GUSTAVO DOS SANTOS PINHEIRO

**Avaliação do processo de extração e recuperação de ligantes asfálticos e
da interação entre ligantes em misturas recicladas a quente**

São Paulo

2021

GUSTAVO DOS SANTOS PINHEIRO

**Avaliação do processo de extração e recuperação de ligantes asfálticos e
da interação entre ligantes em misturas recicladas a quente**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para obtenção do título
de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Engenharia de Transportes

Orientadora: Prof.^a Ph.D. Kamilla Vasconcelos

São Paulo

2021

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, 23 de abril de 2021

Assinatura do autor:

Assinatura do orientador:

Catálogo-na-publicação

Pinheiro, Gustavo dos Santos

Avaliação do processo de extração e recuperação de ligantes asfálticos e da interação entre ligantes em misturas recicladas a quente / G. S. Pinheiro -- versão corr. -- São Paulo, 2021.

139 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia de Transportes.

1.Ligante asfáltico 2.Extração automatizada 3.Processo de recuperação 4.Mistura asfálticas reciclada a quente 5.Grau de interação I.Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia de Transportes II.t.

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

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Ph.D. Kamilla Vasconcelos Savasini

Instituição: Universidade de São Paulo

Julgamento: Aprovado

Profa. Dra. Verônica Teixeira Franco Castelo Branco

Instituição: Universidade Federal do Ceará

Julgamento: Aprovado

Prof. Dr. Luciano Pivoto Specht

Instituição: Universidade Federal de Santa Maria

Julgamento: Aprovado

AGRADECIMENTOS

À Professora Kamilla, orientadora e mestre, a quem sou grato por toda motivação e incentivo com a pesquisa.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, FAPESP, pela bolsa de estudos concebida, do processo 2019/08415-1, e por promover o desenvolvimento, subsidiar e impulsionar a pesquisa científica.

À Fundação para o Desenvolvimento Tecnológico da Engenharia, FDTE, pelo fomento e auxílio dado ao laboratório e seus integrantes.

À Telma Keppler e à empresa *infraTest Prüftechnik GmbH*, pelo treinamento e pela disponibilidade em auxiliar em todas as etapas de implementação e utilização do equipamento de extração automatizada, *Asphalt Analyzer Rubber*, utilizado na pesquisa. E ao Walter e à Usicity, pela disponibilização do material fresado.

Ao professor Luciano Specht, quem desde a iniciação científica me incentiva, orienta e inspira como profissional e pesquisador, e que, juntamente com o colega Felipe Luzzi, disponibilizaram parte dos materiais utilizados na pesquisa.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Tecnologia em Pavimentação, LTP. Liédi, Rosângela, Diomária, Edson, Robson, José João, Lucas, Iuri, Marina (especialmente, pela disponibilização de parte dos materiais estudados), Paulo, João Paulo Carvalho, Raíssa, João Paulo Meneses, André, Lucas de Andrade, Fernanda, Leidy, Laura, Zila, Marcia, Matheus, Kazuo, Julia, Guilherme e Andreia, de alguma forma todos vocês fazem parte dessa trajetória e ficarei sempre grato por todo auxílio e, principalmente, paciência pelas piadas esforçadas.

Às colegas, Bia, Bruna e Tainá e à professora Mariana Giannotti, por nos receberem no Laboratório de Geoprocessamento, LabGeo, e pela companhia durante alguns meses, excepcionalmente.

Aos amigos do GEPPASV, grupo o qual fiz parte durante quase cinco anos, fico grato pelos anos de vivência e pelas oportunidades de conhecer, aprender e pesquisar ao lado de vocês.

Ao meu irmão, Diego, que desde sempre caminha ao meu lado, mesmo longe. Sem dúvidas, muito do que sou hoje, foram dos nossos 23 anos de convivência diária.

Aos meus pais, Tania e Adilson, aqui reitero que apesar da distância, sei que continuarão não medindo esforços para me auxiliar, confortar e impulsionar quanto à busca dos meus objetivos. Amo vocês.

RESUMO

A adoção de práticas, como a incorporação de material fresado visando a produção de misturas asfálticas recicladas a quente, representa um avanço do setor rodoviário e um incentivo para o desenvolvimento de novas técnicas cada vez mais sustentáveis. O aproveitamento do fresado, ou *reclaimed asphalt pavement* (RAP), quanto às questões econômicas, ambientais e de desempenho do material reciclado, demonstra ser uma opção vantajosa para a restauração e construção de novas rodovias. No entanto, um dos obstáculos para seu emprego em novas misturas está relacionado à variabilidade inerente do RAP, manifestada, principalmente, devido ao ligante asfáltico. Procedimentos que permitem a obtenção desse ligante envelhecido, como a extração com uso de solventes e a recuperação por meio de técnicas de destilação, são comumente utilizados. Entretanto, tais técnicas podem alterar propriedades intrínsecas dos ligantes, como características reológicas e químicas, e que, conseqüentemente, acarretariam em falhas na dosagem das misturas asfálticas recicladas a quente. Outro ponto fundamental em relação à adição do material fresado é que, com a incorporação de RAP, diferentes níveis de interação (*degree of blending* ou DoB) tendem a ocorrer entre o ligante asfáltico novo e o ligante envelhecido proveniente do RAP. Compreender esse mecanismo e quanto do ligante envelhecido presente no RAP contribui nas propriedades finais, físicas ou reológicas, pode auxiliar na obtenção de métodos de dosagem mais consistentes. Com isso, o presente estudo avaliou técnicas de extração e de recuperação do ligante asfáltico proveniente de um material fresado, e seus efeitos na dosagem de misturas asfálticas recicladas. Além disso, buscou-se analisar o fenômeno de DoB de misturas asfálticas recicladas a quente. Pode-se concluir que: os processos de redução e preparação das amostras antes da extração têm influência nas propriedades reológicas do ligante recuperado; a definição do ligante final, proveniente da mistura entre os ligantes virgem e o envelhecido do RAP, para dosagem de misturas asfálticas recicladas a quente, demonstra ser dependente das variações do parâmetro T_c , resultantes de um mesmo material fresado; e, para análise da interação, o diagrama *Black space* demonstrou ser uma boa forma de avaliar qualitativamente mudanças reológicas

entre as etapas da extração e, também, as condições de homogeneidade dos ligantes recuperados.

Palavras-chave: Ligante asfáltico. Extração automatizada. Processo de recuperação. Mistura asfálticas reciclada a quente. Grau de interação.

ABSTRACT

The incorporation of milled material in the production of recycled hot mix asphalts (HMA) represents an advance in the road sector and an incentive for more sustainable innovative techniques development. The use of reclaimed asphalt pavement (RAP), regarding economic, environmental and performance issues of the recycled material, seems to be an advantageous alternative for the restoration and construction of new roads. However, one of the obstacles to its use in new mixtures production is related to the inherent variability of RAP, manifested mainly due to the asphalt binder. Procedures that allow obtaining this aged binder are commonly used, such as extraction with solvents and recovery applying distillation techniques. However, such methods can change the asphalt binder's intrinsic properties, such as rheological and chemical characteristics, which may lead to flaws in the dosage of recycled HMA. Another point regarding the incorporation of RAP is that different levels of interaction (degree of blending, or DoB) tend to occur between the new asphalt binder and the RAP aged binder. Understanding this mechanism and how much of the aged RAP binder contributes to the final physical or rheological properties can help to obtain more consistent design methods. Thus, this study evaluated both asphalt binder extraction and recovery techniques from milled materials, and its effects on recycled asphalt mixtures. In addition, it was investigated the DoB from recycled HMAs. It can be concluded that: the processes of reduction and preparation of the samples before extraction have an influence on recovered binder rheological properties; the definition of the final binder type, from the mixture between virgin and aged RAP binders for the recycled HMA, shows dependency on the variations of parameter T_c , resulting from the same RAP; and, for the analysis of the asphalt binders interaction, the Black space diagram showed to be a good option to qualitatively assess rheological changes between the extraction stages and, also, the homogeneity conditions of asphalt binder recovered

Keywords: Asphalt binder. Automatized extraction. Recovery process. Recycled hot mix asphalt. Degree of blending.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Relação de custos das misturas asfálticas recicladas a quente.....	11
Figura 2 – Panorama geral do plano de pesquisa.....	15
Figura 3 – Quantitativo dos respectivos: (a) tipos de solvente, (b) métodos de extração, (c) de recuperação e (d) ligantes empregados nas pesquisas	18
Figura 4 – Diferentes aparatos para extração de ligantes asfálticos de misturas: (a) método da centrífuga, (b) por refluxo, e (c) extração a vácuo.....	22
Figura 5 – Esquema da unidade de extração automatizada	24
Figura 6 – Aparato de extração e recuperação SHRP	25
Figura 7 – Equipamento de recuperação Abson	27
Figura 8 – Evaporador rotativo e componentes do sistema	28
Figura 9 – Diferença estatística do parâmetro reológico $G^*/\sin\delta$ de ligantes recuperados	32
Figura 10 – Verificação da presença de tetracloroetileno em ligantes por espectroscopia	33
Figura 11 – Impacto do solvente no módulo de cisalhamento dinâmico, $ G^* $, em ligantes recuperados	34
Figura 12 – Mudança do comportamento reológico antes e após extração-recuperação	39
Figura 13 – Possíveis composições do material particulado de RAP	42
Figura 14 – Exemplificação de um <i>blending chart</i> para determinação da característica do agente de reciclagem.....	44
Figura 15 – Diferentes condições de contato e interação entre ligantes	47
Figura 16 – Cenários para interação entre ligante e agente de reciclagem	48
Figura 17 – Programa experimental do Capítulo 3.....	53
Figura 18 – Componentes do equipamento de extração automatizada <i>Asphalt Analyzer Rubber</i>	55
Figura 19 – Esquema do procedimento de extração automatizado de misturas asfálticas: (a) mistura antes da extração; (b) mistura no cilindro de lavagem; (c) copo de centrifugação com filtro; (d) inserção do cilindro na câmara de lavagem; (e) inserção do copo na câmara de centrifugação; (f) cilindro após extração; (g) copo após extração e (h) mistura após extração	56

