



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

ATASLINA DE PAULA DA SILVA

**USO DO D-LIMONENO COMO RETARDANTE DE ENVELHECIMENTO DE
EMULSÃO ASFÁLTICA APLICADA EM TRATAMENTO SUPERFICIAL POR
PENETRAÇÃO**

FORTALEZA - CE

2023

ATASLINA DE PAULA DA SILVA

USO DO D-LIMONENO COMO RETARDANTE DE ENVELHECIMENTO DE
EMULSÃO ASFÁLTICA APLICADA EM TRATAMENTO SUPERFICIAL POR
PENETRAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil com ênfase em Transportes. Área de concentração: Infraestrutura de Transportes.

Orientadora: Profa. Dra. Suelly Helena de Araújo Barroso.

Coorientadora: Profa. Dra. Antônia Flávia Justino Uchoa.

FORTALEZA - CE

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)

D11u da Silva, Ataslina.

Uso do D-Limoneno como Retardante de Envelhecimento de Emulsão Asfáltica Aplicada em Tratamento Superficial por Penetração / Ataslina da Silva. – 2023.

121 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. Suelly Helena de Araújo

Barroso .Coorientação: Prof. Dr. Antônia Flávia

Justino Uchôa .

1. Emulsão Asfáltica. 2. D-Limoneno. 3. Desempenho a longo prazo. 4. Envelhecimento.
5. Tratamento Superficial por Penetração. I. Título.

CDD 388

ATASLINA DE PAULA DA SILVA

USO DO D-LIMONENO COMO RETARDANTE DE ENVELHECIMENTO DE
EMULSÃO ASFÁLTICA APLICADA EM TRATAMENTO SUPERFICIAL POR
PENETRAÇÃO

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Engenharia Civil com ênfase em Transportes. Área de concentração: Infraestrutura de Transportes.

Aprovada em: 29/06/2023.

BANCA EXAMINADORA

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

Profa. Dra. Antônia Flávia Justino Uchôa (Coorientadora)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

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

Profa. Dra. Lilian Medeiros Gondim
Universidade Federal do Cariri (UFCA)

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

A Deus, que me deu vida em espírito.

Aos meus pais. A minha família.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por todo o amadurecimento e aprendizado. Agradeço imensamente à comunidade católica Shalom da Paz e aos companheiros de grupo de oração Obra Nova. Agradeço profundamente aos meus pais, que me incentivaram todos os dias mesmo estando do outro lado do país. A toda a minha família, minha irmã, meus tios, tias e primos, aos meus antigos professores, que demonstram muito afeto sempre que perguntam por mim no interior de onde venho. Muito obrigado por serem tão incríveis comigo e me apoiarem sempre.

A minha orientadora, Dra. Suelly Helena Barroso, por todo o suporte no decorrer dessa trajetória. Tem toda a minha admiração e gratidão. A quem tenho como referência em minha vida acadêmica e profissional. Agradeço também a Dra. Antônia Flavia Justino Uchoa, que muito contribuiu sendo minha coorientadora.

Meu agradecimento aos professores, Dr. Heber Lacerda de Oliveira, Dra. Lilian Medeiros Gondim e Dra. Sandra Aguiar Soares, que aceitaram gentilmente o convite de participação para a banca avaliadora.

Agradeço a Asfaltos Nordeste Ltda., ao Edson Radnai, ao Erivan e aos demais laboratoristas, por toda a assistência e apoio técnico quanto a confecção das emulsões asfálticas. Também registro o meu agradecimento pela empresa Britacet, por ceder o agregado granítico.

Aos colegas das diferentes linhas de pesquisa do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes e aos companheiros de rotina do Laboratório de Mecânica dos Pavimentos. O contato com vocês foi essencial para que eu pudesse reconhecer com clareza quais seriam os meus objetivos para o futuro.

Um agradecimento especial a Clélia, Iolanda e Annie, que sempre foram muito solícitas ao atender as necessidades acadêmicas, demonstrando sobretudo leveza e bom humor. Agradeço a família PETRAN, a todos professores, ao Zacarias, a Lili e a Maria, que prepara o melhor café de todos! Muito obrigado Assis, Raimundo, Ricardo, Wesley e Jhonny, que muito me ajudaram.

Agradeço a Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento, pela bolsa concedida no decorrer da pandemia e no ano de 2021. Agradeço também ao Tribunal de Contas do Estado do Ceará, pelo apoio financeiro no ano de 2022, bem como à Dra. Juceline Bastos, pela excelente coordenação empenhada no dito ano. Por fim, agradeço ao Programa Cientista Chefe de Infraestrutura, por me conectar às agências de fomento ao longo de todo o período do mestrado.

*“A ciência é muito mais que um corpo de conhecimentos. É uma maneira de pensar.”
(CARL SAGAN, 1995).*

RESUMO

Os Tratamentos Superficiais por Penetração (TSP) são revestimentos flexíveis que utilizam finas camadas de ligante asfáltico obtidas pela ruptura das emulsões, tornando-os suscetíveis aos efeitos deletérios do envelhecimento e ocasionando-lhes desagregações. Este estudo teve como objetivo investigar se o D-Limoneno (D-L) atua como agente retardador do envelhecimento oxidativo de ligantes para TSP. Desenvolveu-se um programa experimental de quatro fases. As duas primeiras trataram da coleta e caracterização dos materiais, além da confecção da emulsão modificada nos teores de 0,5%, 1,5%, 2,0% e 3,0% de D-L. A terceira fase reuniu ensaios físicos, químicos e reológicos em uma avaliação para a condição virgem e envelhecida. A quarta fase envolveu ensaios de desempenho para TSP, incluindo uma análise econômica. Os resultados da classificação empírica indicaram a aceitabilidade da modificação quanto aos parâmetros técnicos vigentes. Observou-se na análise química que o D-L provocou diminuições em parâmetros relacionados ao envelhecimento, como nos grupamentos funcionais detectados no infravermelho, e na proporção de asfaltenos, bem como em seus conglomerados. O teor de 1,5% D-L foi selecionado por ter sido o percentual com as maiores modificações químicas quanto ao envelhecimento. Esse teor foi avaliado em análises quanto a emulsificação do ligante e sobre os eventos de degradação térmica. Por sua vez, no comportamento reológico, houve uma diminuição da rigidez e melhoria na resposta elástica para diferentes temperaturas. A adesividade aumentou após o envelhecimento dos materiais, sendo que o D-L intensificou esse efeito e diminuiu a suscetibilidade das amostras aos efeitos deletérios da água. Também, a adesividade apresentou uma boa correlação (R^2) com o parâmetro empírico da viscosidade Saybolt-Furol. Quanto à perda de agregados, a modificação ampliou o volume de tráfego do TSP, indicando uma melhoria de desempenho para diferentes períodos de exposição ao ambiente. Por fim, o uso do D-L como aditivo representou um aumento de 15% nos custos de execução. Dessa forma, concluiu-se que o comportamento da emulsão modificada por D-L foi favorável quanto às propriedades relacionadas ao desempenho e sob as condições investigadas neste estudo; no entanto, a aplicação desse material na pavimentação seria pouco atrativa do ponto de vista econômico. Essa constatação indicou que, a partir de uma dinâmica de mercado economicamente favorável, o D-L tenha uma aplicação considerada promissora como aditivo retardador de envelhecimento de emulsões para TSP.

Palavras-chave: Emulsão Asfáltica. D-Limoneno. Desempenho a longo prazo. Envelhecimento. Tratamento Superficial por Penetração.

ABSTRACT

Chip Seals (CS) are flexible coatings that use thin layers of asphalt binder obtained by breaking the emulsions, making them more susceptible to the harmful effects of aging and causing them to disintegrate. This study investigated whether the D-Limonene (D-L) acts as a slowing agent for the oxidative aging of CS binders. A four-phase experimental program was developed. The first two dealt with the collection and characterization of the materials, in addition to preparing the modified emulsion at the blends of 0.5%, 1.5%, 2.0%, and 3.0% D-L. The third phase gathered physical, chemical, and rheological tests to assess the unaged and long-term aged condition. The fourth phase involved an evaluation of performance specifications for CS, also including an economic analysis. The results of the empirical characterisation indicated the acceptability of the modified emulsion in terms of the current technical parameters. It was observed by the chemical analysis that the D-L decreased parameters related to aging, such as the functional groups detected in the infrared and in the proportion of asphaltenes, as well as in their conglomerates. The 1.5% D-L content was selected because it was the percentage with the greatest chemical changes regarding aging. This content was evaluated in further analyses regarding to the binder emulsification process and the events of thermal degradation. There was a decrease in stiffness and an improvement in the elastic response to different temperatures in the rheological behavior. The adhesiveness strenght increased after the long-term aging of the materials, and the D-L intensified this effect and reduced the susceptibility of the samples to the harmful effects of water. Also, the adhesiveness showed a good correlation (R^2) with the empirical parameter of Saybolt-Furol viscosity. Regarding the loss of aggregates, the modification increased the CS traffic volume, indicating an improvement in performance for different periods of environmental exposure. Finally, using D-L as an additive represented a 15% increase in execution costs. Thus, it was concluded that the behavior of the emulsion modified by D-L was favorable in terms of properties related to performance and under the conditions investigated; however, the application of this material in paving would be unattractive from an economic point of view. These findings indicated that, based on a market dynamic more favourable economically, the D-L has an application considered as promising like an additive that delays the aging of emulsions for TSP.

Keywords: Asphalt Emulsion. D-Limonene. Long-term performance. Aging. Chip seal.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	-	Modalidades dos TSP.....	19
Figura 2	-	Ensaio de desempenho por meio da perda de agregados.....	22
Figura 3	-	Simuladores de laboratório utilizados para análise de TSP.....	23
Figura 4	-	Coefficiente <i>PUC</i>	24
Figura 5	-	Fabricação das emulsões asfálticas.....	30
Figura 6	-	Estágios físicos da emulsão asfáltica.....	31
Figura 7	-	Demanda comercial por D-Limoneno.....	35
Figura 8	-	Fases do programa experimental.....	38
Figura 9	-	Localização geográfica dos pontos de coleta.....	39
Figura 10	-	Ensaio empírico para emulsão asfáltica.....	39
Figura 11	-	Planta industrial utilizada na confecção das emulsões asfálticas.....	41
Figura 12	-	Interação físico-química entre o D-L e a fase aquosa.....	42
Figura 13	-	Extração de resíduo das emulsões frescas.....	43
Figura 14	-	Envelhecimento no PAV.....	44
Figura 15	-	Reômetro de cisalhamento dinâmico.....	47
Figura 16	-	Condicionamento das amostras para o ensaio de adesividade.....	51
Figura 17	-	Cálculo da taxa de agregados.....	54
Figura 18	-	Equipamento WTAT para tratamentos superficiais.....	55
Figura 19	-	Condicionamento das amostras.....	57
Figura 20	-	Dados climatológicos de Fortaleza, 2022.....	58
Figura 21	-	Granulometria do agregado granítico e coeficiente de uniformidade.....	62
Figura 22	-	Espectros de FT-IR do D-L puro.....	65
Figura 23	-	Espectros de FT-IR das emulsões modificadas por D-L.....	66
Figura 24	-	FT-IR das amostras modificadas por D-L.....	67
Figura 25	-	Curvas termogravimétricas das amostras modificadas por D-L.....	68
Figura 26	-	Curvas termogravimétricas para as emulsões, LA e D-L.....	69
Figura 27	-	GPC para as amostras RR-2C, 1,5%D-EAP, RR-2C PAV e 1,5%D-EAP PAV.....	72
Figura 28	-	Curvas mestras rigidez dos resíduos das emulsões.....	74
Figura 29	-	Curvas mestras do ângulo de fase.....	75
Figura 30	-	Curvas mestras EAP × LA.....	76

Figura 31 -	Curvas mestras do envelhecimento no PAV (EAP × LA).....	77
Figura 32 -	Fluência e recuperação a tensões múltiplas.....	78
Figura 33 -	Adesividade do ligante residual.....	79
Figura 34 -	Adesividade do ligante asfáltico antes do processo de emulsificação.....	81
Figura 35 -	POTs ligante <i>versus</i> ligante residual.....	83
Figura 36 -	Correlações entre a adesividade e demais parâmetros das emulsões.....	84
Figura 37 -	Resíduos obtidos dos modelos não lineares de correlação.....	85
Figura 38 -	Limites de desempenho para adesividade.....	88
Figura 39 -	Desagregação do TSS para a condição de cura.....	90
Figura 40 -	Desagregação do TSS para a cura ambiente.....	91
Figura 41 -	Classificação quanto à desagregação do TSS.....	92
Figura 42 -	Análise econômica para cenários de intervenção.....	94
Figura 43 -	Análise de sensibilidade quanto ao custo de aquisição do D-L sobre os custos de conservação do trecho.....	95
Figura 44 -	Análise de sensibilidade quanto ao custo de aquisição do D-L sobre os custos de restauração do trecho.....	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	-	Protocolo de desempenho para tratamento superficial por penetração...	26
Tabela 2	-	Mecanismos presentes no envelhecimento do ligante asfáltico.....	28
Tabela 3	-	Caracterização do LA.....	40
Tabela 4	-	Características do D-Limoneno.....	41
Tabela 5	-	Relação e codificação das amostras.....	48
Tabela 6	-	Ângulo de fase crítico para tratamentos superficiais.....	49
Tabela 7	-	Crítérios da classificação EPG.....	50
Tabela 8	-	Classes granulométricas TSS.....	52
Tabela 9	-	Classificação à perda de agregados.....	56
Tabela 10	-	Condições para o ensaio WTAT adaptado.....	56
Tabela 11	-	Cotação de insumos e serviços.....	59
Tabela 12	-	Cenários de intervenção.....	60
Tabela 13	-	Caracterização do agregado.....	61
Tabela 14	-	Determinação do coeficiente PUC.....	62
Tabela 15	-	Caracterização empírica das emulsões.....	63
Tabela 16	-	Temperatura <i>onset</i> das emulsões modificadas por D-L.....	68
Tabela 17	-	Resultados da análise térmica para as amostras de emulsão, LA e D-L.....	70
Tabela 18	-	Frações SARA para as emulsões na condição virgem e envelhecida.	71
Tabela 19	-	Áreas do GPC para LMS, MMS e SMS.....	73
Tabela 20	-	Limites EPG.....	79
Tabela 21	-	Efeito da água na adesividade das emulsões.....	80
Tabela 22	-	Efeito da água na adesividade dos ligantes.....	82
Tabela 23	-	Classificação EPG.....	87
Tabela 24	-	Resultados da perda de agregados.....	89
Tabela 25	-	Estimativa de custos de execução.....	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AASHTO	<i>American Association of State Highway and Transportation</i>
BBS	<i>Bitumen Bond Strength</i>
D	Desgaste
D-L	D-Limoneno
DNER	Departamento Nacional de Estradas e Rodagem
DNIT	Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes
EAP	Emulsão Asfáltica de Petróleo
EPG	<i>Emulsion Performance Grade</i>
FC	Fluxo de Caixa
FT-IR	Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier
FUNCEME	Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos
G*	Cisalhamento dinâmico
GPC	Cromatografia de Permeação em Gel
i	Taxa mínima de atratividade
Jnr	Complância não recuperável
LA	Ligante Asfáltico
LWT	<i>Loaded Wheel Test</i>
M	Mediana da curva granulométrica
MMLS3	<i>Third-Scale Model Mobile Loading Simulator</i>
MSCR	<i>Multiple Stress Creep and Recovery</i>
n	Período de análise
NBR	Norma Brasileira Regulamentar
P _{2EM}	Percentual das partículas maiores que a mediana M ($1,4 \times M$)
P _{EM}	Percentual das partículas menores que a mediana M ($0,7 \times M$)
PG	<i>Performance Grading</i>

POTS	<i>Pull Off Tensile Strength</i>
PUC	Performance Based Uniformity Coefficient, coeficiente de uniformidade baseado no desempenho
RPOTS	Razão da POTS
RBVT	Rodovias de Baixo Volume de Tráfego
R ²	Coeficiente de Determinação
RR-2C	Emulsão Asfáltica de Ruptura Rápida
SARA	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
SEINFRA	Secretaria de Infraestrutura do Estado do Ceará
SPG	<i>Surface-Performance Graded</i>
SOP	Superintendência de Obras Públicas do Ceará
t	Período
Tag	Taxa de agregados
TAE	Taxa de emulsão asfáltica
TGA	Análise de Termogravimetria
TSD	Tratamento Superficial Duplo
TSP	Tratamento Superficial por Penetração
TSS	Tratamento Superficial Simples
TR	Temperatura de Referência
UFC	Universidade Federal do Ceará
VPL	Valor Presente Líquido
WTAT	<i>Wet Track Abrasion Test</i>

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	14
1.1. Justificativa.....	15
1.2. Objetivos.....	16
1.3. Estrutura do trabalho.....	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	18
2.1. Tratamentos superficiais por penetração.....	18
2.1.1. <i>Propriedades e aplicações.....</i>	19
2.1.2. <i>Análises de desempenho.....</i>	21
2.2. Envelhecimento oxidativo do ligante asfáltico.....	26
2.3. Emulsões asfálticas de petróleo.....	29
2.4. O uso de biomateriais.....	32
2.4.1. <i>D-Limoneno.....</i>	34
2.5. Considerações finais acerca da revisão bibliográfica.....	36
3. PROGRAMA EXPERIMENTAL.....	38
3.1. Fase I do programa experimental - Coleta dos materiais.....	38
3.2. Fase II do programa experimental - Preparação e caracterização da emulsão modificada..	41
3.3. Fase III do programa experimental – Ensaios de análise da modificação pelo biomaterial..	43
3.3.1. <i>Extração do resíduo.....</i>	43
3.3.2. <i>Envelhecimento em vaso de pressão.....</i>	44
3.3.3. <i>Ensaios químicos.....</i>	45
3.3.4. <i>Ensaios reológicos.....</i>	47
3.4. Fase IV do programa experimental - Ensaios de desempenho.....	50
3.4.1. Ensaio de adesividade.....	50
3.4.2. Tratamento Superficial Simples (TSS).....	51
3.4.2.1. <i>Dosagem.....</i>	52
3.4.2.2. <i>Determinação da perda de agregados.....</i>	54
3.4.2.3. <i>Viabilidade econômica.....</i>	58
4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	61
4.1. Caracterização dos materiais.....	61
4.1.1. <i>Agregado granítico.....</i>	61
4.1.2. <i>Emulsões asfálticas.....</i>	63
4.2. Análise química.....	64
4.2.1. <i>Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR).....</i>	64
4.2.2. <i>Análise térmica.....</i>	67

4.2.3. <i>Quantificação dos Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA)</i>	71
4.2.4. <i>Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)</i>	72
4.3. <i>Análise reológica</i>	74
4.3.1. <i>Curvas mestras</i>	74
4.3.2. <i>Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)</i>	77
4.4. <i>Adesividade</i>	79
4.5. <i>Aplicação em Tratamentos Superficiais Simples (TSS)</i>	86
4.5.1. <i>Protocolo EPG</i>	86
4.5.2. <i>Desempenho à perda de agregados</i>	88
4.5.3. <i>Análise econômica</i>	92
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES	97
5.1. <i>Principal Contribuição</i>	97
5.2. <i>Principais Conclusões</i>	97
5.2.1. <i>Quanto à confecção da emulsão asfáltica modificada por D-L e quanto às alterações nas propriedades do ligante devido ao processo de emulsificação</i>	98
5.2.2. <i>Quanto às modificações nas propriedades químicas, físicas e reológicas da emulsão modificada por D-L e sobre o envelhecimento</i>	99
5.2.3. <i>Quanto aos parâmetros relacionados ao desempenho da emulsão modificada por D-L em TSP</i>	102
5.2.4. <i>Quanto à análise econômica do uso do D-L como aditivo na construção de revestimentos em TSP</i>	103
5.3. <i>Sugestões para trabalhos futuros</i>	104
REFERÊNCIAS.....	106

1. INTRODUÇÃO

A infraestrutura rodoviária desempenha um importante papel quanto à distribuição de bens e serviços e o deslocamento de pessoas. Estima-se que a demanda global por esse sistema se duplique entre as décadas de 2030 e 2050 (*International Road Transport Union*, 2021), integrando uma série de desafios geopolíticos, energéticos e ambientais. O acesso à infraestrutura rodoviária é um fator que se relaciona diretamente ao crescimento econômico local (KODONGO e OJAH, 2016), e, para países em desenvolvimento, essa relação torna-se expressiva e pode levar à redução da pobreza e desigualdade (*World Bank Group*, 2020).

No Brasil, a densidade da malha rodoviária pavimentada é de 25,1 km/1000 km², inferior a países da América Latina como Uruguai, Argentina e Equador (CNT, 2021). Ao mesmo tempo em que há um potencial para desenvolvimento da malha rodoviária nacional, há também a expectativa de crescimento econômico no Brasil pós-pandemia (SARS-CoV-2) (IPEA, 2023), o que pode aumentar a demanda por infraestrutura de transportes, tornando evidente a necessidade em se alinhar a engenharia rodoviária brasileira às questões globais de sustentabilidade, eficiência e aproveitamento adequado dos recursos naturais.

Os Tratamentos Superficiais por Penetração (TSP) constituem uma modalidade de revestimento delgado muito empregada em países do exterior como atividade de manutenção e conservação de rodovias (NCHRP, 2005; KIM e IM, 2015; IM e KIM, 2016). Para economias em desenvolvimento, como a do Brasil, esses revestimentos são usualmente selecionados pelos órgãos rodoviários e instituições financeiras como soluções econômicas para uso como revestimento principal em pavimentos flexíveis (*World Bank Group*, 2020).

O tipo de material betuminoso mais empregado nos TSP são as Emulsões Asfálticas de Petróleo (EAP), que são produtos versáteis e trabalháveis a temperaturas reduzidas, o que flexibiliza e até dispensa a utilização de usinas de asfalto na execução desse tipo de revestimento (ABEDA, 2010). As EAP são obtidas pelo processamento do ligante asfáltico em moinho de cisalhamento, que resultam em uma suspensão coloidal estável em água (ABEDA, 2010). A aplicação desses materiais em TSP resulta em uma fina camada de ligante residual, obtida pela evaporação da água proveniente da suspensão inicial. Essa característica atribui mais suscetibilidade aos efeitos deletérios do envelhecimento, que possui uma relação com a profundidade da espessura da camada (LIU *et al.*, 2021).

Dessa forma, torna-se motivador investigar a inserção de um aditivo anti-oxidante para EAP em TSP. Para isso, avaliou-se um óleo extraído das cascas de frutas cítricas conhecido como D-Limoneno (D-L), tendo sido previamente investigado como antioxidante para insumos alimentares e como bio-solvente para a pavimentação. Este estudo foi desenvolvido de modo a agregar novos conhecimentos ao tópico de biomateriais na engenharia rodoviária, também prestando contribuições quanto à durabilidade de emulsões asfálticas e obtendo ganhos no desempenho de tratamentos superficiais.

1.1. Justificativa

Embora não se tenha dados oficiais sobre o uso geral no Brasil, os TSP são recorrentes nas malhas pavimentadas estaduais, correspondendo a cerca de 64% da malha rodoviária do estado do Ceará (SOP, 2023). O desempenho desse tipo de pavimento é avaliado por meio do aparecimento de defeitos (SILVA, 2018; ADAMS, 2019; BOZ, *et al.*, 2019), em que os principais mecanismos de falha indicados são a exsudação e a perda de agregados (LEE; KIM, 2009).

As propriedades dos materiais podem influenciar no surgimento desses defeitos. Em relação ao ligante, destaca-se a influência da viscosidade, rigidez, resistência ao envelhecimento e tolerância às deformações impostas pelo tráfego (PASQUINI *et al.*, 2014). Essas propriedades influenciam, também, a interface com o agregado, refletindo na adesividade (AL-QADI, 2008; MESQUITA JÚNIOR, 2021) e percentual de recobrimento das partículas (BOZ, *et al.*, 2019). Uma das principais razões pelas quais os ligantes são utilizados na forma de EAP em TSP é a trabalhabilidade adequada em temperaturas reduzidas possibilitada pela emulsificação.

As propriedades da EAP podem se diferir das propriedades do ligante asfáltico utilizado devido às etapas de processamento, aplicação no estado fresco e ruptura. Esse fato resultou no desenvolvimento de pesquisas que resultaram no protocolo de desempenho para as emulsões (*Emulsion Performance Grade*, EPG) direcionado a mitigar defeitos precoces desse tipo de insumo quanto aplicado aos TSP (ADAMS *et al.*, 2018). No entanto, Haider *et al.* (2019) ressaltam a ausência de diretrizes que permitam avaliar o desempenho a longo prazo dos TSP, como as desagregações que ocorrem com o envelhecimento do ligante residual ao longo da vida útil (MORAES; BAHIA, 2013; ISLAM *et al.*, 2016; MESQUITA JÚNIOR, 2021). Prevenir os efeitos do envelhecimento sobre essas propriedades,

fortalecendo a película de ligante residual, permitiria sobretudo melhorar a acurácia dos métodos de avaliação de desempenho disponíveis para TSP.

Por sua vez, os óleos essenciais obtidos das plantas possuem componentes químicos com uma variedade de grupos fenóis, que lhe atribuem propriedades antioxidantes na prevenção do envelhecimento oxidativo (FERRONATTO *et al.*, 2018). As cascas de frutas cítricas possuem uma concentração significativa desses óleos, por sua vez, o D-L compõe mais de 90% dessas cascas.

Sendo assim, entende-se como problemas motivadores desta pesquisa: (i) a ausência de mecanismos para avaliar a inserção de materiais alternativos em EAP, tais como os provenientes de fontes renováveis, como o D-L; (ii) a escassez quanto ao conhecimento dos efeitos do envelhecimento sobre as propriedades do ligante residual extraído das EAP; e (iii) a dificuldade em se avaliar a inserção de novas soluções sobre o desempenho dos TSP, acessando variáveis como as propriedades dos materiais, custos de aquisição envolvidos e tempo de observação para análise da resistência obtida.

1.2. Objetivos

O objetivo geral desta pesquisa é investigar o uso do D-L na modificação de emulsões asfálticas para TSP. Os objetivos específicos são:

- (a) Investigar se as modificações ocorridas devido à adição do D-L promovem alterações significativas nas propriedades do ligante asfáltico e da emulsão;
- (b) Avaliar se ocorreu alterações nas propriedades químicas, físicas e reológicas da emulsão modificada a partir de diferentes teores de D-L;
- (c) Analisar se há atividade antioxidante do D-L na emulsão por meio do envelhecimento a longo prazo;
- (d) Avaliar se o desempenho para da emulsão modificada por D-L se altera com o envelhecimento, analisando a adesividade do ligante residual e a perda de agregados em TSP;
- (e) Desenvolver uma análise econômica quanto ao uso do D-L na construção de um revestimento em TSP, considerando o desempenho obtido pela incorporação do material alternativo em uma determinada vida de serviço.

1.3. Estrutura do trabalho

A dissertação foi dividida em cinco diferentes capítulos. Além deste capítulo introdutório, o Capítulo 2 descreve a revisão de literatura referente às constatações de trabalhos relacionados com a temática do estudo. O Capítulo 3 apresenta os materiais e métodos dispostos em um programa experimental. O Capítulo 4 reúne as discussões dos resultados encontrados e o Capítulo 5 sintetiza as principais conclusões e constatações da dissertação de mestrado, bem como as sugestões para pesquisas futuras.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Tratamentos superficiais por penetração

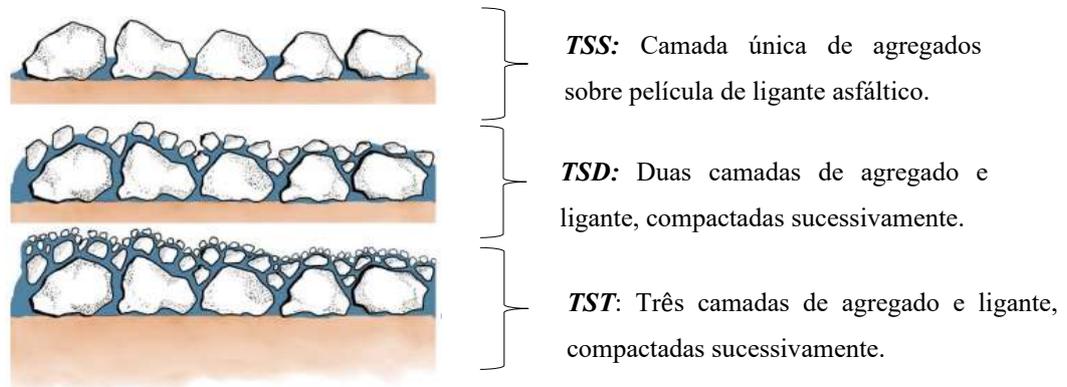
Os Tratamentos Superficiais por Penetração (TSP) são revestimentos obtidos pela distribuição de agregados sobre uma película de ligante (LARSEN, 1985), cuja mistura entre os componentes ocorre diretamente sobre a pista e dispensa o emprego de usinas de asfalto (TRANSIT NZ, 2005). Com isso, há certa redução nos custos iniciais do pavimento (BUSS *et al.*, 2018), sendo essa uma das características que atribui popularidade e incentivo ao uso dos TSP.

Os revestimentos dessa modalidade são conhecidos nos Estados Unidos e Canadá como *Seal Coats*, *Chip Seals*, *Asphalt Surface Treatments* e *Bituminous Surface Treatments*. Na Inglaterra, utiliza-se o termo *Surfaces Dressing*, *Sprayed Seals* na Áustria, *Enduits Superficiels* na França e *Surface Seals* na África do Sul. Não há um levantamento exato quanto à proporção de uso dos TSP no Brasil, no entanto diversas pesquisas nacionais tratam dessa técnica como uma medida para a ampliação da malha rodoviária pavimentada brasileira (LOIOLA, 2009; PEREIRA, 2013; SILVA, 2018; SANTOS, 2020).

No Ceará, cerca de 63% da malha rodoviária sob jurisdição estadual possui revestimento em TSP (SOP, 2020). No entanto Almeida *et al.* (2019) indicam que o gerenciamento de rodovias dessa natureza é realizado de acordo com métodos desenvolvidos para concreto asfáltico, o que não reflete exatamente a condição real das superfícies delgadas e influencia em uma provável incerteza na tomada de decisões sobre revestimentos dessa natureza.

Tem-se que os TSP contribuem com o aspecto funcional das rodovias e não expressam ganhos na resistência estrutural dos pavimentos. Loiola (2009) e Silva *et al.* (2020) indicam que o processo construtivo dos tratamentos superficiais adotado pela comunidade técnica é do tipo artesanal. Os procedimentos variam conforme a localidade e dependem unicamente da experiência dos executores (AHMAD; TAREFDER, 2019). Contudo, os TSP se dividem entre a quantidade de camadas, sendo os Tratamentos Superficiais Simples (TSS), Tratamentos Superficiais Duplos (TSD) e Tratamentos Superficiais Triplos (TST), cuja ilustração é apresentada na Figura 1.

Figura 1 – Modalidades dos TSP



Fonte: Adaptada de Mesquita Júnior (2021).

Em linhas gerais, a espessura do TSP varia conforme o tamanho das partículas dos agregados (MESQUITA JÚNIOR, 2021), em média de 20 a 50 mm, a depender da modalidade. Esse tipo de revestimento resulta em superfícies flexíveis, impermeáveis e de rugosidade considerável, cujas características variam de acordo com as propriedades dos materiais, condições locais, e práticas construtivas.

2.1.1. Propriedades e aplicações

Além da espessura reduzida, os TSP possuem outras características que os diferem dos demais tipos de revestimentos asfálticos. Uma dessas características é o elevado volume de vazios (Vv). A título de comparação, a DNIT (2006a) recomenda de 3 a 5% desse índice para concretos asfálticos, enquanto que nos TSS, pode-se obter um Vv de 50% após a construção e 20% após a consolidação do tráfego (TRANSIT NZ, 2005).

O elevado volume de vazios resulta em uma boa textura e ganhos quanto à aderência pneu/pavimento (AKTAS *et al.*, 2016), fatores esses que podem contribuir quanto à segurança ao rolamento e a integridade da superestrutura. Os altos valores de Vv permitem também o fenômeno da dissipação de trincas, tornando os TSP úteis para o emprego sobre bases cimentadas e materiais lateríticos (NOGAMI; VILLIBOR, 1995; SENÇO, 2001).

As condições do substrato, propriedades dos materiais, dosagem, execução e estado das subcamadas são fatores que podem influenciar as propriedades funcionais dos TSP (LOIOLA, 2009; PEREIRA, 2013; MOUSA, 2020), e por consequência a sua durabilidade. A

técnica pode ser utilizada como capa selante em pavimentos submetidos a manutenção, ou como revestimento principal, em trechos de Rodovias de Baixo Volume de Tráfego (RBVT).

No Brasil, os TSP são indicados pelo Manual de Pavimentação (DNIT, 2006b) como técnica de revestimento principal para rodovias cujo tráfego seja limitado a 10^6 repetições do eixo padrão. Esses revestimentos são propostos também como capas selantes para o ajuste de textura de revestimentos existentes. Há muitas décadas esse tipo de aplicação esteve restrito a volumes de tráfego moderados, devido ao descolamento de agregados e os eminentes choques das partículas contra os pára-brisas, comprometendo a segurança viária (NCHRP, 2005; IM, 2013).

Com isso, diferentes investigações foram realizadas acerca de boas práticas construtivas, de modo a aumentar o volume de tráfego a que os TSP poderiam atender (LEE; KIM, 2008; IM 2016; KIM; IM, 2015), possibilitando a manutenção de rodovias de alto volume de tráfego. Também, estudos a respeito das propriedades dos materiais permitiram obter certa melhoria quanto a durabilidade desses pavimentos. Kim e Im (2015) e Buss *et al.* (2018) relataram um aumento na vida de serviço de vias arteriais em mais de 6 anos.

Após receber os TSP em atividades de conservação, as rodovias podem apresentar extensões quanto a vida de serviço. No entanto, esses ganhos variam consideravelmente devido às diferenças nas práticas construtivas e às particularidades de cada região (MOUSA, 2020). De acordo com dados publicados pela agência norte-americana de administração rodoviária, a Federal Highway Administration, essas extensões variaram entre 3 e 8 anos para os estados da Califórnia, Kansas, Michigan, Minnesota Texas e Washington (FHWA, 2010). Por sua vez, Albany (1992) identificou extensões que se limitaram a 4 anos na vida de serviço de rodovias do estado de Nova Iorque e Mousa *et al.* (2020) entre 4 e 17 anos no estado da Louisiana.

Gransberg e James (2005) constataram, no geral, um aumento em 5 anos no Canadá, 7 anos na Nova Zelândia, 10 anos no Reino Unido e Austrália, bem como 12 anos na África do Sul. Os TSP foram indicados como uma estratégia para conservação da malha rodoviária no estado de Utah (EUA) do ponto de vista de sua viabilidade técnica e econômica, tendo sido superior a um comparativo quanto as misturas asfálticas de graduação aberta (Utah Department Transportation, 2005).

Isso destaca a relevância do conhecimento quanto a durabilidade dos revestimentos em TSP, bem como sobre o seu desempenho em campo. Haider *et al.* (2017) destacam que as agências rodoviárias vêm implementando procedimentos que permitam avaliar o desempenho de tratamentos de superfície, de modo a estimar certos padrões de qualidade no longo prazo.

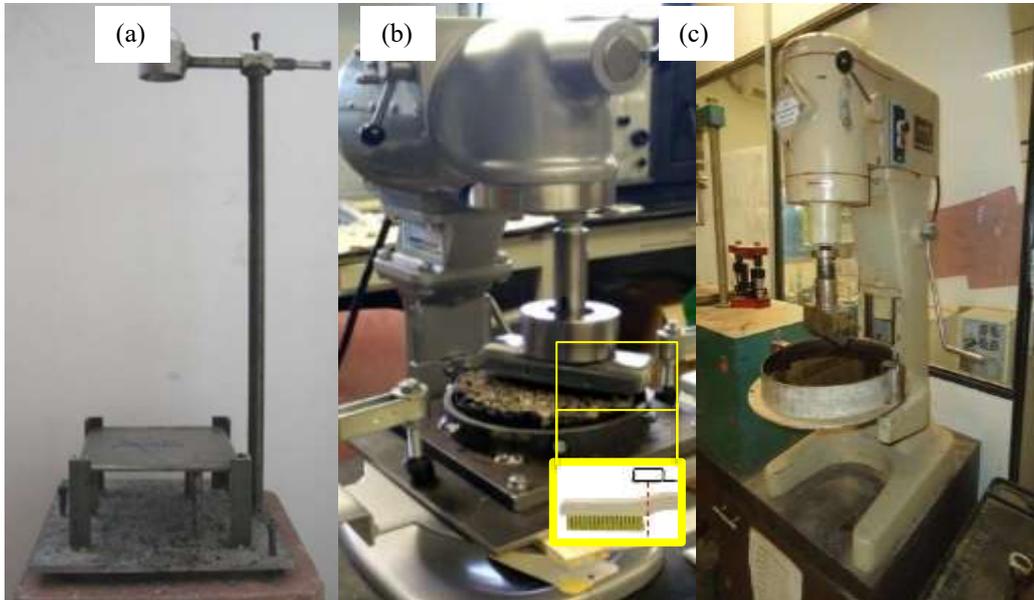
2.1.2. Análises de desempenho

Os métodos de análise de desempenho consistem em investigar como a mistura definida em projeto corresponde aos principais defeitos em TSP, sendo esses a exsudação e a perda de agregados. A exsudação é definida como o afloramento do ligante para a superfície do revestimento, recobrando por completo as partículas de agregado (CHATURABONG, 2014) e provocando reduções na textura superficial, que se associam a problemas de segurança viária. Por sua vez, a perda de agregados resulta no desprendimento das partículas que compõem a camada de TSP, podendo provocar desagregações e danos à superestrutura do pavimento como um todo.

