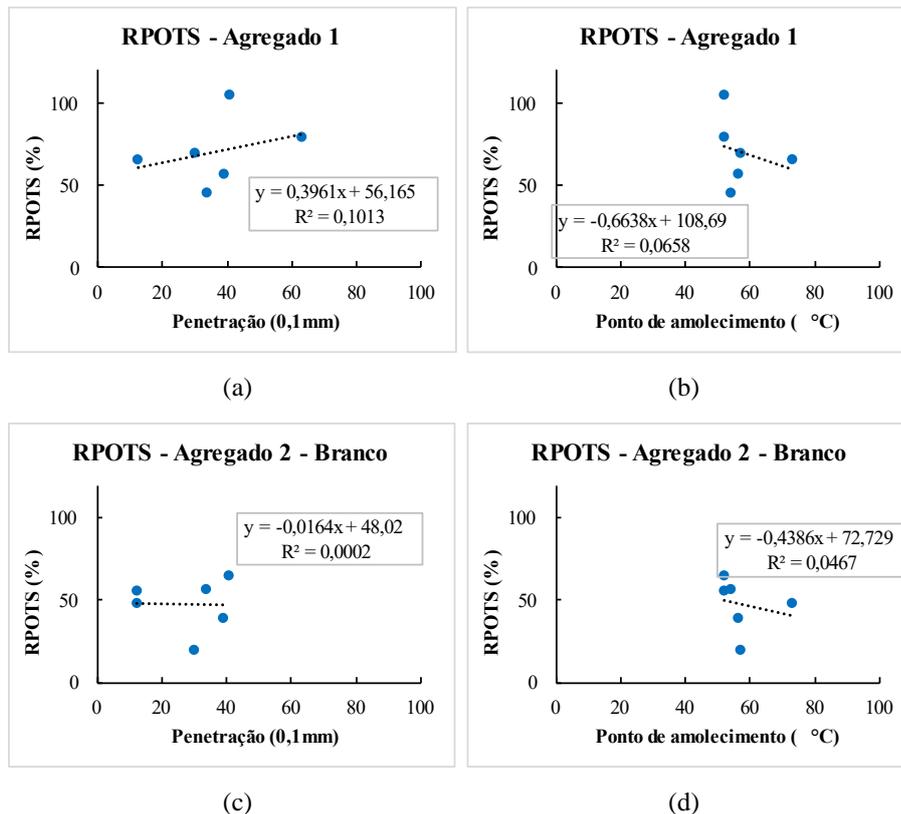


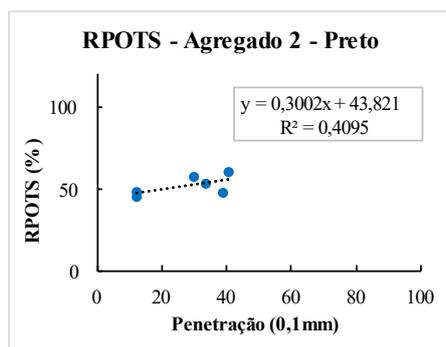


Fonte: Autora

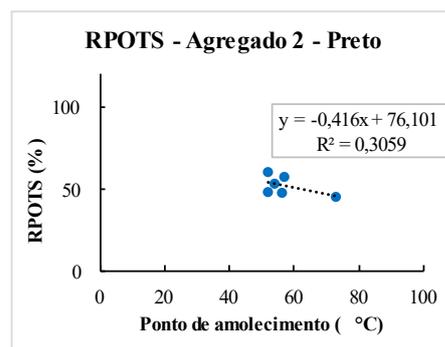
A Figura 50 traz as correlações da R_{POTS} com os testes de penetração e ponto de amolecimento. O agregado 1 e agregado 2 (branco) não resultou em boas correlações, pois os valores obtidos foram menores que 10%, tanto para a penetração, quanto para o ponto de amolecimento. A maior correlação das R_{POTS} , e ainda assim baixa, foi para o agregado 2 (preto), sendo, 40% com a penetração e 30% com o ponto de amolecimento. Conclui-se que os parâmetros físicos correlacionados não são um bom indicativo na previsão do comportamento quanto à adesividade.

Figura 50 – Correlação R_{POTS} com penetração e ponto de amolecimento





(e)



(f)

Fonte: Autora

5.4 CONCLUSÕES

O objetivo da pesquisa foi avaliar a adesividade de ligantes com diferentes teores de RAP e agente rejuvenescedor. De acordo com os resultados obtidos neste estudo, pode-se concluir o seguinte:

- A adesividade é fortemente afetada pelo teor de ligante do RAP e a ação da água. O agente rejuvenescedor promoveu um melhor efeito na resistência à adesividade na amostra com 15% de ligante do RAP, pois a variação entre a resistência ao arrancamento com o condicionamento úmido e seco não apresentou muitas variações. Este é um indicativo da boa atuação do AESO na adesividade. Na amostra com 30%RAP não gerou efeitos significativos.
- Quanto maior o teor de RAP, maior a força necessária para realizar o arrancamento das amostras na condição seca, porém, deve-se considerar que na condição úmida esse comportamento pode ser alterado. Ainda que a força de arrancamento seja maior, a adesividade sofre muita variação na presença de umidade, confirmado pelas relações R_{POTS} . O agente rejuvenescedor AESO foi capaz de reduzir os valores de POTS. Uma análise visual é recomendada para verificar qual o tipo de falha adesiva e concluir se essa redução é de fato um ponto negativo.
- Em geral, as correlações com as propriedades físicas e químicas não foram boas. Mesmo os valores de R_{POTS} não foram tão bem relacionados com os parâmetros físicos.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O presente trabalho traz importantes contribuições para o estudo dos ligantes asfálticos, fornecendo informações sobre a qualidade dos ligantes do RAP, a influência dos rejuvenescedores e o nível de envelhecimento nas propriedades reológicas e de adesividade. Os resultados obtidos podem ser úteis para o desenvolvimento de novos ligantes e misturas asfálticas mais eficientes e duráveis. Foi apresentada uma análise detalhada e abrangente das propriedades físicas, químicas, reológicas e de adesividade de ligantes asfálticos produzidos com parcela de ligante extraído de material asfáltico fresado, o RAP, além de utilizar um óleo de soja como agente rejuvenescedor. O processo de extração do ligante do RAP foi o de refluxo e a recuperação se deu por meio do método Abson. Com o ligante obtido do RAP foi possível preparar amostras de ligantes contendo teores de 15 e 30% deste ligante do RAP (% em massa total do ligante), sendo as amostras rejuvenescidas com 5 e 10% do óleo de soja. Todas as amostras foram submetidas aos ensaios de Penetração, Ponto de amolecimento e Viscosidade Rotacional, FTIR, SARA e GPC, Varredura de Frequência para determinação das curvas mestras, MSCR, LAS e BBS.

6.1. Principais limitações da pesquisa

- Uma das limitações é trabalhar com o RAP de origem desconhecida. Dessa forma, não se tem muitas informações sobre a composição do material, o que dificulta associar determinados comportamentos do ligante do RAP às características de origem do RAP. Saber qual o tipo de ligante, o nível de envelhecimento poderia complementar o estudo.
- O processo de extração e recuperação do RAP pelos métodos adotados nesta pesquisa são demorados e resultam em uma quantidade pequena de ligante recuperado, o que demanda muito tempo para obter a quantidade suficiente de ligante para preparação das amostras.
- Outras limitações se deram em torno de ensaios reológicos por conta de problemas técnicos com o equipamento utilizado para realização dos testes, que não permitiram ensaiar amostras em temperaturas abaixo de 20 °C.

6.2. Principais conclusões da pesquisa

A partir dos resultados obtidos nos ensaios realizados foi possível chegar às seguintes conclusões:

- Os ensaios básicos de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, podem trazer um indicativo da qualidade dos ligantes do RAP. Amostras com baixa viscosidade foram as mais suscetíveis ao acúmulo de deformação permanente. As correlações realizadas entre as propriedades físicas e de resistência à deformação permanente comprovam essa afirmação.
- Quando estudado o óleo de soja como agente rejuvenescedor, deve-se considerar que o material possui carbonilas em sua estrutura, sendo assim, avaliar as carbonilas (C=O) como critério de envelhecimento ou rejuvenescimento entre ligantes pode resultar em uma conclusão imprecisa. Neste caso, recomenda-se avaliar por meio das bandas de sulfóxidos (S=O). Desta forma, as correlações com os demais parâmetros do ligante seriam mais apropriadas. Os parâmetros físicos de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, assim como o índice de sulfóxidos demonstraram boa correlação com as propriedades reológicas dos ligantes. Os ensaios químicos mostraram que o óleo de soja e o AESO foram capazes de reduzir as bandas características de sulfóxidos, referentes ao envelhecimento. Os resultados permitiram observar as diferenças entre os rejuvenescedores e correlacionar os resultados com outras propriedades para justificar o comportamento do ligante. O índice de sulfóxido tem boa correlação com o módulo complexo do ligante.
- As amostras com teores mais elevados de rejuvenescedor, tendem a resistir mais ao dano por fadiga, porém não deve ser considerado o ligante como bom apenas por este critério, já que teores mais elevados de rejuvenescedor podem prejudicar o desempenho relativo à deformação permanente.
- O J_{nr} e N_f apresentaram uma boa correlação com a penetração. Apenas o N_f das amostras com 15% de ligante do RAP apresentou correlação baixa. O mesmo acontece ao se correlacionar com o ponto de amolecimento. Os resultados sugerem que as propriedades físicas já permitem prever o comportamento dos ligantes quanto aos defeitos de deformação permanente e fadiga.
- O nível de envelhecimento, causado pelo aumento do teor de RAP em uma mistura entre ligantes, influencia a adesão nos agregados. Amostras mais viscosas tendem a ter uma força de arrancamento maior. Quanto maior o teor de RAP maior a força necessária para realizar o arrancamento das amostras na condição seca, porém, deve-se considerar que na condição úmida esse comportamento pode ser alterado. Ainda que a força de arrancamento seja maior, a adesividade sofre muita variação na presença de umidade, confirmado pelas

relações R_{POTS} .