Figura 20 – Detalhamento das etapas de validação da extração e da recuperação	60
Figura 21 – Representação da redução por (a) quarteamento e (b) com separador mecânico	61
Figura 22 – Copos de centrifugação após extração (a) incompleta e (b) completa.....	61
Figura 23 – Efluente da extração (a) de coloração mais escura, com ligante; (b) de coloração amarelada, parcialmente limpo; e (c) transparente, solvente limpo	62
Figura 24 – Curvas mestras de (a) G^* e (b) δ @ 40°C para o ligante “30/45 HQ”.....	64
Figura 25 – Curvas mestras de (a) G^* e (b) δ @ 40°C para o ligante “60/85 HQ”.....	65
Figura 26 – Curvas mestras de (a) G^* e (b) δ @ 40°C para o ligante “60/85 SM”.....	67
Figura 27 – Curvas mestras de (a) G^* e (b) δ @ 40°C para o ligante AMP 60/85	69
Figura 28 – Diagrama <i>Black space</i> para as amostras do AMP 60/85 sem (O) e com recuperação pelo rotavapor (R).....	71
Figura 29 – Finos depositados na (a) câmara de lavagem após extração e (b) limpeza.....	74
Figura 30 – Teor de ligante das amostras das misturas (a) A, (b) B e (c) C, e (d) <i>boxsplot</i>	75
Figura 31 – Etapas do estudo da variabilidade do RAP e de seus efeitos na dosagem.....	78
Figura 32 – Composição granulométrica do RAP	79
Figura 33 – (a) RAP antes da redução; (b) redução com separador; (c) e (d) retirada de contaminantes	80
Figura 34 – Exemplo de remoção (a) incompleta e (b) completa; e representação dos agregados (c) recobertos com finos e (d) lavados com água, após extração incompleta	81
Figura 35 – Isócronas do ensaio de propriedades reológicas para o RAP e CAP 30/45	84

Figura 36 – Resultados de T_c calculados por amostra (a) dispersos e em (b) barras	85
Figura 37 – Esquema de pesquisa do Capítulo 4.....	89
Figura 38 – Processo de obtenção da solução ligante mais solvente por etapa	93
Figura 39 – Esquema do processo de recuperação por etapas adotado	93
Figura 40 – Relação quantia de ligante pelo volume de solução	94
Figura 41 – Percentual de ligante obtido em cada extração por mistura.....	95
Figura 42 – Processo de recuperação por fluxo contínuo	96
Figura 43 – Exemplificação do diagrama <i>Black space</i> com ligantes de envelhecidos	99
Figura 44 – Representação dos parâmetros do modelo <i>CA</i>	101
Figura 45 – Curvas mestras de G^* @ 15°C para (a) extração completa entre misturas, e por etapas de (b) M0, (c) M10 e (d) M30	103
Figura 46 - Curvas mestras de δ @ 15°C para (a) extração completa entre misturas, e por etapas de (b) M0, (c) M10 e (d) M30	106
Figura 47 – Diagrama de <i>Black space</i> para (a) extração completa entre misturas, e por etapas de (b) M0, (c) M10 e (d) M30	108
Figura 48 – Diagrama de <i>Black space</i> para as etapas da extração das misturas (a) M0, (b) M10 e (c) M30, a partir de 70°	111
Figura 49 – Resultados do parâmetro GR plotados no diagrama <i>Black space</i>	114
Figura 50 – Comparativo entre os resultados de (a) GR , (b) R , (c) G_c e (d) ω_c	115

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Reciclagem e reuso de RAP em 2018 por países europeus e dos Estados Unidos	9
Tabela 2 – Estudos das propriedades de ligantes recuperados com diferentes métodos	17
Tabela 3 – Vantagens e desvantagens dos métodos de extração de ligantes. .	26
Tabela 4 – Tipos de solventes utilizados no processo de extração e recuperação	35
Tabela 5 – Limites e requisitos da incorporação de RAP em alguns países da Europa.....	46
Tabela 6 – Diferentes formulações para a determinação do DoB.....	50
Tabela 7 – Resultado da caracterização do AMP 60/85	59
Tabela 8 – Características das misturas asfálticas	59
Tabela 9 – Resultados médios de ensaios de determinação do teor de ligante	72
Tabela 10 – Resultados por amostra do teor de ligante da mistura CAP 30/45	73
Tabela 11 – Comparativo entre o teor de ligante de diferentes misturas	76
Tabela 12 – Resultados de caracterização do RAP	78
Tabela 13 – Resultados do teor de ligante para cada amostra de RAP e média das amostras.....	82
Tabela 14 – Comparativo entre médias do RAP e demais misturas avaliadas	82
Tabela 15 – Comparativo entre médias do RAP e demais misturas avaliadas	83
Tabela 16 – Valores de T_c para %RBR fixados.....	86
Tabela 17 – Resumo dos dados de projeto.....	90
Tabela 18 – Características do AMP 60/85 e do ligante residual do RAP	91
Tabela 19 – Quantia de ligante coletado em cada etapa	94
Tabela 20 – Resultados dos parâmetros reológicos obtidos	113

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	6
1.1	PROBLEMÁTICA DA PESQUISA	12
1.2	OBJETIVOS	13
1.3	ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO	13
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS	16
2.2	AS DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO... 20	
2.2.1	Métodos de extração de ligante asfálticos	20
2.2.2	Métodos de recuperação de ligante asfálticos	26
2.3	EFEITOS DA EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS LIGANTES	28
2.3.1	Efeitos dos solventes nas características dos ligantes	28
2.3.2	Efeitos da extração nas características dos ligantes	35
2.3.3	Efeitos da recuperação nas características dos ligantes	37
2.3.4	Extração e recuperação de ligantes modificados	38
2.4	DOSAGEM DE MISTURAS ASFÁLTICAS RECICLADAS A QUENTE	41
2.5	FENÔMENO DE INTERAÇÃO ENTRE LIGANTES	48
3	AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE LIGANTES E SEUS EFEITOS NA ESOLHA DO AGENTE DE RECICLAGEM	53
3.1	MÉTODOS UTILIZADOS NA PESQUISA	54
3.1.1	Extração automatizada de ligantes asfálticos	54
3.1.2	Recuperação do ligante asfáltico	57
3.1.3	Análises reológicas	57
3.2	VALIDAÇÃO DO PROTOCOLO DE EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DOS LIGANTES	58
3.2.1	Materiais empregados	58
3.2.2	Preparação de amostra, extração e recuperação dos ligantes	60
3.2.3	Resultados e discussões	63
3.2.3.1	Análises reológicas dos ligantes recuperados	63
3.2.3.2	Determinação do teor de ligante de diferentes misturas	71
3.3	A VARIABILIDADE DO RAP E SEU EFEITO NA ESCOLHA DO AGENTE DE RECICLAGEM	77
3.3.1	Material fresado	78

3.3.2	Resultados e discussões	82
3.3.2.1	Determinação do teor de ligante do RAP	82
3.3.2.2	Avaliação da dosagem com base no parâmetro T_c	84
3.4	CONCLUSÕES	87
4	AVALIAÇÃO DO GRAU DE INTERAÇÃO ENTRE LIGANTES MODIFICADOS EM MISTURAS ASFÁLTICAS RECICLADAS A QUENTE	89
4.1	MATERIAIS EMPREGADOS	90
4.2	EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO LIGANTE POR ETAPAS	91
4.2.1	Extração por etapas	91
4.2.2	Recuperação do ligante asfáltico	95
4.3	ANÁLISES REOLÓGICAS	97
4.3.1	Curvas mestras de G^* e δ	97
4.3.2	Diagramas Black space	97
4.3.3	Parâmetro Glover-Rowe (GR)	98
4.3.4	Modelo Christensen-Anderson (CA)	99
4.4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	101
4.4.1	Curvas mestras de G^* e δ	101
4.4.2	Diagramas Black space	107
4.4.3	Parâmetros reológicos: GR, R, G_c e ω_c	112
5	CONCLUSÕES	116
	REFERÊNCIAS	120

1 INTRODUÇÃO

A adaptação contemporânea da sociedade envolve um conjunto de ações cada vez mais expressivo e inovador, em função da crescente restrição imposta pelas transformações globais, principalmente quanto às mudanças ambientais e socioeconômicas. Pensando no âmbito rodoviário, a busca dos pesquisadores e da indústria por técnicas de produção, construtivas e de manutenção mais sustentáveis também tem sido um dos pilares para o desenvolvimento do setor.

Essa transição, no entanto, dá-se de maneira gradual. A área de infraestrutura rodoviária – modo de transporte de maior participação na matriz de transportes do Brasil (CNT, 2019) – é responsável, dentre os setores da construção, por grande quantidade da exploração de recursos naturais, do consumo energético, da emissão de poluentes e descarte de resíduos em aterros e bota-fora. Por isso, medidas de reaproveitamento vêm sendo adotadas nas últimas décadas, a fim de minimizar esse impacto gerado, como o emprego da reciclagem de misturas asfálticas a quente, mornas ou mesmo a frio, para uso nas camadas dos pavimentos. Além disso, os materiais asfálticos são um dos únicos, entre os produtos da construção, com capacidade para serem 100% reciclados (EAPA, 2014).

Por vezes chamado de pavimento sustentável, um pavimento reciclado pode ser definido como uma estrutura “segura, eficiente, econômica e ambientalmente amigável” e que vá ao encontro das necessidades dos atuais usuários sem comprometer gerações futuras (ALKINS; LANE; KAZMIEROWSKI, 2008). Geralmente, o ciclo de reciclagem tem início (e fim) no momento em que o pavimento se encontra estruturalmente, ou mesmo funcionalmente, deteriorado e requer algum tipo de intervenção, como restauração, ou manutenção. O revestimento asfáltico, como camada mais superficial, passa por um processo de envelhecimento no decorrer dos anos e deixa de apresentar o mesmo desempenho que tinha logo após sua implantação devido às solicitações impostas pelo tráfego e à ação de intempéries (CHAN; CHAN; TIGHE, 2010). Para reabilitação dessa estrutura, em geral, a camada deteriorada é removida através da fresagem, processo de corte e remoção parcial ou total do revestimento asfáltico, em que o resíduo gerado, “material fresado” ou também chamado de *Reclaimed Asphalt Pavement* (RAP), pode ser reaproveitado para

produção de uma nova mistura asfáltica, com ou sem a adição de agentes de reciclagem, como espuma de asfalto, ligantes asfálticos menos consistentes ou agentes rejuvenescedores (BERNUCCI et al., 2010). Essa nova mistura asfáltica, resultante do processo de reciclagem, pode apresentar um desempenho semelhante ou até mesmo superior às misturas compostas unicamente de materiais virgens (KANDHAL; MALLICK, 1997; MCDANIEL; ANDERSON, 2001).