O desempenho em relação à incidência desses defeitos têm sido avaliado na literatura por meio de testes de laboratório e validações em campo, como em Vijaykumar (2012), que investigou correlações propostas por Walubita *et al.* (2005) quanto ao aparecimento de defeitos segundo propriedades do ligante asfáltico. Os testes de laboratório podem envolver o uso de simuladores de tráfego de pequeno porte e ensaios de desempenho específicos, como para investigar a incidência da exsudação. Nesse sentido, Chaturabong (2014) adaptou o procedimento de adesão de areia, utilizado na dosagem de Microrrevestimentos Asfálticos a Frio (MRAF), para avaliar o percentual de área exsudada em TSP. Silva (2018) incorporou essa análise na avaliação de desempenho dos tratamentos utilizando materiais cearenses dosados de acordo com a técnica local.

Por sua vez, a perda de agregados tem sido avaliada em diferentes estudos por meio de aparatos como os listados na Figura 2. Pesquisas como as de Lee e Kim (2008) e Adams *et al.* (2017) utilizaram o equipamento ilustrado na Figura 2a, o *vialit test*, para avaliar parâmetros como a taxa de materiais, adesividade e dano por umidade. O procedimento, que consiste na queda de uma esfera padrão ao fundo do corpo de prova, permite inferir se sobre a adequabilidade da taxa de materiais sobre o descolamento das partículas (NC Transportation, 2016). De maneira distinta, Adams (2014) avaliou a perda de agregados por meio da abrasão, que foi obtida pelo equipamento da Figura 2b, e consiste no uso de uma escova giratória sobre a superfície do TSP (ASTM, 2020). Esse aparato é nomeado como *sweep test*, e é semelhante ao representado na Figura 2c, que trata do *Wet Track Abrasion Test* (WTAT) adaptado da dosagem de MRAF (ABNT, 2014).

Figura 2 – Ensaio de desempenho por meio da perda de agregados (a) Aparato do *Vialit Test*; (b) Equipamento *sweep test*; (c) Equipamento *WTAT*.

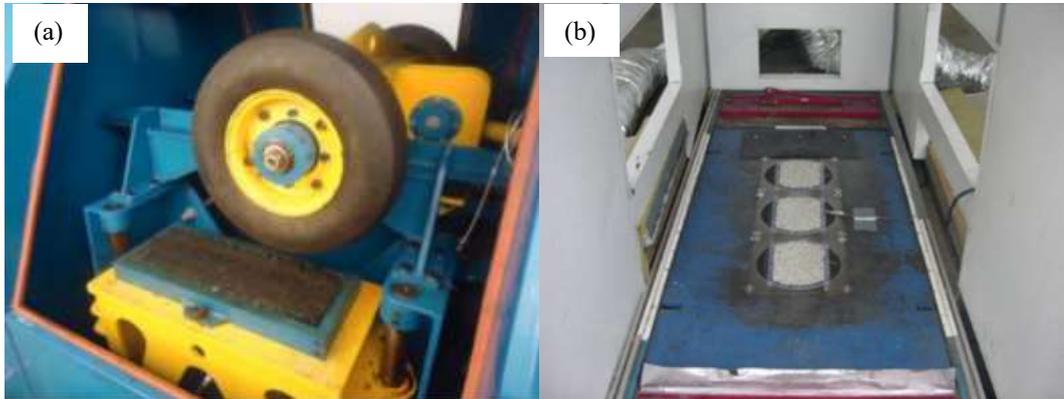


Fonte: Adams (2014, p. 58). Silva (2018, p. 42). Pereira (2013, p. 81).

Loiola (2009) adaptou o procedimento no WTAT para o ensaio de abrasão em amostras de TSP moldadas em laboratório e também extraídas do campo. Pereira (2013) utilizou essa adaptação em testes de desempenho com TSS, TSD e TST. O autor associou o desgaste obtido ao afundamento de trilha de roda, que embora seja influenciado pela resistência mecânica das camadas inferiores, é um parâmetro que pode refletir sobre a capacidade da camada em manter-se íntegra, sem possíveis deformações e desagregações com a passagem do tráfego.

Pereira (2013) avaliou esse parâmetro também por meio do simulador de pequeno porte Sistran (Figura 3a), utilizando-o para sugerir uma escala de classificação com base no Desgaste (D) (indicada na Tabela 7 da Seção 3.4). Por sua vez, pesquisadores da Universidade da Carolina do Norte desenvolveram o equipamento *Third-Scale Model Mobile Loading Simulator* (MMLS3), que contém o auxílio de uma câmara de temperatura na obtenção do desempenho do TSP em variadas condições de carregamento (Figura 3b).

Figura 3 – Simuladores de laboratório utilizados para análise de TSP (a) Simulador Sistran; (b) Câmara do simulador MMLS3.



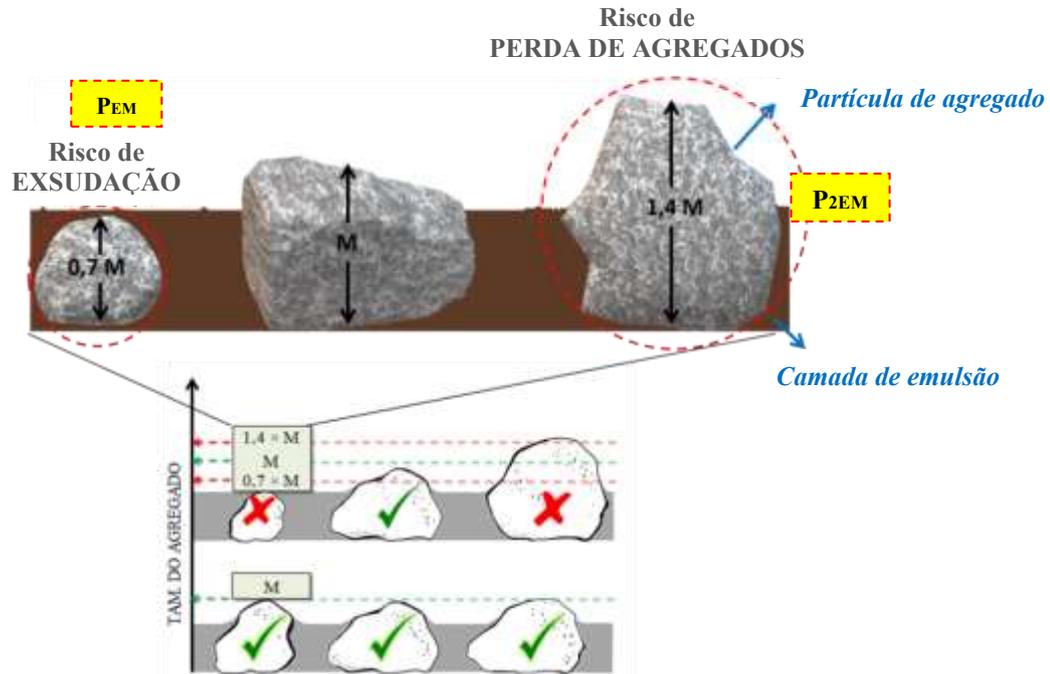
Fonte: Pereira (2013, p. 66). Adams (2014, p. 52).

A desagregação pode ser tratada como um estágio avançado da perda de agregados e um critério de falha. Loiola (2009) constatou que a abrasão fornecida em laboratório pelo WTAT adaptado mostrou-se mais severa àquela obtida em campo, possibilitando uma análise conservadora. Por sua vez, Silva (2018) identificou que os desgastes obtidos no WTAT e *Sweep Test* seriam equivalentes, demonstrando que o WTAT possui uma boa aplicabilidade.

Como observado, a avaliação de desempenho sobre misturas em TSP permite investigar a qualidade do método de dosagem escolhido, as características dos materiais utilizados, bem como as demais variáveis envolvidas na construção. Avaliando a participação dos agregados em escala individual quanto ao desempenho, propriedades como forma, mineralogia, uniformidade e graduação exercem influência direta (ISLAM; HOSSAIN, 2011; AKTAS *et al.*, 2013; BAGSHAW *et al.*, 2015; BOZ *et al.*, 2019; MESQUITA JÚNIOR, 2021).

Lee e Kim (2009) propuseram o parâmetro PUC (do inglês *Performance Based Uniformity Coefficient*) quanto à seleção granulométrica. O critério associa o tamanho médio das partículas ao surgimento dos defeitos da exsudação e perda de agregados, utilizando o conceito desenvolvido por McLeod (1996) em mecânica dos solos. Entende-se que a mediana da distribuição granulométrica (M) de projeto possa ser aplicada na definição de uma granulometria mais uniforme para a dosagem do TSP, atendendo aos critérios ilustrados na Figura 4.

Figura 4 – Coeficiente PUC



Fonte: Adaptado Lee e Kim (2009) e Mesquita Júnior (2021).

Lee e Kim (2009) avaliaram que partículas muito menores que o tamanho correspondente ao percentual passante de M , possibilitariam a formação de um filme espesso de ligante, tornando a superfície propícia à exsudação. Como observado na Figura 4, essa proporção equivale a $0,7 \times M$ e é nomeada P_{EM} . Partículas muito maiores, por sua vez, tendem a se descolar, ocasionando o risco da perda de agregados. Essa proporção equivale a $1,4 \times M$ e é nomeada P_{2EM} .

O coeficiente PUC foi introduzido no âmbito nacional por Silva *et al.* (2017), que avaliaram o parâmetro da uniformidade sobre granulometrias recomendadas por especificações brasileiras (DNIT, 2012). As amostras em TSP que estariam menos propensas a incidência de defeitos seriam aquelas com os menores PUC possíveis, como determinados por Silva *et al.* (2017) em valores de aproximadamente 0,10.

Assim como consta nas pesquisas realizadas sobre a matriz pétreia, estudos sobre as propriedades do ligante asfáltico tem demonstrado influência sobre o desempenho dos TSP por meio do aparecimento dos defeitos da exsudação e da perda de agregados. Como mencionado anteriormente, Walubita *et al.* (2005) desenvolveram um protocolo de classificação incluindo critérios para a seleção de emulsões asfálticas.

O *Surface-Performance Graded* (SPG), como foi nomeado, relacionou o desempenho dos TSP a parâmetros semelhantes ao *Performance Grading* (PG) para misturas asfálticas, adaptando-os aos mecanismos de falha dos tratamentos as condições locais do grupo de pesquisa da *Texas Transportation Institute* (Texas, EUA). Com isso, o desempenho a exsudação se baseou em parâmetros reológicos da rigidez e ângulo de fase medidos nas altas temperaturas ($G^*/\sin \delta$), enquanto que a resistência à perda de agregados foi observada em baixas temperaturas pelo *Bending Beam Rheometer* (BBR) (ASTM, 2016).

O protocolo SPG tem sido reformulado, investigado e avaliado por meio de estudos complementares, envolvendo análises de laboratório e avaliações de desempenho em campo (Hoyt *et al.*, 2010; Vijaykumar, 2012; Martin *et al.*, 2017; Chang *et al.*, 2021), que resultaram na substituição do ensaio BBR das baixas temperaturas por parâmetros viscoelásticos obtidos no reômetro de cisalhamento dinâmico (*Dynamic Shear Rheometer*, DSR), além da incorporação do ensaio de fluência e recuperação (*Multiple Stress Creep and Recovery*, MSCR).nas altas temperaturas.

Pesquisadores da Universidade da Carolina do Norte e Universidade de Wisconsin, por sua vez, desenvolveram o protocolo *Emulsion Performance Grade* (EPG) para seleção de emulsões asfálticas utilizadas em TSP (ADAMS *et al.*, 2018). Nesse protocolo, o critério adotado para as baixas temperaturas e o parâmetro viscoelástico do módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$), extraído no ângulo de fase crítico, que representa uma transição no comportamento reológico do material, sinalizada por afetar a resistência à perda de agregados. Quanto às altas temperaturas, os limites foram estabelecidos por parâmetros obtidos pelo ensaio MSCR. A Tabela 1 contém esses limites.

Tabela 1 – Protocolo de desempenho para TSP

Defeitos	Faixas de temperaturas	Ensaio	Parâmetros	Nível de tráfego indicado	Limites máximos
Exsudação	Alta	MSCR	Complância não recuperável - J_{nr} - em 3,2kPa	Baixo	8,0 kPa ⁻¹
				Médio	5,5 kPa ⁻¹
				Alto	3,5 kPa ⁻¹
Perda de agregados	Baixa	Varredura de frequências	Rigidez ($ G^* $)	Baixo	30 MPa
				Médio	20 MPa
				Alto	12 MPa

Fonte: Traduzido de Adams (2019)

As propriedades avaliadas no protocolo EPG se referem à condição virgem, observada na construção do TSP. Para diferentes períodos, Mesquita Junior (2021) avaliou o parâmetro da complância não recuperável (J_{nr}), que conforme apresentado na Tabela 1, define a temperatura superior da classificação. O autor identificou que os valores de J_{nr} tendem a diminuir com o passar dos dias de exposição ao envelhecimento, o que contribuiria com as tolerâncias adotadas pelo protocolo quanto aos níveis de tráfego. Observar os efeitos do envelhecimento no desempenho do TSP possibilitaria traçar modelos mais realistas para esse tipo de revestimento.

2.2. Envelhecimento oxidativo do ligante asfáltico

Estudos que têm abordado o envelhecimento do ligante dividem o processo entre o curto e o longo prazo, voltando-se ao uso do material em misturas asfálticas para pavimentação. O envelhecimento a curto prazo resulta das etapas construtivas. Lu e Isacsson (2002) indicam que esse seja o processo de maior severidade, pois se associa a temperaturas entre 150 e 200°C, envolvendo a perda de voláteis e interações do oxigênio com os hidrocarbonetos altamente reativos da composição química do ligante (GAWEL *et al.*, 2016).

O envelhecimento a longo prazo se inicia após a liberação do tráfego, estágio em que ocorre a oxidação dos hidrocarbonetos de reação lenta, cerca de 50 vezes menos reativos que as moléculas do estágio acelerado (MA *et al.*, 2021). Para Grilli *et al.* (2017), a cinética

dessa reação comandará o alcance na vida de serviço da mistura, o que dependerá da difusão do oxigênio com os hidrocarbonetos e da espessura da camada do pavimento. Quanto maior essa espessura, entende-se que mais lento será o processo de difusão, favorecendo o arranjo químico do ligante em relação às suas propriedades originais.

Os mecanismos do envelhecimento oxidativo do ligante ocorrem de forma distinta quando observados sobre os TSP. Segundo Loiola (2009) e Silva (2018), as temperaturas máximas envolvidas na técnica chegam até cerca de 130°C, referentes à fabricação das emulsões. Conforme Lu *et al.* (2008), não há interações expressivas com os hidrocarbonetos de alta reatividade, o que ameniza o estágio inicial de oxidação. No entanto, com base em Liu *et al.* (2021), películas delgadas de ligante permitem uma maior aceleração no processo de envelhecimento devido a difusão de oxigênio. Essa configuração é a mesma identificada na camada de TSP, onde o ligante asfáltico constitui essa película delgada.

De acordo com Banja (2015), a formação de radicais livres após a exposição ao oxigênio é a principal alteração química obtida no envelhecimento, sendo que Lee e Huang (1973) demonstraram que os elementos de maior peso molecular apresentam certa estruturação no decorrer desse processo. Tais alterações são apontadas por Epps *et al.* (1986) como causas do aumento de viscosidade e demais modificações reológicas do ligante.

Corbett (1970) fez uma divisão dos elementos de maior peso molecular do ligante asfáltico em ordem crescente de polaridade, resultando nas frações SARA: Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos. Esse tipo de divisão possibilitou fracionar o asfalto em estruturas menos complexas contendo componentes relativamente homogêneos (Petersen, 2000). Com o envelhecimento, ocorre a diminuição dos saturados e aromáticos com aumentos subsequentes na concentração das moléculas de asfaltenos. Essas moléculas passam por reações químicas que resultam na formação de grupos funcionais contendo o oxigênio (Petersen, 2000), alterando as características do material.

Um dos principais efeitos do envelhecimento do ligante asfáltico é o aumento de viscosidade (Petersen *et al.*, 1996), resultando no enrijecimento do material. Com o envelhecimento do ligante ocorre a perda de propriedades importantes ao uso desse material na pavimentação, como resistência mecânica e durabilidade. Bernucci *et al.* (2022) destacaram que existem diversos tipos de mecanismos para que esse processo ocorra, em que Read e Whiteoak (2003) identificaram as quinze principais causas de envelhecimento de misturas asfálticas e seus agravantes (Tabela 2).

Tabela 2 – Mecanismos presentes no envelhecimento do ligante asfáltico

Fatores	Influência				
	Tempo	Calor	Oxigênio	Luz	Raios beta e gama
Oxidação	✓	✓	✓	-	-
Foto-oxidação	✓	✓	✓	✓	-
Volatilização	✓	✓	-	-	-
Foto-oxidação (luz refletida)	✓	✓	✓	✓	-
Fotoquímica (luz direta)	✓	✓	-	✓	-
Fotoquímica (luz refletida)	✓	✓	-	✓	-
Polimerização	✓	✓	-	-	-
Estérico ou físico	✓	-	-	-	-
Exsudação de óleos	✓	✓	-	-	-
Mudanças pela energia nuclear	✓	✓	-	-	✓
Ação da água	✓	✓	✓	✓	-
Absorção por sólido	✓	✓	-	-	-
Absorção por componentes em superfície sólida	✓	✓	-	-	-
Reações químicas	✓	✓	-	-	-
Deterioração microbiológica	✓	✓	✓	-	-

Fonte: Traduzido de Read e Whiteoak (2003)

Em linhas gerais, os mecanismos de envelhecimento podem ser relacionados à temperatura e às condições de exposição do material. No entanto Read e Whiteoak (2003) avaliaram que, embora quantificáveis, tais fatores não se comparam aos efeitos químicos que a oxidação provoca no processo de enrijecimento, que pode ocorrer pelo contato com o oxigênio e pela radiação UV (FERNÁNDEZ-GÓMEZ *et al.*, 2013). Bernucci *et al.* (2022) destacam

também que a perda de voláteis (mecanismo dependente da temperatura, como visto na Tabela 2) pode ser relacionado às condições construtivas das misturas asfálticas, bem como o armazenamento, transporte e distribuição.

A volatilização ocorre por alterações físico-químicas e morfológicas entre os componentes das frações SARA, em que saturados e resinas tendem a liberar constituintes voláteis, enquanto os aromáticos e asfaltenos tendem a aumentar em quantidade. E com a oxidação, aromáticos se tornam resinas e resinas tornam-se asfaltenos (CORBETT, 1970). Grupos funcionais são formados com o contato pelo oxigênio, resultando nos principais grupamentos conhecidos, os sulfóxidos e as carbonilas (HERRINGTON, 1998).

2.3. Emulsões asfálticas de petróleo

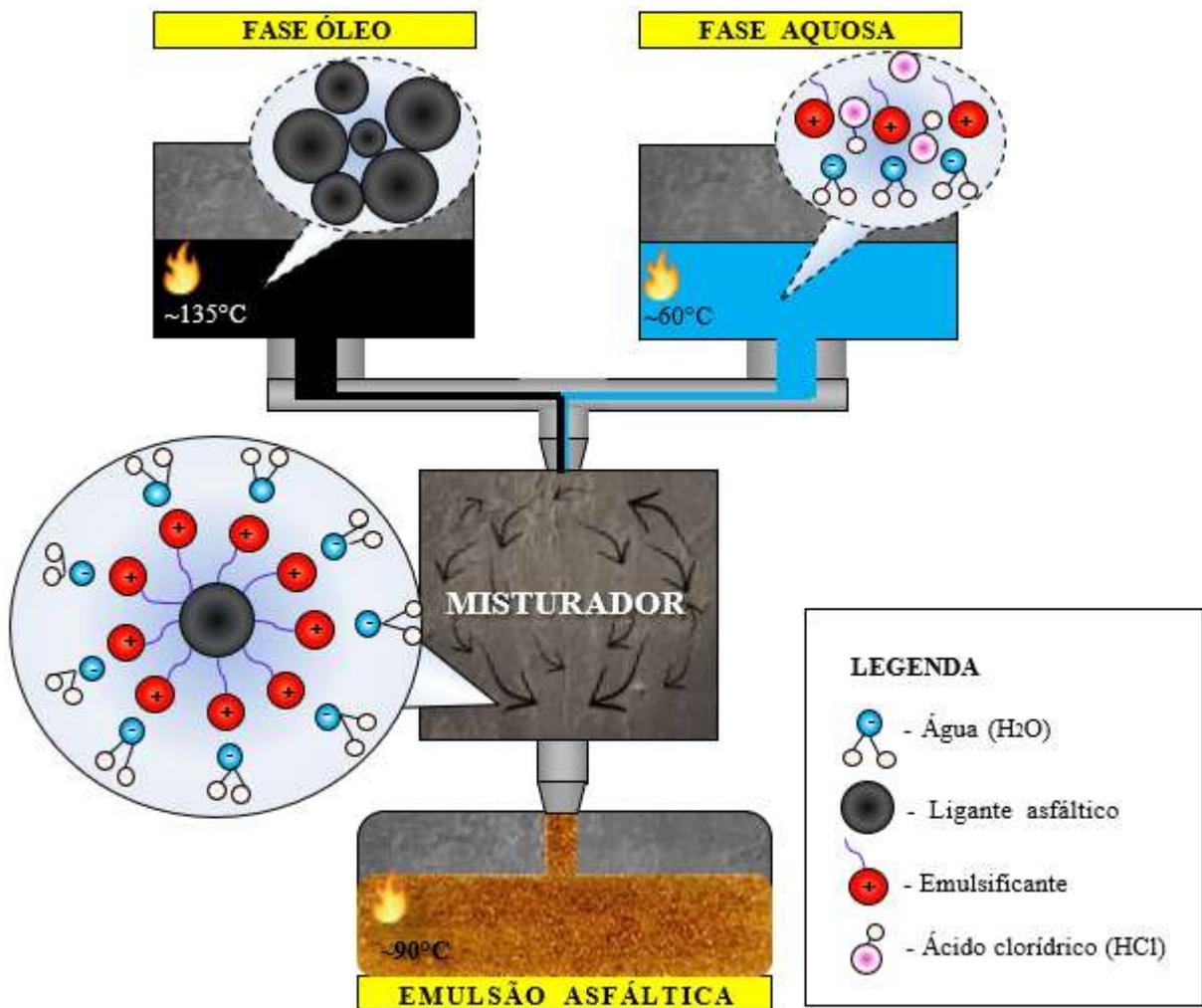
As emulsões são dispersões cineticamente estáveis entre duas fases imiscíveis (BERNUCCI, 2022) como é o caso da água e do ligante para o caso da emulsão asfáltica. Essa tecnologia é amplamente utilizada na indústria de alimentos, farmacêuticas e na fabricação de cosméticos (DAI *et al.*, 2018). Na pavimentação, as Emulsões Asfálticas de Petróleo (EAP) possuem aplicações como em misturas a frio, tratamentos superficiais, reciclagem *in situ* e estabilizadores químicos de camadas granulares, conforme citado por Gondim (2008).

Uma das principais características das EAP em comparação ao ligante convencional é a sua trabalhabilidade em temperaturas reduzidas, aspecto que favorece segurança ao manuseio e reduz custos com o aquecimento, diminuindo também a deterioração prematura do ligante asfáltico (REIS *et al.*, 2010). O uso desse tipo de tecnologia na pavimentação foi introduzido no início do século XX. Em 1951, o lançamento das EAP catiônicas provocou um crescimento de mercado expressivo (Ducreux *et al.*, 2019). Estima-se que atualmente o consumo global de emulsões asfálticas tenha ultrapassado 8,6 milhões ton/ano (IBEF, 2019), representando cerca de 10% do consumo de ligante asfáltico.

O processo de fabricação das emulsões consiste em submeter o ligante a um cisalhamento em moinho rotativo, para que haja a quebra das partículas do asfalto e posterior suspensão dos glóbulos em meio aquoso (AEMA, 2004). Essa dispersão é conhecida como óleo em água (O/A) e não possui estabilidade termodinâmica (Kabalnov, 1998). Essa estabilidade é obtida pelo uso de agentes emulsificantes, que são moléculas anfipáticas, parcialmente hidrofílicas e parcialmente hidrofóbicas. Essa característica torna os emulsificantes agentes tensoativos, em que uma parcela (denominada cabeça) é polar e interage com a água, enquanto

o restante da molécula (denominado calda) é apolar e interage com as moléculas orgânicas do ligante, adsorvendo-se por completo na interface entre as duas fases em questão (PORTO *et al.*, 2021). A Figura 5 ilustra esse processo em um esquema do moinho coloidal utilizado na fabricação de emulsões asfálticas.

Figura 5 – Fabricação das emulsões asfálticas



Fonte: Elaborado pela autora.

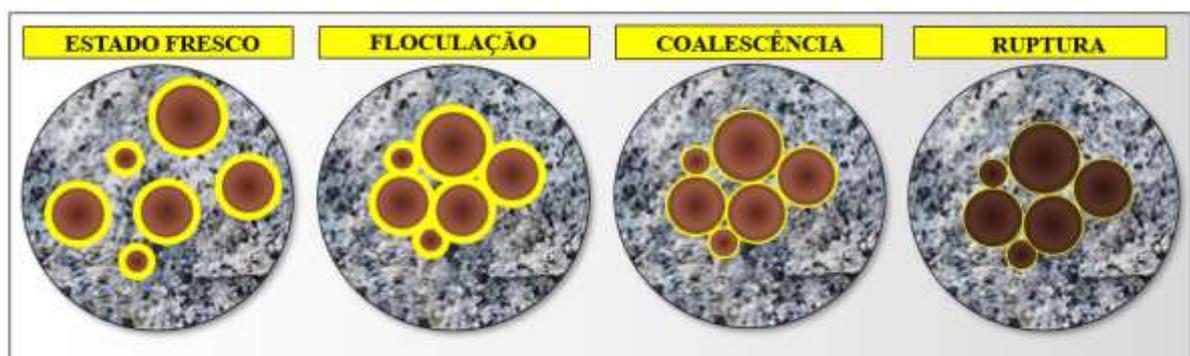
Como observado na Figura 5, o ligante asfáltico e a fase aquosa são inseridos no moinho por meio de reservatórios com temperatura controlada, passam pelo processo de mistura e resultam em um material de coloração marrom. A fase aquosa é constituída por: (i) água; (ii) emulsificante, cuja origem é sintética ou de gordura animal e (iii) ácido clorídrico, utilizado para redução do pH da água. Por sua vez, a fase óleo é composta por (iv) ligante asfáltico e (v)

aditivos, que são opcionais ao processo e podem abranger solventes, polímeros elastoméricos, controladores de ruptura, dentre outros insumos.

A Figura 5 também representa um esquema molecular dos diferentes constituintes da emulsão. O emulsificante (representado pela cor vermelha) sofre uma atração elétrica pelo oxigênio das moléculas de água (ilustradas na cor azul). Há com isso a formação de micelas, que permanecem dispersas por um determinado período. Essa sequência é influenciada pelos dipolos instantâneos induzidos no processo, forças de solvatação, esforços estéricos e forças de repulsão por osmose (BABCHIN; SCHRAMM, 2012).

O estado físico das emulsões se modifica entre diferentes estágios. A disposição inicial obtida após a confecção caracteriza o estado fresco, em que as partículas de ligante se encontram distanciadas. Após, inicia-se a etapa de floculação, em que os glóbulos se aproximam e exercem pressão sobre a fase aquosa. A coalescência ocorre então com a drenagem da água e a consequente redução do filme de emulsificante (KABALNOV, 1998). Em seguida, se dá a disseminação da água aprisionada entre os glóbulos caracterizando a etapa de ruptura (JAMES, 2006). A Figura 6 ilustra essas etapas, cuja velocidade depende da composição química, do tipo de emulsificante e da mineralogia do substrato rochoso (SOLÁ, 2013).

Figura 6 – Estágios físicos da emulsão asfáltica



Fonte: Adaptada de James (2006).

O material remanescente é nomeado como resíduo asfáltico, sua composição difere dos ligantes convencionais pela presença de traços de água e surfactante, diminuindo a rigidez do material (DUCREUX *et al.*, 2019). Alguns dos fatores que governam a velocidade da ruptura são a quantidade de ácido, o tamanho de partícula de asfalto e as propriedades do surfactante (BABCHIN; SCHRAMM, 2012). A velocidade de ruptura é um fator primário para a classificação das emulsões, distinguindo-se entre Ruptura Lenta (RL), Ruptura Média (RM) e

Ruptura Rápida (RR). Nos TSP, em geral, empregam-se as EAPs Catiônicas (C) com teor de resíduo categoria 2, RR-2C (ANP, 2012).

2.4. O uso de biomateriais

Há uma tendência atual crescente quanto ao emprego de fontes renováveis na indústria como um todo (JARAMILLO *et al.*, 2020). O uso de biomateriais na pavimentação abrange uma variedade de seivas (Zhang *et al.*, 2014), óleos de origem animal, vegetal, biomassas de resíduos e produtos agrícolas (HU *et al.*, 2020), incluindo materiais como sementes de algodão (CHEN *et al.*, 2014), cera de carnaúba (FEITOSA, 2015) e palma (UCHOA *et al.*, 2021).

No entanto, a maior parte das fontes alternativas exploradas em estudos anteriores inclui a matriz pétreo dos TSP. Pereira (2013) e Shaygan *et al.* (2022) incorporaram agregados siderúrgicos, que são resíduos provenientes da produção de aço. Por sua vez, Ghani *et al.* (2017) avaliaram a borracha moída de pneus, obtendo ganhos no desempenho funcional dos tratamentos. Tarefder *et al.* (2016), Mesquita Júnior *et al.* (2018), Ahmad e Tarefder (2020) e Silva *et al.* (2022) obtiveram melhorias na resistência de TSP dosados com agregados fresados de misturas asfálticas. A aplicação de fontes alternativas em TSP ocorre por meio da validação por trecho experimental, ensaios acelerados com emprego de simuladores e/ou pela realização de ensaios de desempenho (SANTOS *et al.*, 2020).

Yang *et al.* (2020) investigaram o óleo de soja para aplicação em trechos experimentais em *fog seals*, que são uma técnica de tratamento superficial obtida pelo espargimento de camada fina de emulsão diluída sobre pavimentos existentes. Os autores utilizaram o produto agrícola como bioemulsão em água, isto é, sem o uso de ligante asfáltico, observando ganhos em desempenho a longo prazo por meio de avaliações funcionais, como a evolução da área trincada sob a superfície.

A soja tem sido um dos biomateriais identificados nesse sentido, tendo sido investigado como óleo e por meio do resíduo proveniente de descarte de cozimento (AL-OMARI *et al.*, 2018). Silva *et al.* (2022) avaliaram o óleo de soja parcialmente epoxidado como bioemulsão (somente em água) para uso em conjunto com agregados fresados, obtendo bons indicadores de desempenho mediante ao simples espargimento do biomaterial sob temperatura ambiente. O uso do biomaterial como rejuvenescedor também foi avaliado por Cavalli *et al.* (2018) e Girimath e Singh (2019), que aplicaram o óleo de soja no processo de

reciclagem de misturas para aproveitamento de pavimentos fresados. O óleo de descarte de cozimento foi investigado por estudos como o de Wang *et al.* (2019), Cao e Wang (2019) e Sun *et al.* (2019), que identificaram ganhos no desempenho às baixas temperaturas, atribuindo uma maior resistência à fadiga.

Sun *et al.* (2017) conduziram um estudo similar com o óleo de soja proveniente do descarte do cozimento, identificando um efeito antioxidante no material modificado em relação ao ligante convencional. Luo *et al.* (2017) também obtiveram uma redução na susceptibilidade ao envelhecimento, com certa melhoria à deformação permanente ao avaliar uma quantidade por vezes inferior do que a avaliada por Sun *et al.* (2017). Ahmad *et al.* (2021) investigaram um óleo extraído do processo de pirólise do bagaço da cana de açúcar, identificando que, embora o biomaterial tenha diminuído a resistência à umidade do ligante modificado, houveram aumentos na ductilidade do material, juntamente com melhorias no desempenho quanto a fadiga e deformação permanente.

Por sua vez, Zofka e Yut (2012) investigaram a reologia de um ligante envelhecido modificado por resíduos do grão de café. Os autores identificaram que, apesar do ligante modificado ter resultado em um menor índice de envelhecimento, não houve contribuições quanto à suscetibilidade aos efeitos da oxidação. As diminuições no índice de envelhecimento foram então atribuídas pelos autores ao alto teor olefínico e baixa aromaticidade das borras de café, funcionando como um solvente para o ligante envelhecido (Zofka e Yut, 2012). Oliveira (2015) investigou a obtenção de propriedades antioxidantes para o ligante asfáltico a partir do líquido da casca da castanha de caju, que também foi investigada por Bringel *et al.* (2009) e Ribeiro (2011) quanto à susceptibilidade térmica e a resistência ao dano por umidade para misturas asfálticas.

Manke *et al.* (2021) analisaram um bio-ligante a partir da seiva proveniente do pinho. Os autores obtiveram bons resultados quanto a resistência à deformação permanente pelo uso do bio-ligante modificado por polímero elastomérico, aplicando-o na reciclagem de misturas asfálticas em proporções de até 50% de RAP (Reclaimed Asphalt Pavement). No contexto nacional, Gondim *et al.* (2017) desenvolveu estudos sobre a seiva do aveloz (*Euphorbia Tirucalli*) para a confecção de bio-ligantes. A autora investigou o uso do material como modificador, destacando a sua potencialidade como extensor (para contribuir como bio-ligante), e como rejuvenescedor (para restaurar as características do ligante envelhecido).

Pereira (2019) verificou também que o aveloz provoca reduções quanto ao coeficiente de fricção do bio-ligante, o que indica que o biomaterial possa melhorar a

propriedade da lubricidade para o processo de usinagem. Por sua vez, Brito (2022) avaliou a seiva do aveloz na produção de bio emulsões para TSP. Embora a classificação EPG tenha indicado a adequação da bio emulsão quanto ao uso em TSP, não se obteve a ruptura adequada para avaliação da perda de agregados, indicando a necessidade de aditivos aceleradores de ruptura.

O mesmo autor destacou que o uso de fontes alternativas em TSP se encontra em fase incipiente no Brasil quanto à produção de emulsões asfálticas (BRITO, 2022). Por mais que novos insumos de origem vegetal estejam sendo investigados em diversos estudos recentes, as principais aplicações identificadas na literatura se referem a ligantes para misturas asfálticas.