6.3 Recomendações para trabalhos futuros

Numa pesquisa extensa como a aqui apresentada, diversas são as frentes que poderiam ter sido perseguidas e que, por questão de necessidade de finalização de uma dissertação de mestrado, não o foram. Portanto, as seguintes recomendações são sugeridas para pesquisas futuras:

- Realizar os mesmos testes para teores inferiores a 10% de agente rejuvenescedor à base do óleo de soja, visto que a maioria dos ligantes com esse teor apresentou resultados insatisfatórios e distantes de um ligante convencional CAP 50/70.
- Investigar as propriedades de um RAP de origem conhecida, pois a variabilidade do pavimento reciclado é um fator de grande influência nos resultados obtidos. Pode ser que as conclusões obtidas neste estudo não concorde com resultados obtidos em outra pesquisa que utiliza um RAP de outra origem.
- Avaliar outros tipos de biorejuvenescedores, ou até mesmo acrescentar um melhorador de adesividade e verificar as propriedades de deformação permanente, fadiga e adesividade.
- Produzir amostras de misturas asfálticas recicladas nos mesmos teores e determinar se a vida de fadiga e deformação permanente das mesmas seguem a mesma tendência dos ligantes.
- Investigar o dano por umidade induzida de misturas asfálticas recicladas.
- Desenvolver uma técnica para aferir a adesividade/coesividade entre ligantes virgens e ligantes do RAP, por meio de ensaios de arrancamento.
- Produzir misturas asfálticas com diferentes teores de RAP e rejuvenescedores e determinar os indicadores de Grau de ativação (DoA) e Grau de interação (DoB) para quantificar o quanto os ligantes e rejuvenescedores interagem,

REFERÊNCIAS

ABBAS, A. R.; MANNAN, U. A.; DESSOUKY, S. Effect of recycled asphalt shingles on physical and chemical properties of virgin asphalt binders. **Construction and building materials**, Ohio, v. 45, p. 162-172, 2013.

ABED, A.; THOM, N.; LO PRESTI, D. Design Considerations of High RAP-Content Asphalt Produced at Reduced Temperatures. **Materials and Structures**, Nottingham, v.51, p.1-16, 2018.

AGUIRRE, M. A.; HASSAN, M. M.; SHIRZAD, S.; DALY, W. H.; MOHAMMAD, L. N. Microencapsulation of asphalt rejuvenators using melamine-formaldehyde. **Construction and Building Materials**. Los Angeles, 114, p.29-39, 2016.

ALMEIDA, F. D. DE. **Avaliação da penetração, coesão, aderência e desgaste superficial de ligantes alternativos e comerciais para aplicação na imprimação betuminosa de rodovias**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

AL-QADI, I. L.; CARPENTER, S. H.; ROBERTS, G.; OZER, H., AURANGZEB, Q.; ELSEIFI, M.; TREPANIER, J. Determination of usable residual asphalt binder in RAP. **FHWA-ICT-09-031**, Illinois, 2009.

AMERI, M.; MANSOURKHAKE, A.; DARYAEE, D. Evaluation of fatigue behavior of high reclaimed asphalt binder mixes modified with rejuvenator and softer bitumen. **Construction and building materials**, Tehran, v. 191, p. 702-712, 2018.

ANTUNES, V.; FREIRE, A. C.; NEVES, J. A review on the effect of RAP recycling on bituminous mixtures properties and the viability of multi-recycling, **Construction and Building Materials**, Lisboa, v.211, p.453-469, 2019.

ARABANI, M.; ROSHANI, H.; HAMED, G. H. Estimating Moisture Sensitivity of Warm Mix Asphalt Modified with Zycosoil as an Antistripping Agent Using Surface Free Energy Method. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Guilan, v. 24, n. 7, p. 889–897, 2012.

ASLI, H.; AHMADINIA, E.; ZARGAR, M.; ARIM, M. R. Investigation on physical properties of waste cooking oil–Rejuvenated bitumen binder. **Construction and Building Materials**, Kuala Lumpur, v.37, p.398-405, 2012.

BAHIA, H. U.; SWIERTZ, D. **Design System for HMA Containing a High Percentage of RAS Material**. Final Report for RMRC Project 66. Wisconsin, 2011.

BERNUCCI, L. L. B.; MOTTA, L. M.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. **Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Petrobras, 2022.

BORGHI, A.; JIMÉNEZ, A.; LO PRESTI, D.; GIUSTOZZI, F. Effects of Laboratory Aging on Properties of Biorejuvenated Asphalt Binders. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Milão, v.29, n.10, p. 04017149, 2017.

BOTELLA, R.; PÉREZ-JIMÉNEZ, F.; MIRÓ, R.; GUISSADO-MATEO, F.; RAMÍREZ RODRÍGUEZ, A. Characterization of half-warm-mix asphalt with high rates of reclaimed asphalt pavement. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, Barcelona, v. 2575, n. 1, p. 168-174, 2016.

BOWERS, B.; HUANG, B.; SHU, X.; MILLER, B. C. Investigation of Reclaimed Asphalt Pavement blending efficiency through GPC and FTIR. **Construction and Building Materials**, Tennessee, v. 50, p. 517-523., 2014.

BRASIL. Ministério dos transportes. Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. **DNIT 033 – ES: Pavimentos flexíveis – Concreto asfáltico reciclado em usina a quente – Especificação de serviço Instituto de pesquisas rodoviárias**. Brasília, 2021.

BRASIL. Ministério dos transportes. Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes. **DNIT 159 – ES: Pavimentos asfálticos – Fresagem a frio – Especificação de serviço**. Rio de Janeiro, 2011.

BROWN, E. R.; MURPHY, N. E.; MAGER, S.; YU, L. **Historical development of asphalt content determination by the ignition method**. National Center for Asphalt Technology Asphalt Paving Technology, Alabama, v. 64, p. 241–277, 1995.

BURR, B. L.; DAVISON, R. R.; GLOVER, C. J.; BULLIN, J. A. Solvent Removal from Asphalt. **Transportation Research Record**, Texas, n. 1269, p. 1–8, 1990.