O RAP é composto por agregados e ligante asfáltico envelhecidos e, geralmente, provém de obras de restauração e manutenção de rodovias. Quando processado, por meio de britagem e fracionamento, homogeneizado e armazenado adequadamente, esse material poderá apresentar qualidades satisfatórias, como uma distribuição granulométrica bem-graduada de suas partículas, capaz de substituir parcialmente agregados minerais e ligantes asfálticos virgens em uma nova mistura (KASSIM; SIMONEIT; WILLIAMSON, 2005).

A prática da reciclagem de pavimentos tem crescido sensivelmente desde a sua introdução em 1915, porém se tornou mais usual após o início da década de 1970, quando o preço do ligante asfáltico, e demais produtos derivados de petróleo, subiu acentuadamente, resultado da crise petrolífera em outubro de 1973 (KANDHAL; MALLICK, 1997; WEST, 2015). Além disso, com a produção das primeiras máquinas fresadoras a frio, nessa mesma época, a reciclagem com o uso de RAP se tornou, novamente, uma alternativa economicamente viável e permanece até hoje como uma solução acessível (BROCK; RICHMOND, 2006). Aliada à questão econômica, com as mudanças no cenário ambiental, dadas as variações climáticas e demais impactos gerados devido à ação antrópica, o RAP também demonstrou ser uma opção ambientalmente vantajosa para restauração e construção de novas rodovias.

Mantalovas e Di Mino (2019) relatam que a média anual de RAP disponível na Europa, entre os anos de 2006 e 2017, foi de aproximadamente 45,5 milhões de toneladas, enquanto a quantidade média utilizada para a produção de misturas asfálticas foi de apenas 23,2 milhões de toneladas, nesse mesmo período, segundo a *European Asphalt Pavement Association* (EAPA). No ano de 2018, o total de RAP disponível foi de aproximadamente 49,5 milhões de toneladas nos países europeus, com destaque para a Finlândia e a Bélgica,

que reutilizaram 100% do resíduo em misturas asfálticas a quente ou mornas. Já, nos Estados Unidos, essa quantidade chegou a 91,7 milhões de toneladas, com reuso de 90,5% do fresado nas misturas asfálticas, sendo o restante incorporado em misturas a frio, camadas granulares, ou mesmo destinado a outras áreas da construção civil, como demonstrado na Tabela 1. No Brasil, ainda são poucos os documentos que fornecem quantitativos a respeito do destino final do material fresado. Em Suzuki (2019), uma estimativa quanto à produção de RAP de 2017 até 2021, entre sete concessionárias do Brasil, é apresentada. Segundo a autora, a soma total de 1.087.000 toneladas de material a ser gerado, ao longo desses cinco anos, pode representar um grande potencial para a redução de custos nas obras de manutenção nas rodovias federais e estaduais do país.

Tabela 1 – Reciclagem e reuso de RAP em 2018 por países europeus e dos Estados Unidos

País	Todo RAP disponível em 2018 em toneladas	% de RAP disponível					
		Reuso em mistura quente e morna	Reuso em mistura semimorna	Reuso em reciclagem a frio	Reciclagem de camadas granulares	Uso em outras aplicações da engenharia civil	Bota-fora/outras aplicações/destino desconhecido
Alemanha	13.000.000	82	0	0	18	0	0
Áustria	1.900.000	70	30				
Bélgica	1.687.000	100	0	0	0	0	0
Croácia	200.000	Sem dados	Sem dados	Sem dados	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Dinamarca	1.185.000	68	Sem dados	Sem dados	7	0	25
Eslováquia	150.966	82	0	2	12	1	0
Eslovênia	106.200	24	0	5	0	0	61
Espanha	1.165.000	76	0	9	15	0	1
Finlândia	1.300.000	100	0	0	0	0	0
França	7.817.000	73	10	Sem dados	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Grã-Bretanha	6.100.000	30	70				
Hungria	200.000	70	0	0	10	1	19
Itália	9.000.000	Sem dados	Sem dados	Sem dados	Sem dados	Sem dados	Sem dados
Noruega	1.004.000	34	0	0	66	0	0
República Tcheca	2.700.000	12	0	25	25	10	28
Turquia	1.965.000	1	0	0	99	0	0
E.U.A.	91.700.000	90,5	0	0,3	7	2,2	0

Fonte: Adaptado de EAPA (2018).

Entre as principais técnicas de reciclagem com uso de RAP estão as reciclagens a quente e a frio, feitas em usinas adaptadas ou mesmo *in situ*, cujas taxas de incorporação, no geral, limitam-se ainda entre 10 e 30% para os casos a quente, variando em função das características do RAP, da capacidade das usinas e da legislação vigente de cada região. Contudo, essas limitações de teor são muito comuns em vários países devido, principalmente, às regulamentações e algumas questões técnicas, como variabilidade das características dos RAP, desinformação a respeito da procedência do material, incerteza do desempenho do concreto asfáltico reciclado e a falta de conhecimento dos mecanismos de ativação e interação envolvidos durante o processo da mistura com os outros componentes da reciclagem (LO PRESTI et al., 2016). Assim, pensar na incorporação de teores elevados de RAP nas misturas recicladas, geralmente considerado acima de 25%, tem sido um enorme desafio para diversos pesquisadores, empreiteiras, e órgãos rodoviários.

O impacto da utilização de RAP sobre as técnicas de reciclagem e o comportamento das novas misturas asfálticas é reportado há décadas, através de projetos, relatórios técnicos e pesquisas científicas. Esses retratam experiências positivas do seu aproveitamento quanto às questões econômicas, ambientais e ao desempenho do material reciclado (ALKINS; LANE; KAZMIEROWSKI, 2008; BROCK; RICHMOND, 2006; CASTRO NETO, 2000; INGBERG; MORCHINEK; CASSELLIUS, 1978; KANDHAL; MALLICK, 1997; KANDHAL; RAO; YOUNG, 1994; LIMA, 2003; LUZZI, 2019; MCDANIEL; ANDERSON, 2001; SUZUKI, 2019; ZAUMANIS; MALLICK; FRANK, 2014).

De maneira geral, pode-se destacar a redução com gastos provenientes da compra de novos materiais, como ligantes asfálticos e agregados minerais, e do transporte desses. Ambientalmente, os benefícios podem estar relacionados à diminuição da taxa de emissão de poluentes e do consumo de combustível gerado pelos procedimentos de extração, processamento e transporte.

Zaumanis, Mallick e Frank (2014) avaliaram a viabilidade da produção de misturas asfálticas recicladas compostas, integralmente, por RAP, reforçando o conceito de sustentabilidade através da prática, ao dar início a um novo ciclo a esses materiais. Segundo os autores, com o acréscimo do teor de material fresado nas novas misturas, estima-se uma redução de custos com produção de

50 a 70% quando o teor máximo (100%) de RAP é atingido, conforme ilustrado na Figura 1. Ademais, pode-se alcançar uma redução de 20% do consumo energético e de 35% das emissões de dióxido de carbono (CO₂) por tonelada de massa asfáltica pavimentada, principalmente devido à energia necessária para produção dos materiais constituintes do Concreto Asfáltico (CA) convencional.

Figura 1 – Relação de custos das misturas asfálticas recicladas a quente

Fonte: Adaptado de Zaumanis et al. (2014).

Entretanto, a aplicação de RAP em misturas asfálticas ainda apresenta alguns pontos limitantes, principalmente para teores considerados elevados. Nos Estados Unidos, por exemplo, os obstáculos mais comuns observados entre os departamentos de transporte estão relacionados à qualidade do material, heterogeneidade do RAP, características do ligante do RAP e sua interação com o ligante novo, método de dosagem, requisitos volumétricos, durabilidade, e uso de ligantes asfálticos modificados. Empreiteiros apontam a carência de especificações dos órgãos rodoviários, falta de controle do RAP (por ex.: composição ou procedência), presença de agentes contaminantes, umidade e a necessidade de maior controle de qualidade como as principais dificuldades para o acréscimo de fresado às misturas (COPELAND, 2011). Em alguns países, materiais virgens podem apresentar preços menores ou mais competitivos que os resíduos da pavimentação e, por esse motivo, além de questões relacionadas à distância de transporte e à necessidade de beneficiamento do RAP, sua incorporação nas misturas asfálticas novas passa a não ser tão vantajosa

economicamente. Além disso, empreiteiras ainda optam pela utilização da matéria-prima virgem, devido à falta de confiança nos produtos da reciclagem. A soma desses fatores leva à adoção de soluções que não façam uso, ou que utilizem o mínimo de fresado nas misturas asfálticas recicladas (ANTUNES; FREIRE; NEVES, 2019).

1.1 PROBLEMÁTICA DA PESQUISA

Dificuldades em definir métodos de dosagem mais precisos acabam inibindo a maximização do uso de RAP, em função da falta de conhecimento das características do material fresado e de alguns dos mecanismos envolvidos durante o processo da sua mistura com os outros componentes da reciclagem (LO PRESTI et al., 2016). Assumir, por exemplo, que o ligante do RAP irá se misturar completamente com o ligante asfáltico novo adicionado (hipótese de *full blending*) ainda é uma prática comum no momento de dosar uma mistura reciclada a quente (LO PRESTI et al., 2019). Supor essa condição, pode levar o projetista a adotar uma quantidade insuficiente de ligante a ser adicionado à nova mistura, proporcionando um concreto asfáltico mais suscetível ao trincamento por fadiga precoce ou à desagregação da massa asfáltica. Contudo, sabe-se que a interação, que pode ocorrer entre o asfalto envelhecido reaquecido do fresado e o ligante virgem, dá-se de maneira parcial. Não existe, porém, uma metodologia consensual que permita determinar com precisão esse grau de interação.