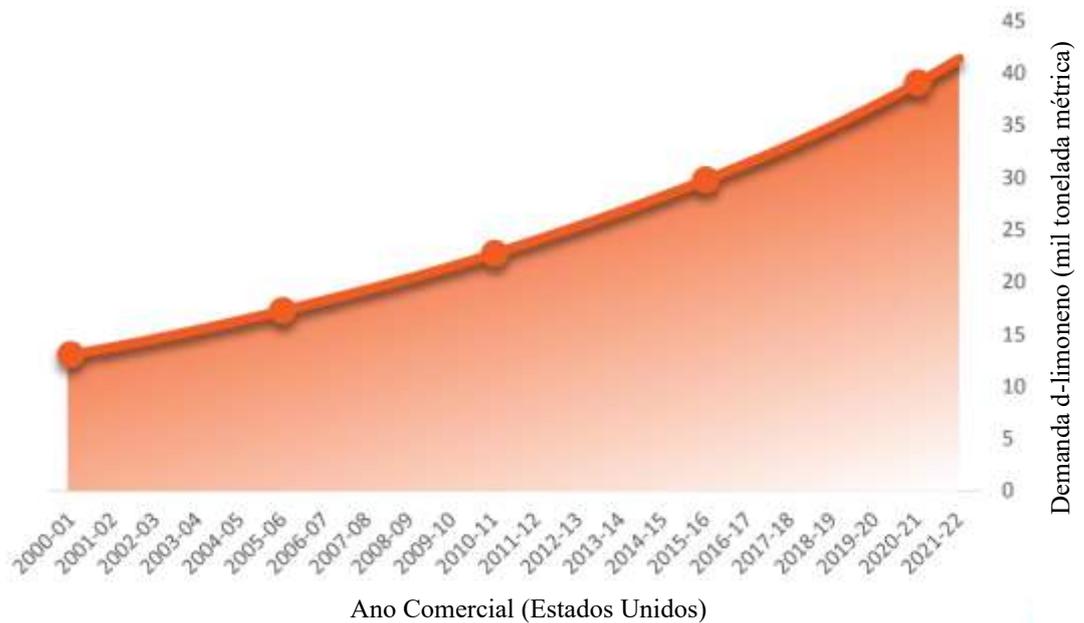
2.4.1. D-Limoneno

O D-L é um hidrocarboneto cíclico insaturado pertencente à família dos terpenos, cujo nome IUPAC é 1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno, sendo o principal constituinte de óleos extraídos da casca da laranja, limão, e tangerina. A extração do óleo é obtida pelo processo de destilação por arraste das cascas dessas frutas (Almeida, 2017), e que de acordo com Sun (2007), possuem um dos terpenos mais abundantes na natureza.

Os terpenos são óleos essenciais que se apresentam por extensos grupos de moléculas orgânicas. Diferentes estudos reforçam a aplicação desses grupos nas indústrias de alimentos, farmacêutica e de cosméticos, o que ocorre devido às suas atividades anti-inflamatória e antimicrobiana (FELIPE; BICAS, 2016; AISSOU *et al.*, 2017; ANANDAKUMAR, 2020). O conteúdo fenólico das espécies cítricas pode ainda atuar na redução de radicais livres, prevenindo o envelhecimento e contribuindo como antioxidante.

Na indústria da pavimentação, o D-L tem sido utilizado como bio-solvente para aplicações diversas (VERTEC BIOSOLVENTS, 2022). Destaca-se que, devido às restrições ao uso do querosene, uma das principais aplicações do biomaterial tem sido na remoção do asfalto presente em reservatórios, equipamentos e superfícies que necessitem de limpeza (ASPHALT PRO, 2023). Isso porque o D-L tem se mostrado mais adequado no contexto ambiental e em termos de saúde e segurança (Mikhailenko, 2020), fatores que podem estar conectados com a alta demanda pelo bio-solvente registrada no mercado norte-americano no decorrer dos últimos anos (FIGURA 7).

Figura 7 – Demanda comercial por d-limoneno



Fonte: Block e Littich (2022).

Apesar da crescente demanda, os Estados Unidos estão passando por um período de escassez na oferta de D-L devido a uma retração no mercado consumidor de sucos pelos últimos anos (BLOCK; LITTICH, 2022), o que afeta diretamente a produção do bio-óleo. Por sua vez, o Brasil tem sido um dos principais produtores de cítricos, como laranja, limão e tangerina. O país se destacou internacionalmente em 2021/2022, com uma produção de laranja superior a 16 mil toneladas, o que superou em mais de três vezes as produções de países como México, Estados Unidos, China e países da União Europeia (ETENE, 2022).

Dados do IBGE indicam que essa produção tenha representado um dos maiores rendimentos dentre os demais produtos agrícolas nacionais em 2022 (IBGE, 2022). As cascas das frutas cítricas representam um subproduto da fabricação de sucos e bebidas e possuem altas concentrações de flavonoides e óleos essenciais do gênero *vegetal citrus* (Malhotra *et al.*, 2009), de onde se extrai o D-L.

Tratando novamente da aplicação do D-L na indústria rodoviária, tem-se que o biomaterial tem sido utilizado como uma das principais alternativas em bio-solventes para extração do ligante em misturas recicladas (MCGRAW *et al.*, 2001; MIKHAILENKO *et al.*, 2019a). Mikhailenko *et al.* (2019b) ressaltam que o uso do D-L tende a resultar em uma maior acurácia quando comparado ao Trichloroethylene, mas que algumas questões podem dificultar a sua aplicação. Isso porque o tempo necessário para extrair o ligante envelhecido costuma ser

mais longo que os demais solventes, havendo a possibilidade de contaminação dos agregados por óleo, o que exige etapas complementares com surfactantes (MCGRAW, 2001).

Gondim (2017) e Almeida (2017) utilizaram o D-L como bio-solvente para produzir asfaltos diluídos utilizados em imprimação betuminosa. Os autores obtiveram resultados compatíveis aos avaliados com o uso de querosene, o que demonstrou a viabilidade do D-L como insumo biodegradável para a imprimação.

Por sua vez, a aplicação do D-L como agente antioxidante ainda se faz incipiente referente ao uso em pavimentos. Lima *et al.* (2019) avaliaram o extrato do limão (*Citrus Latifolia*) na proteção de misturas asfálticas quanto ao dano provocado por altas temperaturas. Os autores avaliaram os percentuais de 1,6%, 3,3% e 5% de extrato, obtendo-se ganhos em propriedades mecânicas superiores ao percentual de 1,6%.

2.5. Considerações finais acerca da revisão bibliográfica

Conclui-se, por meio da revisão de literatura, que os TSP são revestimentos estratégicos para obter ganhos em economia e agilidade na pavimentação de rodovias. As emulsões asfálticas, por sua vez, favorecem esses aspectos ao serem manuseadas em temperaturas intermediárias e dispensarem a necessidade em se implantar usinas de asfalto. No entanto, observa-se que os TSP resultaram em práticas artesanais, em que os estudos presentes na literatura têm se concentrado na adição de materiais alternativos e na avaliação de testes de desempenho.

Percebe-se uma clara vertente entre experimentação (novos materiais) e compreensão (comportamento), onde ainda permanecem escassos os estudos que investiguem o desempenho ao longo da vida útil, e portanto diminuam o caráter experimental da técnica. O filme de ligante que resulta da ruptura das emulsões asfálticas passa por alterações em suas propriedades físicas, químicas e morfológicas com o decorrer da vida de serviço, sendo uma delas a difusão de oxigênio, que tende a resultar em um material mais rígido e quebradiço. Como efeito, a perda de agregados ocorre, agravando-se com a incidência do tráfego e condições do clima, até que resulte em desagregações que comprometam as subcamadas.

O D-L tem-se mostrado pouco explorado quanto ao uso na pavimentação, embora seja um insumo obtido de resíduos, biodegradável, e que possua propriedades de solvência e anti oxidação. Com isso, avalia-se uma lacuna para desenvolvimento de um estudo

experimental, dedicando-se também à compreensão dos mecanismos envolvidos no desempenho a longo prazo de TSP.

3. PROGRAMA EXPERIMENTAL

O método de pesquisa do presente estudo foi dividido em quatro etapas, de modo a constituir um programa experimental. A Figura 8 ilustra como foi desenvolvido o estudo do D-Limoneno (D-L) como agente antioxidante em Tratamentos Superficiais por Penetração (TSP), bem como a descrição das etapas em uma síntese referente a cada fase do programa mencionado.

Figura 8 – Fases do programa experimental

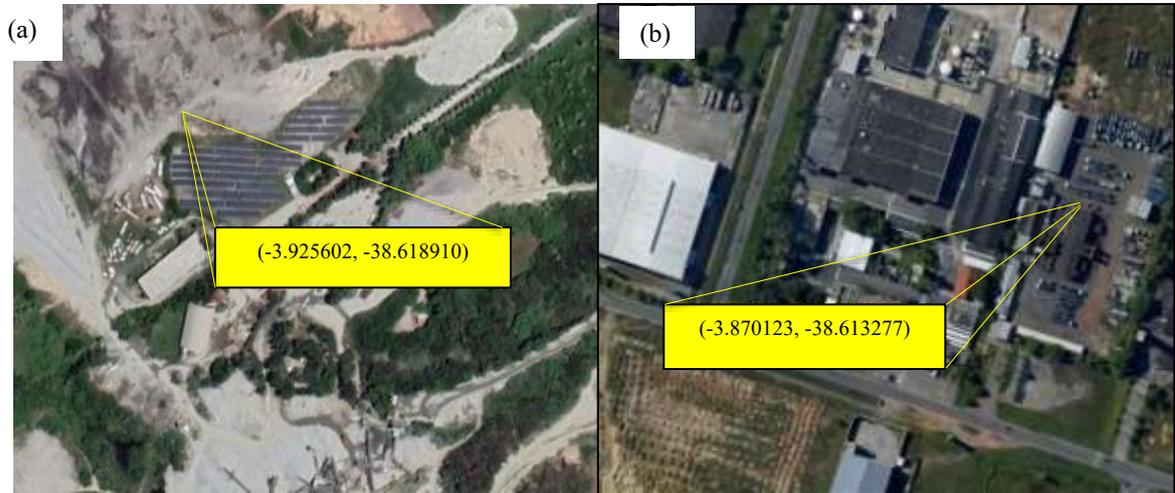


Fonte: Elaborado pela autora.

3.1. Fase I do programa experimental - Coleta dos materiais

A coleta dos materiais foi realizada na Região Metropolitana de Fortaleza (RMF), estado do Ceará (CE). Os materiais coletados para esta pesquisa foram um agregado granítico proveniente da pedreira Britacet, do município de Maracanaú/CE, e uma emulsão asfáltica do tipo RR-2C, cedida pela empresa Asfaltos Nordeste Ltda, também localizada em Maracanaú/CE, a, aproximadamente, 23 Km da capital Fortaleza. Por sua vez, o D-L foi obtido por meio de encomenda com o fabricante. As figuras 9a e 9b reúnem as coordenadas geográficas dos pontos de coleta do agregado e da emulsão.

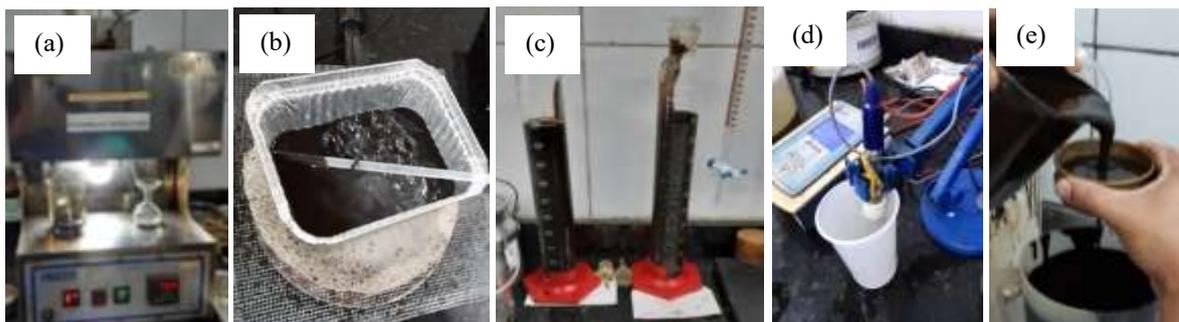
Figura 9 – Localização geográfica dos pontos de coleta (a) Pedreira; (b) Distribuidora de asfaltos



Fonte: Elaborado pela autora.

A caracterização do agregado granítico ocorreu por meio dos ensaios tradicionais de granulometria (DNIT, 2012), abrasão Los Angeles (DNER, 1998), índice de forma (DNER, 94a), durabilidade (DNER, 1994b) e o procedimento de absorção e densidade (ABNT, 2003). Por sua vez, a caracterização da emulsão asfáltica reuniu ensaios convencionais empíricos (Silva *et al.*, 2020). Esses procedimentos foram aplicados como critérios de aceitação quanto ao uso em TSP, para os diferentes teores de modificação por D-L, detalhado na Fase II do programa experimental. Os ensaios indicados foram os de viscosidade Sabolt-Furol (ABNT, 2007) (Figura 10a), resíduo por evaporação (ABNT, 1984) (Figura 10b), sedimentação (Figura 10c), carga da partícula (DNIT, 2011) (Figura 10d), e peneiramento (ABNT, 2012) (Figura 10e).

Figura 10 – Ensaio empíricos para emulsão asfáltica (a) Viscosidade Saybolt-Furol; (b) Resíduo por evaporação; (c) Sedimentação; (d) Carga da partícula; (e) Peneiramento



Fonte: Elaborado pela autora.

A caracterização do ligante betuminoso utilizado na fabricação da emulsão asfáltica consta na Tabela 3, tratando-se de um LA.

Tabela 3 – Caracterização do LA

Ensaio	Especificação	Unidades	Valor
Viscosidade Sabolt-Furol	135°C	sSF	198
Ponto de amolecimento	46<	grau C	48,3
Penetração	50-70	mm	60
	135°C		135
Viscosidade Brookfield	150°C	cP	150
	177°C		177
RTFO Ductilidade a 25 GC	20<	cm	>150
RTFO Variação em % massa	-0,5 - 0,5	%	0
Ductilidade a 25GC	60<	cm	>150
Solubilidade no tricloroetileno	99,5<	% massa	100
Ponto de fulgor	235<	grau C	>300
Índice de suscetibilidade térmica	-1,5 - 0,7	-	-1,2
Aquecimento a 177 GC	não espuma	-	não espuma

Fonte: Fornecido pela Petrobrás (2021).

O processo de emulsificação ocorreu com uso de ácido clorídrico, água deionizada e surfactante (DINORAM® S). A proporção escolhida para fase aquosa da emulsão foi de aproximadamente, 30% em massa do volume produzido, de modo a manter as proporções usuais da emulsão comercial RR-2C.

Por sua vez, o D-L foi adquirido pela empresa Quinarí Óleos Essenciais, como sendo um solvente biodegradável. Sua descrição comercial inclui a nomenclatura IUPAC 1-metil-4-isopropenilciclohex-1-eno, bem como a indicação para aplicações diversas, como a fabricação de carvona, que se trata de um aromatizante para a indústria alimentícia. A Tabela 4 apresenta as demais características do material.

Tabela 4 - Características do d-limoneno

Propriedades	Descrição	Limites
Odor	Cítrico	-
Aparência	Líquido incolor	-
Densidade (20°C)	0,84	0,840-0,845
Índice de refração	1,47	1,4650-1,4850
Teor de aldeído	0,57	0,4-0,7
Pureza	96,9%	Mín. 96%
Toxicidade	Baixa-nula	0,4%

Fonte: Quinari (2023).

3.2. Fase II do programa experimental - Preparação e caracterização da emulsão modificada

A dispersão do ligante asfáltico na fase aquosa é realizada por meio de rotores estáticos, moinhos coloidais ou misturadores (POIRIER *et al.*, 2002). Contou-se com a colaboração da empresa Asfaltos Nordeste Ltda. para o acesso a um moinho coloidal piloto, cujas instalações encontram-se ilustradas na Figura 11.

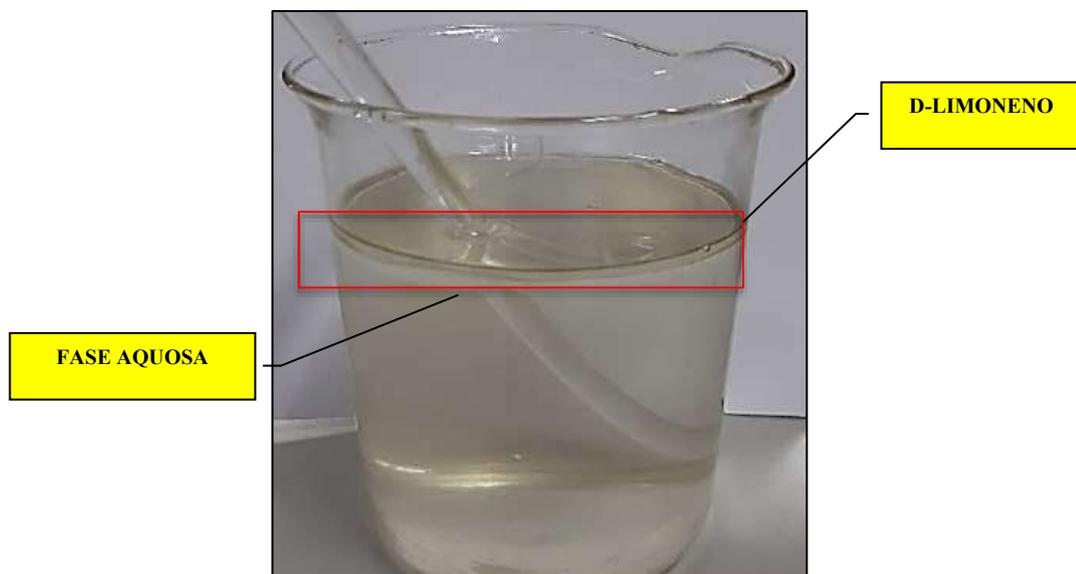
Figura 11 – Planta industrial utilizada na confecção das emulsões asfálticas (a) Empresa Asfaltos Nordeste Ltda; (b) Moinho coloidal piloto



Fonte: Elaborado pela autora.

A inserção do D-L no moinho foi testada em duas hipóteses: (i) pela fase aquosa e (ii) por meio do ligante asfáltico. Sabe-se que, por se tratar de um óleo, o D-L seja insolúvel em água para um pH neutro (LI; CHIANG , 2012). A fase aquosa obtida para a confecção das emulsões resultou em um pH ácido, de 2,25, e a mistura entre esses materiais não aconteceu. Tal comportamento foi obtido para a hipótese (i), e se encontra ilustrado Figura 12.

Figura 12 – Interação físico-química entre o D-L e a fase aquosa



Fonte: Elaborado pela autora.

Dessa forma, o biomaterial foi aplicado diretamente sobre o ligante asfáltico no moinho coloidal como uma etapa prévia a emulsificação. Essa mistura ocorreu no tanque onde se armazena o ligante, fechado e acoplado ao moinho, na temperatura de 130°C por um período de 20 min. Os teores de modificação foram considerados nos valores arbitrários de 0,5%, 1,5%, 2,0% e 3,0%, e calculados em percentual de massa do LA. As incorporações médias dos estudos que avaliam aditivos no ligante asfáltico variam entre os intervalos típicos de 3%, 5%, e 10%, a depender do material incorporado como aditivo. No entanto, os percentuais deste estudo foram escolhidos de modo a não induzir o ligante asfáltico à solvência, avaliando o D-L somente como aditivo modificador. Dessa forma, após a etapa de mistura com o ligante, foram retiradas amostras dos materiais para investigar as propriedades do ligante modificado antes e após a emulsificação.

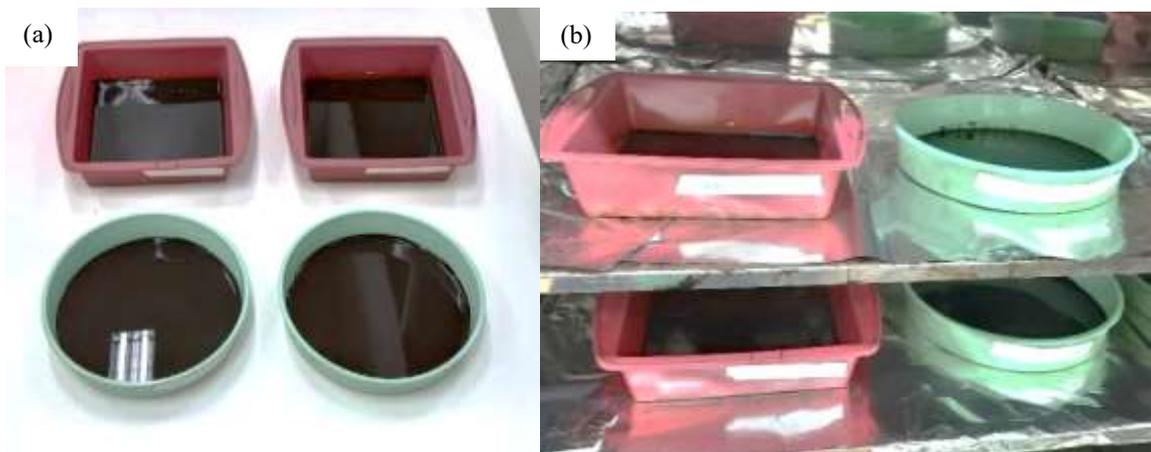
3.3. Fase III do programa experimental – Ensaio de análise da modificação pelo biomaterial

As atividades da Fase III constituíram uma avaliação sobre os diferentes teores de D-L testados para a emulsão modificada. Para isso, necessitou-se realizar as etapas preliminares de extração do ligante residual e envelhecimento para avaliação do desempenho a longo prazo.

3.3.1. Extração do resíduo

A extração do resíduo é definida pela recuperação do ligante residual, de onde são removidos os demais componentes da emulsão asfáltica. Aplicou-se o método da ASTM (2016) para as emulsões nos diferentes teores de modificação por D-L. As amostras foram transferidas no estado fresco, em dias subsequentes à sua fabricação e sob a taxa constante de 2kg/m². Utilizaram-se formas de silicone para acomodação do material nos estágios de condicionamento a temperatura ambiente e em estufa. As figuras 13a e 13b ilustram esse processo.

Figura 13 – Extração de resíduo das emulsões frescas (a) condicionamento ambiente (b) condicionamento em estufa.



Fonte: Elaborado pela autora.

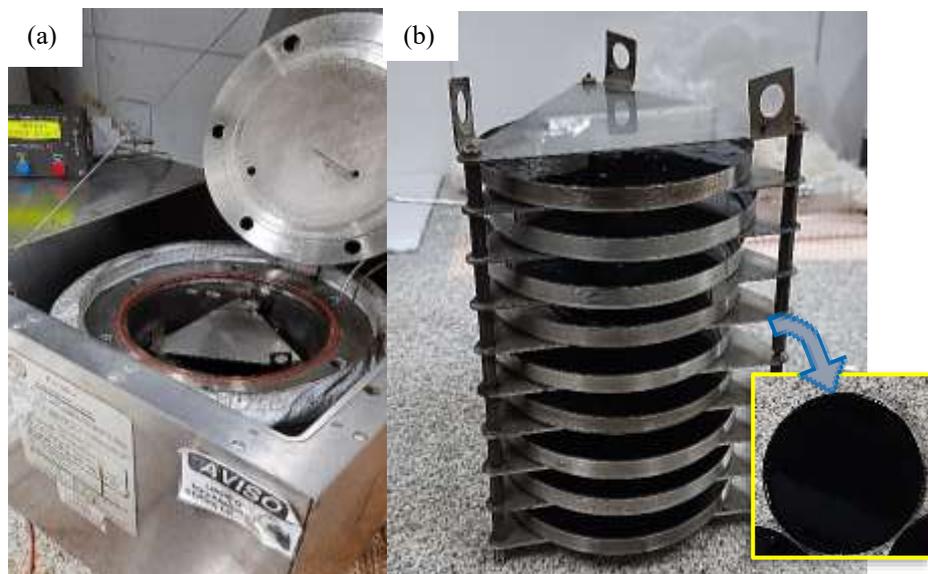
O material foi distribuído igualmente por toda a superfície da forma e permaneceu em local refrigerado na temperatura de 21°C por um período de 24h. Essa etapa compreendeu o processo de evaporação da água. Após esse período, as formas foram transferidas para a estufa a 60°C por mais 24h para a etapa de ruptura. Observou-se que as emulsões modificadas

demonstraram uma característica sensorial após a recuperação do ligante, apresentando certo odor cítrico para os diferentes teores avaliados.

3.3.2. Envelhecimento em vaso de pressão

Aplicou-se o envelhecimento do ligante residual a fim de investigar a atividade antioxidante do D-L, verificando possíveis alterações nas propriedades da emulsão modificada e seus efeitos no desempenho do TSP. Utilizou-se o método do envelhecimento em vaso de pressão, conhecido como *Pressure Aging Vessel* (PAV), que leva as emulsões a uma condição semelhante ao término do primeiro ano da vida de serviço dos TSP (Barcena *et al.*, 2002). O procedimento seguiu o indicado pela ASTM (2022), com a distribuição de 50g de amostra em pratos circulares, como ilustrado nas figuras 14a e 14b.

Figura 14 – Envelhecimento no PAV (a) equipamento PAV e (b) acomodação das amostras



Fonte: Elaborado pela autora.

O processo de envelhecimento ocorreu em uma estufa modelo Prentex 9300 (Figura 14a), utilizando-se uma pressão constante de 2,1MPa durante 20h. A Figura 14b demonstra o posicionamento dos pratos na forma de uma coluna, disposta a uma temperatura de condicionamento de 100°C. O odor cítrico foi verificado como uma característica sensorial da modificação, estando presente nas amostras antes e após o procedimento PAV.

3.3.3. Ensaio químicos

Os ensaios químicos utilizados nesta pesquisa se direcionaram a investigar as modificações provocadas pelo D-L na emulsão asfáltica. Foram eles: Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), quantificação das frações de Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) e Análise de Termogravimetria (TGA).

A espectroscopia FT-IR foi aplicada para investigar os níveis de oxidação nas amostras antes e após o envelhecimento. Devido à estimulação com ondas de sinal infravermelho e à absorção de energia pelas moléculas, os espectros FT-IR determinados contêm informações sobre a composição e a estrutura do ligante, incluindo os compostos e grupos funcionais dos componentes betuminosos. O ensaio foi realizado em um espectrofotômetro modelo Shimadzu IR Prestige-21, cada amostra foi escaneada 32 vezes em modo transmitância, com resolução de 4 cm^{-1} em um intervalo de $4000\text{ a }400\text{ cm}^{-1}$. As amostras foram preparadas em pastilhas de brometo de potássio (KBr). Foram analisados os grupos funcionais dos sulfóxidos (S=O) e carbonilas (C=O), por serem produtos das reações químicas que ocorrem com o envelhecimento oxidativo. Com isso, as áreas sob as bandas referentes aos comprimentos de onda de 1700 cm^{-1} (C=O) e 1030 cm^{-1} (S=O) foram integradas, a fim de medir o envelhecimento quantitativamente.

Os grupos fracionais do ligante asfáltico (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos; SARA) foram determinados usando um cromatógrafo de camada fina IATROSCAN MK6s (NTS Instruments, Xiamen, China) com detecção de ionização de chama (TLC-FID), para as amostras de resíduo de emulsão RR-2C no estado virgem e envelhecido pós PAV.

As amostras foram preparadas dissolvendo 0,1% (m/V) do ligante em diclorometano. Após a limpeza dos “rods” de quartzo ativado (chromarods), $1\text{ }\mu\text{L}$ de solução de amostra foi aplicado em cada “rod” com uma micropipeta. Um kit com 10 “rods” foi colocado na câmara de secagem a 150°C por cerca de 3 min. para evaporar o diclorometano residual. Os grupos fracionais do ligante foram separados colocando o kit com os “rods” em três tanques com solventes: Tanque A com n-hexano (100%) para eluir saturados; Tanque B com tolueno (100%) para eluir os aromáticos; e Tanque C com diclorometano (95%) e metanol (5%) para eluir as resinas. Quanto às amostras de emulsão modificada (D-EAP), somente um percentual foi escolhido, de modo a empregá-lo nas análises de desempenho em TSP. A escolha

do percentual ocorreu ao longo da análise reológica e foi validada pelos ensaios químicos, incluindo o fracionamento SARA.

As frações SARA são um meio de representar os constituintes do ligante asfáltico segundo a sua polaridade. O método aplicado na caracterização dos materiais foi o de Índice de Estabilidade Coloidal (I_c), estabelecido por Gaestel *et al.* (1971) para avaliar o grau de estruturação molecular. O cálculo do I_c encontra-se discriminado na Equação 1.

$$I_c = \frac{S + A}{R + Ar} \quad (1)$$

Em que:

S= percentual de saturados;

A= percentual de asfaltenos;

R= percentual de resinas;

Ar= percentual de aromáticos.

Os resultados de I_c indicam a mobilidade das micelas de resinas e asfaltenos (GAESTEL *et al.*, 1971). Para $I_c < 0,1$, identifica-se o comportamento tipo sol, no qual há uma maior quantidade de frações leves (como saturados e aromáticos). Esse estado expressa uma maior suscetibilidade térmica, maior capacidade de rearranjo da estrutura molecular e uma menor resistência à aplicação direta de cargas (BERNUCCI *et al.*, 2022). O comportamento sol-gel é um estado intermediário a essas condições e representam valores $0,1 < I_c < 0,5$. Por sua vez, para $I_c > 0,5$ ocorre o comportamento tipo gel, podendo ser verificado maior índice de estruturação molecular, maior resistência à aplicação de cargas e uma menor capacidade de recuperação.

A Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) é um procedimento utilizado para determinar as proporções dos constituintes do ligante segundo o seu tamanho molar. A separação dessas moléculas foi realizada em uma fase móvel de tetrahidrofurano (THF), grau HPLC, em cromatógrafo SHIMADZU LC-20AD, a uma taxa de 1 ml/min. As amostras foram filtradas em filtro de Teflon de 0,45 μm e injetadas no sistema GPC com uma seringa de 50 μL a concentrações de aproximadamente 8 mg/mL. A temperatura das colunas foi mantida a 30 °C durante as análises, que ocorreram por um período de 24 h. A concentração dos componentes no eluente foi registrada usando um refratômetro diferencial e o cromatograma resultante foi analisado para obter a distribuição de tamanho molecular. Os dados GPC foram analisados

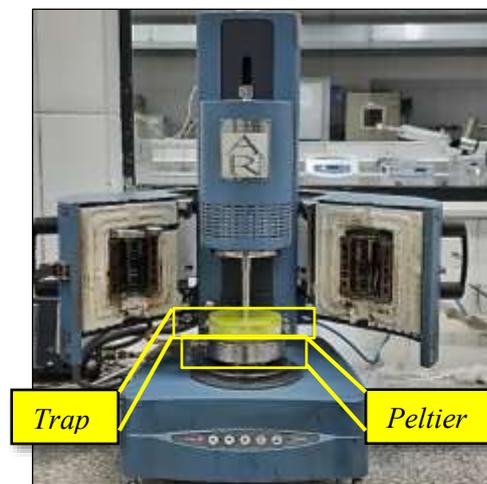
dividindo o cromatograma em 13 partes e classificando as partes em três grupos: primeira parte 1–5 para o tamanho molecular grande (LMS), segunda parte 6–9 para o tamanho molecular médio (MMS) e terceira 10 – 13 para o tamanho molecular pequeno (SMS).

Por sua vez, a análise térmica reúne ferramentas para quantificar as modificações químicas decorrentes da variação de temperatura, que conforme Mothé (2009), resultam dos eventos de decomposição, oxidação e degradação. Foram utilizadas as análises de Termogravimetria (TGA) e a Termogravimetria Derivativa (DTG) em amostras de ligante puro e ligante residual extraído das emulsões asfálticas. O ensaio foi realizado em equipamento Shimadzu TGA-50 (TA Instruments), com detector DTG-60H e em atmosfera oxidativa, em quantidades de aproximadamente 8 mg de amostra. Utilizou-se uma taxa de aquecimento de 10°C/min com um fluxo de gás de 40 ml/min a uma faixa de temperatura entre 20 e 900°C/min.

3.3.4. Ensaios reológicos

Os ensaios reológicos foram realizados no reômetro de cisalhamento dinâmico modelo AR 2000, TA Instruments (Figura 15). Foram utilizados os aparatos complementares do prato *peltier* e a adaptação artesanal denominada capa *trap*, ambos indicados na Figura 14. O *peltier* permite um maior controle quanto ao aquecimento e resfriamento do material (TA Instruments, 2009), enquanto a capa *trap* foi utilizada para manter a amostra isolada das movimentações de ar provenientes da refrigeração do laboratório.

Figura 15 – Reômetro de cisalhamento dinâmico



Fonte: Elaborado pela autora.

Foi realizado o ensaio de *Frequency Sweep* (FS) de acordo com a AASHTO (2020), a uma tensão de cisalhamento oscilatória fixada em 120 Pa. As temperaturas de ensaio variaram entre 4 a 88°C em incrementos de 6°C, em uma varredura de frequências de 1 a 160 rad/s. As geometrias de ensaio dividiram-se entre as baixas e altas temperaturas. Entre 4 e 40°C, utilizaram-se placas paralelas com diâmetro de 8mm e *gap* de 2mm, e entre 46 e 88°C, empregaram-se placas paralelas de 25mm e *gap* de 1mm.

O ensaio de FS é um teste reológico para avaliação das propriedades viscoelásticas de materiais betuminosos, resultando em curvas mestras que relacionam tensões e deformações para diferentes temperaturas e frequências de carregamento. O ensaio foi realizado sob as amostras do ligante residual em variados teores de modificação por D-L para o estado virgem e envelhecido no PAV.

O Ligante Asfáltico (LA) foi investigado nas mesmas condições, de modo a avaliar o efeito da emulsificação nas propriedades do material sob a adição do D-L. A Tabela 5 apresenta a nomenclatura dessas amostras, em que o material alternativo será indicado pelo prefixo D, acompanhado de seu respectivo percentual de adição (como por exemplo em 3,0%D-LA para o ligante e 0,5%D-EAP para a emulsão).

Tabela 5 – Relação e codificação das amostras

Material	Descrição	Amostras
Pré-emulsificação	Estado virgem	LA; 0,5%D-LA; 1,5%D-LA; 2,0%D-LA; 3,0%D-LA
	Envelhecimento PAV	LA PAV; 0,5%D-LA PAV; 1,5% D-LA PAV; 2,0% D-LA PAV; 3,0% D-LA PAV
Pós-emulsificação	Estado virgem	RR-2C; 0,5% D-EAP; 1,5% D-EAP; 2,0% D-EAP; 3,0% D-EAP
	Envelhecimento PAV	RR-2C PAV; 0,5% D-EAP PAV; 1,5% D-EAP PAV; 2,0% D-EAP PAV; 3,0% D-EAP PAV

Fonte: Elaborado pela autora.

Por sua vez, o ensaio de fluência e recuperação sob tensões múltiplas (*Multiple Stress Creep and Recovery*, MSCR) foi realizado para avaliar a resposta elástica do material e a sua resistência à deformação permanente. A faixa de temperatura escolhida para este estudo foi de 52 a 88°C, sob incrementos de 6°C, utilizando a geometria de placas paralelas com 25mm

de diâmetro e 1mm de *gap*. O ensaio foi executado conforme a DNIT (2020) em amostras virgens de resíduo da emulsão nos diferentes teores de D-L.

Os parâmetros obtidos nos ensaios reológicos de FS e MSCR foram então empregados na classificação de desempenho das emulsões asfálticas. Com isso, o protocolo *Emulsion Performance Grade* (EPG) foi selecionado conforme a metodologia proposta por Adams *et al.* (2019). O protocolo fixa o limite inferior de aplicação (referentes baixas temperaturas) conforme o parâmetro do ângulo de fase crítico (δc), bem como especificado na Tabela 6. Esse parâmetro representa a resistência à fratura do ligante residual de emulsão asfáltica, correlacionado por Adams *et al.* (2019) ao defeito da perda de agregados em TSP.

Tabela 6: Ângulo de fase crítico para TSP

Temperatura inferior EPG (°C)	δc (°)
-7	54
-13	51
-19	48
-25	45
-31	42
-37	39

Fonte: Adams *et al.* (2018).

O δc é calculado a partir dos dados brutos do ensaio de varredura de frequências para temperaturas de 5 e/ou 15°C. Sendo assim, os dados obtidos no ensaio de FS desta pesquisa foram utilizados, avaliando-se o parâmetro δc na temperatura de 4°C por ser aproximadamente igual a temperatura de 5°C do protocolo. Com isso, a definição do limite superior foi realizada nas altas temperaturas pelo ensaio de MSCR, que conforme indicado por Adams *et al.* (2019), constitui uma propriedade com boas correlações quanto ao aparecimento do defeito da exsudação em TSP. A Tabela 7 reúne os limites discutidos para o protocolo e apresenta os níveis de tráfego associados ao desempenho.

Tabela 7: Critérios da classificação EPG

Parâmetro (temperatura inferior)	Limite	Parâmetro (temperatura superior)	Limite	Nível de tráfego
	< 30 MPa		8.0 kPa ⁻¹	Baixo
G* (a partir do δc)	< 20 MPa	Jnr (3.2 kPa)	5.5 kPa ⁻¹	Medio
	< 12 MPa		3.5 kPa ⁻¹	Alto

Fonte: Adams *et al.* (2018).