CANCHANYA, J. B. **Avaliação do comportamento mecânico e reológico de mistura asfáltica com adição de 20% de material fresado – RAP**. 2017. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2017.

CAO, X.; WANG, H.; CAO, X.; SUN, W.; ZHU, H.; TANG, B. Investigation of rheological and chemical properties asphalt binder rejuvenated with waste vegetable oil. **Construction and building materials**, Chongqing, v.180, p.455-463, 2018.

CAREX. **Tetrachloroethylene**. Canada. Disponível em: <https://www.carexcanada.ca/profile/tetrachloroethylene/>. Acesso em 15 de ago. de 2022.

CAVALLI, M. C.; ZAUMANIS, M.; MAZZA, E.; PARTL, M. N.; POULIKAKOS, L. D. Effect of ageing on the mechanical and chemical properties of binder from RAP treated with bio-based rejuvenators. **Composites Part B: Engineering**, Dübendorf, v.141, p. 174-181, 2018.

CERTIFIEDMPT. **HM-5 Reflux Extractor Set**. Disponível em: <https://www.certifiedmpt.com/reflux-extractor-set-1000g-capacity/>. Acesso em: 02 de set. de 2022.

CERTIFIEDMPT. **Vacuum Extractor**. Disponível em: <https://www.globalgilson.com/vacuum-extractor>. Acesso em: 02 de set. de 2022.

CNT. **Pesquisa CNT de rodovias 2021**: Relatório gerencial. Brasília, 2021.

COLLINS-GARCIA, H.; TIA, M.; ROQUE, R.; CHOUBANE, B. Alternative solvent for

reducing health and environmental hazards in extracting asphalt: An evaluation. **Transportation research record**, Florida, v.1712, 1, p.79–85, 2000.

CORBETT, L. W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography, and densimetric characterization. **Analytical Chemistry**, New Jersey, v.41, n.4, p. 576–579, 1969.

DEDENE, C. D.; YOU, Z. The performance of aged asphalt materials rejuvenated with waste engine oil. **International Journal of Pavement Research and Technology**, Minnesota, v. 7, n. 2, p. 145, 2014.

DIDATICASP. **Extrator de betume tipo Rotarex Elétrico**. Disponível em: <https://www.didaticasp.com.br/produto/extrator-de-betume-tipo-rotarex-eletrico.html>. Acesso em: 02 de set. de 2022.

DIEFENDERFER, S. D. **FHWA/VCTIR 15-R7: Developing a Laboratory Protocol for Asphalt Binder Recovery**. Virginia Center for Transportation Innovation and Research, Virginia, 2014.

DING, Y.; HUANG, B.; SHU, X. Characterizing Blending Efficiency of Plant Produced Asphalt Paving Mixtures Containing High RAP. **Construction and Building Materials**, Tennessee, v.126, p.172–178, 2016.

DON BROCK, J.; RICHMOND, J. L. Milling and recycling. **Technical Paper T-127, ASTEC INC**, Chatanooga, USA, 2007.

EUROPEAN ASPHALT PAVEMENT ASSOCIATION, **Asphalt in Figures**, Belgium, 2021.
FERNANDES, S. M.; HUGO, M. R. D.; OLIVEIRA, J. Recycled stone mastic asphalt mixtures incorporating high rates of waste materials. **Construction and Building Materials**, Minho, v.187, p. 1-13, 2018.

FERREIRA, W. **Degree of rap binder activation and its impact on recycled asphalt mixture design**. 2021. Tese (Doutorado em Engenharia de Transportes) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza., 2021.

GASPAR, M. S. **Mecanismos de ativação e interação entre ligantes na reciclagem asfáltica a quente e morna**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências - Área de concentração em Engenharia de Transportes) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

GONG, B.; HUANG, X.; SHU, X. Field performance evaluation of asphalt mixtures containing high percentage of RAP using LTPP data. **Construction and Building Materials**, Tennessee, v.176, p.118–128, 2018.

HABAL, A.; SINGH, D. Influence of Recycled Asphalt Pavement on Interfacial Energy and Bond Strength of Asphalt Binder for Different Types of Aggregates. **Transportation Research Record**, Mumbai, v. 2672, n. 28, p. 154-166, 2017.

HAMEDI, G. H.; NEJAD, F. M. Using Energy Parameters Based on the Surface Free Energy Concept to Evaluate the Moisture Susceptibility of Hot Mix Asphaltic. **Materials and**

Pavement Design, Tehran, v. 16, n. 2, p. 239–255, 2015.

HARNISH, I. C. Liquid Anti-Strip Technology & Best Practices. **Maz Custom Chemicals**, Overland Park, USA, 2010.

HOSSAIN, Z.; B. BAIRGI, B.; BELSHE, M. Investigation of Moisture Damage Resistance of GTR-Modified Asphalt Binder by Static Contact Angle Measurements. **Construction and Building Materials**, Arkansas, v. 95, p. 45–53, 2015.

HOWARD, I. L.; COOLEY, L. A.; DOYLE, J. D. Laboratory testing and economic analysis of high rap warm mixed asphalt. *In*: **Final Report FHWA/MS-DOT-RD-09-200**, Mississippi, 2009.

HUANG, B. Laboratory Investigation of Mixing Hot-Mix Asphalt with Reclaimed Asphalt Pavement. **Journal of the Transportation Research Board**, Tennessee, v. 1929, p. 37-45, 2005.