Atualmente, pesquisadores vêm empregando diferentes metodologias para investigar os mecanismos envolvidos no fenômeno de interação, com base nas propriedades de misturas asfálticas recicladas, como o módulo complexo, para estimar as propriedades dos ligantes combinados (COPELAND et al., 2010). Outro caminho pode ser através da adoção das técnicas de extração e recuperação, para aquisição dos ligantes provenientes de misturas recicladas, e posterior avaliação das suas propriedades físicas, reológicas e/ou químicas, por meio de testes laboratoriais, como penetração, módulo complexo, microscopia óptica, espectroscopia por infravermelho, entre outros (BOWERS et al., 2014a, 2014b; GASPAR, 2019; GOTTUMUKKALA et al., 2018; MOHAJERI; MOLENAAR; VAN DE VEN, 2014; SHIRODKAR et al., 2011). Com esses

processos, busca-se avaliar o fenômeno de interação para melhor compreender o comportamento da mistura reciclada.

Dentre os pontos discutidos, para garantir confiabilidade e incentivar o emprego das técnicas de reciclagem de pavimentos, é fundamental desenvolver ferramentas que permitam caracterizar adequadamente o material fresado, de maneira a extrair e recuperar o ligante asfáltico residual do RAP, a fim de determinar suas propriedades com maior acurácia. A partir dessas características estima-se garantir dosagens mais consistentes. Assim, o escopo dessa pesquisa está em compreender melhor a influência da extração, da recuperação, e das características do fresado, na dosagem de novas misturas asfálticas e na interação entre os ligantes. Dessa maneira, acredita-se ser possível auxiliar a impulsionar a prática de reciclagem e contribuir com o aperfeiçoamento dos métodos de dosagem de misturas asfálticas recicladas a quente.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral do trabalho é investigar os efeitos da caracterização do ligante asfáltico do RAP sobre a dosagem das misturas asfálticas recicladas a quente, bem como da interação entre os ligantes. Para isso, traçaram-se os seguintes objetivos específicos:

- Definir um protocolo de extração e recuperação de ligantes asfálticos, investigando possíveis efeitos de ambas as técnicas em suas propriedades reológicas;
- Analisar o impacto da variabilidade das propriedades reológicas do material fresado na determinação do ligante asfáltico indicado para a mistura asfáltica reciclada a quente;
- Avaliar o fenômeno de interação (DoB) entre ligantes, envelhecido e virgem, de misturas asfálticas recicladas a quente.

1.3 ESTRUTURAÇÃO DO TRABALHO

O presente trabalho será dividido em 5 capítulos.

No Capítulo 1 é feita uma conceituação sobre reciclagem de pavimentos, os aspectos do uso de material fresado, além da problemática e dos objetivos da pesquisa, seguidos da estruturação do trabalho.

O Capítulo 2 apresenta uma revisão sobre diferentes estudos que investigaram procedimentos de extração e recuperação de ligantes asfálticos e seus efeitos sobre propriedades desses ligantes. Além disso, tratou-se dos métodos de dosagem de misturas asfálticas a quente e do mecanismo de interação que ocorre entre o ligante do RAP e o agente de reciclagem (AR).

No Capítulo 3 é avaliada a extração e recuperação de ligantes asfálticos e o efeito do ligante recuperado de um RAP na dosagem de misturas recicladas.

O Capítulo 4 trata da avaliação do fenômeno de interação, ou *degree of blending* (DoB), entre ligantes asfálticos de misturas recicladas a quente.

No Capítulo 5 são apresentadas as considerações finais sobre os estudos realizados na pesquisa e sugestões para trabalhos futuros.

A Figura 2 apresenta um panorama geral da pesquisa a ser realizada.

Figura 2 – Panorama geral do plano de pesquisa

Fonte: Autor.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE LIGANTES ASFÁLTICOS

As duas principais razões para a aplicação de técnicas de separação dos componentes de misturas asfálticas estão relacionadas ao controle tecnológico e à análise das características de cada um desses materiais, uma vez que as misturas asfálticas estão sujeitas a variações devido às diferentes etapas do processo construtivo dos revestimentos, como mistura, transporte e compactação, bem como ao envelhecimento durante sua vida de serviço (HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018). A determinação das propriedades de um ligante asfáltico recuperado se inicia pelo processo de extração, por meio da dissolução com solvente das amostras provenientes de campo ou mesmo produzidas em laboratório, seguido da recuperação desse ligante, baseada em técnicas de destilação. Embora tal prática tenha se tornado mais comum nas últimas décadas, a utilização desses procedimentos é aplicada desde o início do século XX, quando laboratoristas buscavam determinar os efeitos da usinagem de misturas asfálticas sobre as características físicas do ligante (WAKEFIELD et al., 2018).

Em função das inovações tecnológicas e do apelo às questões ambientais nos últimos anos, a necessidade de se extrair e recuperar o ligante das misturas vem crescendo com o uso dos materiais fresados (*Reclaimed Asphalt Pavement* ou RAP). Entretanto, apesar dos seus benefícios (ZAUMANIS; MALLICK; FRANK, 2014), a variabilidade inerente do RAP, manifestada principalmente devido ao ligante asfáltico, ainda é um desafio entre pesquisadores e órgãos rodoviários. Estudos buscam avaliar o efeito do ligante envelhecido do RAP no desempenho de misturas recicladas e determinar as propriedades de ligantes combinados (novo e velho, presente no RAP), especialmente quando elevados teores de RAP são incorporados às novas misturas (HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018; WAKEFIELD et al., 2018). Outros autores têm investigado e reportado os efeitos que diferentes métodos de extração, tipos de solventes e de recuperação têm sobre as propriedades do ligante asfáltico recuperado. Um resumo dessas pesquisas é apresentado na Tabela 2, seguido do quantitativo

relacionado aos tipos de solventes, aos métodos de extração, de recuperação e aos tipos de materiais empregados, na Figura 3.

Tabela 2 – Estudos das propriedades de ligantes recuperados com diferentes métodos

Autor	Solvente	Extração	Recuperação	Materiais
Abu-Elgheit, Hancock e Traxler (1969)	<ul style="list-style-type: none"> • Benzeno • Benzeno-etanol • Tricloroetileno • Tricloroetano 	Sem extração	Rotavapor	Ligantes convencionais
Abu-Elgheit e Ijam (1982)	<ul style="list-style-type: none"> • Tricloroetileno • Tricloroetano 	Sem extração	Rotavapor	Ligante convencional
Burr et al. (1990)	Tricloroetileno	<ul style="list-style-type: none"> • Sem extração • Refluxo • Imersão 	<ul style="list-style-type: none"> • Abson • Rotavapor 	Ligantes convencionais
Burr et al. (1991)	<ul style="list-style-type: none"> • Tricloroetileno • Triclorometano • Diclorometano • Tricloroetano • Tolueno • Tetracloroeto de Carbono 	Sem extração	Rotavapor	Ligantes convencionais
Burr et al. (1994)	<ul style="list-style-type: none"> • Tricloroetileno • Tolueno • Tricloroetileno com etanol • Tolueno com etanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Sem extração • Centrífuga • SHRP¹ 	Rotavapor	Ligantes convencionais
Stroup-Gardiner e Nelson (2000)	<ul style="list-style-type: none"> • Tricloroetileno • Brometos de n-propila 	Centrífuga	Rotavapor	<ul style="list-style-type: none"> • Ligantes convencionais • AMP²
Collins-Garcia et al. (2000)	<ul style="list-style-type: none"> • Tricloroetileno • Brometo de n-propila 	Refluxo	Rotavapor	<ul style="list-style-type: none"> • Ligantes convencionais • AMB³
Castro Neto (2000)	<ul style="list-style-type: none"> • Benzeno • Tricloroetileno 	<ul style="list-style-type: none"> • Centrífuga • Refluxo 	Abson	• Ligante convencional
McDaniel et al. (2000)	<ul style="list-style-type: none"> • Tolueno • Tricloroetileno 	<ul style="list-style-type: none"> • Centrífuga • SHRP 	<ul style="list-style-type: none"> • Abson • Rotavapor 	Não informado
Nösler, Tanghe e Soenen (2008)	<ul style="list-style-type: none"> • Diclorometano • Tricloroetileno • Tolueno 	<ul style="list-style-type: none"> • Sem extração • Soxhlet • Centrífuga 	Rotavapor	AMP
Piérard, Vansteenkiste e Vanelstraete (2010)	<ul style="list-style-type: none"> • Tolueno • Diclorometano • Tricloroetileno 	<ul style="list-style-type: none"> • Centrífuga • <i>Rotation Bottle</i> • <i>Mild Agitation</i> 	Rotavapor	AMP
Mouillet et al. (2013)	Tetracloroetileno (ou percloroetileno)	Centrífuga	Rotavapor	AMP
Diefenderfer (2014)	Brometo de n-propila	Sem extração	<ul style="list-style-type: none"> • Abson • Rotavapor 	Ligantes convencionais
Hugener e Pittet (2016)	<ul style="list-style-type: none"> • Tolueno • Xileno • Diclorometano • Tetracloroetileno 	<ul style="list-style-type: none"> • Sem extração • Imersão 	Rotavapor	AMP
AbuHassan (2016)	<ul style="list-style-type: none"> • Tricloroetileno • Brometo de n-propila • Tolueno 	Centrífuga	Abson	Ligantes convencionais

Ge et al. (2017)	Tricloroetileno	Sem extração	Sem recuperação	Ligantes convencionais
Rodezno e Julian (2018)	<ul style="list-style-type: none"> • Tricloroetileno • Tolueno • Brometo de n-propila 	<ul style="list-style-type: none"> • Centrífuga • Automatizado • Refluxo • Forno de ignição 	Abson	<ul style="list-style-type: none"> • Ligantes convencionais • Não informado
Hospodka, Hofko e Blab (2018)	Tetracloroetileno	Sem extração	Rotavapor	<ul style="list-style-type: none"> • Ligantes convencionais • AMP
Ge et al. (2019)	Tricloroetileno	Sem extração	Sem recuperação	Ligante convencional
AbuHassan et al. (2019)	<ul style="list-style-type: none"> • Tricloroetileno • Brometo de n-propila • Tolueno 	Centrífuga	Abson	Ligantes convencionais
Mikhailenko, Webber e Baaj (2019)	<ul style="list-style-type: none"> • Tricloroetileno • Diclorometano • Tolueno • Xileno • Solventes a base de petróleo • <i>Blend</i> de solventes clorados • Solventes a base de biomateriais 	Centrífuga	Sem recuperação	<ul style="list-style-type: none"> • Ligante convencional • AMP • Não informado

Nota: ¹SHRP = *Modified Strategic Highway Research Program (SHRP) Extraction and Recovery Technique* - (AASHTO TP2, 1996). ²AMP = Asfalto modificado por polímero. ³AMB = Asfalto modificado por borracha.