3.4. Fase IV do programa experimental - Ensaio de desempenho

Após investigar a modificação do D-L nas propriedades físicas, reológicas e químicas da emulsão asfáltica, torna-se importante avaliar os efeitos dessa modificação no TSP, incluindo análises que envolvam o envelhecimento, traduzindo-se no desempenho ao defeito da perda de agregados. A avaliação de desempenho a exsudação não será incorporada devido aos métodos disponíveis na literatura não serem necessariamente compatíveis ao tipo de dosagem escolhido para este estudo. Sendo assim, a Fase IV do programa experimental contém o ensaio de adesividade agregado-ligante e a metodologia para análise da desagregação de amostras em tratamento superficial simples.

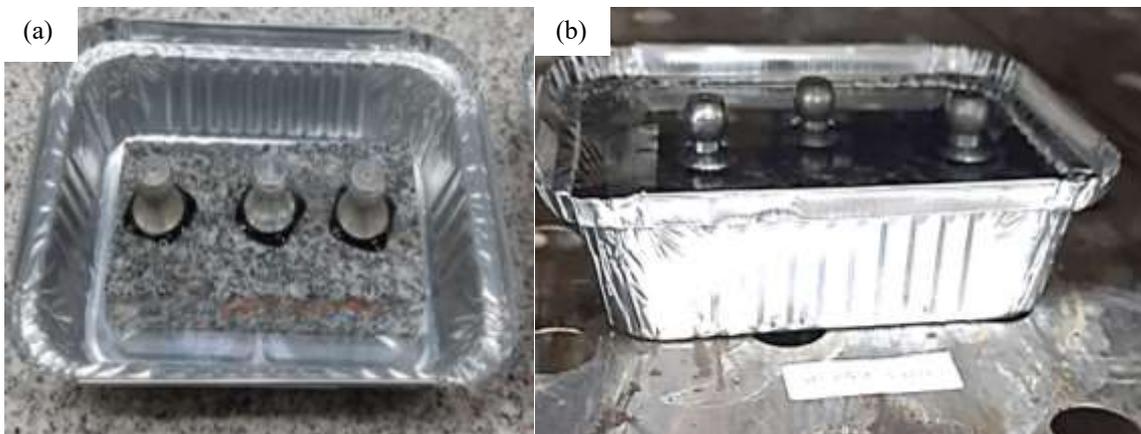
3.4.1. Ensaio de adesividade

A adesividade agregado-ligante pode ser associada ao defeito da perda de agregados no decorrer da vida útil dos TSP (MORAES e BAHIA, 2013). O procedimento foi realizado conforme a AASHTO (2022), que trata do ensaio de adesividade por meio do teste de *Binder Bond Strength* (BBS) para ligantes asfálticos. Para isso, foram utilizadas amostras do resíduo das emulsões e de seus respectivos ligantes, ambos em substrato granítico.

Buscou-se com isso investigar o impacto do processo de emulsificação nas propriedades adesivas, bem como a influência da ação do D-L nos diferentes percentuais de adição investigados neste estudo. Por sua vez, a influência do material alternativo quanto ao envelhecimento foi analisada comparando-se as amostras do estado virgem ao estado envelhecido no PAV.

O equipamento *PosiTest AT-A (Defelsko)* foi empregado no ensaio de BBS. As amostras foram testadas na condição seca e úmida, bem como ilustrado nas figuras 16a 16b. O período de condicionamento foi de 24h para ambas as amostras, tendo ocorrido na temperatura de 25°C para a condição a seco e de 40°C para a condição úmida. As amostras a seco permaneceram isoladas em uma sala de acesso controlado, enquanto que as dispostas em água foram mantidas em estufa com circulação de ar.

Figura 16 – Condicionamento das amostras para o ensaio de adesividade (a) Condicionamento seco; (b) Condicionamento úmido



Fonte: Elaborado pela autora.

A taxa de aplicação de tensão se manteve fixada em 0,7 MPa/s, registrando-se a pressão máxima exercida sobre cada *stub*. A essa tensão máxima, atribuiu-se o termo *Pull-Off Tension Strength (POTS)*.

3.4.2. Tratamento Superficial Simples (TSS)

O TSS foi escolhido dentre as demais modalidades de TSP por resultar em uma camada de menor espessura, apresentando um filme de ligante residual mais suscetível às condições naturais, e com isso mais propício para avaliar as modificações impostas pelo D-L. Sendo assim, a confecção das amostras em laboratório se divide entre as etapas de dosagem e cura da emulsão, fornecendo corpos de prova para a análise de desempenho, que por sua vez será baseada na incidência da perda de agregados. A perda de agregados foi escolhida

como parâmetro de avaliação de desempenho por incidir ao longo da vida útil dos TSP, possibilitando avaliar os efeitos do D-L sobre o envelhecimento da emulsão asfáltica.

3.4.2.1. Dosagem

O procedimento inicial para dosagem adotado neste estudo foi definido pela SOP (2019), que permite incluir o teor de asfalto residual no cálculo da taxa de emulsão. A Tabela 8 introduz as três diferentes classes de seleção granulométrica para TSS no âmbito do Estado do Ceará.

Tabela 8: Classes granulométricas TSS

Classe granulométrica	D-d	Número N
I	19 mm – 16 mm	$2,5 \times 10^5 - 7,5 \times 10^5$
II	16 mm – 10 mm	$7,5 \times 10^4 - 2,5 \times 10^5$
III	10 mm – 6,3 mm	$\leq 7,5 \times 10^4$

Fonte: SOP (2019).

A indicação D-d se refere aos limites no tamanho das partículas, enquanto que o número N especifica a quantidade esperada de repetições do eixo padrão ao longo da vida útil do pavimento, cuja tolerância aumenta conforme o diâmetro máximo do agregado. A Classe Granulométrica II foi escolhida para este estudo, fixando o tamanho mínimo dos agregados em 10 mm e o limite máximo em 16mm.

Em seguida, modificou-se a classe granulométrica adotada pelo Coeficiente PUC (*Performance-Based Uniformity Coefficient*), introduzido no Brasil por Silva *et al.* (2017). A Equação 2 demonstra o processo de cálculo desse coeficiente.

$$PUC = \frac{P_{EM}}{P_{2EM}} \quad (2)$$

Em que:

PUC= coeficiente de uniformidade, adimensional;

M= mediana da curva granulométrica, utilizada para o cálculo dos demais parâmetros da Equação 2, %;

P_{EM} = percentual das partículas muito menores que a mediana M , no qual há risco de ocorrência do defeito da exsudação ($0,7 \times M$), %;

P_{2EM} = percentual das partículas muito maiores que a mediana M , no qual há risco de ocorrência do defeito da perda de agregados ($1,4 \times M$), cuja probabilidade de ocorrência pode ser calculada como $100 - P_{2EM}$, %;

Com isso, calculou-se a taxa teórica de agregados. A Equação (2) apresenta a fórmula recomendada pela SOP (2019) com a modificação dos parâmetros D' e d' conforme explicitado no coeficiente PUC (Equação 3).

$$Tag = \frac{(D'+d') \times k}{2} \quad (3)$$

Em que:

Tag= taxa de agregados teórica, L/m²;

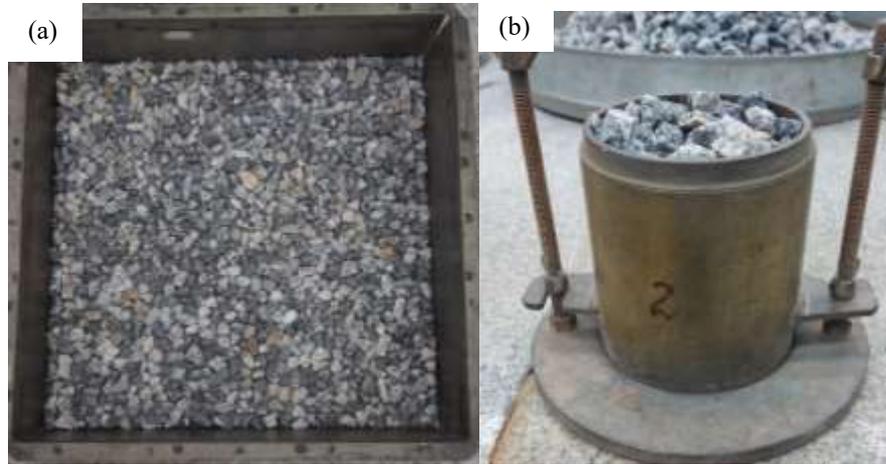
D' = menor valor entre o diâmetro máximo da especificação (classe granulométrica II) e a malha que corresponde ao percentual passante de P_{2EM} , mm.

d' = maior valor entre o diâmetro mínimo da especificação (classe granulométrica II) e a malha que corresponde ao percentual passante de P_{EM} , mm.

k = coeficiente multiplicador, adotado como 0,93 para a classe granulométrica II.

De acordo com a SOP (2019), a taxa teórica deve ser corrigida de acordo com a densidade do agregado. Sendo assim, as partículas foram posicionadas manualmente em uma bandeja quadrada de área conhecida. A Figura 17a ilustra o arranjo das partículas para cálculo da taxa em massa, enquanto a Figura 17b demonstra a etapa de conversão dessa taxa por meio da massa específica unitária.

Figura 17 – Cálculo da taxa de agregados (a) Método da bandeja; (b) Massa específica unitária.



Fonte: Elaborado pela autora.

Após determinada a taxa de agregados, calculou-se a taxa de emulsão conforme a Equação 4:

$$TAE = 0,112 \times Tag \quad (4)$$

Em que:

TAE= taxa de emulsão asfáltica, L/m²;

Tag= taxa de agregados corrigida, L/m²;

3.4.2.2. Determinação da perda de agregados

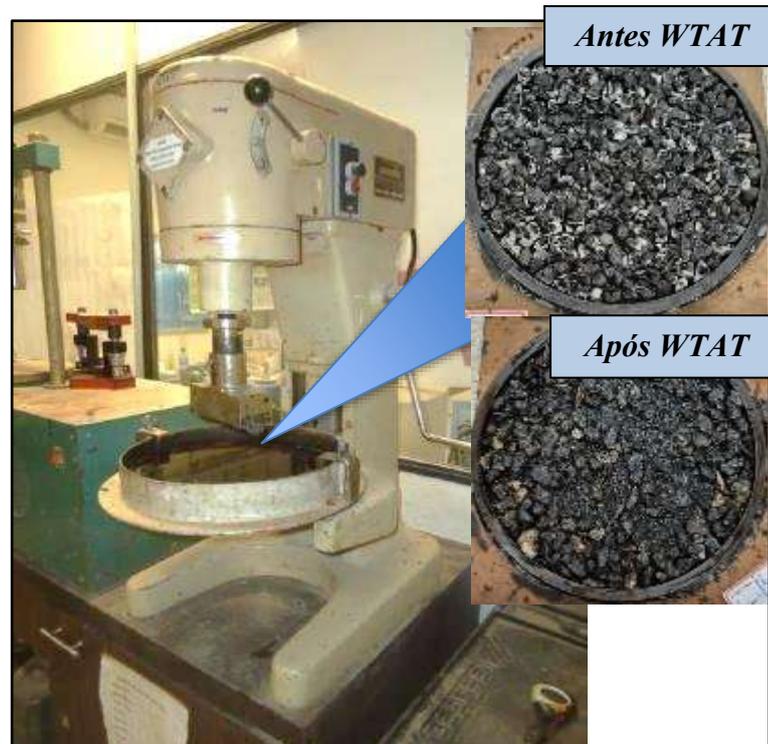
Embora a incidência desses defeitos seja indicada como um mecanismo de falha, a inclusão da abordagem do desempenho não pode ser identificada nas normas técnicas para TSP vigentes no Brasil (Silva *et al.*, 2020), tornando necessária a adoção de métodos existentes na literatura.

O ensaio de determinação do defeito da perda de agregados foi realizado no equipamento *Wet Track Abrasion Test (WTAT)* de acordo com a ABNT (2014), que trata do uso do equipamento para a dosagem da lama asfáltica e microrrevestimento. A adaptação do WTAT para o desgaste de amostras em TSP foi utilizada em diferentes estudos utilizando de materiais no Estado do Ceará (LOIOLA, 2009; PEREIRA, 2013; SILVA, 2018; MESQUITA JÚNIOR, 2021; BRITO, 2022).

O equipamento WTAT é similar ao equipamento *Sweep Test*, aparelho recomendado pela ASTM (2020), para verificar a cura das emulsões asfálticas em TSP

promovendo a varredura das amostras. O WTAT contém um misturador móvel em uma trajetória circular, diferenciando-se por utilizar um tubo de borracha no contato com a amostra. O corpo de prova permanece fixo no interior de uma bandeja de 25cm de diâmetro, preenchida com água em um nível que seja 2cm superior ao da superfície da amostra. A Figura 18 ilustra esses elementos, bem como os corpos de prova moldados em laboratório.

Figura 18 – Equipamento WTAT para tratamentos superficiais



Fonte: Elaborado pela autora; Pereira (2013, p. 81).

A perda de agregados é então obtida por diferença de massa, sendo expressa em percentual a partir de amostras confeccionadas em trélicas, bem como recomenda Loiola (2009). Pereira (2013) desenvolveu uma classificação com base nos TSP cearenses. Essa classificação consta na Tabela 9 e foi empregada nesta pesquisa como critério de avaliação de desempenho.

Tabela 9 – Classificação à perda de agregados

Desagregação (D)	Classificação
$D < 10\%$	Muito bom
$10\% \leq D < 20\%$	Bom
$20\% \leq D < 30\%$	Regular
$D \geq 30\%$	Ruim

Fonte: Pereira (2013).

Com isso, o uso do D-L pode ser avaliado segundo critérios que remetam a desagregação causada pelo defeito da perda de agregados. O teor de modificação com as variações mais perceptíveis quanto às propriedades químicas foi utilizado na confecção de mantas de TSS, a fim de submetê-las ao WTAT adaptado. Diferentes períodos de exposição às condições ambientes também foram avaliados, como ilustra a Tabela 10. A amostra de controle foi nomeada como TSS, enquanto que a produzida com a emulsão modificada por D-L, como TSS+D-L.

Tabela 10 – Condições para o ensaio WTAT adaptado

Condicionamento	Temperatura	Período (dias)	TSS	TSS+D-L
Estufa com circulação de ar	60°C	1	✓	✓
		2	✓	✓
Condição ambiente com exposição às condições naturais	Ambiente	7	✓	✓
		30	✓	✓
		360	✓	-

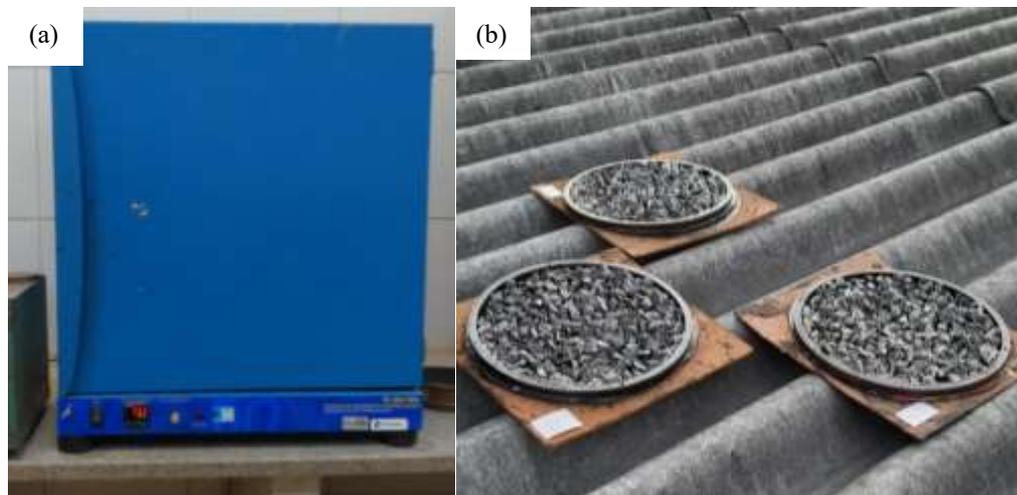
Fonte: Elaborado pela autora.

Como observado na tabela, o condicionamento em estufa foi avaliado para o período de 24h, enquanto que o período mínimo para as amostras sob as condições naturais foi de 2 dias. Isso ocorreu devido ao melhor aspecto físico apresentado pelas mantas no segundo dia em relação ao primeiro, incluindo traços de coloração e odor pelo D-L. Por sua vez, o condicionamento de 1 dia em estufa fornece uma referência ao período inicial de rompimento das amostras sujeitas às condições ambientais, servindo também como um parâmetro comparativo quanto a outros estudos na mesma temática.

Por fim, salienta-se a impossibilidade de se avaliar amostras confeccionadas com o uso do material alternativo no período de 365 dias. Isso devido ao arranjo que foi necessário para confecção das emulsões modificadas nos diferentes teores, bem como devido aos testes realizados para a escolha do percentual de 1,5%D-L, realizados ao longo do ano de 2022. Essa observação consta nas indicações para trabalhos futuros.

As figuras 19a e 19b ilustram os meios de condicionamento descritos acima.

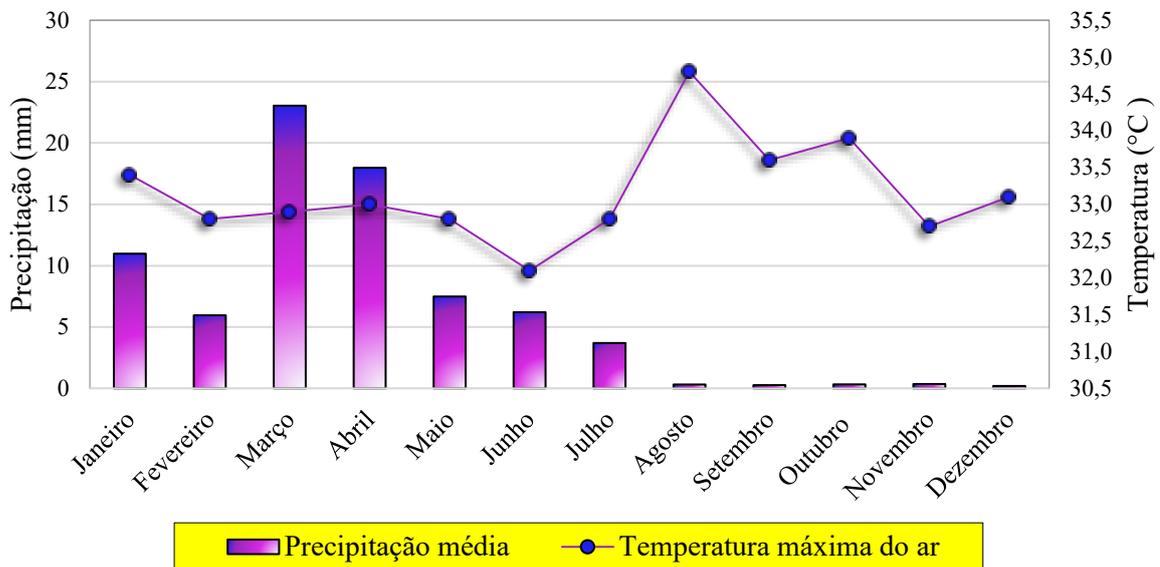
Figura 19 – Condicionamento das amostras (a) Estufa com circulação de ar; (b) Cobertura de fibrocimento com inclinação de 7%



Fonte: Elaborado pela autora.

Como observado, as réplicas foram posicionadas em uma cobertura para incidência das condições naturais (como pluviometria, radiação UV e movimentação das massas de ar), o que ocorreu logo após a dosagem dos corpos de prova. Por sua vez, as amostras acondicionadas em estufa foram mantidas na temperatura constante de 60°C por um período de 24h, bem como explicitado previamente na descrição da metodologia de Loiola (2009). A Figura 20 apresenta o climograma do município de Fortaleza, abrangendo todos os períodos de exposição dos corpos de prova.

Figura 20 – Dados climatológicos de Fortaleza, 2022



Fonte: Elaborado pela autora por meio da base de dados da FUNCEME (2022).

A base de dados foi extraída do Posto 363 (longitude -38,58, latitude -3,75), localizado na estação meteorológica Pici. Os períodos de condicionamento de 2, 7 e 30 dias ocorreram no mês de novembro de 2022, cujos níveis pluviométricos permaneceram abaixo de 2mm e a temperatura máxima do ar foi de 32,7°C. Os corpos de prova foram dosados pela manhã e não houve a ocorrência de chuvas no decorrer da cura das emulsões (referentes aos primeiros dias após a dosagem).

A Figura 20 demonstra um contraste observado entre o primeiro e o segundo semestre do ano, havendo níveis de até 22mm de precipitação média no mês de março. O período de condicionamento de 360 dias ocorreu ao longo do ano de 2022, em que a tréplica sujeita a esse período recebeu uma maior incidência de pluviometria quando comparada às demais tréplicas condicionadas em novembro/2022.

3.4.2.3. Viabilidade econômica

A análise de viabilidade econômica foi realizada de modo a contribuir com o entendimento dos principais fatores referentes à incorporação do D-L em TSP. A metodologia inclui a composição de custos e uma avaliação quanto ao impacto financeiro obtido pelo uso do D-L, observando o desempenho apresentado pelo material alternativo em uma determinada vida de serviço.

Para isso, calculou-se o custo de construção de um trecho em TSS. A cotação do D-L foi obtida no portal de vendas do fabricante (Quinarí, 2023), enquanto que os demais materiais foram cotados segundo a Secretaria de Infraestrutura do Estado do Ceará (SEINFRA, 2023), ambos no período de mar/2023. Sendo assim, considerou-se uma plataforma com 7m de largura e 1 Km de extensão, em que os itens extraídos da cotação encontram-se na Tabela 11.

Tabela 11: Cotação de insumos e serviços

Serviço	Item	Descrição
Execução	Equipamentos	Caminhão distribuidor, tanque de estocagem, compactador de pneus/liso, espalhador de agregados, vassoura mecânica e trator de pneus
	Mão de obra	Servente
	Brita produzida para revestimentos betuminosos	-
Aquisição de material	Emulsão asfáltica RR-2C	Origem: ANP Ceara
	D-Limoneno	Origem: Quinarí cosmética natural, aromaterapia e óleos essenciais
Acabamento	Aplicação de banho diluído	Emulsão asfáltica diluída em água

Fonte: Elaborado pela autora.

A vida de serviço estipulada para este estudo foi equivalente ao período de 6 anos, referindo-se ao montante das atividades de manutenção e restauração de rodovias estaduais registrado pela Secretaria de Planejamento e Gestão do Estado do Ceará (SEPLAG, 2023), por meio de um levantamento na plataforma do órgão entre 2018 e 2023. Os custos totais incorporados a este estudo foram de R\$65.584.284,51 em atividades de conservação e R\$8.758.800,63 em restauração.

Os dados coletados foram referentes a malha rodoviária cearense como um todo, não havendo distinção na base consultada quanto ao tipo de revestimento. Com isso, considerou-se que, dos 8.877 Km da malha estadual pavimentada (SOP, 2023), os custos com manutenção seriam destinados aos 64% (SOP, 2023) das rodovias com revestimento em TSP.

Sendo assim, considerou-se R\$11.543,92/Km para conservação e R\$1.541,69/Km para restauração, assumindo-se também que o montante seria totalmente destinado a reparar os danos do defeito da perda de agregados. Desse modo, o Valor Presente Líquido (VPL) pode ser calculado no software Excel utilizando a sintaxe “VPL (i, n, FC)”, ou por meio da Equação 3.

$$VPL = \sum_{t=1}^n \frac{FC \ t}{(1+i)^n} \quad (3)$$

Em que:

VPL= valor presente líquido, R\$;

FC= fluxo de caixa, R\$;

i= taxa mínima de atratividade, %;

t= período referente a cada fluxo de caixa, em anos;

n= período de análise, em anos.

Foram incluídas as respectivas cotações para a construção do TSS e TSS+D-L como investimentos iniciais, considerando-se um fluxo de caixa de R\$12.000/Km e uma taxa de desconto de 12,5% a.a. no cálculo do VPL. A Tabela 12 introduz os cenários empregados na avaliação de custos com manutenção a partir do desempenho técnico apresentado.

Tabela 12: Cenários de intervenção

Atividade	TSS	TSS+D-L
Conservação e Manutenção	Cenário 1	Cenário 2
Restauração	Cenário 3	Cenário 4

Fonte: Elaborado pela autora.

Dessa forma, os custos associados aos diferentes cenários podem ser analisados de acordo com o desempenho obtido pela incorporação do material alternativo. O indicador utilizado nesta análise é a diferença entre o VPL e o referente custo com manutenção.

4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Os resultados deste estudo encontram-se ordenados pela caracterização dos materiais, análises química e reológica das emulsões asfálticas e ensaios de desempenho para Tratamentos Superficiais por Penetração (TSP). Também se inclui uma análise financeira quanto ao uso do D-Limoneno (D-L) em um trecho rodoviário fictício.

4.1. Caracterização dos materiais

A caracterização dos materiais se divide entre a matriz pétreo do TSP e o material betuminoso. Por sua vez, o mesmo inclui a emulsão asfáltica comercial e as modificações sob os diferentes percentuais de D-L.

4.1.1. Agregado granítico

A caracterização do agregado granítico encontra-se reportada na Tabela 13.

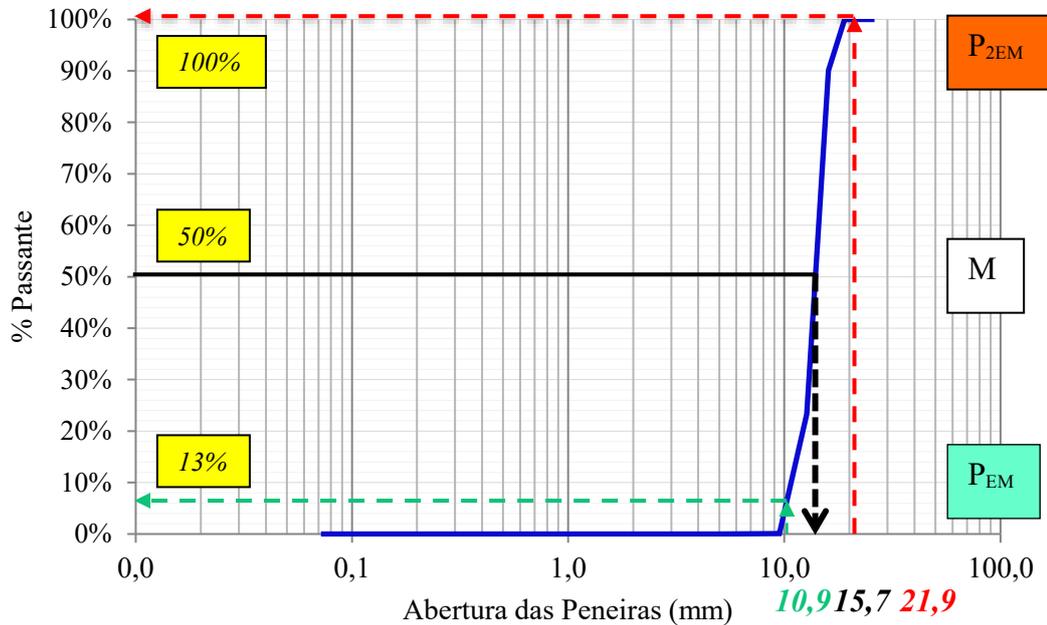
Tabela 13: Caracterização do agregado

Ensaio	Limites - SOP (2019)	Resultados
Abrasão Los Angeles	máx 40%	24%
Durabilidade	máx 12%	8%
Índice de forma	mín 0,5	0,86
Absorção	máx 1%	0,58%
Densidade aparente	-	2,72

Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que os resultados encontram-se dentro dos limites definidos pela SOP (2019), o que indica que o agregado granítico coletado pode ser utilizado na construção de TSP. A curva granulométrica, bem como a aplicação do Coeficiente PUC para o TSS estão representadas na Figura 21.

Figura 21 – Granulometria do agregado granítico e coeficiente de uniformidade



Fonte: Elaborado pela autora.

O agregado granítico foi peneirado de acordo com a Faixa II da SOP (2019), com uso da peneira de 9,5mm em substituição a malha prevista na especificação como limite inferior. Com isso, a curva apresentada na Figura 21 possui os limites de 9,5mm e 16mm, em que os parâmetros do coeficiente PUC foram determinados a partir da abertura correspondente ao percentual de 50%, que resultou em 15,7mm. A Tabela 14 apresenta os resultados de P_{EM} e P_{2EM} , respectivos as aberturas indicadas na Figura 21.

Tabela 14 - Determinação do coeficiente PUC

Parâmetros	Percentual passante	Diâmetro (mm)
M	50,%	15,7
P_{EM}	11,13%	10,9
P_{2EM}	100%	21,9

Fonte: Elaborado pela autora.

O PUC do agregado granítico resultou em 0,11. Zaman *et al.* (2014) indicam que um desempenho satisfatório em TSP seja alcançado com valores de PUC inferiores a 0,20. Sendo assim, espera-se que o comportamento a perda de agregados seja governado pela emulsão e suas modificações pelo material alternativo.

4.1.2. Emulsões asfálticas

As emulsões foram caracterizadas do ponto de vista dos testes empíricos. Essa caracterização pode ser aplicada sem que houvesse a necessidade de adaptação dos métodos tradicionais. Os resultados constam na Tabela 15.

Tabela 15 - Caracterização empírica das emulsões

Ensaio	Amostras					Limites (ANP, 2012)
	RR-2C	0,5%D- EAP	1,5%D- EAP	2,0%D- EAP	3,0%D- EAP	
Viscosidade						
Sabolt-Furol (sSF)	206,00	129	175,70	200,00	124,00	100-400
Resíduo por evaporação (%)	68,00	68,33	67,50	69,44	67,00	<67%
Peneiramento (%)	0,00	0,00	0,10	0,08	0,07	0,10
Carga da partícula	positiva	positiva	positiva	positiva	positiva	positiva
pH fase aquosa	2,05	2,21	2,19	2,20	2,33	-
pH emulsão	3,02	3,04	3,21	3,20	3,66	-

Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que não houve extrapolação dos limites vigentes para nenhum dos quatro percentuais de modificação, exceto para o resíduo por evaporação. Também houve uma diminuição na viscosidade Saybolt-Furol para os diferentes teores de D-L, porém não foi possível extrair uma tendência de acordo com o aumento gradativo do percentual. O mesmo se repetiu para os resultados dos demais ensaios, o que levanta a hipótese de que o D-L não tenha sido igualmente incorporado durante o processo de confecção das emulsões no moinho coloidal.

4.2. Análise química

Os ensaios químicos incluem a Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), Análise Térmica, Quantificação dos Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) e Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

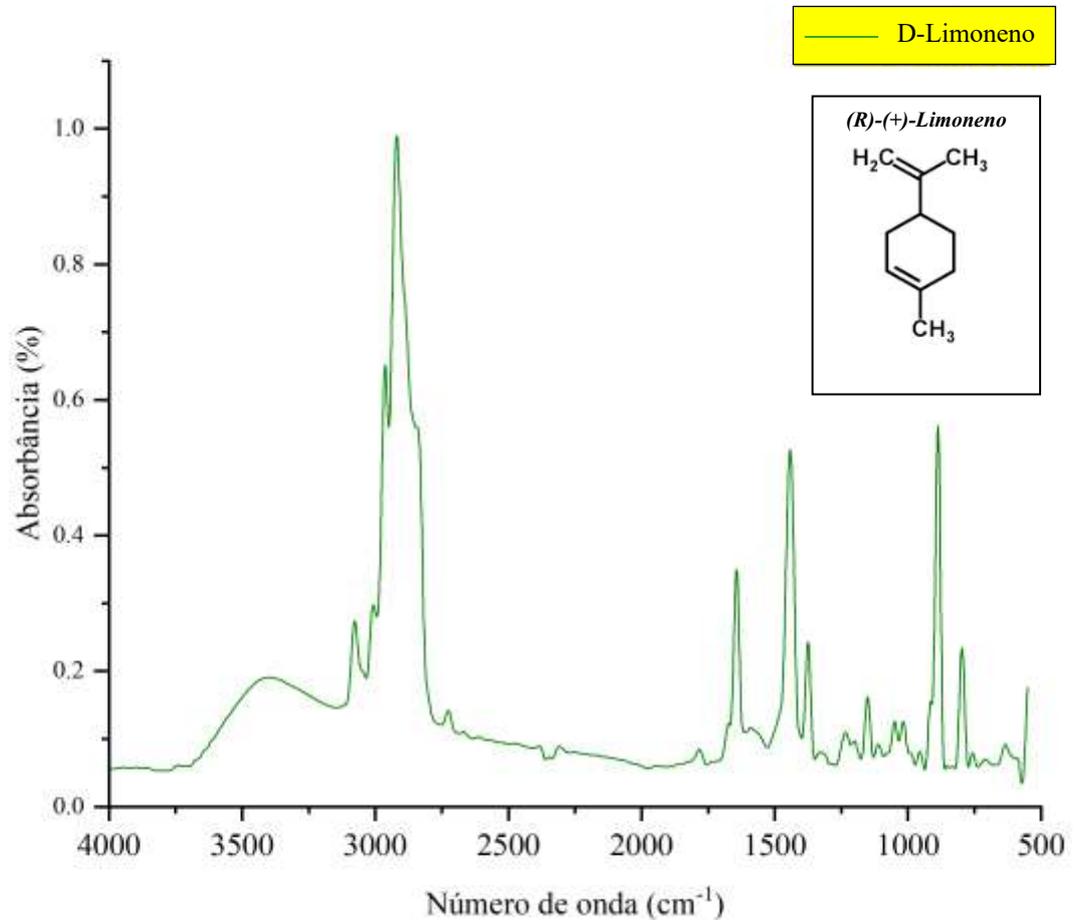
4.2.1. Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR)

A análise dos espectros obtidos pelo FT-IR permite avaliar as vibrações moleculares apresentadas pelas ligações químicas do material. Essas ligações são expressas por meio dos grupamentos funcionais presentes na amostra, que distribuem-se conforme o espectro de absorvância (%) pelo comprimento de onda (cm^{-1}) do ensaio.

De acordo com Dutta (2017), os picos de absorção dos álcoois e aminas localizam-se na faixa $3000\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$, enquanto que os dos ácidos carboxílicos encontram-se em torno de 3300 cm^{-1} e dos aldeídos na faixa de $2700\text{ a }2900\text{ cm}^{-1}$. Ainda de acordo com os autores, em $2200\text{-}2300\text{ cm}^{-1}$ localizam-se os grupos funcionais nitrilos e alcinos, entre $1050\text{ e }1260\text{ cm}^{-1}$ os ésteres, e de $600\text{ a }3300\text{ cm}^{-1}$ os demais grupos funcionais dos hidrocarbonetos. Também, os compostos carbonílicos e compostos aromáticos localizam-se nas regiões de $1640\text{-}1820\text{ cm}^{-1}$ e $680\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ respectivamente (DUTTA, 2017).

O D-L possui a fórmula molecular $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ e a representação (R)-(+)-Limoneno, que demonstra uma estrutura química assimétrica com a presença do isômero “R”, que é indicado como o isômero mais abundante nos óleos cítricos (Quinarí, 2023). A Figura 22 ilustra essa estrutura molecular, bem como os espectros de FT-IR do material.