HUANG, B.; ASCE, M.; SHU, X.; VUKOSAVLJEVIC, D. Laboratory Investigation of Cracking Resistance of Hot-Mix Asphalt Field Mixtures Containing Screened Reclaimed Asphalt Pavement. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Tennessee, v.23, p.1535-1543, 2011.

HUANG, B.; SHU, X.; DONG, Q.; SHEN, J. Laboratory evaluation of moisture susceptibility of hot-mix asphalt containing cementitious fillers. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Tennessee, v. 22, n. 7, p. 667-673, 2010.

HUET, J. Recovery method with rotary evaporator of the soluble binder from bituminous mixes: interlaboratory test comparisons and test procedure recommendation, **Materials and Structures**, Bruxelles, v.2, p.151–160, 1988.

HUNTER, R.; SELF, A.; READ, J. **The Shell Bitumen Handbook**. 6 ed., London: ICE Publishing, 2015.

INFRA TEST7, **Asphalt Analyzer YOU** (Touchscreen). Disponível em: <https://infra test.net/en/produto/asphalt-analyzer-you-touchscreen/>. Acesso em: 9 de mar. de 2023.

JI, J; YAO, H.; SUO, Z.; LI, H.; XU, S.; SUN, L. Effectiveness of vegetable oils as rejuvenators for aged asphalt binders. **Journal of Materials in Civil Engineering**, Beijing, v.29, n 3, 2016.

JIANG, Y.; GU, X.; ZHOU, Z.; NI, F.; DONG, Q. Laboratory Observation and Evaluation of Asphalt Blends of Reclaimed Asphalt Pavement Binder with Virgin Binder using SEM/EDS. **Journal of the Transportation Research Board**, Nanjing, v. 2672, n. 28, p. 69-78,1–10, 2018.

JIE, J.; HUI, Y.; ZHI, S.; ZHANPING, Y.; HAOXIN, L.; SHIFA, X.; LIJUN, S. Effectiveness of vegetable oils as rejuvenators for aged asphalt binders. **Journal of Materials Civil Engineering**, Beijing, v. 29, n.3, p. D4016003, 2017.

KIM, K. W.; KIM, K.; DOH, Y. S.; AMIRKHANIAN, S. N. Estimation of RAP's binder viscosity using GPC without binder recovery. **Journal of materials in civil engineering**, Kangwon, v. 18, n. 4, p. 561-567, 2006.

KUANG, D.; YU, J.; CHEN, H.; FENG, LI, Z. R.; YANG, H. Effect of rejuvenators on performance and microstructure of aged asphalt. **Journal of Wuhan University of Technology**, Chang'an, v. 29, n. 2, p. 341-345, 2014.

LEITE, L. F. M. **Estudo de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímeros**. Tese (Doutorado em Ciências) – Univerisdade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1999.

LESUEUR, D. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. **Advances in colloid and interface science**, Madrid, v. 145, n. 1-2, p. 42-82, 2009.

LI, J.; NI, F.; HUANG, Y.; GAO, L. New additive use in hot in-place recycling to improve performance of RAP mix. **Journal of the Transportation Research Board**, Nanjing, v.2445, p.39-46, 2014.

LIU, Y.; SU, P.; LI, M.; YOU, Z.; ZHAO, M. Review on evolution and evaluation of asphalt pavement structures and materials. **Journal of Traffic and Transportation Engineering** (English Edition), Xi'an, v.7, n. 5, p. 573-599, 2020.

LO PRESTI, D.; JIMENÉZ, A.; AIREY, G.; HAJJ, E. Towards 100% recycling of reclaimed asphalt in road surface courses: binder design methodology and case studies. **Journal of Cleaner Production**, Nottingham, v. 131, p 43-51., 2016.

LUCAS JÚNIOR, J. L.; DA SILVA, L. S.; ROCHA, W. S.; BABADOPULOS, L. F.; SOARES, J. B. Effects of rheology and adhesiveness of asphalt binders to different substrates on the resistance to moisture conditioning. **The Journal of Adhesion**, Fortaleza, v. 98, n. 13, p. 1937-1956, 2022.

LUCAS JÚNIOR, J. L.O. **Influência da Adesividade Agregado-Ligante no Trincamento por Fadiga de Misturas Asfálticas**. 2018. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

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

MA, T.; HUANG, X.; ZHAO, Y.; ZHANG, Y. Evaluation of the diffusion and distribution of the rejuvenator for hot asphalt recycling. **Construction and Building Materials**, Nanjing, v.98, p.530-536, 2015.

MANGIAFICO, S.; DI BENEDETTO, H.; SAUZÉAT, C.; OLARD, F.; POUGET, S.; PLANQUE, L. Effect of colloidal structure of bituminous binder blends on linear viscoelastic behaviour of mixtures containing Reclaimed Asphalt Pavement. **Materials & Design**, Lyon, v. 111, p. 126-139, 2016.

MANGIAFICO, S.; SAUZÉAT, C.; DI BENEDETTO, H.; POUGET, S.; OLARD, F.; PLANQUE, L. Complex modulus and fatigue performances of bituminous mixtures with reclaimed asphalt pavement and a recycling agent of vegetable origin. **Road Materials and Pavement Design**, Lyon, v. 18, n. 2, p. 315-330, 2017.

MASSON, J. F; PELLETIER, L; COLLINS, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. **Journal of Applied Polymer science**, Ontario, v. 79, p. 1034-1041, 2001.