Fonte: Autor.

Figura 3 – Quantitativo dos respectivos: (a) tipos de solvente, (b) métodos de extração, (c) de recuperação e (d) ligantes empregados nas pesquisas

Fonte: Autor.

Nota-se que as pesquisas desenvolvidas contam com uma variada gama de materiais, como solventes a base de cloro e não clorados, ligantes com e sem modificação, misturas asfálticas e RAP de diferentes idades, além de técnicas de extração e metodologias distintas para obtenção e avaliação dos materiais recuperados. No geral, os principais aspectos abordados foram: (i) aplicação de diferentes tipos de solventes e os seus efeitos nas características de ligantes asfálticos (ABUHASSAN, 2016; ABUHASSAN et al., 2019; BURR et al., 1991, 1994; MIKHAILENKO; WEBBER; BAAJ, 2019; PIÉRARD; VANSTEENKISTE;

VANELSTRAETE, 2010; STROUP-GARDINER; NELSON, 2000); (ii) efeito dos métodos de extração sobre as propriedades físicas, reológicas e químicas dos ligantes convencionais ou modificados (MOUILLET et al., 2013; NÖSLER; TANGHE; SOENEN, 2008; PETERSON et al., 2000; PIÉRARD; VANSTEENKISTE; VANELSTRAETE, 2010; RODEZNO; JULIAN, 2018); (iii) eficiência da remoção do solvente das amostras de ligante asfáltico pelos procedimentos Abson ou rotavapor, em alguns casos ambos foram comparados (BURR et al., 1990; DIEFENDERFER, 2014; PETERSON et al., 2000); além da (iv) influência da recuperação nas características físicas, reológicas e químicas desses ligantes (BURR et al., 1990, 1991; CASTRO NETO, 2000; DIEFENDERFER, 2014; HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018; HUGENER; PITTET, 2016; MCDANIEL et al., 2000; NÖSLER; TANGHE; SOENEN, 2008). Apesar dos pontos em comum investigados, ainda há divergências entre os autores quanto às variações de características intrínsecas do ligante asfáltico, após passar por diferentes técnicas de extração e recuperação.

2.2 AS DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO

2.2.1 Métodos de extração de ligante asfálticos

Wakefield et al. (2018) apontam que as primeiras discussões sobre os procedimentos de extração e recuperação, datadas de 1903, traziam como solução o uso do solvente dissulfeto de carbono (CS_2) para remoção do ligante asfáltico, seguida de uma destilação simples para a recuperação do mesmo. Entretanto, esse processo passou por algumas adaptações, como o aumento da temperatura de recuperação com aplicação de vácuo e um maior tempo de destilação, pois se acreditava que as condições impostas à solução proveniente da extração, apenas com a destilação simples, não seriam suficientes para que o solvente fosse removido integralmente do ligante.

A necessidade de explorar novos tipos de solventes surgiu devido à elevada volatilidade e inflamabilidade do CS_2 (DAVIDSON et al., 1989). Com isso, em 1933, o químico Gene Abson introduziu um novo método de recuperação de ligante asfáltico, que fazia uso do benzeno como solvente para extração, em substituição ao CS_2 (ABSON, 1933). Durante os anos de 1927 e

1969, Davidson et al. (1989) citam que, de 14 estudos que empregaram algum tipo de solvente em métodos de extração de ligantes, 9 utilizaram o benzeno. No entanto, na década de 1960, já eram relatadas evidências do caráter carcinogênico do mesmo (CRONKITE, 1961; FORNI; MOREO, 1969; VIGLIANI; SAITA, 1964).

A partir da década de 1960, solventes a base de cloro passaram a ser comercializados, como o tricloroetileno (C_2HCl_3), tricloroetano ($C_2H_3Cl_3$) e cloreto de metileno (CH_2Cl_2), e se mostraram tão eficazes quanto o benzeno na remoção do ligante asfáltico das misturas (DAVIDSON et al., 1989). O tricloroetileno se tornou popular por ser uma alternativa mais vantajosa que o benzeno, esse último classificado como mais tóxico e inflamável, e que progressivamente foi abolido dos procedimentos de extração, quando comprovado seu efeito cancerígeno (BURR et al., 1991). Durante esse período, foi aprovado em 1963, também pela ASTM, a normativa com diferentes métodos de extração de ligantes das misturas asfálticas com uso de reagentes, como o tricloroetileno ou cloreto de metileno, atual ASTM D2172 (2017). Entre esses, estão o método da centrífuga, por refluxo, e de extração a vácuo, menos utilizados entre os três (MIKHAILENKO; WEBBER; BAAJ, 2019).

No método da centrífuga, Método A, representado na Figura 4(a), a amostra é imersa em solvente e a solução residual é drenada durante um processo de centrifugação. Esse processo é repetido e concluído de maneira visual, até que a solução que está sendo extraída passe a apresentar a coloração do solvente utilizado, indicando que não é possível extrair mais, ou não há mais, ligante a ser removido. Dentre todas as pesquisas avaliadas, o método por meio da centrifugação foi o mais utilizado, corroborando com uma enquete, feita por Mikhailenko e Baaj (2017), com diferentes agências governamentais e laboratórios de pesquisa de países da Europa (Bélgica, França, Inglaterra e Suécia) e da América do Norte (Estados Unidos e Canada). De 38 laboratórios entrevistados, 32 afirmaram fazer uso da centrifugação como procedimento de extração do ligante das misturas. Ainda que empregado pela maioria dos estudos analisados, por se tratar de um equipamento relativamente barato e de simples execução, a extração por meio da centrifugação pode gerar resultados não confiáveis e de variação insatisfatória quanto à determinação do teor de ligante. Tais efeitos podem se dar devido à ineficiência da remoção do ligante asfáltico,

provocando um acúmulo de finos ao ligante não extraído, além da possibilidade da não retenção dos finos pelo papel filtro, material esse que, posteriormente, pode alterar propriedades do ligante asfáltico recuperado (GONÇALVES, 2017; GONÇALVES et al., 2020; MCDANIEL et al., 2000).

Figura 4 – Diferentes aparatos para extração de ligantes asfálticos de misturas: (a) método da centrifuga, (b) por refluxo, e (c) extração a vácuo

Fonte: ASTM D2172 (2017).

O método de extração por refluxo, Método B, ilustrado na Figura 4(b), consiste em chapas metálicas que esquentam o solvente até que ele evapore e passe sobre a amostra de mistura asfáltica, inserida em cones de malha aramada revestidos com papel filtro. Em seguida, o solvente condensado permeia a mistura até que saia do cone mais inferior com a coloração mais próxima do solvente original. No entanto, estudos afirmam que o método deve ser evitado quando o objetivo é avaliar as propriedades do ligante asfáltico recuperado, devido às temperaturas elevadas do processo, além de demandar um tempo maior de execução quando comparado a outros métodos, principalmente, para misturas recicladas ou RAP, e apresentar maior variabilidade de resultados em relação ao método automatizado de extração e por centrifugação (BURR et al., 1991; MEHTA et al., 2012; RODEZNO; JULIAN, 2018).

Já, no método a vácuo, Método C, apresentado na Figura 4(c), a dissolução do ligante ocorre em um recipiente cuja mistura asfáltica passa por um extrator a vácuo, que usa da sucção para puxar a solução que transpassará uma série de filtros. Adiciona-se mais solvente à mistura para que o processo seja repetido, até que a solução extraída apresente uma coloração mais parecida à do solvente original e que o agregado esteja limpo visualmente. Nenhum dos trabalhos analisados nessa pesquisa fez uso do método. Mehta et al. (2012), Rodezno e Julian (2018), e Mikhailenko, Ataeian e Baaj (2019), citam-no como um procedimento pouco utilizado, o que proporciona informações insuficientes sobre seu desempenho e efeitos sobre as propriedades do ligante. No entanto, por não submeter a solução da extração a altas temperaturas, descarta-se a possibilidade de envelhecimento do ligante em função de aquecimento excessivo, e tende a remover satisfatoriamente o ligante de agregados com elevada absorção (MIKHAILENKO; ATAELIAN; BAAJ, 2019).

No final de década de 1990, um aparelho composto de um sistema cíclico automatizado para extração de ligantes foi desenvolvido, com o objetivo de reduzir a influência do operador e a variabilidade na determinação do teor de ligante asfáltico das misturas. Baseado no método de extração por refluxo, o procedimento faz a injeção de solvente frio diretamente na mistura, através de uma bomba com controle de fluxo e, a partir de uma série de peneiras, ocorre a separação dos agregados da solução (ligante mais solvente). Posteriormente, essa solução passa por um sistema de destilação, onde o solvente é removido parcialmente e o ligante pode ser recuperado (MIKHAILENKO; ATAELIAN; BAAJ, 2019). Um esquema genérico desse sistema automatizado é apresentado na Figura 5.

Figura 5 – Esquema da unidade de extração automatizada

Fonte: Adaptado de ASTM D8159 (2019).