Figura 22 – Espectros de FT-IR do D-L puro



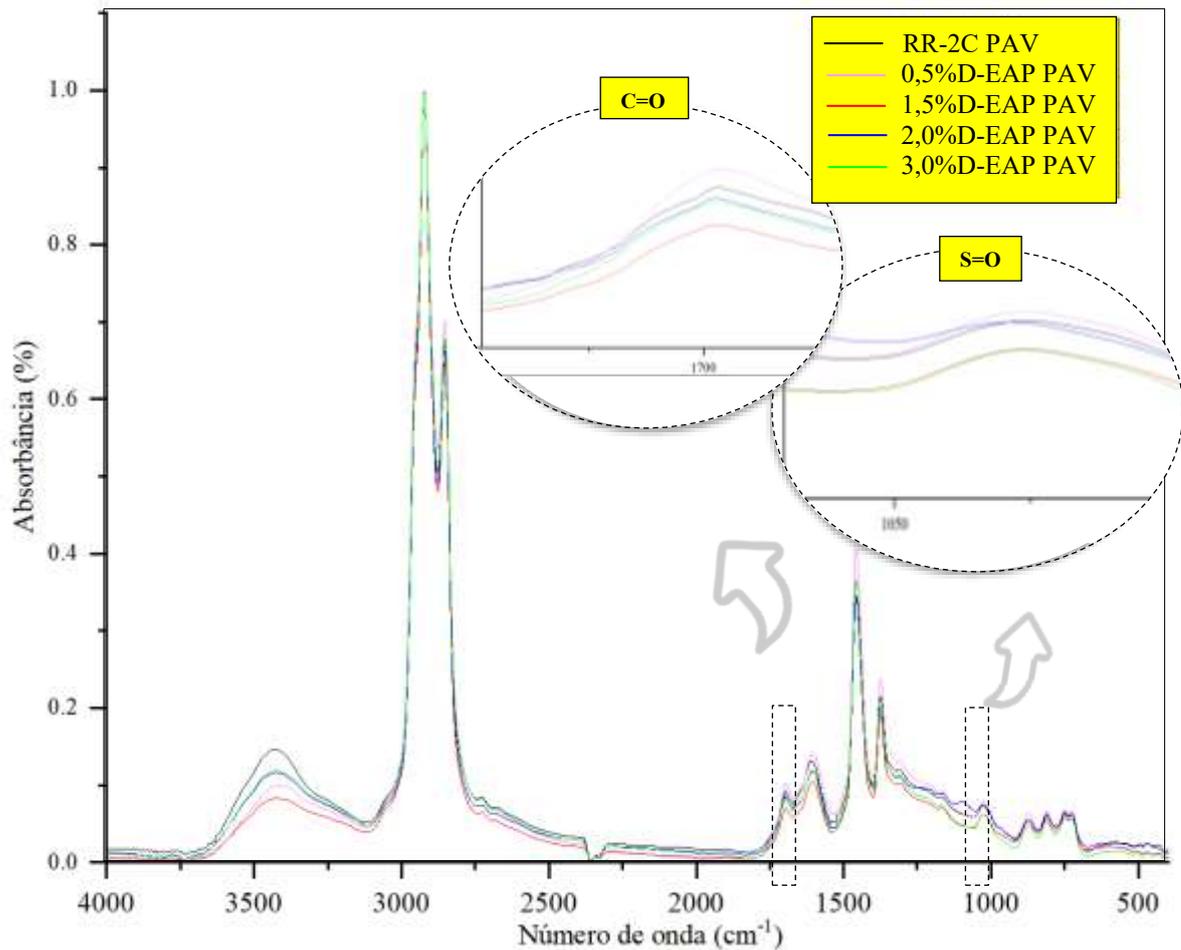
Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que a molécula do D-L possui duas ligações duplas. Derdar *et al.* (2018, p.3) atribui que, para esse material, tais ligações correspondam a grupamentos localizados entre 1309 e 885 cm^{-1} , indicados como pertencentes aos grupos funcionais dos hidrocarbonetos, como tratado acima. Avalia-se pela Figura 22 que há um pico na região de 1600 cm^{-1} , que de acordo com Derdar *et al.* (2018, p.3), refere-se ao estiramento da banda de C=C, identificada como os alcenos. Os alcenos são hidrocarbonetos cujos grupos funcionais correspondem a uma maior reatividade por serem compostos insaturados, capazes de formar novas interações químicas a partir do contato com reagentes.

Os espectros das amostras de emulsão modificadas por D-L estão ilustrados na Figura 23. É possível verificar que a região de *fingerprint* não possui a presença dos picos observados no espectro do D-L da Figura 22, onde se inclui o grupo dos alcenos do estiramento

C=C. Além dos compostos insaturados, percebe-se que o formato dos picos antes apresentados pelo D-L puro modificou-se, tornando-se semelhante aos picos apresentados pela amostra RR-2C para todo o espectro. Essa observação evidencia que a modificação química tenha de fato ocorrido.

Figura 23 – Espectros de FT-IR das emulsões modificadas por D-L



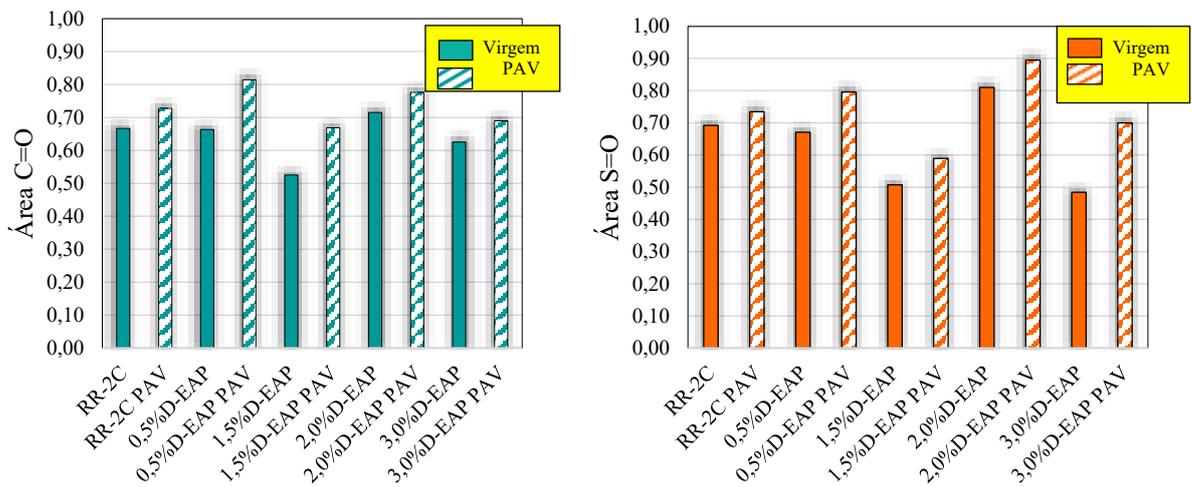
Fonte: Elaborado pela autora.

É importante destacar que os espectros das amostras de emulsão, bem como de D-L puro, foram dispostos para a mesma *baseline*. A Figura 23 exhibe um destaque para os principais produtos do envelhecimento do ligante asfáltico, correspondendo aos grupamentos funcionais das carbonilas (C=O) e dos sulfóxidos (S=O).

Nesse caso, os picos de concentração dos estiramentos de C=O e de S=O estão respectivamente localizados nas regiões de 1700 cm^{-1} e 1030 cm^{-1} . A análise quantitativa desses espectros encontra-se na Figura 24, tendo sido realizada por meio da integração das áreas abaixo

dos picos mencionados, considerando os intervalos de 1670,35-1716,64 cm^{-1} para as carbonilas e de 985,62-1055,06 cm^{-1} para os sulfóxidos.

Figura 24 – FT-IR das amostras modificadas por D-L



Fonte: Elaborado pela autora.

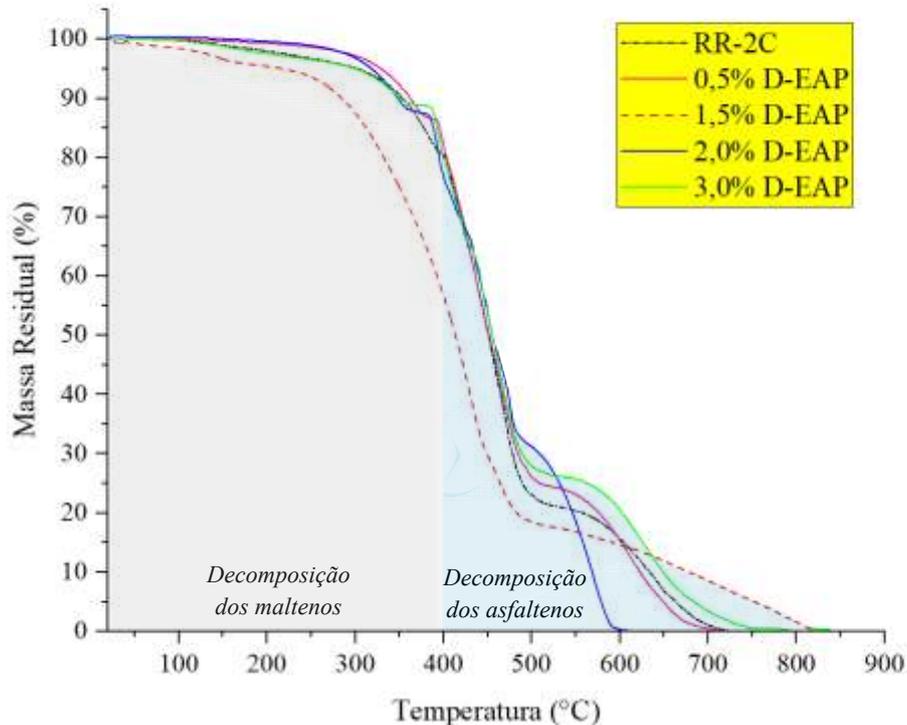
Analisando a condição PAV, a diminuição nas áreas dos sulfóxidos e das carbonilas ocorreu somente para dois dos percentuais de D-L avaliados, tendo sido para a amostra 1,5%D-EAP PAV e 3,0%D-EAP PAV. Observa-se que com o envelhecimento PAV e para a banda das carbonilas, os picos de absorção da amostra 0,5%D-EAP PAV foram superiores aos da emulsão RR-2C. O mesmo comportamento foi observado para a banda dos sulfóxidos.

Ao ser observado em cada amostra individualmente, o envelhecimento PAV provocou aumentos em proporções distintas quanto as áreas dessas bandas. O maior incremento referente às carbonilas ocorreu para a 1,5%D-EAP em 27%, enquanto que para os sulfóxidos, esse incremento foi de 70% para a amostra 3,0%D-EAP PAV.

4.2.2. Análise térmica

A Figura 25 apresenta as curvas TGA para as amostras de ligante residual da emulsão nos diferentes percentuais de D-L.

Figura 25 – Curvas termogravimétricas das amostras modificadas por D-L



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que não houve percentual de resíduos ao fim da análise para nenhuma das emulsões asfálticas avaliadas, e que o término dos eventos de decomposição ocorreu por volta de 600 e 800°C para todas as amostras. A presença de compostos insaturados reativos ao oxigênio se mostrou mais intensa na amostra 1,5%D-EAP, resultando em um comportamento mais diferenciado quanto à emulsão RR-2C. As demais curvas apresentaram um comportamento semelhante à amostra de controle, sendo que as amostras 0,5%D-EAP e 2,0%D-EAP apresentaram tendências semelhantes. Os eventos iniciais de decomposição ocorreram entre 100 e 400°C, em que, de acordo com Tamele Júnior (2022), acontece a decomposição da fração maltênica, que envolve os compostos saturados e aromáticos.

A partir de 400°C, ocorreram os eventos de decomposição de moléculas mais complexas de compostos orgânicos referentes a deterioração dos asfaltenos. A Tabela 16 introduz os resultados do parâmetro que representa o início dessas deteriorações, chamado de temperatura *onset*, que por sua vez representa a temperatura na qual se iniciam as maiores perdas de massa residual da amostra.

Tabela 16: Temperatura *onset* das emulsões modificadas por D-L

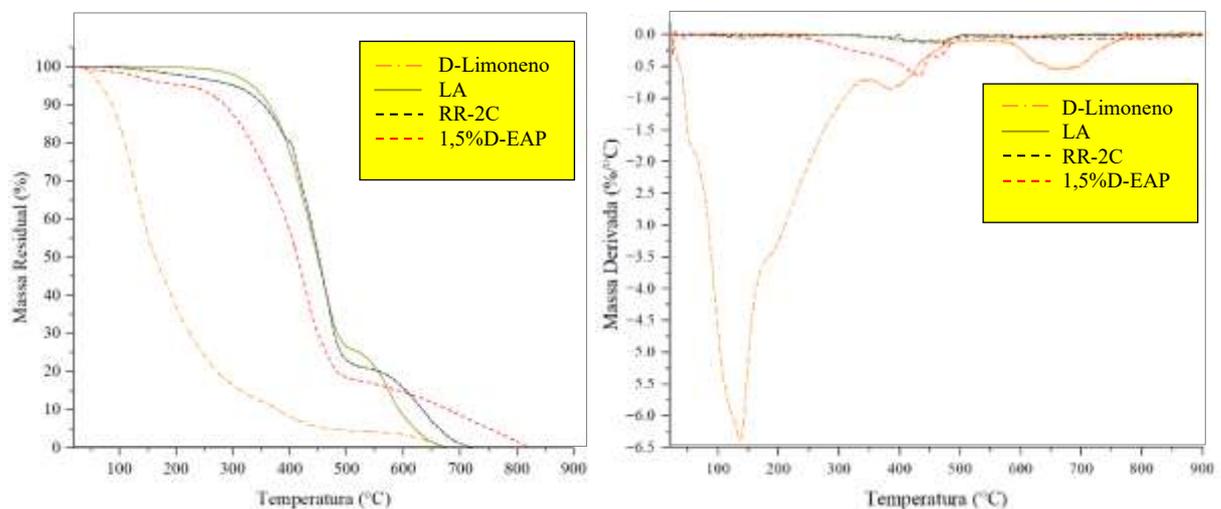
Amostras	Tonset (°C)
RR-2C	312
0,5%D-EAP	304
1,5%D-EAP	220
2,0%D-EAP	300
3,0%D-EAP	282

Fonte: Elaborado pela autora.

Comparando as demais amostras a RR-2C, tem-se que a estabilidade térmica variou mais significativamente para 1,5%D-L e 3,0%D-L. Registrou-se uma redução de 90°C quanto a temperatura que marca o início da perda de massa para o percentual de 1,5%, quando comparado a emulsão convencional. Para o teor de 3,0%, essa redução foi de 30°C. Apesar de ter demonstrado uma estabilidade térmica inferior às demais amostras, o teor de 1,5% foi responsável pelas reduções mais expressivas nas curvas de FT-IR para as bandas de envelhecimento. Com isso, a 1,5%D-EAP foi a amostra selecionada para as demais avaliações da análise de TGA.

A Figura 26a representa um comparativo entre as curvas TGA do D-L, das emulsões e do Ligante Asfáltico (LA). Por sua vez, a Figura 26b ilustra a massa derivada das amostras para a mesma faixa de temperaturas do ensaio.

Figura 26 – Curvas termogravimétricas para as emulsões, LA e D-L (a) TGA; (b) DTG



Fonte: Elaborado pela autora.

A perda de massa residual do D-L foi de aproximadamente 10% até a temperatura de 100°C, tendo se estendido até cerca de 680°C, e não deixando resíduos no fim do ensaio. O LA demonstrou um comportamento térmico semelhante ao apresentado pelas emulsões, com um teor de massa residual levemente superior às demais amostras ao fim do ensaio.

O parâmetro da *Tonset* foi extraído da curva de TGA observada na Figura 26a. A emulsão RR-2C apresentou uma temperatura inferior ao LA em cerca de 9%, e aproximadamente 42% superior à amostra com 1,5%D-EAP. Por sua vez, o material alternativo avaliado isoladamente teve as suas maiores perdas de massa em uma temperatura 92% menor do que a registrada na amostra 1,5%D-EAP. A Tabela 17 traz um resumo dos resultados obtidos por meio dessa análise.

Tabela 17 - Resultados da análise térmica para as amostras de emulsão, LA e D-L

Amostras	<i>Tonset</i> (°C)	Td (°C)
RR-2C	312	480
1,5%D-EAP	220	442
LA	340	482
D-Limoneno	50	148

Fonte: Elaborado pela autora.

O parâmetro Td indica a temperatura de maior velocidade de decomposição térmica da amostra, sendo correspondente ao menor pico da curva de DTG, como pode ser observado na Figura 26b. As curvas ilustradas nessa figura indicam que a temperatura Td do D-L ocorreu entre 140 e 150°C. Por sua vez, a emulsão modificada pelo percentual de 1,5% D-L resultou em 442°C, cerca de 40°C a menos que as amostras de material betuminoso não modificadas (RR-2C e LA), o que demonstra certa influência do D-L na cinética da decomposição da amostra modificada.

Entende-se que a razão desse comportamento se refira a duas possibilidades. A primeira seria devido a presença dos produtos da termodegradação do D-L na emulsão, uma vez em que o material alternativo puro demonstrou volatilizar nos primeiros 150°C. A segunda hipótese se refere a uma possibilidade de encapsulamento do D-L, tendo sido responsável pelas diferenças nas curvas de DTG entre a emulsão modificada e as amostras de controle.

4.2.3. *Quantificação dos Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA)*

Segundo Read e Whiteoak (2003), a quantificação das frações SARA para ligantes asfálticos devem enquadrar-se em faixas aceitáveis. Para o percentual de saturados, essa faixa é de 5 a 20%, para as resinas de 40 a 65% e para os asfaltenos de 5 a 25%. A Tabela 18 apresenta os resultados para os resíduos das emulsões modificadas por 1,5% de D-L, que conforme explicitado anteriormente, foi o percentual escolhido para a Fase IV do programa experimental por demonstrar as maiores reduções nas curvas de FT-IR para as bandas de envelhecimento.

Tabela 18 - Frações SARA para as emulsões na condição virgem e envelhecida

Amostras	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)	Índice de Instabilidade Coloidal (Ic)
RR-2C	18,65	11,68	48,61	18,35	0,61
RR-2C PAV	13,01	11,39	45,27	30,33	0,76
1,5D-EAP	10,68	31,05	41,06	17,21	0,39
1,5D-EAP PAV	12,64	22,79	46,35	18,22	0,45

Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que as amostras estão contidas nos limites especificados por Read e Whiteoak (2003), exceto a emulsão RR-2C após o envelhecimento PAV, cujo percentual de asfaltenos foi aproximadamente 5% superior ao limite mencionado. O Ic para as emulsões convencionais (RR-2C e RR-2C PAV) resultou em um comportamento tipo “Gel”. Por sua vez, a modificação por D-L induziu a uma estruturação coloidal intermediária (“Sol-Gel”), expressa pelo intervalo adimensional de 0,1 a 0,5 sobre as amostras de 1,5%D-EAP e 1,5%D-EAP PAV.

Para essas amostras, a quantificação das frações SARA da Tabela 18 indica que o envelhecimento PAV tenha provocado alterações na composição química de maneira distinta ao ocorrido com o material convencional. Nesse caso, houve uma maior redução do percentual de aromáticos, que são hidrocarbonetos com anéis cíclicos de carbono cuja estrutura se mostra reativa por ser altamente insaturada. Essa redução foi de 8,26% para a emulsão modificada e de 0,29% para a emulsão convencional.

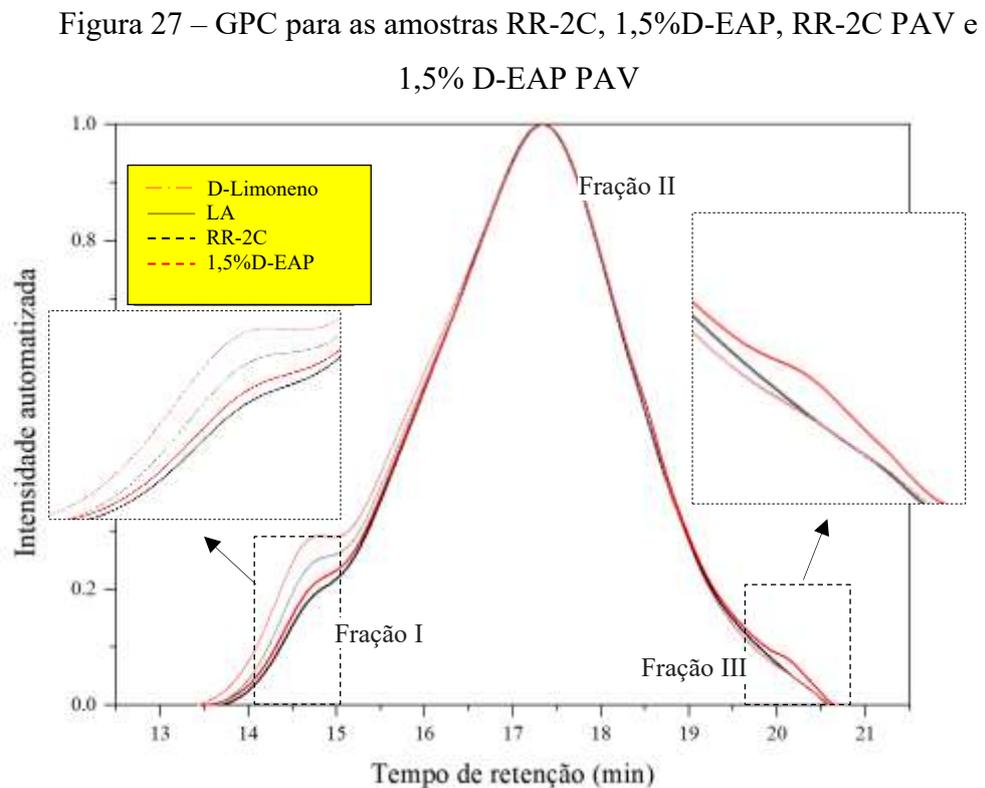
Ao mesmo tempo, observa-se que houve um acréscimo de 2% na proporção de saturados para a emulsão modificada após o PAV. Os saturados possuem somente ligações

simples em suas moléculas de carbono, o que influencia o composto a apresentar um comportamento químico estável. Quando avaliado sobre a emulsão RR-2C, os saturados diminuíram em 5,64% com o envelhecimento.

Entende-se que, para a emulsão modificada por D-L, tais alterações nos compostos químicos das frações SARA tenham impactado a proporção de asfaltenos após o PAV. O aumento dessa proporção foi de 12% entre a RR-2C e a RR-2C PAV, enquanto que para a 1,5%D-EAP, o acréscimo foi de somente 1,01%.

4.2.4. Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Os cromatogramas das amostras virgens e envelhecidas a longo prazo constam na Figura 27. Somente o percentual de 1,5% D-L foi incluído nesta análise, devido ao mesmo ter resultado nas maiores reduções nos espectros FT-IR relativos ao envelhecimento da emulsão residual.



Fonte: Elaborado pela autora.

Os resultados de massa molar obtidos pelos cromatogramas refletem do modelo micelar de Yen (1991), em que a Fração I resulta do aglomerado de asfaltenos, a Fração II das micelas individuais e a Fração III do meio intermicelar, que contém óleos aromáticos e insaturados (Bernucci *et al.*, 2022). Como abordado na Seção 3.3.3, a Fração I, referente a parte esquerda do gráfico se refere ao tamanho molar grande (*Large Molecular Size*, LMS), a Fração II ao tamanho molar médio (*Medium Molecular Size*, MMS) e a Fração III ao tamanho molar pequeno (*Small Molecular Size*, SMS). A Tabela 19 ilustra as áreas percentuais calculadas sob as curvas.

Tabela 19: Áreas do GPC para LMS, MMS e SMS

Amostras	LMS (%)	MMS (%)	SMS (%)
RR-2C	14,25	16,52	19,94
RR-2C PAV	14,21	16,59	19,99
1,5%D-EAP	14,16	16,56	19,96
1,5%D-EAP PAV	14,09	16,50	19,88

Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que os resultados de LMS resultaram em torno de 14%, o que se fez de acordo com Zhang *et al.* (2020) para um desempenho adequado do ligante asfáltico do ponto de vista molar, estando abaixo do LMS crítico de 20% (Jennings *et al.*, 1989). A amostra de controle resultou em um maior LMS quando comparada a emulsão modificada por D-L em ambas as condições, virgem e envelhecida.

Houve uma diminuição na quantidade de óleos saturados e aromáticos para a amostra 1,5%D-EAP com o processo PAV, indicado pelo SMS, enquanto que para as amostras de controle (RR-2C e RR-2C PAV), esse percentual aumentou. O mesmo foi avaliado sobre as micelas individuais por meio dos percentuais de MMS.

Esses resultados reafirmam o obtido pelo fracionamento SARA, observado na Tabela 18 da Seção 4.2.3., em que o grau de estruturação molecular foi superior para as amostras de controle. O aumento na fração dos asfaltenos e a classificação tipo “Gel” para as condições virgem e envelhecida da emulsão RR-2C corroboram a afirmação de que houve um ganho nos conglomerados asfaltenos para a emulsão convencional. O que não se verificou para a emulsão modificada por D-L.

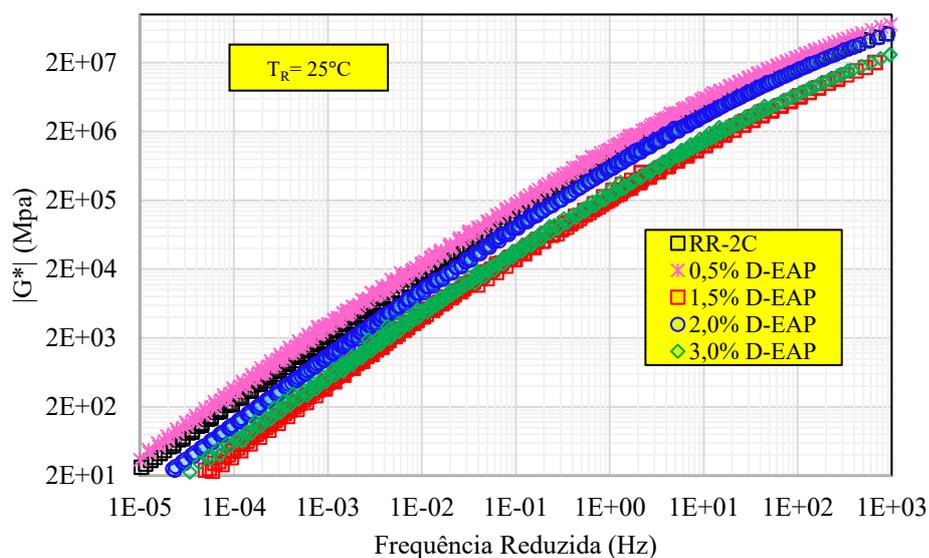
4.3. Análise reológica

A análise reológica foi aplicada para investigar os efeitos do D-L no comportamento viscoelástico de emulsões asfálticas. Pontua-se também que as curvas mestras de rigidez foram avaliadas para os diferentes percentuais, no entanto o teor principal utilizado neste estudo e o de 1,5%D-L, por ter apresentado as maiores reduções dos efeitos do envelhecimento nos espectros de FT-IR da emulsão residual. Sendo assim, as análises reológicas quanto ao efeito do PAV, da emulsificação do ligante asfáltico, e da fluência e recuperação a tensões múltiplas serão concentradas sobre o teor de 1,5%. Esses resultados se encontram nas seções subsequentes.

4.3.1. Curvas mestras

O princípio da superposição tempo-temperatura (*Time Temperature Superposition, TTSP*) foi aplicado na elaboração das curvas mestras para avaliação da rigidez e das componentes elástica e viscosa de amostras de ligante e do ligante residual extraído das emulsões. Para isso, utilizou-se uma Temperatura de Referência (TR) de 25°C, a fim possibilitar uma investigação que seja comparável a maioria dos estudos reológicos sobre ligantes asfálticos. A Figura 28 apresenta o módulo dinâmico ($|G^*|$) das amostras na condição virgem.

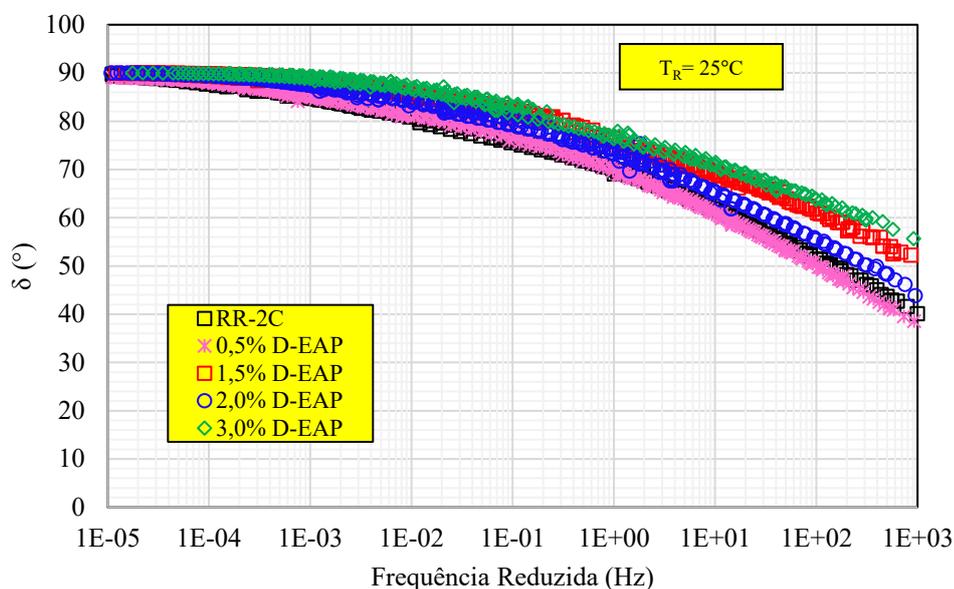
Figura 28 – Curvas mestras de rigidez do resíduo das emulsões



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que o D-L provocou certa redução na rigidez para as amostras modificadas e nas diferentes faixas de frequência analisadas, exceto para a amostra 0,5%D-EAP. As maiores reduções de $|G^*|$ foram observadas nas amostras 1,5%D-EAP e 3,0%D-EAP, sendo que para 1,5%D-EAP, essa redução foi um pouco mais evidente nas baixas frequências (referentes às altas temperaturas). A Figura 29 ilustra as curvas mestras para o parâmetro do ângulo de fase (δ).

Figura 29 – Curvas mestras do ângulo de fase



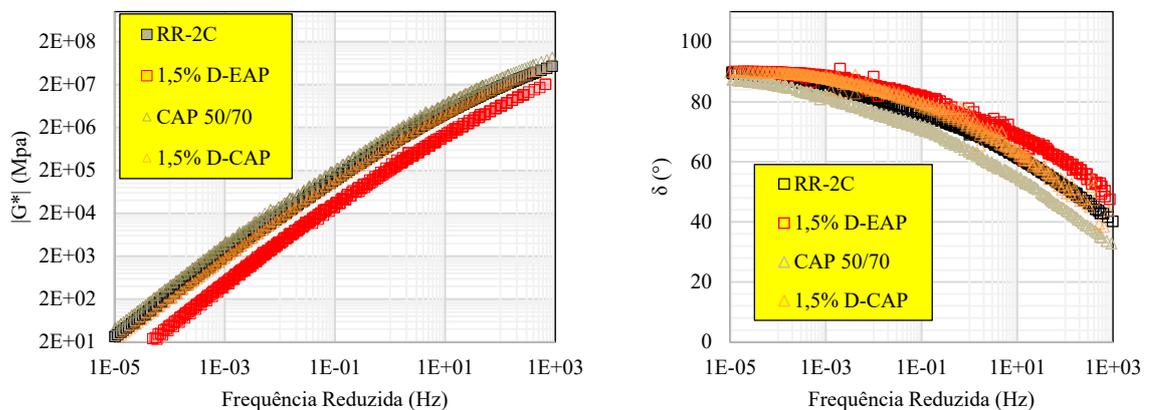
Fonte: Elaborado pela autora.

As amostras encontram-se completamente viscosas nas altas temperaturas (baixas frequências). Como observado, esse comportamento diminuiu com os aumentos graduais da frequência reduzida, ocorrendo de maneira mais acentuada para 0,5%D-EAP, RR-2C e 2,0%D-EAP, respectivamente. Isso demonstra propriedades elásticas superiores às amostras 1,5%D-EAP e 3,0%D-EAP, conforme avaliado nas curvas mestras de $|G^*|$.

Com isso, tem-se que 1,5%D-EAP e 3,0%D-EAP representam os teores cujas alterações reológicas sejam mais perceptíveis a amostra de controle, reafirmando a escolha do teor de 1,5% de D-L no traçado deste estudo. Entende-se ainda que o teor de 1,5% apresenta a vantagem de produzir efeitos semelhantes aos do percentual de 3,0% D-L utilizando metade da quantidade de biomaterial.

Como pontuado na Seção 3.2, o processo de fabricação das emulsões envolve temperatura de aproximadamente 100°C e esforços de cisalhamento, de modo a promover a suspensão do LA na fase aquosa. O efeito desse processo sobre as propriedades reológicas pode ser discutido para as amostras de controle LA e emulsão RR-2C, traçando-se também um comparativo em relação à modificação pelo biomaterial (figuras 30a e 30b).

Figura 30 – Curvas mestras EAP × LA (a) Rigidez $|G^*|$; (b) Ângulo de fase (δ).

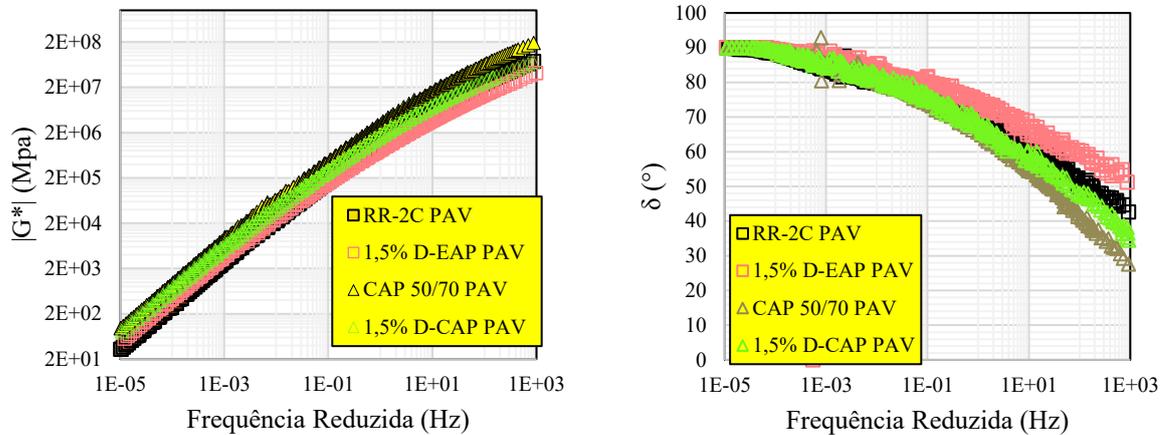


Fonte: Elaborado pela autora.

Em linhas gerais, apesar das diferentes curvas se manterem praticamente sobrepostas, observa-se que o LA puro apresentou uma rigidez levemente superior ao LA residual extraído da emulsão RR-2C, o que se atribui às alterações físicas provocadas pela fase aquosa entre os processos de emulsificação no moinho coloidal e a extração de seu resíduo. O D-L provocou maiores reduções de $|G^*|$ para as baixas frequências (altas temperaturas) em ambas as amostras de controle. No entanto, a maior redução foi observada na amostra 1,5%D-EAP, o que representa que as modificações reológicas se mostraram mais perceptíveis quando analisadas sobre a emulsão do que sobre o LA.

Por sua vez, em relação à Figura 30b, a amostra LA apresentou um comportamento elástico superior às demais amostras em aproximadamente 10°. As figuras 31a e 31b ilustram as curvas mestras para análise reológica quanto ao comportamento dos materiais envelhecidos a longo prazo.

Figura 31 – Curvas mestras do envelhecimento no PAV (EAP × LA) (a) Rigidez $|G^*|$; (b) Ângulo de fase (δ)



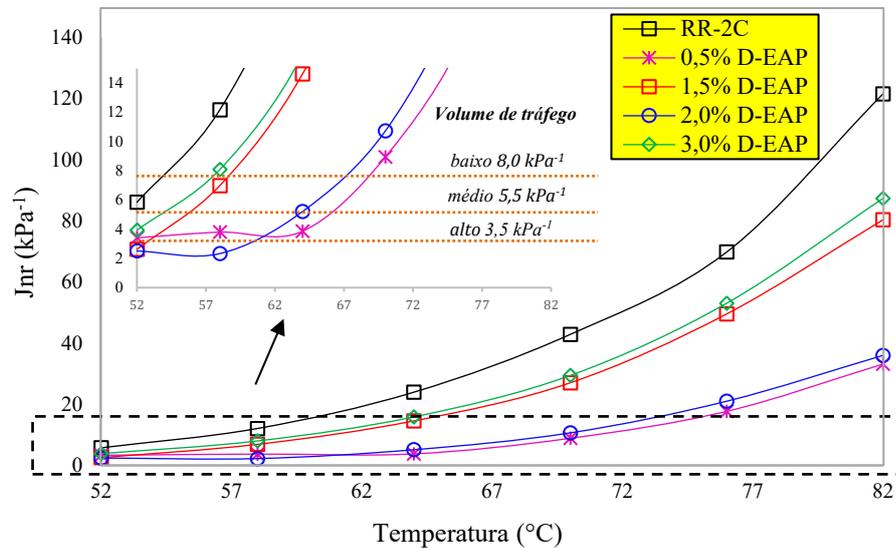
Fonte: Elaborado pela autora.