MAZUMDER, M.; AHMED, R.; ALI, A. W.; LEE, S. J. SEM and ESEM techniques used for analysis of asphalt binder and mixture: A state of the art review. **Construction and Building Materials**, Texas, v. 186, p. 313-329, 2018.

MCDANIEL, R. S.; SOLEYMANI H.; ANDERSON R. M.; TURNER P.; PETERSON R. Recommended use of reclaimed asphalt pavement in the Superpave mixture design method. *In: NCHRP Final Report p. 9–12*, Washington, 2000.

MEHTA, Y.; ALI, A.; YAN, B.; MCELROY, A.; YIN, H. **Reclaimed Asphalt Pavement in Hot Mix Asphalt**. Report FHWA-NJ-2012-005. New Jersey Department of Transportation. Trenton, 2012.

MIKHAILENKO, P.; ATAEIANB P.; BAAJ H. Extraction and recovery of asphalt binder: a literature review. **International Journal of Pavement Research and Technology**, Dübendorf, v. 13, p. 20-31 ISSN: 1996-6814, 2019.

MOGHADDAM, T.; BAAJ H. The use of rejuvenating agents in production of recycled hot mix asphalt: A systematic review. **Construction and Building Materials**, Waterloo, v.114, p. 805-816, 2016.

MORAES, R. **Validation of the Bitumen Bond Strength Test Using Surface Energy Measurements**. 2011. MSc thesis. (Civil and Environmental Engineering) - University of Wisconsin. Wisconsin, 2011.

MOUILLET V.; LAMONTAGNE J.; DURRIEU F.; PLANCHE J.P.; LAPALU L. Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers. **Fuel**, Aix-en-Provence, v. 87, n. 7, p. 1270-1280, 2008.

NABIZADEH, H.; HAGSHENAS, H. F.; KIM, Y.; ARAGÃO, F. T. S. Effects of Rejuvenators on High-RAP Mixtures Based on Laboratory Tests of Asphalt Concrete (AC) Mixtures and Fine Aggregate Matrix (FAM). **Construction and Building Materials**, Nebraska, v.157, p.65-73, 2017.

NAHAR, S. N.; SCHMETS, A. J. M.; SCHITTER, G.; SCARPAS, A. Quantifying the Thermomechanical Response of Bitumen from Microphase Properties. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, Delft, v. 2574, n. 1, p. 101-110, 2016.

NAHAR, S.; MOHAJERI, M.; SCHMETS, A.; SCARPAS, A.; VAN DE VEN, M.; SCHITTER, G. First observation of blending-zone morphology at interface of reclaimed asphalt binder and virgin bitumen. **Journal of the Transportation Research Board**, Delft, v.

2370, p.1–9, 2013.

NAPA, **Asphalt Pavement Industry Survey on Recycled Materials and Warm Mix Asphalt Usage**: 11th Annual Survey, Washington, DC, 2020.

NATIONAL TOXICOLOGY PROGRAM. **13th Report on Carcinogens**. US Department of Health and Human Services, Research Triangle Park, North Carolina, 2014.

NAYAK, P.; SAHOO, U. C., Rheological, chemical and thermal investigations on an aged binder rejuvenated with two non-edible oils. **Road Materials and Pavement Design**, Odisha, v.18, p. 612–629, 2017.

NEWCOMB, D. E.; BROWN, E. R.; EPPS, J. A. Designing HMA mixtures with High RAP content: A practical guide. *In*: **NAPA Quality Improvement Series 124**. Maryland, 2007.

NGUYEN, V. H. **Effects of laboratory mixing methods and RAP materials on performance of hot recycled asphalt mixtures**. 2009. Thesis (PhD in Transportation Engineering) - University of Nottingham. Nottingham, 2009.

NORTON JR, A. **High Reclaimed Asphalt Pavement in hot mix asphalt**. Tese de doutorado. Civil and Environmental Engineering, Rowan, 2012.

OLARD, F.; DI BENEDETTO, H. General "2S2P1D" model and relation between the linear viscoelastic behaviours of bituminous binders and mixes. **Road Materials and Pavement Design**, Vaulx-en-Velin, v. 4, p. 185–224, 2003.

OLIVIERI, G. V.; DE QUADROS JR. J. V.; GIUDICI, R. Epoxidation reaction of soybean oil: experimental study and comprehensive kinetic modeling. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, São Paulo, v. 59, n. 42, p. 18808-18823, 2020.

ONGEL, A.; HUGENER, M. Impact of rejuvenators on aging properties of bitumen. **Construction and Building Materials**, Istanbul, v. 94, p.467 - 474, 2015.

PETERSEN, J. A. Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation: Chemical, Physicochemical, Physical Property, and Durability Relationships. **Transportation Research Board**, Washington, DC, E-C140, 2009.

PETERSON, R. L.; SOLEYMANI, H. R.; ANDERSON, R. M.; MCDANIEL R. S. Recovery and Testing of RAP Binders from Recycled Asphalt Pavements. *In*: Annual Meeting of the **Transportation Research Board**, 8., 1999, Washington, DC, 1999.

PIÉRARD, N. “On the extraction and recovery of polymer modified and bitumen? Are the classic procedures still applicable?” **Bulletin CRR.**, Austin, p. 12–16, 2011.

PINHEIRO, G. **Avaliação do processo de extração e recuperação de ligantes asfálticos na dosagem de misturas recicladas a quente**. 2021. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2021.

PLANCHE, P. **Insights into binder chemistry, microstructure, properties relationships & usage in the real world**. ISAP 2014, CRC Press, Raleigh, USA, pp. 13–20, 2014.