Os resultados de extração pelo método automatizado, para determinação do teor de ligante de misturas asfálticas, demonstraram ser mais consistentes quando comparados aos do método por refluxo (RODEZNO; JULIAN, 2018). Recentemente, tem-se tornado comum o uso de aparelhos que visam extrair o ligante asfáltico, tanto de misturas produzidas em laboratório quanto nas provenientes de campo, de maneira automatizada. Estudos comprovaram que, além da maior praticidade na execução do ensaio, menor exposição do operador ao solvente e aos demais materiais aquecidos, a extratora automatizada garante menores valores de desvio padrão ou similares, quando comparados aos de outros procedimentos de extração de ligantes (JONES; ARJES; BARGER, 2017; MIKHAILENKO; BAAJ, 2017; RODEZNO; JULIAN, 2018).

Outros procedimentos menos usuais, como SHRP, *Mild Agitation*, *Rotation Bottle*, Soxhlet e técnicas simples de dissolução por imersão também são abordados na literatura (BURR et al., 1990, 1994; HUGENER; PITTET, 2016; MCDANIEL et al., 2000; NÖSLER; TANGHE; SOENEN, 2008; PIÉRARD; VANSTEENKISTE; VANELSTRAETE, 2010). O método SHRP consiste na combinação da extração a frio por meio de um cilindro rotacional, responsável pela dissolução da mistura asfáltica, seguido da recuperação do ligante pelo evaporador rotativo, conforme na época norma provisória AASHTO TP2 (1996),

atualmente inativa. A Figura 6 apresenta um esquema do procedimento, que demonstrou ser satisfatório para remoção e recuperação do ligante de misturas asfálticas recicladas, mas com ressalvas quanto à remoção e retenção de finos ineficiente no caso do RAP (MCDANIEL et al., 2000).

Figura 6 – Aparato de extração e recuperação SHRP

Fonte: Adaptado de AASHTO TP2-94 (1996).

O procedimento *Mild Agitation*, não especificado, consiste na dissolução da mistura asfáltica sob agitação em um recipiente fechado por tempo determinado. Os métodos *Rotation Bottle* e Soxhlet seguem a norma EN 12697-1 (2007), o primeiro se dá por meio de cilindros rotativos preenchidos com

solvente especificado e a mistura asfáltica, ambos conduzidos à temperatura ambiente. Já, o método Soxhlet segue a mesma premissa da extração por refluxo, com uso de um aparato de vidro, e difere pelas temperaturas de ensaio, que são cerca de duas vezes menores para esse procedimento (GASPAR et al., 2017; NÖSLER; TANGHE; SOENEN, 2008). Na Tabela 3, consta um resumo dos métodos de extração empregados nas pesquisas, apontando possíveis vantagens e desvantagens.

Tabela 3 – Vantagens e desvantagens dos métodos de extração de ligantes

Método de extração	Especificação	Temperatura do solvente	Vantagens	Desvantagens
Centrifugação	ASTM D2172 (2017) e DNER-ME 053 (1994)	Ambiente	Simples e rápida execução, muito utilizado, barato	Extração insuficiente e perda de material fino
Refluxo	ASTM D2172 (2017)	Quente	Simples execução, muito utilizado	Pode afetar propriedades do ligante, risco ao usuário – elevada temperatura – e tempo de execução
À vácuo		Ambiente	Precisão para agregados de alta absorção	Pouco utilizado, difícil limpeza
Automatizado	ASTM D8159 (2019)	Várias	Baixa variabilidade, mais seguro ao usuário – menor exposição à temperatura e solvente; sem interferência do usuário	Pouco utilizado e alto custo
SHRP	AASHTO TP2 (1996)	Ambiente	Menor impacto na propriedade do ligante	Pouco utilizado, alto custo e tempo de execução
<i>Rotation bottle</i>	EN 12697-1 (2007)	Ambiente	Simples e rápida execução, barato	Extração insuficiente, pode afetar propriedades do ligante
<i>Mild agitation</i>	Não especificado		Simples execução, barato	Pouco utilizado, alto tempo de execução e temperatura podem afetar propriedades do ligante
Soxhlet	EN 12697-1 (2007)	Quente		

Fonte: Autor.

2.2.2 Métodos de recuperação de ligante asfálticos

O método de recuperação Abson, representado na Figura 7, além de substituir o CS₂, modificou o processo de destilação através da injeção de dióxido de carbono (CO₂), a fim de reduzir a pressão do vácuo aplicada e a agitação mecânica, facilitando a remoção do solvente em temperaturas mais baixas, de 149 a 163°C. A partir de ligantes asfálticos com diferentes consistências, observou-se uma variação de até 3% nos valores de penetração

para os ligantes recuperados quando comparados aos originais (ABSON, 1933). Em 1961, foi então aprovada pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) uma normativa para recuperação de ligantes asfálticos, a atual ASTM D1856 (2015) (Davidson et al., 1989).

Figura 7 – Equipamento de recuperação Abson

Fonte: Adaptado de Morilha Junior (2004)

Em meados da década de 1970, o uso do evaporador rotativo (rotavapor ou rotaevaporador) se tornou comum nos laboratórios de pavimentação. Uma imagem do equipamento e de seus componentes é apresentada na Figura 8. Nesse procedimento, a solução de solvente e ligante é colocada em um frasco de destilação aquecido por um banho de óleo quente. Aplica-se, parcialmente, um vácuo no sistema, juntamente de um fluxo de gás de nitrogênio (N_2) ou CO_2 , como preconiza a norma ASTM D5404 (2017), a fim de remover o solvente da amostra e minimizar o envelhecimento durante o processo, devido à oxidação dos hidrocarbonetos suscetíveis no ligante. Diferentemente, a norma europeia EN 12697-3 (2018) dispensa o uso do fluxo de gás, mas exerce uma pressão de vácuo maior no sistema, suficiente para mitigar a presença do gás oxigênio (O_2). Apesar de mais caro, o rotavapor apresenta vantagens sobre o método Abson, como: maior praticidade de execução, garantia de uma consistência uniforme do ligante asfáltico devido à rotação, necessidade de menor aquecimento da

amostra, melhor desempenho quanto à remoção do solvente, e dispensa destilação primária da solução da extração (MEHTA et al., 2012; MIKHAILENKO; WEBBER; BAAJ, 2019; WAKEFIELD et al., 2018). Ainda assim, vale ressaltar que ambos os métodos de recuperação, Abson e rotavapor, têm dependência direta do operador, condição que pode ser crucial nas características do produto final da recuperação.

Figura 8 – Evaporador rotativo e componentes do sistema

Fonte: Autor.

2.3 EFEITOS DA EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO NAS PROPRIEDADES DOS LIGANTES

2.3.1 Efeitos dos solventes nas características dos ligantes

Desde a popularização do uso de solventes a base de cloro, há 60 anos, estudos buscam compreender quais os efeitos dos diferentes tipos de agentes dispersantes nas propriedades dos ligantes asfálticos recuperados (ABU-ELGHEIT; HANCOCK; TRAXLER, 1969; BURR et al., 1994; MIKHAILENKO; WEBBER; BAAJ, 2019; STROUP-GARDINER; NELSON, 2000). Entretanto, avaliar esses efeitos se torna uma tarefa difícil, a partir do momento em que

muitos fatores (aliados aos procedimentos de extração e recuperação) podem interferir nas características do material recuperado. Além de diferentes tipos de solventes e ligantes asfálticos, as condições de temperatura, ar e iluminação ambiente, e o tempo de exposição do soluto ao solvente, também são condicionantes (BURR et al., 1991). Por isso, pesquisadores optaram por avaliar os efeitos de solventes em ligantes asfálticos ao não realizar os procedimentos de extração seguido da recuperação, descartando a hipótese de que esses tenham modificado o comportamento final do ligante (GE et al., 2017, 2019). Ainda assim, não considerar as demais condições impostas ao material durante ambos os procedimentos – extração e recuperação – nem sempre é a melhor opção, já que o ligante, para ser caracterizado, deve obrigatoriamente passar por algum método que permita sua separação da mistura asfáltica de maneira a preservar suas características originais. Outros trabalhos analisaram a ação dos solventes após extrações e/ou recuperações, sendo os métodos por centrifugação e rotaevaporação os mais comuns, respectivamente (ABU-ELGHEIT; HANCOCK; TRAXLER, 1969; BURR et al., 1991, 1994; HUGENER; PITTET, 2016; MIKHAILENKO; WEBBER; BAAJ, 2019; PIÉRARD; VANSTEENKISTE; VANELSTRAETE, 2010).

Entre as décadas de 1960 e meados de 1990, as técnicas de laboratório mais comuns utilizadas na análise de ligantes asfálticos recuperados tomavam como base suas propriedades físicas, por meio dos ensaios de resistência à penetração e ponto de amolecimento; e químicas, com uso da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier usando o método de refletância total atenuada (do inglês, *Attenuated Total Reflection - Fourier Transform Infrared Spectroscopy* ou ATR-FTIR) e da técnica de cromatografia por permeação em gel (do inglês, *Gel Permeation Chromatography* ou GPC), além da verificação de sua viscosidade.

Abu-Elgheit, Hancock e Traxler (1969), por exemplo, avaliaram os efeitos do benzeno, benzeno-etanol, tricloroetileno e tricloroetano em uma série de ligantes, e observaram que a medida de viscosidade cresceu para todos os casos, sendo esse aumento superior para os solventes clorados. O teor de oxigênio dos ligantes asfálticos foi determinado através da análise por ativação com nêutrons antes e após a recuperação por rotavapor, conduzido a 100°C para evitar qualquer oxidação ou superaquecimento. Esse material recuperado,

no geral, apresentou menor teor de oxigênio que a amostra de referência, o que indica que os ligantes recuperados sofreram algum nível de oxidação. Em um estudo posterior, uma análise da composição e consistência de ligantes, tratados com tricloroetileno e tricloroetano, demonstrou acréscimo do ponto de amolecimento e diminuição dos valores de penetração, indicativos do endurecimento desses ligantes. Análises da composição química das frações asfálticas revelaram uma diminuição dos saturados, naftenos, hidrogênio (H), nitrogênio (N), níquel (Ni) e vanádio (V), e um aumento de aromáticos polares e asfaltenos, junto com a incorporação de cloro (Cl) em todas as frações. Essas mudanças estruturais, responsáveis por tornar o asfalto mais duro e viscoso, são interpretadas em termos de ciclização dos saturados (conversão dos saturados em estruturas de anel mais condensadas); aromatização de naftenos; e ligação de radicais livres a elementos neutros em virtude do alto teor de asfaltenos. Quando comparados os tipos de solventes, o material recuperado do tricloroetano mostrou estar mais consistente do que o recuperado do tricloroetileno (ABU-ELGHEIT; IJAM, 1982). Para Hagen et al. (1984), componentes não voláteis remanescentes do solvente tetracloroetano, como o *p*-dioxano, podem ser os causadores desse endurecimento do ligante asfáltico após sua recuperação.