O envelhecimento a longo prazo provocou um aumento de 52% no $|G^*|$ médio do ligante puro, enquanto que para o ligante modificado, esse aumento foi de 34%. Por sua vez, para a emulsão RR-2C PAV, esse aumento resultou em aproximadamente 69% considerando-se o material virgem, enquanto que para as amostras modificadas por D-L, esse aumento foi de 58%. Como observado na Figura 31a, as curvas mestras de $|G^*|$ apresentaram as diferenças mais perceptíveis nas altas frequências (baixas temperaturas). Em relação ao ângulo de fase (Figura 31b), as amostras de ligante mantiveram um comportamento elástico superior às amostras de emulsão, como era esperado. Devido às curvas terem demonstrado um maior distanciamento entre si com o aumento da frequência reduzida, entende-se que, tanto o enrijecimento, quanto os efeitos da modificação por D-L, seriam mais evidentes nas temperaturas baixas/intermediárias na condição de envelhecimento a longo prazo.

4.3.2. Ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR)

A compliância não recuperável (J_{nr}) é um dos principais parâmetros obtidos pela análise MSCR e representa a resistência à deformação permanente da emulsão asfáltica diante da repetição e recuperação às cargas provenientes do tráfego. A Figura 32 ilustra os resultados obtidos para amostras de ligante residual nos diferentes percentuais de modificação por D-L.

Figura 32 – Fluência e recuperação a tensões múltiplas



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se na Figura 32 que o uso do biomaterial provocou reduções no parâmetro avaliado para os diferentes teores. No geral, os resultados da compliância não recuperável se mostraram elevados, em especial para a emulsão RR-2C. Isso indica possíveis problemas de desempenho quanto à exsudação, sendo mais evidente nas temperaturas superiores a 60°C pelo aumento da compliância não recuperável a grandes taxas.

A Figura 32 também representa a classificação EPG para TSP no nível de tensão de 3,2 kPa, no qual estão indicadas as tolerâncias do J_{nr} para diferentes volumes de tráfego. As linhas de cor em laranja indicam os limites aceitos para alto, médio e baixo volume de tráfego, respectivamente. A emulsão RR-2C mostrou-se adequada somente até 52°C, restringindo-se a um baixo volume de tráfego. Nesse caso, com a elevada tendência à exsudação, os revestimentos construídos com esse material apresentariam certo comprometimento da segurança ao rolamento quando aplicado em regiões com temperaturas elevadas, como indicam Adams *et al.* (2018).

Por sua vez, nas emulsões modificadas por D-L, houve uma melhora nas tolerâncias do parâmetro J_{nr} , com a possibilidade de atendimento a altos volumes de tráfego das amostras nos percentuais de 0,5%, 1,5% e 2,0% D-L. A amostra 2,0%D-EAP obteve a melhor classificação, atendendo aos altos volumes sob temperaturas de até 58°C. A Tabela 20 resume o desempenho quanto à exsudação para os diferentes níveis de tráfego.

Tabela 20: Limites EPG

Volume de tráfego	Jnr limite (3,2kPa) [kPa ⁻¹]	RR-2C	0,5%D-EAP	1,5%D-EAP	2,0%D-EAP	3,0%D-EAP
Alto	3,5	-	52	52	58	-
Médio	5,5	-	64	52	58	52
Baixo	8,0	52	64	58	64	52

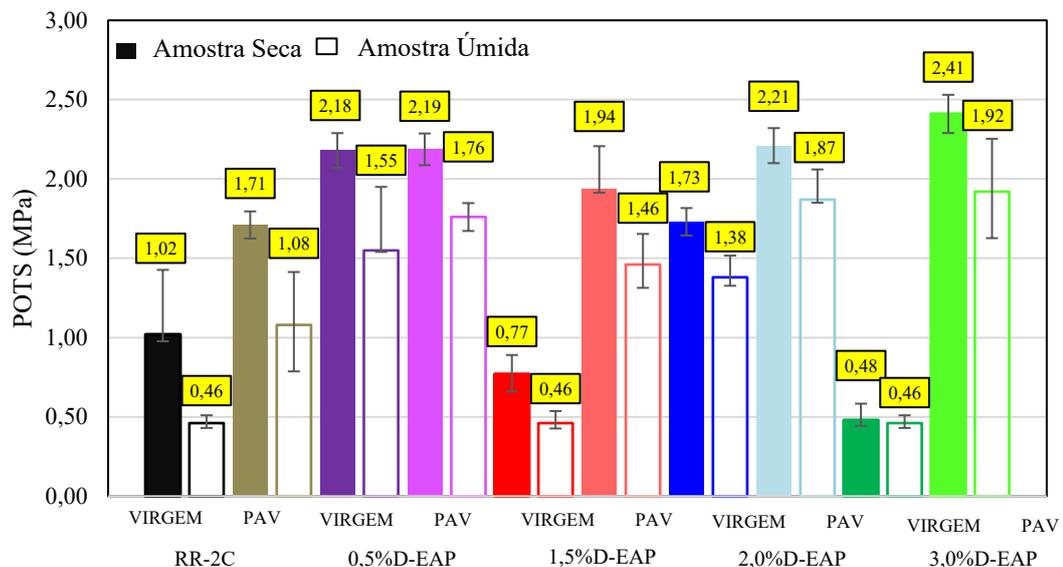
Fonte: Elaborado pela autora.

A Seção 4.5 trata da aplicação de emulsões asfálticas em tratamentos superficiais por penetração. Com isso, o percentual de adição de D-L selecionado na análise química será avaliado em comparação a emulsão RR-2C, inserindo-se novamente os critérios do protocolo EPG.

4.4. Adesividade

Os resultados do ensaio de adesividade para o caso do ligante residual foram obtidos para as amostras de emulsão no estado virgem e após o envelhecimento PAV, incluindo os diferentes percentuais de modificação por D-L. A Figura 33 mostra as tensões máximas de arrancamento (*Pull Off Tensile Strength, POTS*) obtidas no ensaio.

Figura 33 – Adesividade do ligante residual



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que para o estado virgem, a tensão máxima de arrancamento aumentou para as amostras 0,5%D-EAP e 2,0%D-EAP, quando comparadas com a amostra de controle, cujo resultado foi de 1,02 MPa. As amostras 1,5%D-EAP e 3,0%D-EAP reduziram a adesividade em 24% e 52%, respectivamente. Esses percentuais foram os responsáveis pelas maiores reduções na rigidez do material observada na análise reológica, o que pode justificar a ocorrência dessas reduções. A mesma tendência também foi observada nas amostras PAV, em que as propriedades adesivas aumentaram com o envelhecimento a longo prazo em todas as amostras. Os percentuais 1,5% D-L e 3,0% D-L tiveram ganhos expressivos na tensão máxima de arrancamento após o envelhecimento PAV e superaram a emulsão convencional RR-2C.

Tratando da análise do condicionamento, a Equação 2 (Subseção 3.4.1) pode ser aplicada para cálculo da Razão da POTS (RPOTS), a fim de quantificar as alterações que a água provocou na adesividade dos materiais. Esses resultados estão sumarizados na Tabela 21.

Tabela 21: Efeito da água na adesividade das emulsões

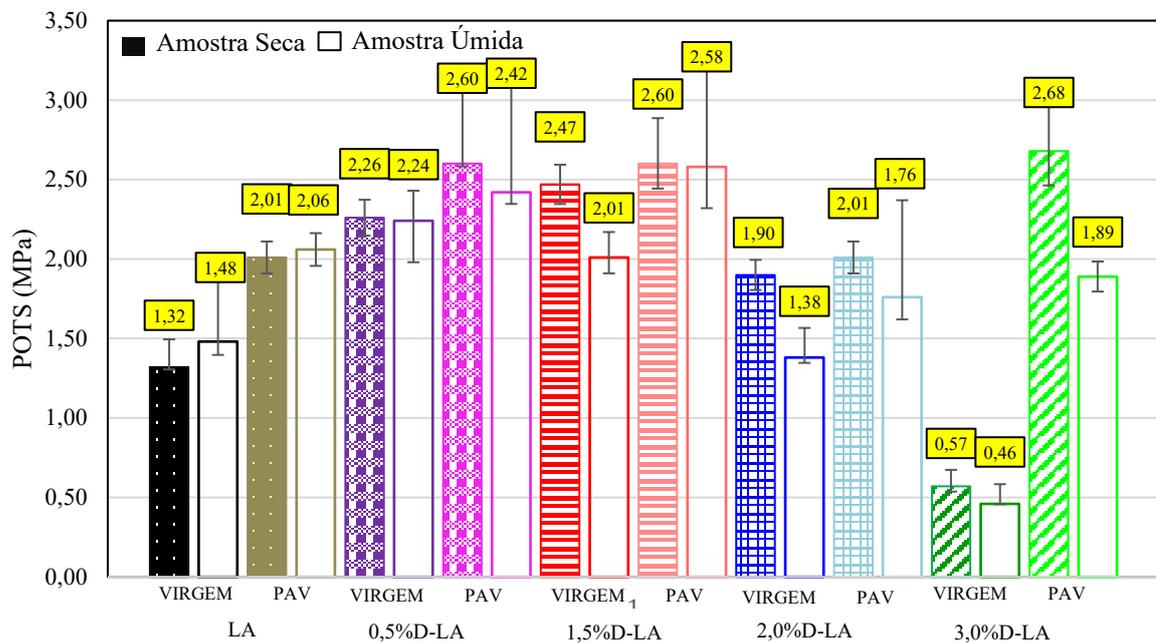
Amostras	Estado	POTS SATURADO	POTS SECO	RPOTS
RR-2C	Virgem	0,46	1,02	45,10
	PAV	1,08	1,71	63,16
0,5%D-EAP	Virgem	1,55	2,18	71,10
	PAV	1,76	2,19	80,37
1,5%D-EAP	Virgem	0,46	0,77	59,74
	PAV	1,46	1,94	75,26
2,0%D-EAP	Virgem	1,38	1,73	79,77
	PAV	1,87	2,21	84,62
3,0%D-EAP	Virgem	1,92	2,41	79,67
	PAV	0,46	0,48	95,83

Fonte: Elaborado pela autora.

Aguiar-Moya (2015) indica que materiais, cujas ligações adesivas possuem resistência adequada ao condicionamento à umidade, devem apresentar RPOTS superiores a 70%. Somente as amostras modificadas por D-L atenderam a esse critério, com exceção ao percentual de 1,5% no estado virgem. Entretanto, a amostra 1,5%D-EAP PAV apresentou um RPOTS de 75,26%, atendendo ao critério mínimo de 70% de susceptibilidade à umidade no envelhecimento a longo prazo.

Os efeitos do D-L podem ser investigados também sobre o ligante asfáltico antes do processo de emulsificação. Essa análise permite avaliar se a emulsificação provocou impactos sobre as propriedades adesivas e se esses impactos se refletiram nos diferentes teores de modificação. A Figura 34 ilustra esses resultados sob as mesmas condições avaliadas nos resíduos das emulsões.

Figura 34 – Adesividade do ligante asfáltico antes do processo de emulsificação



Fonte: Elaborado pela autora.

Percebe-se que somente o percentual de 3,0% de D-L ocasionou perdas quanto à adesividade na condição seca. Essa redução foi de 56%, semelhante ao pontuado na Figura 33 com as emulsões asfálticas. A tensão máxima de arrancamento obtida na amostra 1,5%D-LA foi 87% maior do que a obtida na amostra de controle LA, enquanto que para as emulsões, o percentual de 1,5% D-L resultou em uma adesividade 24% menor que sua respectiva amostra de controle. Os resultados foram obtidos em tréplica, então acredita-se que o processo de emulsificação tenha causado certa diminuição nas forças internas de ligação do material.

Por sua vez no envelhecimento PAV, houve um aumento de adesividade para todas as amostras, assim como observado nas emulsões asfálticas, incluindo o ganho expressivo para a amostra 3,0%D-LA PAV. Para esse percentual, houve um crescimento de 78% na adesividade da 3,0%D-LA, enquanto que o ganho para a 3,0%D-LA foi semelhante, tendo sido de 80%. Em linhas gerais, o ligante asfáltico apresentou uma adesividade superior ao apresentado pela

emulsão, demonstrando que o processo de emulsificação provoca reduções nas propriedades adesivas. As Figuras 33 e 34 demonstram que essas alterações seguiram tendências semelhantes, quando observados os diferentes percentuais de modificação por D-L. A Tabela 22 sumariza os efeitos da água na adesividade dos ligantes.

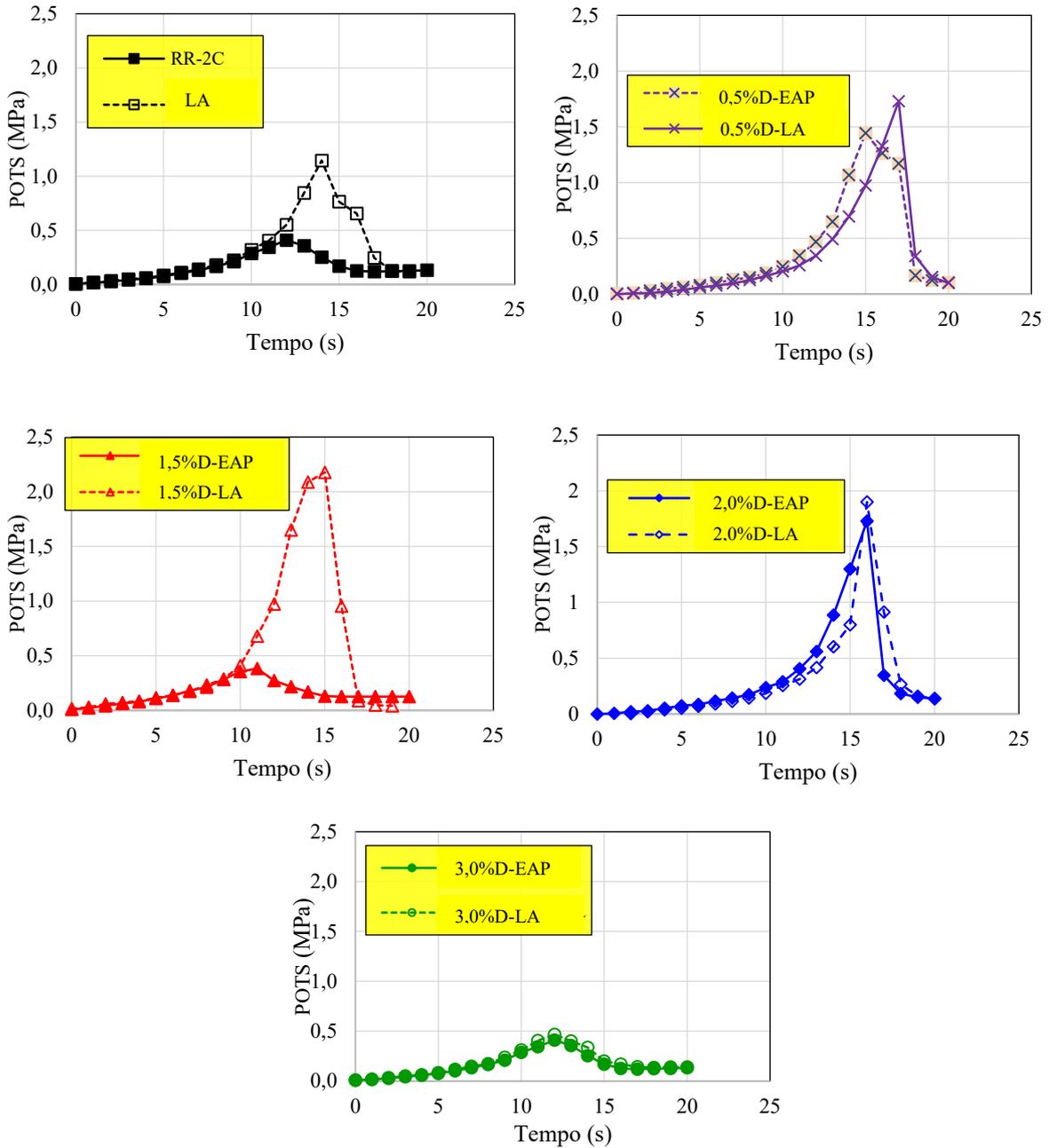
Tabela 22: Efeito da água na adesividade dos ligantes

Amostras	Estado	POTS SATURADO	POTS SECO	RPOTS
LA	Virgem	1,48	1,32	112,12
	PAV	2,06	2,01	102,49
0,5%D-LA	Virgem	2,24	2,26	99,12
	PAV	2,42	2,6	93,08
1,5% D-LA	Virgem	2,01	2,47	81,38
	PAV	2,58	2,6	99,23
2,0% D-LA	Virgem	1,38	1,9	72,63
	PAV	1,76	2,01	87,56
3,0% D-LA	Virgem	0,46	0,57	80,70
	PAV	1,89	2,68	70,52

Fonte: Elaborado pela autora.

Ao contrário das amostras de emulsão, percebe-se que os resultados de RPOTS foram superiores a 70% para todas as amostras analisadas, incluindo a amostra de controle. Isso demonstra que o processo de emulsificação induz a diminuição da resistência aos efeitos da umidade, isso porque os valores de RPOTS, em maioria, aumentaram quando comparados às amostras de ligante. A Figura 35 ilustra as curvas obtidas no ensaio de adesividade para as amostras de emulsão comparadas aos seus respectivos ligantes.

Figura 35 – POTS ligante versus ligante residual



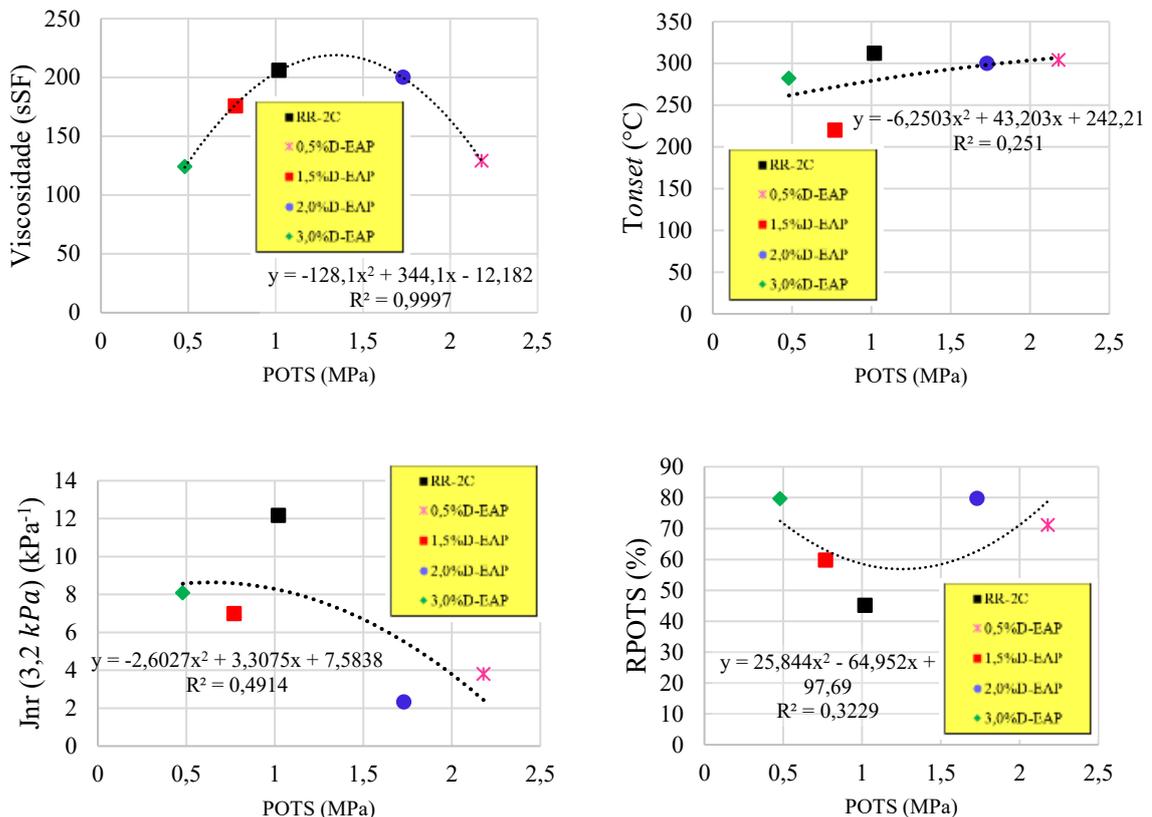
Fonte: Elaborado pela autora.

Nessas curvas é possível observar o impacto da emulsificação sobre a adesividade nos diferentes percentuais do uso do D-L. O distanciamento entre as curvas de arrancamento mostrou-se mais suave para as amostras com os maiores teores de D-L (2,0% e 3,0%). As amostras que indicaram mais suscetibilidade à emulsificação foram a RR-2C/LA e a 1,5%D-EAP/1,5%D-LA. Nesse caso, verifica-se por meio do tempo de arrancamento (eixo das

abscissas) que o rompimento das emulsões ocorreu de forma mais acelerada quando comparado aos seus respectivos ligantes (aproximadamente em 33%). Ressalta-se que as curvas foram extraídas de amostras virgens e sob o condicionamento seco, cujo processo de emulsificação representa a única variável que as diferencia.

Tendo em vista que os resultados de adesividade não se mostraram gradativos com o aumento do percentual de D-L, algumas análises complementares podem ser realizadas de modo a melhor compreender os efeitos dessa adição sobre as propriedades da emulsão convencional. A Figura 36 estabelece correlações entre esse parâmetro e algumas das propriedades empíricas, químicas e reológicas da emulsão.

Figura 36 – Correlações entre a adesividade e demais parâmetros das emulsões

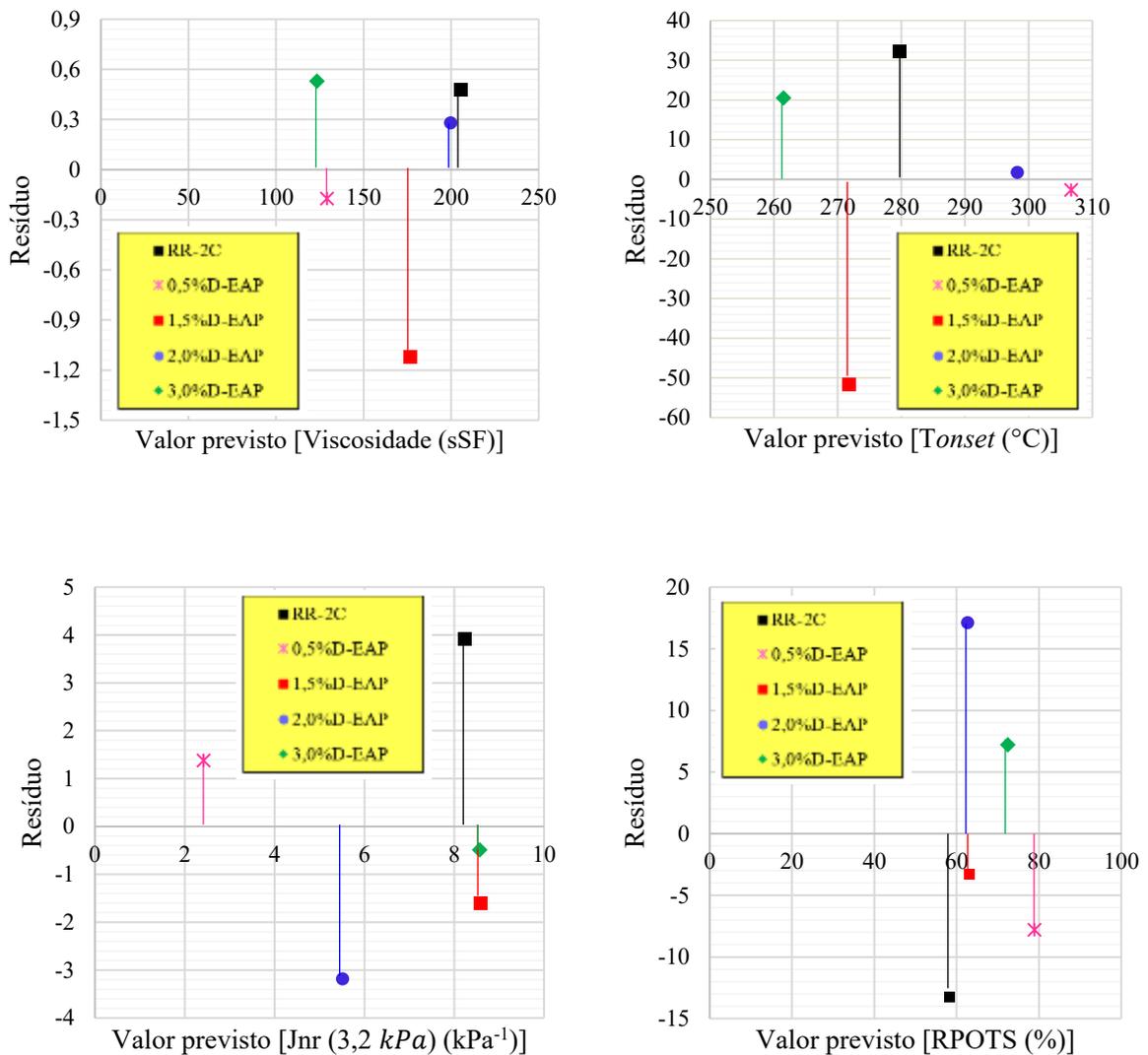


Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que as variáveis foram correlacionadas a tensão máxima de arrancamento por meio de regressões não lineares utilizando modelos polinomiais de segunda ordem. Sendo assim, faz-se necessário avaliar a adequação do modelo aos dados obtidos, de modo a identificar não linearidades não capturadas e possíveis problemas na captura dos dados.

Com isso, foi selecionado o método de análise dos resíduos extraídos dos modelos de regressão da Figura 36. A Figura 37 introduz os resultados dessa análise. Os resíduos foram obtidos calculando-se as diferenças entre o valor observado e o valor retirado do modelo polinomial para as variáveis investigadas.

Figura 37 – Resíduos dos modelos não lineares de correlação



Fonte: Elaborado pela autora.

O valor previsto se refere ao resultado calculado pelo modelo para os diferentes parâmetros. Observa-se que os resíduos estão distribuídos aleatoriamente em torno de zero, não havendo tendências para nenhuma das variáveis consideradas. Essa constatação sugere que os

modelos polinomiais estejam capturando os dados adequadamente, o que permite avaliar a eficiência das correlações por meio do coeficiente de determinação (R^2).

De acordo com a classificação de Witczak *et al.* (2002, p. 20), tem-se que a correlação da propriedade térmica (*Tonset*) e a tensão de arrancamento máxima pode ser nomeada como “pobre”, com um R^2 de 0,251. O mesmo foi obtido para a correlação entre a adesividade e a RPOTS para a condição úmida \times seca. Nesse caso, o R^2 resultou em 0,3229.

Por sua vez, a resistência à fluência e recuperação sob tensão múltiplas, representada pelo parâmetro Jnr, resultou em um R^2 de 0,4914, que de acordo com Witczak *et al.* (2002) classifica-se como uma correlação “razoável” quanto ao parâmetro POT. Por fim, a viscosidade resultou em uma correlação “excelente”, com um R^2 de 0,9997, tornando possível descrever esse parâmetro físico a partir da adesividade para as amostras analisadas.

4.5. Aplicação em Tratamentos Superficiais Simples (TSS)

Como abordado nas análises anteriores, o percentual escolhido para aplicação em TSP foi o de 1,5% de D-L. Esse teor foi selecionado em função das maiores alterações nas curvas mestras de $|G^*|$ e δ , bem como em função das diminuições obtidas nos espectros do infravermelho às bandas de envelhecimento (S=O e C=O). Sendo assim, a 1,5%D-EAP foi submetida ao protocolo de classificação *Emulsion Performance Grade* (EPG) e a análise de desempenho da desagregação para diferentes períodos. Realizou-se também, uma análise financeira da incorporação do biomaterial em um trecho hipotético revestido em TSS.

4.5.1. Protocolo EPG

A classificação EPG para TSP inclui o uso de parâmetros reológicos para a definição dos limites inferior e superior das temperaturas de aplicação. Conforme Adams *et al.* (2018), foram utilizadas as isotermas das varreduras de frequência, utilizando-se a temperatura de 4°C para as amostras virgens. A Tabela 7 da Seção 3.3.4. contém a classificação da temperatura inferior de acordo com o critério do ângulo de fase crítico. Por sua vez, a temperatura superior foi obtida pelos limites de compliância não-recuperável do ensaio de Fluência e Recuperação a Tensões Múltiplas (MSCR), cujas curvas podem ser verificadas na Figura 32 da Seção 4.3.2.. Os resultados dessa classificação encontram-se na Tabela 23.

Tabela 23: Classificação EPG

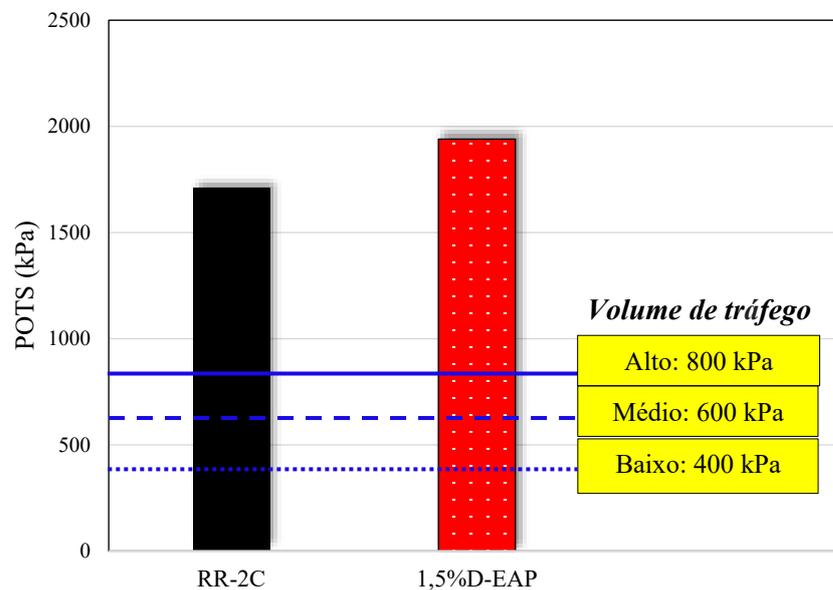
Volume de tráfego	RR-2C	1,5%D-EAP
Alto	x-x	52-x
Médio	x-7	52-13
Baixo	52-13	58-13

Fonte: Elaborado pela autora.

Tem-se que a emulsão comercial RR-2C seria indicada somente para uso em rodovias de tráfego leve, pois de acordo com o protocolo EPG, a incidência de volumes de tráfego superiores poderia provocar o aparecimento precoce da perda de agregados. Quanto à exsudação, o material demonstrou ser resistente ao tráfego moderado para temperaturas de até -7°C . Por sua vez, a modificação por D-L possibilitaria ampliar a temperatura de tolerância para o tráfego baixo em 6°C , além de ampliar a temperatura mínima indicada para o volume de tráfego médio, permitindo o uso do material para a faixa de 52-13. Quanto ao alto volume, o desempenho seria adequado somente para a 1,5%D-EAP no que se refere a perda de agregados, indicando-se temperaturas de até 52°C .

Observa-se que também é possível avaliar o desempenho das emulsões segundo a adesividade. A Figura 38 apresenta a classificação investigada por Adams (2014) para a perda de agregados tardia. É importante destacar que os resultados das tensões de arrancamento ilustrados pelo gráfico são referentes à condição seca, que foi avaliada para as amostras envelhecidas no PAV.

Figura 38 – Limites de desempenho para adesividade



Fonte: Elaborado pela autora.

Do ponto de vista da adesividade, as amostras classificaram-se como adequadas para os níveis de tráfego leve, médio e pesado. Pontua-se que a condição da perda de agregados tardia citada por Adams (2014) foi extraída de amostras de emulsão não envelhecidas. Os resultados deste estudo consideraram o envelhecimento PAV, que por si representou um ganho considerável quanto à adesividade (Figura 33), o que atribui um certo contexto aos valores um tanto quanto superiores aos limites fixados na Figura 38. De qualquer forma, a emulsão modificada por D-L demonstrou superar a emulsão convencional em relação aos parâmetros avaliados para o protocolo EPG.

4.5.2. Desempenho à perda de agregados

As amostras foram dosadas conforme a Seção 3.4.2 para os diferentes períodos de rompimento listados na Tabela 10 da mesma seção. As amostras foram ensaiadas em tréplica e encontram-se listadas na Tabela 24.

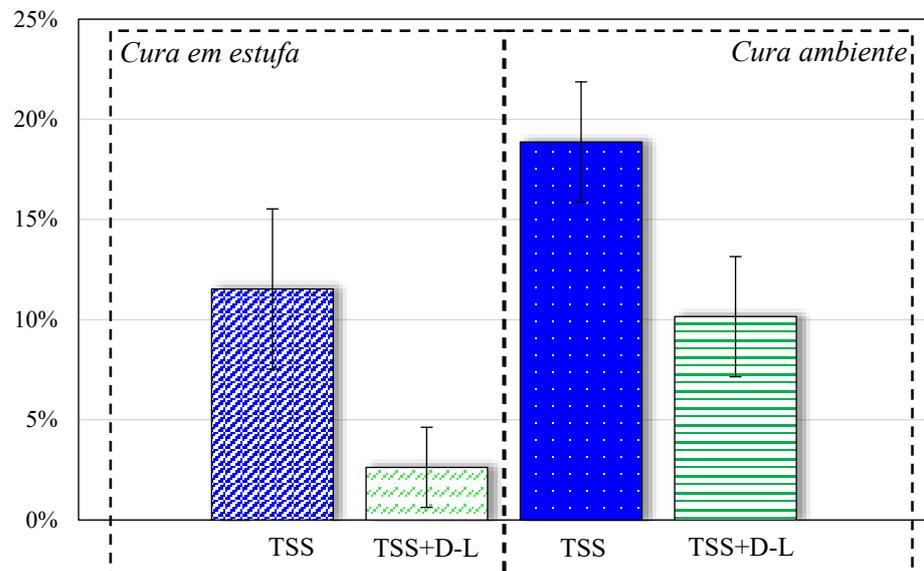
Tabela 24: Resultados da perda de agregados

Amostras	Cura	Réplica	% Desgaste	Média	CV	Erro Padrão
TSS (1 dia)	Estufa	1	11,61	11,54	0,01	0,04
		2	11,47			
		3	11,53			
TSS+D-L (1 dia)	Estufa	1	2,67	2,63	0,02	0,02
		2	2,59			
		3	2,64			
TSS (2 dias)	Ambiente	1	18,89	18,87	0,00	0,03
		2	18,90			
		3	18,82			
TSS+D-L (2 dias)	Ambiente	1	10,14	10,15	0,00	0,03
		2	10,10			
		3	10,2			
TSS (7 dias)	Ambiente	1	23,27	23,30	0,00	0,02
		2	23,33			
		3	23,31			
TSS+D-L (7 dias)	Ambiente	1	20,23	20,19	0,00	0,03
		2	20,21			
		3	20,13			
TSS (30 dias)	Ambiente	1	8,11	8,09	0,01	0,03
		2	8,04			
		3	8,13			
TSS+D-L (30 dias)	Ambiente	1	6,07	6,12	0,01	0,03
		2	6,18			
		3	6,12			
TSS (365 dias)	Ambiente	1	14,25	14,31	0,01	0,05
		2	14,41			
		3	14,26			

Fonte: Elaborado pela autora.

Devido a cura em estufa de 24h ter sido realizada em temperaturas constantes de 60°C, considerou-se que o período mínimo para rompimento das tréplicas da cura ambiente seria de 48h devido às condições variáveis de incidência solar ao longo do dia. Com isso, a Figura 39 ilustra o comparativo entre os dois métodos de condicionamento.