RAFIQ, W.; NAPIAH, M.; HABIB, N. Z.; SUTANTO, M. H.; ALALOUL, W. S.; KHAN, M. I.; MUSARAT, M. A.; MEMON, A. M. Modeling and design optimization of reclaimed asphalt pavement containing crude palm oil using response surface methodology. **Construction and Building Materials**, Petronas, v.291, p.123288, 2021.

READ, J.; WHITEOAK, D. **The Shell Bitumen Handbook**. Illustrated Edition, London: Thomas Telford Books, 2003.

RINALDI, E.; SCHUETZ, P.; PARTL, M.N.; TEBALDI, G.; POULIKAKOS, L. D. Investigating the Blending of Reclaimed Asphalt with Virgin Materials using Rheology, Electron Microscopy and Computer Tomography. **Composites: Part B**, Dübendorf, v. 67, p. 579-587, 2014.

RODEZNO, C.; JULLIAN, G. **Asphalt Binder Extraction Protocol for Determining Amount & PG Characteristics of Binders Recovered from Asphalt Mixtures**. Madison: Wisconsin Department of Transportation, 2018.

ROMERA, R.; SANTAMARÍA, A.; PEÑA, J.; MUÑOZ, M.; BARRAL, M.; GARCIA, E.; JAÑEX, V. Rheological aspects of the rejuvenation of aged bitumen. **Rheologica Acta**, San Sebastián, v. 45, p.474-478, 2006.

SAEED, S. M.; SUTANTO, M. H.; NAPIAH, M.; USMAN, A.; BATARI, A.; AMAN, M. Y.; YARO, N. S. A. Optimization of rubber seed oil content as bio-oil rejuvenator and total water content for cold recycled asphalt mixtures using response surface methodology. **Case Studies in Construction Materials**, Perak, v. 15, p. e00561, 2021.

SÁNCHEZ, D. B.; GRENFELL, J.; AIREY, G.; CARO, S. Evaluation of the Degradation of Fine Asphalt-Aggregate Mixtures Containing High Reclaimed Asphalt Pavement Contents. **Road Materials and Pavement Design**, Nottingham, v.18, p.91-107, 2017.

SANTOS, F. B.; FAXINA, A. L., SOARES, S. A. Soy-based rejuvenated asphalt binders: Impact on rheological properties and chemical aging indices, **Construction and Building Materials**, São Paulo, v. 300, 2021.

SHEN, J.; AMIRKHANDIAN, S. N.; LEE, S.-Jae. HP-GPC characterization of rejuvenated aged CRM binders. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 19, n. 6, p. 515-522, 2007.

SHEN, J.; AMIRKHANDIAN, S.; MILLER J. A. Effects of rejuvenating agents on superpave mixtures containing reclaimed asphalt pavement. **Journal of Materials Civil Engineering**, Georgia Southern, v.19, p.376–384, 2007.

SHEN, J.; AMIRKHANDIAN, S.; TANG, B. Effects of rejuvenator on performance-based properties of rejuvenated asphalt binder and mixtures. **Construction and Building Materials**, Chongqing, v. 21, n.5, p. 958–64, 2007.

SILVA, J. P. S.; FARIAS, M. M. Avaliação química e ambiental de misturas asfálticas rejuvenescidas. **Revista Matéria**, South Carolina, v. 23. 2018.

SILVA, L.; SILVA, J. **Modelo de envelhecimento de ligantes asfálticos rejuvenescidos**.

Congresso de pesquisa e ensino em transportes, 34°, 100% Digital, ANPET, 2020.

SOLEYMANI, H.; MCDANIEL, R.; ABDELRAHMAN, M. Investigation of the black rock issue for recycled asphalt mixtures. **Journal of the Association of Asphalt Pavement Technologists**, Missouri, v. 69, 2000.

SREERAM, A.; LENG, Z.; ZHANG, Y.; PADHAN, R. Evaluation of RAP binder mobilization and blending efficiency in bituminous mixtures: An approach using ATR-FTIR and artificial aggregate. **Construction and Building Materials**, Hong Kong, v. 179, p. 245-253, 2018.

STROUP-GARDINER, M.; NELSON, J.W. Use of normal propyl bromide solvents for extraction and recovery of asphalt cements. **Report No. NCAT 6**. In: National Center for Asphalt Technology, Auburn, USA, p. 1-23, 2000.

SUZUKI, K. Y. **Avaliação de Misturas Asfálticas Recicladas a Quente com diferentes Teores de Material Fresado**. 2019. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

THE UNITED NATIONS WORLD COMMISSION ON ENVIRONMENTAL AND DEVELOPMENT (WCED). **Brundt and Report**. Oxford University. Oxford, 1987.

UCHOA, A.; ROCHA, W., FEITOSA, J.; NOGUEIRA, R.; BRITO, D.; SOARES, J.; SOARES, S. Bio-based palm oil as na additive for asphalt binder: Chemical characterization and rheological properties. **Construction and Building Materials**, Fortaleza, v. 285, p. 122883, 2021v.285, 2021.

VARAMINI, S.; Tighe, S.L. Effect of Coloring Pigment on Asphalt Mixture Performance: Case for Use in Ontario. **Transportation Research Board 95th Annual Meeting**, Washington, DC, 2016.

WAKEFIELD, A.; ANDERSON, R.M.; MCKAY, Z.; TIGHE, S. A review of solvent extraction-recovery procedures and their effect on recovered asphalt binder properties. **Victoria: Canadian Technical Asphalt Association Conference**, Canada, 2018.