Características semelhantes foram reportadas por demais autores, que também levaram em consideração os efeitos da luminosidade, da presença de oxigênio e da temperatura no endurecimento dos ligantes, por meio das análises químicas de GPC e ATR-FTIR e da variação da viscosidade (BURR et al., 1991, 1994). Novamente, foram relatados efeitos dos solventes sobre as características dos ligantes, exemplificados pelo acréscimo de viscosidade em função do tempo e das condições do meio em que as amostras foram submetidas aos solventes tetracloreto de carbono, diclorometano, tricloroetano, tolueno, triclorometano e tricloroetileno. Esse aumento ocorreu para todos os solventes testados (BURR et al., 1991). Tempos de 15 minutos podem elevar de 7,99 a 17,70% a viscosidade do material recuperado, por exemplo.

Pesquisas recentes vêm empregando outros solventes, como brometo de *n*-propila, tetracloroetileno e até mesmo derivados de matérias biodegradáveis, com o objetivo de garantir maior eficiência das extrações ou introduzir materiais ambientalmente “amigáveis” e que sejam menos prejudiciais à saúde. Além

disso, as técnicas de investigação passaram a considerar as características reológicas dos materiais, juntamente às químicas e físicas (ABUHASSAN, 2016; COLLINS-GARCIA et al., 2000; HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018; HUGENER; PITTET, 2016; MIKHAILENKO; WEBBER; BAAJ, 2019).

Nos anos 2000, o brometo de n-propila passou a ser objeto de estudo como uma alternativa aos solventes clorados. Considerado menos prejudicial à saúde, análises da sua influência no comportamento de diferentes ligantes asfálticos foram realizadas e comparadas ao tricloroetileno. Não foram encontradas diferenças significativas entre solventes, quanto à solubilidade, viscosidade, penetração e aos métodos de extração por refluxo e recuperação por rotavapor (COLLINS-GARCIA et al., 2000). Outros autores evidenciaram um potencial limitado de envelhecimento pelo brometo de n-propila, dependendo mais das variáveis de mistura (STROUP-GARDINER; NELSON, 2000). Como ilustra a Figura 9, os ensaios de propriedades reológicas indicam, na maioria dos casos, diferenças estatisticamente pouco expressivas, quando comparados ligantes recuperados aos originais, sem recuperação, em função do tipos de solvente (tricloroetileno e quatro brometos de n-propila, Lenium, EnSolv, Leksol e Hypersolv). Nota-se uma dependência do tipo de ligante, por exemplo, quando combinados o ligante PG 64-22 aos solventes EnSolv ou Leksol, observa-se resultados com diferenças estatisticamente altas. Essa condição pode ser um fator importante quando consideramos que os processos de extração e recuperação são realizados em amostras de RAP, e que os tipos de mistura e ligante são muitas vezes desconhecidos.

Figura 9 – Diferença estatística do parâmetro reológico $G^*/\sin\delta$ de ligantes recuperados

Fonte: Adaptado de Stroup-Gardiner e Nelson (2000)

Demais estudos reafirmam que a presença do solvente tricloroetileno em ligantes recuperados geram um nível significativo de amolecimento, com redução do valor de $|G^*|$ em até dez vezes seu valor com a presença de 6% de tricloroetileno, por exemplo, o que pode levar à subestimação da rigidez real do material e, conseqüentemente, da extensão de envelhecimento do ligante (ABUHASSAN, 2016; ABUHASSAN et al., 2019; BURR et al., 1994; GE et al., 2017, 2019). Sua presença pode ser identificada a partir de variações nos comprimentos de onda $834\text{-}848\text{ cm}^{-1}$ e $918\text{-}938\text{ cm}^{-1}$, pela espectroscopia ATR-FTIR (GE et al., 2019). Já, o solvente tetracloretileno pode ser detectado a partir da presença dos picos em duas bandas características, de 909 cm^{-1} e 777 cm^{-1} (MOUILLET et al., 2013). Na Figura 10, é ilustrada a diferenciação entre espectros de ligantes asfálticos com e sem a presença de tetracloretileno, após os procedimentos de extração e recuperação com uso desse solvente.

Figura 10 – Verificação da presença de tetracloroetileno em ligantes por espectroscopia

Fonte: Adaptado de Mouillet *et al.* (2013).

Esses valores correspondem, respectivamente, a dois modos de vibração das ligações covalentes de CCl_2 , presentes no tetracloroetileno, os estiramentos assimétrico e simétrico, cujo valor pode variar de 3 a 6 cm^{-1} (FERREIRA, ESCALANTE; TUCCERI, 2015; LEMMON; MCLINDEN; FRIEND, 2017). Hospodka, Hofko e Blab (2018) afirmam que as alterações reológicas são pouco significativas em função do tetracloroetileno, desde que o dispersante seja removido suficientemente até uma taxa de solvente residual na amostra inferior a 1%, como ilustra a Figura 11. Observa-se que, com a remoção do solvente a taxas inferiores a esse limite, o resultado de $|G^*|$ tende a diferir em percentuais inferiores a 10%, quando comparado o ligante original com o ligante recuperado.

Figura 11 – Impacto do solvente no módulo de cisalhamento dinâmico, $|G^*|$, em ligantes recuperados

Fonte: Adaptado de Hospodka et al. (2018).

O tolueno demonstra menor efeito sobre o comportamento reológico de ligantes recuperados, porém possui menor capacidade de dissolução que solventes clorados, como tricloroetileno e diclorometano, provavelmente devido à sua compatibilidade baixa em termos de solubilidade em relação aos ligantes (MIKHAILENKO; WEBBER; BAAJ, 2019). Por esse motivo, são necessárias grandes quantidades para extrair completamente o ligante envelhecido do RAP, misturas convencionais e modificadas por polímero (ABUHASSAN, 2016; MCDANIEL et al., 2000; MIKHAILENKO; WEBBER; BAAJ, 2019). Na Tabela 4, são apresentados os diferentes solventes encontrados na literatura, resumidos conforme: formulação química, pontos de ebulição, densidade, vantagens e desvantagens (HUGENER; PITTET, 2016; MIKHAILENKO; ATAEIAN; BAAJ, 2019; STENENS; EISENMANN, 1997; ZIYANI et al., 2017).

Tabela 4 – Tipos de solventes utilizados no processo de extração e recuperação

Solvente	Fórmula	Ebulição	Densidade	Vantagem	Desvantagem
Benzeno	C_6H_6	80,1°C	0,879	Baixo custo	Provável carcinógeno, mutagênico, risco à saúde e inflamável
Dissulfeto de carbono	CS_2	46,2°C	1,263		Risco à saúde e inflamável
Brometo de n-propila	C_3H_7Br	71°C	1,354	Bom para RAP, evapora rápido, reutilizável	Risco ao usuário e ambiente, corrosivo
Bio-solvente (d-limoneno)	-	151°C a 189°C	0,860	Material “verde”	Alto custo, alto ponto de ebulição, alta quantidade necessária
Tricloroetano	CH_3-CCl_3	74,1°C	1,339	Mais usado, evapora rápido e reutilizável	Risco ao usuário e ambiente, pode afetar o ligante
Diclorometano	CH_2Cl_2	40,0°C	1,327		Provável carcinógeno, risco ao usuário e ambiente, pode afetar o ligante
Tricloroetileno	$CCl_2=CHCl$	87,0°C	1,464		Provável carcinógeno, risco ambiental e pouco utilizado
Tetracloroetileno (percloroetileno)	C_2Cl_4	121,0°C	1,623	Boa capacidade de dissolução	Provável carcinógeno, risco ambiental e pouco utilizado
Tolueno	$C_6H_5-CH_3$	110,6°C	0,867	Mais seguro, bom para polímeros	Inflamável
Xileno	$C_6H_4(CH_3)_2$	140,0°C	0,864		Pouco utilizado, risco à saúde, alto ponto de ebulição

Nota: tabela adaptada de Mikhailenko, Ataiean e Baaj (2019), foram inseridas mais informações a respeito dos solventes benzeno, diclorometano, tricloroetano, tricloroetileno, tetracloroetileno (percloroetileno) e tolueno.

De forma geral, solventes clorados têm o melhor efeito em termos de dissolução do ligante, com ou sem modificação por polímero, necessitando de menos tempo e garantindo maior eficiência para os processos de extração. No entanto, esses trazem riscos à saúde e podem afetar as propriedades químicas e reológicas dos ligantes. Portanto, é importante: evitar tempos excessivos de exposição do ligante aos solventes, principalmente aos clorados, para mitigar quaisquer efeitos sobre suas propriedades; remover ao máximo o solvente presente no ligante; e buscar alternativas menos prejudiciais ambientalmente e ao usuário, como bio-solventes.

2.3.2 Efeitos da extração nas características dos ligantes

Conhecer as propriedades do ligante recuperado de amostras de RAP é fundamental para determinação de como o ligante envelhecido deve ser usado em uma mistura reciclada. Porém, independentemente do motivo da extração e recuperação, além do solvente, o método adotado pode impactar nas

propriedades físicas, químicas e reológicas resultantes do ligante asfáltico recuperado. Estudos vêm analisando os efeitos que diferentes processos de extração e de recuperação têm sobre ligantes asfálticos, considerando variações de temperatura, tempo de recuperação, tipo de solvente, aplicação de vácuo e/ou gases injetados ao sistema, ou mesmo a quantidade de solução recuperada (BURR et al., 1990, 1991; DIEFENDERFER, 2014; HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018; HUGENER; PITTET, 2016; MCDANIEL et al., 2000).