Figura 39 – Desagregação do TSS para a condição de cura

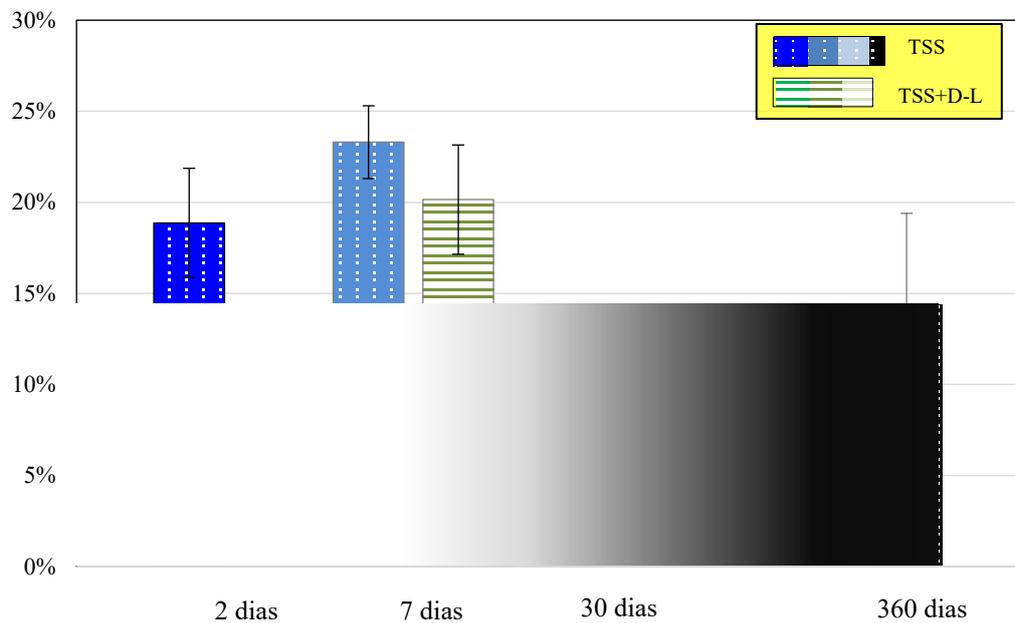


Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que a ruptura das emulsões em estufa promoveu uma cura mais efetiva, uma vez em que o nível de desagregação obtido foi menor para ambas as amostras. Essa desagregação foi 38,8% inferior para o TSS, enquanto que para o TSS+D-L o nível foi 74% menor comparado a cura em condições naturais. Loiola (2009) observou o desgaste de amostras de TSP extraídas do campo em relação àquelas obtidas em laboratório. Nesse caso, o autor constatou que a cura em campo sob as condições naturais resultou em um desgaste inferior aos processos de laboratório com o uso de estufa. Esse contraste reforça que, embora a temperatura de estufa influencie na cura, a compactação e o método construtivo de campo também interferem na eficácia e na velocidade em que a cura ocorre.

A Figura 40 ilustra os resultados dos desgastes para diferentes períodos de cura sob condições naturais. Nessa análise, as amostras foram moldadas e condicionadas ao vento e à incidência solar, sem qualquer período de condicionamento em estufa.

Figura 40 – Desagregação do TSS para a cura ambiente



Fonte: Elaborado pela autora.

Observa-se que a emulsão modificada por D-L resultou em uma diminuição da perda de agregados para todos os períodos de rompimento. Também é possível verificar que houve uma tendência de aumento e subsequente diminuição no percentual de perda, para ambas as amostras. Moraes e Bahia (2013) demonstraram que a desagregação varia de acordo com os estágios básicos das emulsões asfálticas. De acordo com os autores, inicialmente ocorre a perda precoce, que ocorre logo após a evaporação da água e resulta da abertura ao tráfego. Com o tempo, há o fortalecimento das ligações internas do ligante residual da emulsão, tornando o TSP mais resistente à perda de agregados.

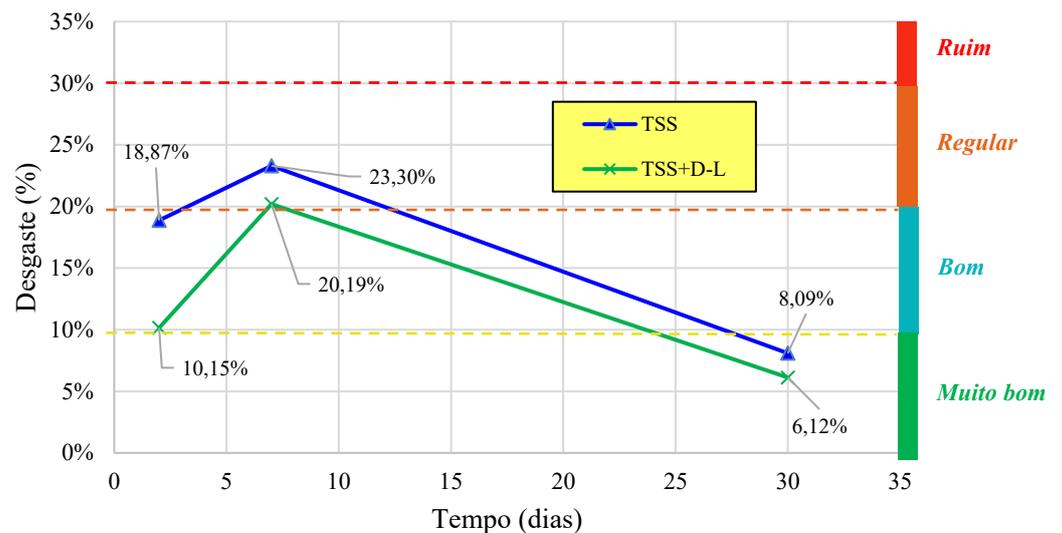
Nos primeiros dias a amostra de controle apresentou um acréscimo de 19% na desagregação, enquanto que a amostra TSS+D-L desagregou 49% mais. No entanto, em 30 dias de rompimento, houve uma diminuição na perda de agregados de aproximadamente 67% para ambas as amostras.

Ainda conforme Moraes e Bahia (2013), após esse estágio de diminuição, há o estágio de perda tardia, em que o ligante residual se torna quebradiço e menos resistente aos esforços do tráfego, que conforme Islam (2016) é o principal fator que afeta o desempenho a longo prazo. Percebe-se que a amostra de controle apresentou um nível de desagregação superior ao medido no período intermediário de rompimento, bem como observado na Figura

38. Esse resultado está de acordo com os estudos realizados previamente sobre as propriedades das emulsões asfálticas para TSP.

A Figura 41 ilustra a classificação de desempenho de acordo com Pereira (2013) para as amostras submetidas às condições naturais em diferentes períodos de ruptura.

Figura 41 – Classificação quanto à desagregação do TSS



Fonte: Elaborado pela autora.

A classificação das amostras foi definida inicialmente como “Bom” para a amostra de controle e “Muito Bom” para TSS+D-L. No entanto, com o aumento do percentual de perda, o desempenho decaiu para “Regular” quanto à amostra de controle e “Bom” para a amostra confeccionada com uso do D-L. Após a maturação da cura das emulsões asfálticas, o desempenho voltou a ser “Muito Bom” para a TSS+D-L e passou a ocupar a mesma classe para a amostra TSS. Esse resultado demonstra que a perda de agregados, além de variar com as propriedades das emulsões, também pode ser reduzida pelo uso de D-L como aditivo.

4.5.3. Análise econômica

A Tabela 25 apresenta os resultados da cotação de preços para a análise econômica.

Tabela 25 – Estimativa de custos de execução

Serviço	Unidade (un.)	Custo unitário (R\$)	Quantidade/un.	Total (R\$)
Execução do revestimento				
(Composição C3242 - Tratamento Superficial Simples (S/TRANSP)	m ²	2,03	7.000,0	14.210,00
Acabamento com banho diluído (Composição C3125 - Aplicação de emulsão asfáltica c/água em tratamento superficial (S/TRANSP)				
	m ²	0,28	7.000,0	1.960,00
Aquisição de emulsão asfáltica (I2569 - Emulsão asfáltica RR-2C)				
	Kg	3,34	7.782,4	25.993,20
Aditivo (D-Limoneno da laranja)				
	L	88,0	75,1	6.608,80
TOTAL TSS (R\$)				42.163,20
TOTAL TSS+D-L (R\$)				48.772,00

Fonte: Elaborado pela autora.

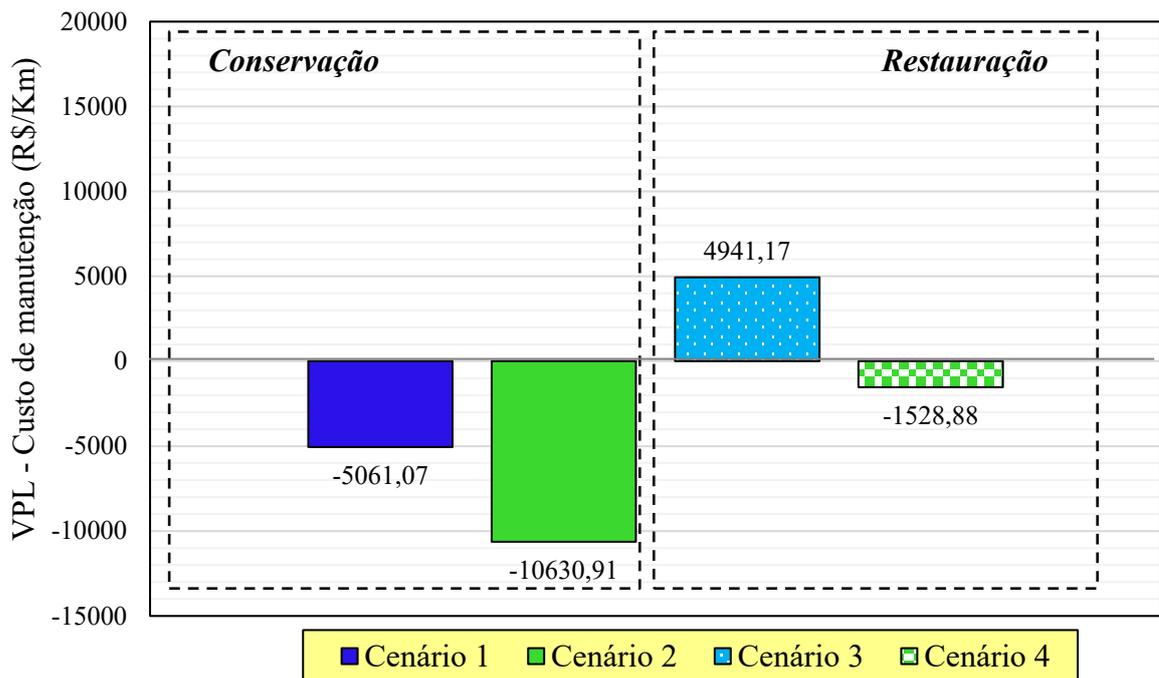
É importante destacar que o custo unitário para a execução do revestimento incluiu aquisição, processamento e disposição do agregado (C3252 – Brita produzida para revestimentos betuminosos), e que a emulsão RR-2C e o D-L foram inseridos separadamente. Também destaca-se que os possíveis custos envolvidos no manuseio do material alternativo não foram considerados devido a ausência de dados disponíveis para esse tipo de aplicação.

Sendo assim, observa-se pela Tabela 25 que o uso do D-L resultou em um acréscimo de aproximadamente R\$6,6 mil por Km de revestimento. O que indica que a incorporação do teor de 1,5% representaria um aumento de 15% nos custos do TSP convencional.

O Valor Presente Líquido (VPL) calculado para o fim da vida útil do TSS resultou em um remanescente de R\$6.482,86. Essa quantia foi proveniente de um Fluxo de Caixa (FC) equivalente a R\$12 mil ao ano, subtraído do valor de execução. Com isso, o custo superior do

TSS+D-L resultou em um *déficit* financeiro de R\$125,94 quando avaliado sobre o mesmo FC do pavimento convencional. A Figura 42 ilustra o desconto dos custos com manutenção a partir do VPL, traçando um comparativo entre o TSS e o TSS+D-L para os cenários das atividades de conservação e restauração.

Figura 42 – Análise econômica para cenários de intervenção

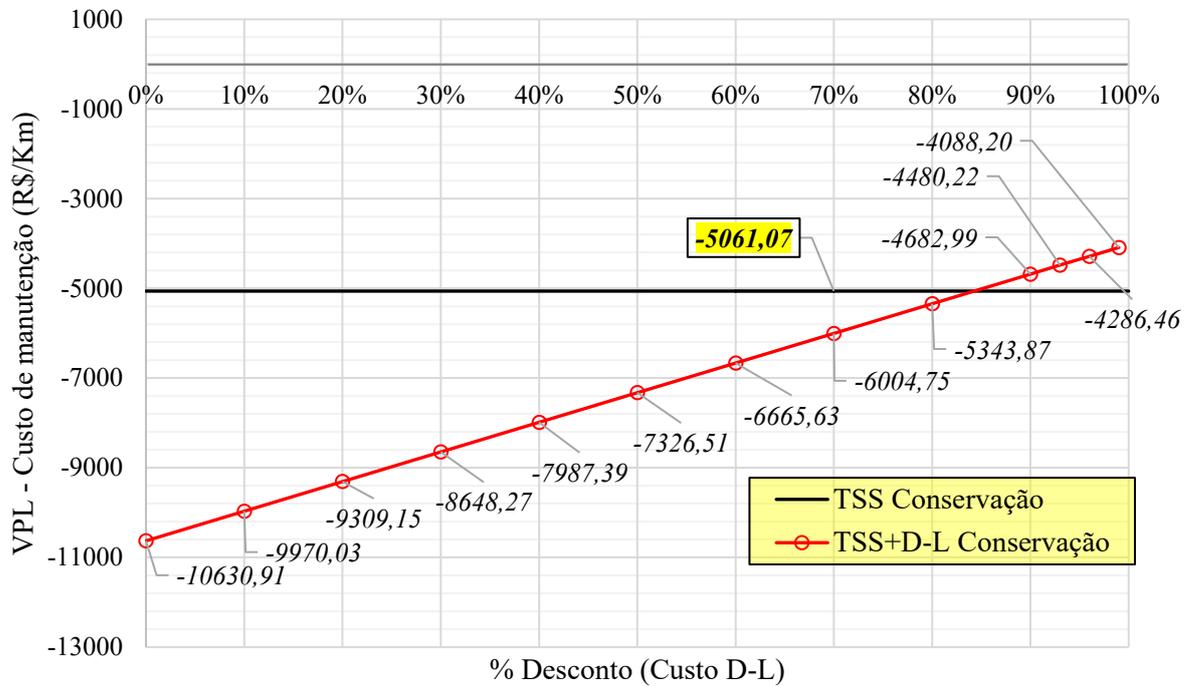


Fonte: Elaborado pela autora.

Os custos totais com conservação considerados para a vida de serviço foram de R\$11.543,92 por Km, enquanto que para restauração foram R\$1.541,69 por Km. Os cenários 1 e 2 demonstram que para ambos os revestimentos haveria um *déficit* financeiro, sendo esse 52% maior para o TSS+D-L. Para os cenários 3 e 4, o *déficit* para o TSS+D-L seria de R\$1.528,88, enquanto que para o TSS haveria um remanescente de recursos de R\$4.941,17.

Observa-se que a possibilidade de recuperar o valor financeiro investido com a aquisição do D-L vem da melhoria de desempenho e diminuição da perda de agregados propostos pelo material alternativo. No entanto, o custo de mercado atual do D-L torna essa aplicação pouco atrativa do ponto de vista econômico. Para isso, a Figura 43 ilustra uma análise de sensibilidade sobre o custo do D-L por meio de descontos sucessivos ao seu valor de mercado atual (R\$88,00 por litro).

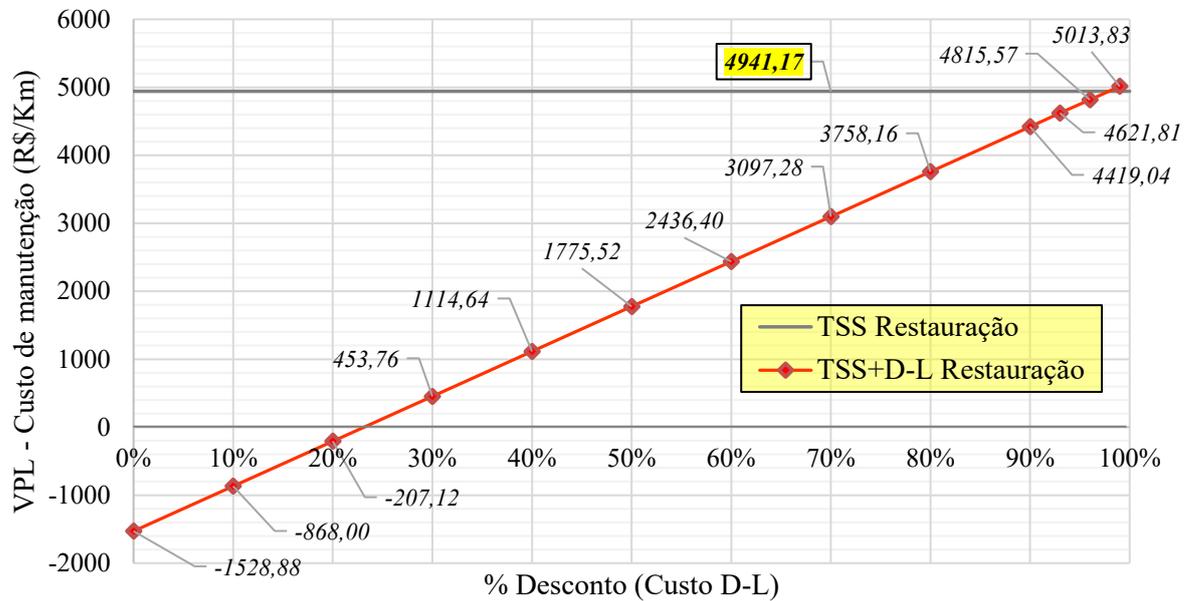
Figura 43 – Análise de sensibilidade quanto ao custo de aquisição do D-L sobre os custos de conservação do trecho



Fonte: Elaborado pela autora.

O comparativo indica que o *déficit* financeiro para o período considerado seria atenuado a partir de 80% de desconto no custo atual do D-L. Nesse caso, haveria um ganho financeiro direto a partir das estimativas com atividades de conservação. A Figura 44 ilustra a mesma análise para as atividades de restauração.

Figura 44 – Análise de sensibilidade quanto ao custo de aquisição do D-L sobre os custos de restauração do trecho



Fonte: Elaborado pela autora.

Como observado, seria possível exceder o *déficit* financeiro com 22% de desconto no valor do D-L. O remanescente de recursos para 30% de desconto foi de R\$453,76 por Km, equivalente a um custo médio de R\$60,00 por litro de material. Somente para custos inferiores a R\$4,00 por litro haveria um ganho financeiro direto pela incorporação do D-L quando comparado ao TSS convencional.

5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

Os Tratamentos Superficiais por Penetração (TSP) são compostos por camadas delgadas de ligante residual, provenientes da ruptura de emulsões asfálticas. Esse filme de ligante é responsável por fixar as partículas de agregado em uma superfície uniforme, flexível e resistente às solicitações do tráfego no decorrer de uma determinada vida útil. No entanto, sabe-se que as propriedades do ligante se alteram ao longo da vida de serviço dos TSP, ocasionando o defeito da perda de agregados, que afeta diretamente o desempenho desses pavimentos.

Com isso, o D-Limoneno (D-L) foi investigado nesta pesquisa como agente retardador do envelhecimento do resíduo de emulsões asfálticas para uso em TSP. O apontamento das principais conclusões obtidas neste trabalho, bem como as indicações para pesquisas futuras, encontram-se nas seções subsequentes.

5.1. Principal Contribuição

Entende-se que a principal contribuição obtida por esta pesquisa foi uma maior compreensão dos efeitos do D-L sobre as propriedades da emulsão asfáltica. Essas propriedades foram avaliadas sobre o desempenho dos TSP, incluindo diferentes períodos de observação e o desenvolvimento de uma análise econômica. Tal abordagem possibilitou avaliar o uso do material alternativo sob um ponto de vista prático, complementando as investigações químicas, físicas e reológicas também realizadas.

5.2. Principais Conclusões

As conclusões que sustentam a contribuição geral do trabalho podem ser listadas conforme as vertentes desenvolvidas a partir do programa experimental da pesquisa. Com isso, os efeitos da modificação, as alterações com o envelhecimento, as considerações sobre o desempenho e a análise econômica terão suas contribuições avaliadas em tópicos distintos.

5.2.1. Quanto à confecção da emulsão asfáltica modificada por D-L e quanto às alterações nas propriedades do ligante devido ao processo de emulsificação

A incorporação do D-L na emulsão RR-2C ocorreu por meio do Ligante Asfáltico (LA), previamente ao processo de emulsificação no moinho coloidal. Essa etapa envolveu o aquecimento do LA seguido de um período de mistura fixado em 20 min, obtendo-se os teores de 0,5%, 1,5%, 2,0% e 3,0% D-L. A fase aquosa foi composta por água deionizada, ácido clorídrico e surfactante, tendo sido adicionada ao LA modificado sob a proporção de 30% mais fração para ajuste de características físicas da emulsão fresca, como viscosidade, coloração e homogeneidade do material na saída do moinho coloidal.

As alterações nas características do ligante devido ao processo de emulsificação foram avaliadas conforme as propriedades térmicas, reológicas e do ponto de vista do desempenho, observando-se a adesividade pelo ensaio *Binder Bond Strength* (BBS). A respeito desses dois últimos ensaios, as avaliações foram realizadas para a condição virgem e envelhecida no *Pressure Aging Vessel* (PAV), incorporado no programa experimental a fim de condicionar o ligante extraído da emulsão ao envelhecimento a longo prazo, e com isso identificar os efeitos da adição do D-L no decorrer desse processo.

Quanto ao comportamento térmico, o LA demonstrou uma estabilidade levemente superior às emulsões no que se refere a termodegradação da fração maltênica, que ocorre até cerca de 400°C. Por sua vez, observou-se que a decomposição das moléculas mais complexas, como a fração contendo os asfaltenos, ocorreu com uma maior semelhança entre o LA e a emulsão convencional. Em termos quantitativos, a temperatura *onset* do LA foi aproximadamente 9% superior à emulsão, além de que as maiores velocidades de degradação foram observadas em temperaturas similares. Essas constatações evidenciam que, do ponto de vista térmico, não houveram alterações significativas do LA devido ao processo de emulsificação.

Os parâmetros viscoelásticos da análise reológica demonstraram uma perda de rigidez devido a emulsificação, tendo sido mais evidente nas baixas temperaturas, referentes às altas frequências de carregamento. Entende-se que essa diminuição seja consequência da ação da água sobre os glóbulos de ligante do estado fresco das emulsões, tendo permanecido resquícios de emulsificante da fase aquosa após o processo de ruptura. Também observa-se que a rigidez das amostras se manteve inferior para as emulsões após o envelhecimento no PAV, no

entanto a diferença entre as curvas mestras em relação ao ligante foi mais suave para essa condição.

O processo de emulsificação do LA também provocou efeitos sobre o desempenho à adesividade. O ligante sem emulsificação resultou em uma maior resistência a umidade, além de forças adesivas superiores às emulsões asfálticas. Destaca-se que a tensão máxima de arrancamento medida pelo ensaio de BBS foi superior para o LA em cerca de duas vezes. Por fim, o envelhecimento PAV fortaleceu a adesividade para todas as amostras avaliadas, em aumentos cujas proporções foram semelhantes e levemente maiores para as emulsões.

5.2.2. Quanto às modificações nas propriedades químicas, físicas e reológicas da emulsão modificada por D-L e sobre o envelhecimento

O percentual de incorporação do D-L escolhido foi o teor de 1,5%, isso devido ao mesmo ter resultado no maior impacto quanto ao envelhecimento. Essa avaliação foi realizada pela Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier (FT-IR), observando as áreas sob os espectros referentes aos grupamentos funcionais dos sulfóxidos e das carbonilas. Os teores de 0,5% e 2,0% D-L resultaram em um aumento desses grupamentos funcionais, enquanto que as diminuições pretendidas com a incorporação do biomaterial foram verificadas sob as amostras 1,5%D-EAP e 3,0%D-EAP, tendo sido mais intensa para o teor de 1,5% D-L.

A estabilidade térmica do D-L mostrou-se por vezes inferior à estabilidade térmica dos materiais betuminosos (emulsão pura, emulsão modificada e ligante puro), em que a máxima velocidade de termodegradação (parâmetro Td) ocorreu em temperaturas entre 140 e 150°C, enquanto que para os materiais betuminosos, esse resultado foi avaliado em aproximadamente 480°C, e 442°C para a emulsão modificada. As maiores temperaturas utilizadas no decorrer do programa experimental se referiram à confecção das emulsões e ao envelhecimento no PAV, respectivos a 135 e 100°C. Entende-se com isso que o D-L não tenha sido volatilizado por completo, mas que essas temperaturas tenham incorporado produtos da termodegradação do material alternativo na emulsão modificada, ou que ainda tenha ocorrido um encapsulamento do biomaterial. Essas hipóteses justificariam a redução do parâmetro Td na amostra 1,5%D-EAP para os quase 40°C a partir da amostra convencional.

Embora não tenha sido possível quantificar o percentual de D-L remanescente na emulsão modificada, o fracionamento dos Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos (SARA) e a análise de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) demonstraram uma redução

na proporção dos asfaltenos, corroborada pela diminuição nos conglomerados asfaltenos para a amostra modificada por D-L após o envelhecimento (1,5%D-EAP PAV). Destaca-se também que, após o envelhecimento no PAV, a característica sensorial do odor cítrico permaneceu nas amostras de emulsão com a presença do D-L, o que reforça que tenha ocorrido a modificação química pela incorporação do biomaterial.

Os ensaios convencionais referentes aos testes empíricos resultaram na aceitação para as emulsões modificadas nos diferentes teores avaliados, exceto quanto ao parâmetro do resíduo por evaporação. Nesse caso, as amostras mantiveram-se em um limite de 3% sob o intervalo especificado, em que incluíram-se a emulsão RR-2C e todos os percentuais de uso do D-L, salvo o maior teor incorporado, o teor de 3%. Observou-se também por meio do ensaio de resíduo por evaporação, que as amostras 0,5%D-EAP e 2,0%D-EAP resultaram em percentuais superiores ao da amostra de controle RR-2C, enquanto que a 1,5%D-EAP e a 3,0%D-EAP, em menores percentuais de resíduo. Esse resultado refletiu na tendência observada nas curvas mestras dos ligantes residuais extraídos dessas emulsões, o que será discutido na sequência.

As propriedades viscoelásticas foram investigadas para as condições virgem e envelhecida dos resíduos das emulsões nos diferentes teores de modificação por D-L, a fim de avaliar a influência do material alternativo no comportamento reológico sob frequências e temperaturas variadas. Observou-se que os teores de 0,5% e 2,0% D-L resultaram em um aumento da rigidez, enquanto que para 1,5% e 3,0% D-L, houve uma redução, tendo sido mais expressiva para a amostra 1,5%D-EAP.

Apesar de que não tenha havido uma tendência crescente com o aumento do teor de D-L, percebe-se que o comportamento viscoelástico observado nas curvas mestras foi equivalente ao comparativo entre os teores quanto ao resíduo por evaporação. Em linhas gerais, esse comportamento pode ser atribuído ao processo de fabricação das emulsões asfálticas no moinho coloidal, que conforme discutido no início deste capítulo, utiliza-se de ajustes na quantidade de fase aquosa adicionada, de modo a obter uma melhoria qualitativa de fatores como a coloração e a homogeneidade da emulsão fresca na saída do moinho.

Sendo assim, pequenas alterações na quantidade de fase aquosa, e consequentemente no teor de emulsificante, podem ter influenciado nas tendências dos diferentes parâmetros avaliados com o aumento do teor de D-L. O Dinoram, emulsificante utilizado, é um surfactante de natureza anfifílica. Essa característica o torna mutuamente compatível com a água (fração polar da emulsão), e com o ligante (fração apolar). Dessa forma, entende-se que, mesmo sob o percentual de 3% da proporção de 30% da fase aquosa (ou seja,

em pequena quantidade), o emulsificante tenha interagido com o LA de uma forma sensível a incorporação das quantidades adicionais de fase aquosa no ajuste da homogeneidade. Essa constatação pode trazer ao moinho piloto industrial um grau de complexidade quanto ao uso do processo tradicional, visando a confecção de emulsões asfálticas modificadas por materiais semelhantes ao D-L.

Quanto aos parâmetros ligados ao desempenho, tem-se que o D-L induziu a melhorias na compliância não recuperável do material, o que foi observado nos diferentes teores de modificação. Também obtiveram-se ganhos quanto à resistência ao dano por umidade, havendo um aumento na adesividade para a maior parte dos teores analisados. Em relação ao envelhecimento PAV sobre a adesividade no BBS, houveram incrementos nas ligações adesivas para todas as amostras, sendo esses incrementos superiores quanto às emulsões modificadas por D-L.

Por sua vez, a tensão máxima de arrancamento (*Pull Off Tensile Strength*, POTS) do ensaio de adesividade no BBS foi correlacionada aos parâmetros de viscosidade, análise térmica, compliância não recuperável e resistência a umidade. Em linhas gerais, observou-se que a emulsão convencional RR-2C manteve-se central quanto às demais amostras, e que os parâmetros puderam ser correlacionados por meio de regressões não lineares utilizando modelos polinomiais de segunda ordem. A adequação do modelo foi avaliada para cada correlação por meio do método de análise dos resíduos, em que foi constatada a eficiência na captura dos dados, permitindo avaliar as correlações por meio do coeficiente de determinação R^2 .

Com isso, a adesividade entre o ligante extraído das emulsões modificadas por D-L e o agregado granítico não apresentou uma boa correlação quanto aos parâmetros da resistência a umidade e da estabilidade térmica das emulsões. A resistência à fluência e recuperação sob tensão múltiplas resultou, por sua vez, em um R^2 de 0,4914, considerado moderado de acordo com Witczak *et al.* (2002). Por fim, o modelo de correlação entre a viscosidade e o parâmetro POTS demonstrou descrever de forma satisfatória as amostras avaliadas neste estudo, com um coeficiente de determinação de 0,9997. Entende-se com isso que, para as condições avaliadas neste trabalho, o modelo fornecido por meio dessa correlação seria capaz de indicar a adesividade do ligante residual a partir da viscosidade Saybolt-Furol da emulsão fresca.

5.2.3. Quanto aos parâmetros relacionados ao desempenho da emulsão modificada por D-L em TSP

Os ensaios de desempenho para uso em TSP incluíram o protocolo *Emulsion Performance Grade* (EPG) e a avaliação a perda de agregados pelo *Wet Track Abrasion Test* (WTAT) adaptado. Indica-se também que o percentual de 1,5% D-L foi o percentual selecionado para avaliação de desempenho devido aos resultados apresentados pelos espectrogramas FT-IR indicarem uma maior redução dos grupamentos funcionais referentes ao envelhecimento na emulsão modificada por esse teor.

Do ponto de vista do protocolo EPG, que avalia o desempenho a exsudação e a perda de agregados a partir do comportamento reológico, tem-se que a emulsão modificada por D-L atenderia aos volumes de tráfego baixo e moderado para um intervalo de temperaturas superior ao obtido pela emulsão convencional. Também, a emulsão RR-2C não seria adequada para atender ao alto volume de tráfego, enquanto que a 1,5%D-EAP mostrou-se adequada para uso a temperaturas de até 52°C, apesar da mesma não ter apresentado uma classificação quanto às baixas temperaturas.

As conclusões quanto ao desempenho a adesividade pelo ensaio de BBS puderam ser avaliadas quanto a perda de agregados tardia, que indicou que ambas as amostras (RR-2C PAV e 1,5%D-EAP PAV) atenderiam a tráfegos pesados de maneira satisfatória do ponto de vista do parâmetro POTS, expresso pela tensão máxima de arrancamento. Nessa avaliação, o desempenho da emulsão modificada por D-L foi superior à emulsão convencional em 13,4%.

Por sua vez, o desempenho à desagregação foi avaliado em diferentes períodos sob as condições naturais de Fortaleza/CE. Foi possível identificar variações na perda de agregados com o passar dos dias para amostras de Tratamentos Superficiais Simples (TSS), que seguiram uma tendência de aumento, e consecutiva diminuição. Essa tendência foi observada para o TSS confeccionado com a emulsão convencional e para o TSS+D-L, obtido com o uso da 1,5%D-EAP. Esse tipo de tendência foi relacionada por Moraes e Bahia (2013) como sendo consequência da maturação das forças adesivas do ligante residual.

O uso da emulsão modificada possibilitou reduzir a perda de agregados em até 9%, o que contribuiu para uma classificação mais favorável ao desempenho segundo o proposto por Pereira (2013) para TSP em rodovias cearenses. Pontua-se também que os materiais utilizados nesta pesquisa são tidos como convencionais no Estado do Ceará, tendo sido esperado que houvesse um desempenho razoável das amostras de controle quanto ao desgaste após a cura da

emulsão RR-2C. O uso da emulsão modificada por D-L superou positivamente o desempenho obtido, fazendo com que as mantas de TSS permanecem mais resistentes à desagregação ao longo do período analisado.

5.2.4. Quanto à análise econômica do uso do D-L como aditivo na construção de revestimentos em TSP

A análise econômica foi realizada considerando os custos envolvidos na construção de um revestimento em TSS para um trecho rodoviário fictício. Também assumiram-se custos relacionados a atividades de manutenção para uma determinada vida de serviço, comparando-se o TSS convencional ao TSS+D-L, que por sua vez, baseou-se no uso do D-L sob o teor de 1,5%, escolhido a partir da análise química dos espectrogramas FT-IR quanto as bandas do envelhecimento.

Dessa forma, a cotação do TSS foi realizada com o uso das tabelas de custos fornecidas pela Secretaria de Infraestrutura do Estado do Ceará, enquanto que o custo de aquisição do D-L foi obtido juntamente ao portal de vendas com o fabricante Quinari Óleos Essenciais. A incorporação do material alternativo no teor avaliado resultou em um aumento de 15% nos custos do TSS convencional, cerca de R\$6,6 mil por Km. Esse acréscimo foi avaliado aplicando-se um desconto de 9% nos custos previstos com manutenção para o TSS+D-L, tendo sido esse o ganho obtido em termos de desempenho à desagregação pelo o uso do material alternativo. Assim, foi realizado um comparativo projetando-se os custos ao longo de uma vida de serviço estabelecida para 6 anos, em que o Valor Presente Líquido (VPL) foi calculado utilizando a taxa de desconto de 12,5% a.a. e um fluxo de caixa de R\$12.000/Km.

O período de 6 anos foi estabelecido de modo a ser compatível ao levantamento dos custos com atividades de manutenção junto a Secretaria de Planejamento e Gestão do Estado do Ceará, que resultou nas estimativas de R\$11.543,92/Km para conservação e R\$1.541,69/Km para restauração. Sendo assim, considerou-se a aplicação integral desses recursos na manutenção da superfície do trecho fictício e unicamente devido a incidência da perda de agregados, o que levou a *déficits* financeiros. Para o custo referente as atividades de conservação, esse *déficit* foi de R\$5.061,07 para o TSS e de R\$10.630,91 para o TSS+D-L. Quanto ao custo de restauração, houve um remanescente de recursos de R\$4.941,17 para o TSS e um *déficit* de R\$1.528,88 para o TSS+D-L.

Conclui-se que para condições analisadas neste estudo, o uso do D-L como aditivo para a pavimentação seria pouco atrativo do ponto de vista econômico. Uma análise de sensibilidade foi incluída na avaliação econômica demonstrando que, para as atividades de conservação, somente a partir de 80% de descontos no valor de mercado atual do D-L haveria ganho financeiro direto pelo uso do material alternativo. Por sua vez, para as atividades de restauração, esse ganho direto em relação ao TSS convencional ocorreria somente com 95% de desconto. Isso é, de R\$88,00 do valor de mercado atual para cerca de R\$4,00 por litro de D-L.

Tem-se que atualmente os principais usos do D-L ocorrem como solventes biodegradáveis na indústria de defensivos agrícolas, composição de fertilizantes botânicos, desengraxantes de motores e na fabricação da carvona e de outros elementos da indústria alimentícia, como acetona terpênic (Quinarí, 2023). Entende-se que a popularização desse material como insumo para a indústria da pavimentação modificaria as questões de demanda por compra e venda do material, sendo essa uma possibilidade para redução dos custos de sua aquisição, e com isso, para obter ganhos financeiros diretos como seu emprego, vistas às melhorias de desempenho avaliadas pelo uso do D-L em TSP por meio deste trabalho.