WANG, C.; WANG, Y. Physico-chemo-rheological characterization of neat and polymer-modified asphalt binders. **Construction and Building Materials**, Beijing, v. 199, p. 471-482, 2019.

WANG, T.; WANG, J.; HOU, X.; XIAO, F. Effects of SARA fractions on low temperature properties of asphalt binders. **Road Materials and Pavement Design**, Shanghai, v. 22, n. 3, p. 539-556, 2021ISSN: 1468, 2019.

WANG, Y. The effects of using reclaimed asphalt pavements (RAP) on the long-term performance of asphalt concrete overlays. **Construction and Building Materials**, Hong Kong, v. 120. p. 335-348, 2016.

WEST, R.; KVASNAK, A.; TRAN, N.; POWELL, B.; TURNER, P. Laboratory and Accelerated Field Performance Testing of Moderate and High RAP Content Mixes at the NCAT Test Track. **Transportation Research Board**, Washington, p.100-108, 2009.

WHITEOAK, D. **Shell Bitumen Handbook**. 4 ed. London: Thomas Telford Books, 1990.
XU, T.; HUANG, X. Investigation into causes of in-place rutting in asphalt pavement. **Construction and Building Materials**, Jiangsu, v. 28, n. 1, p. 525-530, 2.

YANG, C.; ZHANG, J.; YANG, F.; CHENG, M.; WANG, Y.; AMIRKHANIAN, S.; WU, S.; WEI, M.; XIE, J. Multi-scale performance evaluation and correlation analysis of blended asphalt and recycled asphalt mixtures incorporating high RAP content. **Journal of Cleaner Production**, Wuhan, v. 317, p.128278, 2021.

YANG, Z.; ZHANG, X.; ZHANG, Z.; ZOU, B.; ZHU, Z.; LU, G.; XU, W.; YU, J.; YUL, H. Effect of Aging on Chemical and Rheological Properties of Bitumen. **Polymers (Basel)**, Guangzhou, v. 10, n. 12, p. 1345, 2018.

YOU, T.; IM, S.; KIM, Y. R.; LITTLE, D. N. Mechanistic modeling to evaluate structural performance of bituminous pavements with inelastic deformation and fatigue damage of mixtures. **Journal of Engineering Mechanics**, Nebraska, v. 143, n. 4, p. 04016126, 2017.

ZADSHIR, M.; OLDHAM, D. J.; HOSSEINNEZHAD, S.; FINI, E. H. Investigating biorejuvenation mechanisms in asphalt binder via laboratory experiments and molecular dynamics simulation. **Construction and Building Materials**, New York, v.190, p.392-402, 2018.

ZARGAR, M., AHMADINIA, E., ASLI, H., KARIM M. R. Investigation of the possibility of using waste cooking oil as a rejuvenating agent for aged bitumen. **Journal of Hazardous Materials**, Kuala Lumpur, v. 233, p. 254-258, 2012.

ZARGAR, M.; AHMADINIA, E.; ASLI, H.; KARIM, M.R. Investigation of the possibility of using waste cooking oil as a rejuvenating agent for aged bitumen. **Journal of Hazardous Materials**, p.233-234, p.254-258, 2012.

ZAUMANIS, M.; MALLICK, R. B.; FRANK, R. 100% Recycled hot mix asphalt: a review and analysis. **Resources, Conservation and Recycling**, Kuala Lumpur, v.92, p. 230-245, 2014.

ZAUMANIS, M.; MALLICK, R. B.; POULIKAKOS, L.; FRANK, R. Influence of six rejuvenators on the performance properties of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) binder and 100% recycled asphalt mixtures. **Construction and Building Materials**, Worcester, v. 71. p. 538-550, 2014.

ZAUMANIS, M.; MALLIK, R.B. Review of very high-content reclaimed asphalt use in plant-produced pavements: state of the art. **International Journal of Pavement Engineering**, Worcester, v. 16, n. 1, p. 39-55, 2015.

ZAUMANIS, M.; OGA, J.; HARITONOV, V. How to Reduce Reclaimed Asphalt Variability: A Full-Scale Study. **Construction and Building Materials**, Riga, v.180, p.546-554, 2018.

ZHANG, J.; SUN, C.; LI, P.; JIANG, H.; LIANG, M.; YAO, Z.; ZHANG, X.; AIREY, G. Effect of different viscous rejuvenators on chemical and mechanical behavior of aged and

recovered bitumen from RAP. **Construction and Building Materials**, Jinan, v. 239., p. 117755, 2020.

ZHANG, X.; ZHU, J.; WU, C.; WU, Q.; LIU, K.; JIANG, K. Preparation and properties of wood tar-based rejuvenated asphalt. **Materials**, Changsha, v. 13, n. 5, p. 1123, 2020.

ZHAO, D. **Evolution de l'adhérence des chaussées: Influence des matériaux, du vieillissement et du trafic – variations saisonnières**. 2011. Tese (Doutorado em Engenharia Civil) - L'Institut Français de Sciences et Technologies de Transports, de l'Aménagement et des Réseaux. École Centrale de Nantes. 2011. f.76.

ZHAO, K; WANG, Y.; CHEN, L.; LI, F. Diluting or dissolving? The use of relaxation spectrum to assess rejuvenation effects in asphalt recycling. **Construction and Building Materials**, Hong Kong, v.188, p.143-152, 2018.