5.3. Sugestões para trabalhos futuros

A complementação dos estudos desenvolvidos nesta pesquisa poderão aprimorar o conhecimento acerca do uso do D-L como retardador de envelhecimento de emulsões para TSP. Dessa forma, torna-se propício:

- (a) Investigar a modificação por meio de microscopia eletrônica de varredura, de modo a avaliar os componentes do envelhecimento oxidativo em diferentes teores de adição do D-L. Também, incluir o ensaio de Resimat nessa análise, a fim de mensurar a atividade antioxidante imposta pelo biomaterial no decorrer do processo de envelhecimento;
- (b) Investigar os métodos de envelhecimento do tipo vapor e ultravioleta quanto ao desempenho a perda de agregados em amostras de TSP. Complementar a matriz experimental apresentada por este estudo para o envelhecimento sob as condições naturais, contendo mantas dosadas em laboratório para diferentes períodos. Incluir amostras com o uso do D-L para os 365 dias, tendo sido possível realizar esse tipo de avaliação no presente estudo somente para o TSS convencional;

- (c) Construir e monitorar um trecho experimental em TSP, traçando uma análise estatística entre diferentes seções produzidas com o uso do D-L e suas respectivas seções de controle. Extrair mantas dessas seções para avaliar a perda de agregados, em diferentes períodos, de modo a correlacionar o desempenho a desagregação ao desempenho de emulsões envelhecidas em laboratório.
- (d) Analisar variáveis ambientais nos trechos construídos com a emulsão modificada, avaliando parâmetros como a lixiviação, solubilização e possíveis interações com óleos de combustíveis depositados pelo tráfego dos veículos.
- (e) Monitorar a performance dos trechos com uso de ferramentas de gerência de pavimentos, de modo a realizar um levantamento quanto às atividades de manutenção requeridas ao longo da vida de serviço e obter parâmetros para cotações de preços para avaliações de viabilidade econômica;

REFERÊNCIAS

- Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfaltos.** ABEDA. Manual Básico de Emulsões Asfálticas. Rio de Janeiro, 2a Ed. 2010.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR 6568:** Emulsões Asfálticas - Determinação do Resíduo de Destilação. Rio de Janeiro, 1984.
- _____. **ABNT NBR NM 53:** Agregado graúdo – Determinação da massa específica, massa específica aparente e absorção de água. Rio de Janeiro, 2003.
- _____. **ABNT NBR 14491:** Emulsões Asfálticas - Determinação da Viscosidade Saybolt Furol. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2007.
- _____. **ABNT NBR 14393:** Emulsões Asfálticas - Determinação da Peneiração. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Rio de Janeiro, 2012.
- _____. **ABNT NBR 14746:** Microrrevestimentos a frio e lama asfáltica - Determinação de perda por abrasão úmida (WTAT). São Paulo, 2014.
- _____. **ABNT NBR 14841:** Misturas asfálticas – Determinação da adesão de areia em microrrevestimentos asfálticos a frio por meio da máquina LWT. São Paulo, 2015.
- _____. **ABNT NBR 12583:** Agregado Graúdo – Determinação da Adesividade ao Ligante Betuminoso. Rio de Janeiro, 2017.
- ADAMS, J. **Development of a Performance-Based Mix Design and Performance-Related Specification for Chip Seal Surface Treatments.** Dissertation (Doctor of Philosophy). North Carolina State University, Raleigh, 2014.
- ADAMS, J.; CASTORENA, C.; IM, J.H.; ILIAS, M.; KIM, Y. R. Addressing Raveling Resistance in Chip Seal Specifications. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**, pp. 39–46. Doi: <http://dx.doi.org/10.3141/2612-05>. 2017.
- ADAMS, J.; ILIAS, M.; CASTORENA, C.; KIM, Y. R. Performance-Graded Specifications for Asphalt Emulsions Used in Chip Seal Preservation Treatments. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**. DOI:10.1177/0361198118770169. 2018.
- ADAMS, J.; CASTORENA, C. KIM, Y. R. Construction quality acceptance performance-related specifications for chip seals. **Journal of Traffic and Transportation Engineering**, v. 6, p. 337 – 348, 2019.
- AGUIAR-MOYA, J.P.; SALAZAR-DELGADO, J.; BALDI-SEVILLA, A.; LEIVA-VILLACORTA, F.; LORIA-SALAZAR, L. Effect of Aging on Adhesion Properties of Asphalt Mixtures with the Use of Bitumen Bond Strength and Surface Energy Measurement Tests. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**. DOI: 10.3141/2505-08. 2015.
- AHMAD, M., TAREFDER, R.A. Mechanistic performance evaluation of chip seal. **International Journal of Pavement Research and Technology**. 2020.

- AHMAD, M. F.; AHMED ZAIDI, S. B.; FAREED, A.; AHMAD, N.; HAFEEZ, I. Assessment of sugar cane bagasse bio-oil as an environmental friendly alternative for pavement engineering applications. **International Journal of Pavement Engineering**, p. 1–12, 2021. DOI: 10.1080/10298436.2020.1870114. 2021.
- AISSOU, M.; CHEMAT-DJENNI, Z.; YARA-VARON, E.; FABIANO-TIXIER, A.S.; CHEMAT, F. Limonene as an agro-chemical building block for the synthesis and extraction of bioactive compounds. **Comptes Rendus Chimie**. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.crci.2016.05.018>. 2017.
- AKTAS, B.; KARASAHIN, M.; SALTAN, M.; GÜRER, C.; UZ, V.E. Effect of aggregate surface properties on chip seal retention performance. **Construction and Building Materials**, **44**, p. 639-644. 2013.
- AKTAS, B.; SALTAN, M.; KARASAHIN, M.; GURER, C. Effect of aggregate embedment on chip seal retention performance. **6° Eurasphalt & Eurobitume Congress**. 2016.
- AL-QADI, I.L.; FINI, E.H.; MASSON, J.F.; MCGHEE, K.M. Effect of Bituminous Material Rheology on Adhesion. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**. DOI: 10.3141/2044-11. 2008.
- ALBANY, C. Comprehensive Report on Preventive Maintenance. **New York State Department of Transportation**, 1992.
- ALMEIDA, F. D. **Avaliação da penetração, coesão, aderência e desgaste superficial de ligantes alternativos e comerciais para aplicação na imprimação betuminosa de rodovias**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes – PETRAN. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.
- ALMEIDA, A.F.M.; GONÇALVES, H.B.B.G.; SILVA, A.P. OLIVEIRA, F.H.L. Proposta de Adaptação do Índice de Gravidade Global para Avaliação de Tratamentos Superficiais por Penetração. **33° ANPET: Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes**. Balneário Camboriú/SC. 2019.
- AL-OMARI, A. A.; KHEDAYWI, T. S.; KHASAWNEH, M. A. Laboratory characterization of asphalt binders modified with waste vegetable oil using SuperPave specifications. **International Journal of Pavement Research and Technology**, n. 1, p. 68–76, 2018.
- AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAYS AND TRANSPORTATIONS OFFICIALS. **AASHTO T315**. Standard Method of Test for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). 2020.
- _____. **AASHTO T361**. Standard Method of Test for Determining Asphalt Binder Bond Strength by Means of the Binder Bond Strength (BBS) Test. 2022.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D7497-09**. Recovering Residue from Emulsified Asphalt Using Low Temperature Evaporative Technique. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2016.
- _____. **ASTM D6648**. Standard test method for determining the flexural creep stiffness of asphalt binder using the bending beam rheometer (BBR). West Conshohocken, PA, 2016.

_____. **ASTM D7000**. Standard test method for sweep test of emulsified asphalt surface treatment samples. ASTM International. West Conshohocken, PA, 2020.

_____. **ASTM D6521**. Standard practice for accelerated aging of asphalt binder using Pressured Aging Vessel (PAV). ASTM International. West Conshohocken, PA, 2022.

Asphalt Emulsion Manufacturers Association (AEMA). A Basic Asphalt Emulsion Manual. **Asphalt Institute**. 2004.

ANANDAKUMAR, P.; KAMARAJ, S.; VANITHA, M. K.; D-limonene: A multifunctional compound with potent therapeutic effects. **Journal of Food Biochemistry**. DOI: 10.1111/jfbc.13566. 2020.

ÁLVAREZ, L.F.A.; GADLER, F.; KAMILLA VASCONCELOS SAVASINI, K.V.; BERNUCCI, L.L.B. Caracterização de emulsões asfálticas brasileiras a partir do protocolo Emulsion Performance Grade (EPG). **Revista Transportes**. DOI: 10.14295/transportes.v29i1.1977. 2021.

ANP. AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. **Resolução ANP n. 86**, de 14/06/2012.

ASPHALT PRO STAFF. Citrus Availability Could Affect D-Limonene Costs. **Asphalt Pro**. Disponível em: <https://theasphaltpro.com/articles/citrus-availability-could-affect-your-materials-costs/>. Acesso em: 11 fev. 2023.

BABCHINA, A.J.; LAURIER L. SCHRAMMB, L.L. Osmotic repulsion force due to adsorbed surfactants. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**. 2012.

BANJA, A.G. **Resistência à Fotodegradação de Ligante Asfáltico Aditivado com Cal Hidratada**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química – DEQ. Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2015.

BAGSHAW, S.A.; HERRINGTON, P.R.; JEREMY P. WU, J.P. Preliminary examination of chipseals prepared with epoxy-modified bitumen. **Construction and Building Materials**, v. 88, p. 232-240. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.04.003>.

BARCENA, R.; MARTIN, A.E.; HAZLETT, D. Performance-Graded Binder Specification for Surface Treatments. **Transportation Research Record. Transportation Research Board**. DOI: 2002.

BERNUCCI, L.B.; MOTTA, L.M.G.; CERATTI, J.A.P.; SOARES, J.B. **Pavimentação Asfáltica. Formação Básica para Engenheiros**. 2a Edição. Abeda. Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfaltos. Rio de Janeiro. 2022.

BLOCK, S.; LITTICH, R. Solving the d-Limonene Squeeze: How to Boost Cleaning Performance and Achieve Price and Supply Stability. **Elevance Renewable Sciences**. Webinar. 2022.

BOZ, I.; KUMBARGER, Y.S.; KUTAY, M.E. Performance-Based Percent Embedment Limits for Chip Seals. **Transportation Research Record. Transportation Research Board**. DOI: 10.1177/0361198118821370. 2019.

BRINGEL, R.M.; SOARES, S.A.; SOARES, J.B. Análise da susceptibilidade térmica de ligantes asfálticos através da energia de ativação de fluxo. **Revista Transportes**, p 46-52. 2009.

BRITO, M.S. **análise do uso da seiva da euphorbia tirucalli na composição de uma emulsão asfáltica para tratamentos superficiais por penetração**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes – PETRAN. Universidade Federal do Ceará, 2022.

BUSS, A.; GUIRGUI, M.; GRANSBERG, D. Chip seal aggregate evaluation and successful roads preservation. **Construction and Building Materials**, v. 180, p. 396-404, 2018.

CAVALLI, M.C.; ZAUMANIS, M.; MAZZA, E.; PARTL, M.N.; POULIKAKOS. Aging effect on rheology and cracking behaviour of reclaimed binder with bio-based rejuvenators. **Journal of Cleaner Production**. 2018.

CAO, X., LIU, Y., CAO, X. Preparation and properties of biomass heavy oil and bio-asphalt. **Journal of Chang'an University (Natural Science Edition)**, p. 27-35. 2019.

CHANG., S.; ZHANG, L.; LI, S.; GHARAIBEH, N.; MARTIN, A.E.; HAZLETT, D. Evaluation of the causal effect of the surface performance-graded (SPG) specification for chip seal binders on performance. **Construction and Building Materials**, v. 302.

CHATURABONG, P. **Development of the Loaded Wheel Tracking Test (LWT) for Evaluating Bleeding In Chip Seals and Relationship to Emulsion Residue Rheology**. Dissertação (Mestrado). University of Wisconsin, Madison, 2014.

CHEN, M., XIAO, F., PUTMAN, B., LENG, B., WU, S. High temperature properties of rejuvenating recovered binder with rejuvenator, waste cooking and cotton seed oils. **Construction and Building Materials**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.02.032>. 2014.

Confederação Nacional do Transporte. CNT. **Relatório Gerencial: Pesquisa CNT de Rodovias 2021**. Brasília: CNT, SEST, SENAT, 2021.

CORBETT, L. W. Relationship between composition and physical properties of asphalt. **Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists**, 39. 1970.

DAI, C.; LI, H.; ZHAO, M.; WU, Y.; YOU, Q.; SUN, Y.; ZHAO, G.; XU, K. Emulsion behavior control and stability study through decorating silica nano-particle with dimethyldodecylamine oxide at n-heptane/water interface. **Chemical Engineering Science**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.01.005>. 2018.

DERDAR, H.; BELBACHIR, M.; HARRANE, A. A Green Synthesis of Polylimonene Using Maghnite-H⁺, an Exchanged Montmorillonite Clay, as Eco-Catalyst. **Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis**, 14, pp. 69-78. 2019.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE ESTRADAS E RODAGEM. **DNER 086/1994a – ME: Agregado – Determinação do Índice de Forma. Método de Ensaio**. Brasília, 1994.

_____. **DNER 089/1994b – ME: Agregados – Avaliação da durabilidade pelo emprego de soluções de sulfato de sódio ou magnésio. Método de Ensaio**. Brasília, 1994.

_____. **DNER 035/1998 – ME: Agregados – Determinação da abrasão Los Angeles. Método de Ensaio.** Brasília, 1998.

DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTE. **DNIT 031/2006 – ES: Pavimentos flexíveis - Concreto asfáltico - Especificação de serviço,** 2006a.

_____. **IPR – 719. Manual de Pavimentação,** 2006b.

_____. **DNIT 156/2011 – ES: Emulsão asfáltica – Determinação da carga de partícula – Método de ensaio,** 2011.

_____. **DNIT 146/2012 – ES: Pavimentação asfáltica - tratamento superficial simples - Especificação de serviço.** Rio de Janeiro, 2012.

_____. **DNIT 423/2020 – ES: Pavimentação – Ligante asfáltico – Fluência e recuperação de ligante asfáltico determinados sob tensões múltiplas (MSCR) – Método de ensaio.** Rio de Janeiro, 2020.

DUCREUX, V.; BOUSSAD, N.; WATCHARASUKKITPAISAN, C.; UMORTHA, M.K.B. Overview of innovative tests supporting emulsion applications. **18th AAPA International Flexible Pavements Conference.** Sydney, New South Wales, Australia. 2019.

DUTTA, A. **Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization: Fourier Transform Infrared Spectroscopy.** Aurangabad: Maharashtra Institute of Technology. 2017.

ETENE (**Escritório Técnico de Estudos Econômicos do Nordeste**). Caderno Setorial. Citricultura: Laranja. ano 7, nº 241, Setembro. 2022.

EPPS, J.; J. C. PETERSEN; KENNEDY, T. W.; ANDERSON, D. A.; HAAS, R. Chemistry, Rheology, and Engineering Properties of Manganese-Treated Asphalts and Asphalt Mixtures. **In Transportation Research Record**, National Research Council, Washington, D.C., pp. 106–119, 1986.

FELIPE, L.O.; BICAS, J.L. Terpenos, aromas e a química dos compostos naturais. **Química e Sociedade.** 2016.

FEITOSA, J. P. M. **Avaliação do uso de diferentes tipos de cera de carnaúba como aditivos para misturas mornas.** Tese (Doutorado). Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará. Fortaleza, 2015.

FERNÁNDEZ-GÓMEZ, W. D.; QUINTANA, H. R.; LIZCANO, F.R. A review of asphalt and asphalt mixture aging. El fenómeno de envejecimiento en asfaltos y mezclas asfálticas. Una revisión. **Ingeniería e Investigación**, v. 33, n. 1. 2013.

FERRONATTO, A. N.; ROSSI, R. C. Extração e Aplicação do Óleo Essencial da Casca de Laranja como um Ingrediente Natural. **Estudos Tecnológicos em Engenharia**, v. 12, n.2, p. 78-93, 2018.

FUNCEME. **Fundação Cearense de Meteorologia e Recursos Hídricos**, 2022. Disponível em: http://www.funceme.br/?page_id=2694. Acesso em: 03 fev. 2023.

GAESTEL, C.; SMADJA, R.; LAMMINAN, K.A. Contribution à La Connaissance des Propriétés des Bitumes Routiers. **Bull. Laboratoire des Ponts e Chaussées**, v. 466, p. 85-97, 1971.

GAWEL, I.; CZECHOWSKI, F.; KOSNO, J. An environmental Friendly Anti-Ageing Additive to Bitumen. **Construction and Building Materials**. 2016.

GHENI, A.; ABDELKARIM, O. I.; MAHANAD, A.; MOHAMED, A. E. Texture and Design of Green Chip Seal Pavement Using Recycled Crumb Rubber Aggregate. **Journal of Cleaner Production**, 2017.

GIRIMATH, S.; SINGH, D. Effects of bio-oil on performance characteristics of base and recycled asphalt pavement binders. **Construction and Building Materials**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.116684>. 2019.

GONDIM, L.M. **Estudo experimental de misturas solo-emulsão aplicado às rodovias do agropólo do Baixo Jaguaribe - Estado do Ceará**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes – PETRAN. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2008.

GONDIM, L. M. **Investigação sobre a formulação de um bio-ligante à base da seiva de Euphorbia Tirucalli para emprego em pavimentação**. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Transportes – PETRAN. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2017.

GONDIM, L. M.; SOARES, S. A.; Barroso, S. H. A.; Alecrin, C. M. C. Chemical and Physical Properties of an Asphalt Binder Modified by the Sap of Euphorbia Tirucalli Plant: Application in bituminous Prime Coat. **In: 10th International Conference on the Bearing Capacity of Roads, Railways and Airfields**. Taylor & Francis Group. Atenas, 2017.

GRANSBERG, D. D.; JAMES, D. M. B. NCHRP Synthesis of Highway Practice 342: Chip Seal Best Practices. TRB, National Research Council, Washington, D.C., 2005.

GRILLI, A.; GNISCI, M.I.; BOCCI, M. Effect of Ageing Process on Bitumen and Rejuvenated Bitumen. **Construction and Building Materials**. 2017.

HAIDER, S.W.; MUSUNURU, G.; CHATTI, K. Developing Performance-Related Specifications for Preservation Treatments—Micro-Surfacing. **Airfield and Highway Pavements**. 2017.

HAIDER, S.W.; BOZ, I.; KUMBARGER, Y.; KUTAY, E.; MUSUNURU, G. Development of performance related specifications for chip seal treatments. **International Journal of Pavement Engineering**. DOI: [10.1080/10298436.2019.1610173](https://doi.org/10.1080/10298436.2019.1610173). 2019.

HERRINGTON, P.R. Oxidation of Bitumen in the Presence of a Constant Concentration of Oxygen. **Petroleum Science and Technology**. 1998.

HOYT, D.; MARTIN, A.E.; SHULER, S. Surface Performance-Grading System to Grade Chip Seal Emulsion Residues. **Transportation Research Record**, v. 2150, p. 63-69. 2010.

HU, C.; FENG, J.; ZHOU, N.; ZHU, J.; ZHANG, S. Hydrochar from Corn Stalk Used as Bio-asphalt Modifier: High-Temperature Performance Improvement and Environmental Impact. **Environmental Research**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.envres.2020.110157>. 2020.

IBGE (**Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística**). Disponível em: <https://www.ibge.gov.br/estatisticas/economicas/agricultura-e-pecuaria/9201-levantamento-sistemico-da-producao-agricola.html?edicao=34841>. Acesso em: 18 jul. 2022.

IM, J.H. **Performance Evaluation of Chip Seals for High-Volume Roads Using Polymer-Modified Emulsions and Optimized Construction Procedures**. Dissertation (Doctor of Philosophy). North Carolina State University, Raleigh, 2013.

IM, J. H.; KIM, Y. R. Evaluation of Chip Seals for Higher Volume Roads Using Polymer-Modified Emulsions: Laboratory and Field Study in North Carolina. **Journal of Testing and Valuation**, v. 44, pp. 484–497, 2016.

INTERNATIONAL BITUMEN EMULSION FEDERATION. **Statistiques de production 2017-2019**. Paris: IBEF, 2019. Disponível em: <https://www.ibef.net/en/emulsions-2/key-figures/>. Acesso em: 05 mai. 2022.

INTERNATIONAL ROAD TRANSPORT UNION. IRU. IRU Green Compact 2050 – Full replay. IRU Library (Presentation). 2021.

INSTITUTO DE PESQUISA ECONÔMICA APLICADA. IPEA. Visão Geral da Conjuntura. Carta de Conjuntura. Número 58 — Nota de Conjuntura 28. 2023.

ISLAM, M.S.; HOSSAIN, M. Chip Seal with Lightweight Aggregates for Low-Volume Roads. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**. 2011.

ISLAM, R.M.; KING JR, W.B.; WASIUDDIN, N.M. (2016) Correlating Long-Term Chip Seals Performance and Rheological Properties of Aged Asphalt Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, vol 28, issue 5. DOI: [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001487](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001487).

JAMES, A. Overview of Asphalt Emulsions. **Transportation Research Circular E-C102: Asphalt Emulsion Technology**. 2006.

JARAMILLO, J. E. C. C.; ACHENIE, L. E.; ÁLVAREZ, O. A.; BAUTISTA, M. P. C.; BARRIOS, A. F. G. The Multiscale Approach to the Design of Bio-Based Emulsions. **Current Opinion in Chemical Engineering**, v. 27, p.65 – 71. 2020.

JENNINGS, W. Prediction of asphalt performance by HP-GPC.1985.

KABALNOV, A. Thermodynamic and theoretical aspects of emulsions and their stability. **Current Opinion in Colloid & Interface Science**, v. 3. DOI: [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(98\)80071-X](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(98)80071-X). 1998.

KIM, Y. R.; IM, J. H. **Extending the Use of Chip Seals to High Volume Roads by Using Polymer-Modified Emulsions and Optimized Construction Procedures**. Research Project No. HWY-2011-03. Department of Civil, Construction, & Environmental Engineering. North Carolina State University. Raleigh, NC, 2015.

KODONGO, O.; OJAH, K. Does infrastructure really explain economic growth in Sub-Saharan Africa. **Review of Development Finance**, 6(2), 105-125, 2016.

LARSEN, J. Tratamento Superficial na Conservação e Construção de Rodovias. Rio de Janeiro: **ABEDA**. Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfaltos. 1985.

LEE, D.Y.; HUANG, R.J. Weathering of Asphalts as Characterized by Infrared Multiple Internal Reflection Spectra. **Engineering Research Institute, Iowa State University**, v. 27. 1973.

LEE, J. S.; KIM, Y. R. Understanding the Effects of Aggregate and Emulsion Application Rates on Performance of Asphalt Surface Treatments. **Transportation Research Record**, v. 2180, p. 53-60. 2008.

LEE, J. S.; KIM, Y. R. Performance-Based Uniformity Coefficient of Chip Seals. **Transportation Research Record**, v. 2180, p. 53-60. 2009.

LI, P.H.; CHIANG, B.H. Process optimization and stability of D-limonene-in-water nanoemulsions prepared by ultrasonic emulsification using response surface methodology. **Ultrasonics Sonochemistry**. DOI: 10.1016/j.ultsonch.2011.05.017. 2012.

LIU, J.; WU, J.; XIE, L.; ZHANG, Z.; MA, X.; OESER, M. Micro-scale investigation of aging gradient within bitumen film around air-binder interface. **Fuel**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119404>. 2021.

LOIOLA, P. R. R. **Estudo de Agregados e Ligantes Alternativos para o Emprego em Tratamentos Superficiais em Rodovias**. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Transportes. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza. 2009.

LU, X.; ISACSSON, U. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. **Construction and Building Materials**, v. 16, pp.15-22. 2002.

LU, X.; TALON, Y.; REDELIUS, P. Aging of Bituminous Binders – Laboratory Tests and Field Data. **Proceedings of the 4th Eurasphalt and Eurobitume Congress Held**. Copenhagen, Denmark. 2008.

MA, J.; SUN, G.; SUN, D.; ZHANG, Y.; CANNONE FALCHETTO, A.; LU, T.; HU, M.; YUAN, Y. Rubber asphalt modified with waste cooking oil residue: Optimized preparation, rheological property, storage stability and aging characteristic. **Construction and Building Materials**, v. 258, 2020.

MA, L.; VARVERI, A.; JING, R.; ERKENS, S. Comprehensive review on the transport and reaction of oxygen and moisture towards coupled oxidative ageing and moisture damage of bitumen. **Constr. Build. Mater.**, v. 283. 2021.

MALHOTRA, SWADESH; SAMIKSHA, SURI; TULI, RAKESH. Antioxidant Activity of Citrus Cultivars and Chemical Composition of Citrus karna Essential Oil. **Planta Medica**, 75(1), p. 62-64. 2009.

MANKE, N. D.; WILLIAMS, R. C.; SOTOODEH-NIA, Z.; COCHRAN, E. W.; POROT, L.; CHAILLEUX, E.; POUGET, S.; OLARD, F.; BARCO CARRION, A. J. D.; PLANCHE, J.-P.;

LO PRESTI, D. Performance of a sustainable asphalt mix incorporating high RAP content and novel bio-derived binder. **Road Materials and Pavement Design**, v. 22, p. 812–834, 2021.

MARTIN, A.E.; CHANG, S.; THEEDA, S.M.; ARAMBULA, E. Evolution of the Surface Performance-Graded Specification for Chip Seal Binders. **Transportation Research Record**, v. 2632, p. 32-43. 2017.

MCGRAW, J.; IVERSON, D.; SCHMIDT, G.; OLSON, J. Selection of an Alternative Asphalt Extraction Solvent. **Report No. MN/RC – 2003-35**. Minnesota Department of Transportation. 2001.

MCLEOD, N.W. A General Method of Design for Seal Coats and Surface Treatments. **Association of Asphalt Pavement Technology**, pp. 537-628. 1971.

MESQUITA JÚNIOR, G. S.; R. C. SILVA; S. H. A. BARROSO, Y. R. KIM. Evaluation of the integration of alternative materials in laboratorial tests of chip seals. **Annals of ISAP Conference**. 2018.

MESQUITA JÚNIOR, G. S. (2021) **Criteria for Selection of Materials for Surface Treatments Based on Performance**. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Transportes. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.

MIKHAILENKO, P.; WEBBER, G.; BAAJ, H. Evaluation of solvents for asphalt extraction. **Road Materials and Pavement Design**. DOI: <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1661277>. 2019a.

MIKHAILENKO, P.; ATAEIAN, P.; BAAJ, H. Extraction and recovery of asphalt binder: a literature review. **International Journal of Pavement Research and Technology**. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42947-0081-5>. 2019b.

MIKHAILENKO, P.; ATAEIAN, P.; BAAJ, H. Extraction and Recovery of Asphalt Binder: A Literature Review. **International Journal of Pavement Research and Technology**, v. 13, p. 20-31. DOI: <https://doi.org/10.1007/s42947-019-0081-5>. 2020.

MORAES, R.; BAHIA, H.U. Effects of Curing and Oxidative Aging on Raveling in Emulsion Chip Seals. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**. 2013.

MOTHÉ, M.G. **Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica**. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.

MOUSA, M.R.; ELSEIFI, M.A.; BAHAR, M.Z.; ZHANG, Z.; GASPARD, K. Short and Long-Term Field Performances and Optimal Timing of Chip Seal in Hot and Humid Climates. **Transportation Research Record**. 2020.

NATIONAL COOPERATIVE HIGHWAY RESEARCH PROGRAM. NCHRP: Chip Seal Best Practices. **National Cooperative Highway Research Program**. 2005.

NOGAMI, J. S. E VILLIBOR, D.F. (1995) **Pavimentação de Baixo Custo com Solos Lateríticos**. Ed. Villibor, 213 p. São Paulo.

NC Transportation. **Chip Seal Best Practices Manual**. North Carolina Department of Transportation. 2016.

NIU, D.; XIE, X.; ZHANG, Z.; NIU, Y.; YANG, Z. Influence of binary waste mixtures on road performance of asphalt and asphalt mixture. **Journal of Cleaner Production**, v. 298, 2021.

OLIVEIRA, A.H. **Avaliação do Potencial Anti Oxidante do Líquido da Castanha de Caju (LCC) para Materiais Asfálticos Através de Diferentes Métodos de Envelhecimento**. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Transportes. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

PASQUINI, E.; BONATI, A.; GIULIANI, F.; CANESTRARI, F. Advanced Characterization of Clear Chip Seals. **Journal of Testing and Evaluation**. DOI: 10.1520/JTE20130119. ISSN 0090-3973. 2014.

PEREIRA, S. L. O. **Avaliação dos Tratamentos Superficiais Simples, Duplo e Triplo de Rodovias Através do Emprego de Diferentes Agregados da Região Metropolitana de Fortaleza**. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Transportes. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2013.

PEREIRA, A.R.B. **Análise da Lubricidade do Bio-Ligante Produzido com a Seiva da Euphorbia Tirucali e Determinação das Temperaturas de Usinagem e Compactação por Método Alternativo**. Trabalho de Conclusão de Curso. (Graduação). Universidade Federal do Cariri. Juazeiro do Norte, 2019.

PETERSEN, J C.; HARNSBERGER, P M; ROBERTSON, R E. Factors affecting the kinetics and mechanisms of asphalt oxidation and the relative effects of oxidation products on age hardening. **National meeting of the American Chemical Society (ACS)**, Orlando, FL (United States). 1996.

PETERSEN, J.C. Developments in Petroleum Science. **Chemical Composition of Asphalt as Related to Asphalt Durability**, volume 40, chapter 14, pp. 363–399. Elsevier; Amsterdam, The Netherlands. 2000.

POIRIER, J.E. Les emulsions de bitume et la matiere molle. **In: Proceedings of the Third World Conference on Emulsions**, Lyon, France, 2002.

PORTO, M.; CAPUTO, P.; ABE, A.A.; LOISE, V.; ROSSI, C.O. Stability of Bituminous Emulsion Induced by Waste Based Bio-Surfactant. **Applied Sciences**. DOI: <https://doi.org/10.3390/app11073280>. 2021.

QUINARÍ. D-Limoneno (da Laranja). **Quinari Óleos Essenciais**. Disponível em: <https://www.quinari.com.br/loja/d-limoneno/>. Acesso em: 23 mai. 2023.

READ, J.; WHITEOAK, D. The Shell Bitumen Handbook. **Shell Bitumen**, 5a edition. 2003.

RIBEIRO, E.A. **O Efeito da Modificação de Ligante Asfáltico com o Líquido da Castanha De Caju (LCC) na Resistência ao Dano por Umidade em Misturas Asfálticas**. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Transportes. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2011.

SANTOS, H. O.; REZENDE, L. R. Mechanistic evaluation of a monitored pavement constructed with asphalt surface treatment. **Revista Transportes**. 2020.

SECRETARIA DE INFRAESTRUTURA DO ESTADO DO CEARÁ – SEINFRA. Disponível em: <https://www.seinfra.ce.gov.br/>. Acesso em: 16 mar 2023.

SENÇO, W. Manual de Técnicas de Pavimentação. **Editora Pini**, v.2. São Paulo, 2001.

SHAYGAN, S.; IZADI, A.; ZALNEZHAD, M. Performance and environmental assessment of microsurfacing mixture using the granulated Blast-Furnace Slag Powder (GBSP) as potential recycled filler. **Construction and Building Materials**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129502>. 2022.

SILVA, R. C.; S. H. A. BARROSO, KIM, Y. R. Introdução do Coeficiente de Uniformidade para Avaliação de Revestimentos Asfálticos do Tipo Tratamentos Superficiais. **Revista Transportes**, v. 26, p. 42-53, 2017.

SILVA, R. C. **Avaliação da Dosagem dos Tratamentos Superficiais por Penetração de Rodovias Baseada na Exsudação e na Perda de Agregados**. Dissertação (Mestrado). Engenharia de Transportes. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2018.

SILVA, A.P.; BARROSO, S.H.A.; UCHOA, A.F.J. Análise de Desempenho do Uso de Bio-Emulsão e Agregado Reciclado em Tratamentos Superficiais Duplos. **34º Congresso Anual da Associação Nacional de Pesquisa e Ensino em Transportes – ANPET**. 100% Digital. 2020.

SILVA, A.; BRITO, M.; FALCÃO, C.; BARROSO, S.; WILLIAMS, R.; UCHÔA, A.; SOARES, S. The Use of Rejuvenating Bio Emulsion from Soybean Oil in Recycled Aggregates for Chip Seals. **Roads and Airports Pavement Surface Characteristics**, 1º Ed. ISBN: 9781003429258. 2022.

SOLÁ, N.Q. **Highly concentrated bitumen emulsions A state of the art, review of experimental results**. Mâster en Ciències Aplicades a la Enginyeria. Escola Politècnica Superior. Universidade de Lleida. Catalonia, España. 2013.

SUN, J. D-Limonene: Safety and Clinical Applications. **Alternative Medicine Review**, v. 12, n. 3, 2007.

SUN, D.; LU, T.; XIAO, F.; ZHU, X.; SUN, G. Formulation and aging resistance of modified bio-asphalt containing high percentage of waste cooking oil residues. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 1203–1214, 2017.

SUPERINTENDÊNCIA DE OBRAS PÚBLICAS DO ESTADO DO CEARÁ. **Relatório gerencial**. Fortaleza, 2023.

_____. **SOP-ES-P 11/19**. Tratamento Superficial Simples. Especificações Gerais para Serviços e Obras Rodoviárias. 2019.

TAMELE JÚNIOR, L.F. **Avaliação do efeito da adição da nanoargila Dellite 43B sobre as propriedades termoreológicas do asfalto modificado por polímero**. Dissertação (Mestrado). Departamento de Química. Mestrado em Química e Processamento de Recursos Locais. 2022.

TAREFDER, R. A.; MOHIUDDIN, A.; MOHAMMAD I. H. Pavement maintenance procedures with and without milling materials. **International Journal of Pavement Research and Technology**, v. 9, p. 20-29, 2016.

TRANSIT NZ, RCA, ROADING NZ. **Chipsealing in New Zealand**. Transit New Zealand, Road Controlling Authorities, Roading New Zealand, Wellington, 2005.

UCHOA, A. F. J.; DA SILVA, W. R.; FEITOSA, J. P. M; LOPES, R. N.; BRITO, D. H. A.; SOARES, J. B.; SOARES, S. A. Bio-based palm oil as an additive for asphalt binder: Chemical characterization and rheological properties. **Constr. Build. Mater.** DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122883>. 2021.

Utah Department of Transportation. **Life Cycle of Pavement Preservation Seal Coats**. No. UT-04.07., Salt Lake City, 2005.

VERTEC BIOSOLVENTS. Why is D-Limonene a Good Solvent? **Vertec BioSolvents Inc.** Disponível em: <https://www.vertecbiosolvents.com/why-is-d-limonene-a-good-solvent#:~:text=Products%20containing%20more%20than%2050,that%20get%20oily%20and%20dirty>. Acesso em: 29 jul. 2022.

VIJAYKUMAR, A. **Validation of Surface Performance-Graded Specification for Surface Treatment Binders**. Dissertação (Mestrado), Texas A&M University, College Station, 2012.

WALUBITA, L. F.; MARTIN, A. E.; GLOVER, C. J. A Surface Performance Graded (SPG) Specification for Surface Treatment Binders: Development and Initial Validation. **Project Summary Report 0-1710-2**, Texas Transportation Institute, College Station. Texas, 2005.

WITCZAK, M. W.; KALOUSH, K.; PELLINEN, T. EI-BASYOUNY, M. VOM QUINTUS, H. Simple performance test for superpave mix design. **Transportation Research Board**, Washington, D. C., NCHRP Report 465, INSS: 0077-5614. 2002.

WORLD BANK GROUP. Rural Road Pavement and Surfacing Design Options. Helping Vietnam to Achieve Success as a Middle-Income Country. 98272. 2020.

WU, Z.; GROEGER, J. L.; SIMPSON, A. L. Performance Evaluation of Various Rehabilitation and Preservation Treatments. **FHWA-HIF-10-020. Federal Highway Administration**, Washington, D.C., 2010.

YANG, B.; ZHANG, Y.; CEYLAN, H.; KIM, S. Evaluation of bio-based fog seal for low-volume road preservation. **International Journal of Pavement Research and Technology**, v. 13, p. 303-312. 2020.

YEN, T.F. Asphaltene/resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes. **In: Workshop the Chemical Components and Structure of Asphaltic Materials**, Roma, Italia, 1991.

YOUNG, F., A., R.; ROWLEY, B. Seal Coats in Manitoba. **Transportation Research Record: Transportation Research Board**, 1096: 135–139. 1986.

ZAMAN, M.; GRANSBERG, D.; BULUT, R.; COMMURI, S.; PITTENGER, D. Develop Draft Chip Seal Cover Aggregate Specification Based on Aims Angularity, Shape and

Texture Test Results. **Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board**. 2014.

ZHANG, J.; MU, K.; WANG, W. Research on Performance of SAP Warm Mix Asphalt Additive. **Applied Mechanics and Materials**, v, 446-447. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.446-447.1429. 2014.

ZHANG, J.; ZHANG, X.; LIANG, M.; JIANG, H.; WEI, J., YAO, Z. Influence of different rejuvenating agents on rheological behavior and dynamic response of recycled asphalt mixtures incorporating 60% RAP dosage. **Construction and Building Materials**. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117778>. 2020.

ZOFKA, A.; YUT, I. Investigation of Rheology and Aging Properties of Asphalt Binder Modified with Waste Coffee Grounds. **Transportation Research Board**. Washington, D.C., 2012.