Diferentes pesquisas já reportaram que a mudança do método adotado para extração de ligantes pode gerar variações nas propriedades dos ligantes asfálticos (BURR et al., 1990; MCDANIEL et al., 2000; RODEZNO; JULIAN, 2018). Quando comparados os métodos de extração a frio ao método a quente por refluxo, Burr et al. (1990) observaram que os ligantes expostos a elevadas temperaturas podem ter um ganho de 20 a 40% na viscosidade. McDaniel et al. (2000), a partir de ensaios reológicos, obtiveram maiores valores do parâmetro de deformação permanente $G^*/\sin\delta$ para ligantes provenientes do processo de centrifugação, ao comparar com os dados após à extração SHRP, para o mesmo tipo de ligante, solvente e recuperação. Essa diferença observada pode estar relacionada à deficiência da centrifugação em filtrar os finos (GONÇALVES, 2017; GONÇALVES et al., 2020), que são carregados e recuperados junto à solução da extração, de ligante mais solvente.

Recentemente, o projeto WHRP 0092-16-02 (RODEZNO; JULIAN, 2018) comparou os métodos de extração por centrifugação, automatizado e por refluxo, quanto ao teor de ligante e à variabilidade do grau de desempenho (do inglês, *Performance Grade* ou PG) dos ligantes, de misturas recicladas e diferentes tipos de RAP, após recuperação pelo rotavapor. Os testes foram conduzidos em duas etapas, a fim de avaliar os procedimentos em termos de variabilidade, sendo a primeira etapa conduzida no *National Center for Asphalt Technology* (NCAT), em seguida, foram comparados os resultados aos de outros 5 laboratórios, com base nos mesmos materiais e procedimentos de extração-recuperação. Segundo os autores, foi possível concluir que, independentemente do método de extração ou solvente empregado, não houve mudança significativa no grau de desempenho dos ligantes recuperados. Diferentemente de outros autores (GONÇALVES, 2017; GONÇALVES et al., 2020; MCDANIEL et al., 2000), Rodezno e Julian (2018) não reportaram deficiências da centrifugação em

filtrar os finos, e de como isso pode ou não afetar, tanto a determinação de teor de ligante asfáltico, quanto as suas propriedades.

Nota-se a importância em se utilizar um mesmo procedimento, material, mas diferentes operadores, o que permite uma avaliação estatística dos métodos de extração. Além disso, quando o fim é avaliar as propriedades do ligante recuperado, a escolha do método também deve levar em conta condições que garantam a integridade da amostra, evitando temperaturas de condicionamento elevadas (por ex.: refluxo ou Soxhlet) e perda de material/contaminação por finos (por ex.: centrifugação). E, por fim, atentar aos métodos de caracterização dos ligantes recuperados é fundamental, uma vez que somente as propriedades físicas e reológicas (a depender das condições de ensaio) talvez não sejam suficientes para detectar reais alterações do material que passou pela extração.

2.3.3 Efeitos da recuperação nas características dos ligantes

Quanto à eliminação do solvente das soluções provenientes da extração, alterações na temperatura dos procedimentos de recuperação (rotavapor e Abson) e o tipo de ligante afetam a eficiência da remoção. Temperaturas mais elevadas tendem a melhor desassociar solvente e ligante asfáltico (BURR et al., 1990; HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018; MCDANIEL et al., 2000). Entretanto, à medida que o solvente é removido, sua mobilidade é reduzida devido ao aumento da viscosidade do ligante, aumentando a resistência à difusão (BURR et al., 1990). Em função disso, atingir uma taxa de solvente residual nula acaba se tornando difícil.

Um extenso estudo sobre técnicas de incorporação de RAP em misturas asfálticas quentes, conduzido por McDaniel et al. (2000), comparou o comportamento reológico de ligantes recuperados de RAP de diferentes origens, a partir das técnicas de recuperação por rotavapor e Abson. O comparativo demonstrou que as amostras recuperadas pelo método de Abson resultaram em valores mais baixos do parâmetro $G^*/\sin\delta$, quando comparado ao rotavapor, fato que pode estar relacionado à insuficiência da remoção do solvente, como já havia sido reportado por Burr et al. (1990), além de ter menor repetibilidade. No entanto, Burr et al. (1990) relatam que, apesar da vantagem do rotavapor quanto à remoção do solvente, o método aparenta ser menos consistente e de menor

reprodutibilidade. McDaniel et al. (2000) ainda citam que pesquisadores do *Strategic Highway Research Program*, ou SHRP, observaram que os resultados de testes das propriedades físicas dos ligantes recuperados, utilizando os procedimentos de recuperação Abson ou rotavapor, variam significativamente, com coeficientes de variação de 25 a 42% para a viscosidade. Em contrapartida, Diefenderfer (2014), ao comparar as propriedades reológicas de um mesmo ligante, observou aumento da sua rigidez após a recuperação por ambos os métodos, e concluiu que o rotavapor gerou ligantes asfálticos com características similares aos recuperados pelo método de Abson.

Tratar dos aspectos de repetibilidade e reprodutibilidade é fundamental nesse tipo de estudo, pois estes evidenciam a qualidade de medição dos sistemas e, conseqüentemente, tornam as análises dos resultados mais confiáveis. Com isso, reforça-se a necessidade de estudos investigativos mais aprofundados para ambos os procedimentos de remoção do solvente.

2.3.4 Extração e recuperação de ligantes modificados

A demanda por pavimentos com melhor desempenho e maior tempo de vida útil, devido ao acréscimo de cargas pelo tráfego pesado e ao número crescente de solicitações nas rodovias, fez com que a indústria de asfalto adaptasse seus materiais. Como uma das soluções, optou-se pelo uso de asfaltos modificados por polímero (AMP) e modificados por borracha (AMB), a fim de melhorar suas propriedades elásticas e aumentar a resistência do concreto asfáltico ao trincamento e à deformação permanente. Entretanto, os processos de extração e recuperação ainda utilizados, foram desenvolvidos com base em experimentos conduzidos a partir de materiais não modificados e, dessa forma, vem crescendo o interesse pela compreensão dos efeitos desses procedimentos sobre os asfaltos modificados após a recuperação (WAKEFIELD et al., 2018).

Nösler et al. (2008) avaliaram o efeito da recuperação sobre as propriedades de ligantes altamente modificados (do inglês, *Highly Modified Asphalt* ou HiMA), compostos por polímeros estireno-butadieno-estireno (SBS) lineares e radiais, extraídos pelos métodos de centrifugação e Soxhlet, com uso dos solventes tricloroetileno, cloreto de metileno e tolueno. Para todos os casos,

os resultados indicaram que uma parcela de solvente ainda permanecia nas amostras após a recuperação, fato recorrente em outros estudos (HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018; HUGENER; PITTET, 2016), o que acarreta na menor consistência do ligante recuperado. Nösler et al. (2008) verificaram ainda uma diminuição significativa do comportamento elástico – acréscimo do ângulo de fase (δ) – de dois dos três ligantes estudados, após recuperação. Esse aumento corrobora com as tendências de diminuição dos resultados encontrados nos ensaios de ductilidade, penetração e recuperação elástica, bem como dos testes químicos de GPC, que indicaram degradação das cadeias poliméricas devido à diminuição de peso molecular. Na Figura 12, há o exemplo de um desses ligantes sob diferentes condições: original (LIN1 O), envelhecido em laboratório (LIN 1 RT) e após extração (Soxhlet com uso de diclorometano, LIN1 S-M, e centrifugação com tricloroetileno e tolueno, respectivamente, LIN1 E-TC e LIN1 E-T) e recuperação por rotavapor. Segundo os autores, a perda de elasticidade ocorreu em menor grau para o envelhecimento a curto prazo do material em laboratório. Já, no caso dos ligantes recuperados por meio do rotavapor, mesmo materiais que não passaram pelo processo de mistura e extração, ou seja, cujos ligantes foram diluídos diretamente no solvente para a seguida recuperação (LIN1 O-D), todos apresentaram aumento do δ , possivelmente relacionado à ação do solvente, ao método de recuperação, ou mesmo ambos.

Figura 12 – Mudança do comportamento reológico antes e após extração-recuperação

Fonte: Adaptado de Nösler *et al.* (2008)

Outros pesquisadores fizeram igualmente uso do rotavapor na remoção do solvente de ligantes asfálticos modificados por etileno acetato de vinila (EVA), polietileno de alta densidade (PEAD) e SBS (ASHQAR, 2015; HUGENER; PITTET, 2016; PIÉRARD; VANSTEENKISTE; VANELSTRAETE, 2010). Ao avaliar o fenômeno de envelhecimento de asfaltos modificados por SBS e PEAD, Ashqar (2015) obteve resultados das propriedades físicas e reológicas pouco coerentes, apresentando inconsistências em função da variação do ângulo de fase, após terem passado pelo procedimento de recuperação por rotavapor. Os mesmos foram submetidos a uma análise química, através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (do inglês, *Differential Scanning Calorimeter* ou DSC), e verificou-se ausência dos polímeros em sua composição, provavelmente devido à ineficiência do solvente utilizado (tolueno) em extrair integralmente o ligante da mistura por meio da centrifugação. Dúvidas quanto à garantia de separação do ligante modificado durante a extração também foram abordadas por Piérard et al. (2010) e Hugener e Pittet (2016), que enfatizaram a dependência do tipo de solvente a ser utilizado durante o processo de extração, concordando que – quando comparado aos solventes tolueno, xileno, tricloroetileno e tetracloroetileno – o solvente diclorometano demonstrou ser menos eficiente quanto à remoção do ligante e que, para alguns casos, deve ser evitado a depender do tipo de polímero presente na composição do ligante. No caso do EVA, o uso do diclorometano acarretou na precipitação do polímero durante a extração por centrifugação (PIÉRARD; VANSTEENKISTE; VANELSTRAETE, 2010). Análises por GPC permitiram rastrear resquícios dos solventes em amostras recuperadas, variando em torno de 0,1 a 0,4% em peso, e novamente, mostraram dependência do tipo de solvente utilizado e ligante. Ainda, um estudo da micromorfologia dos polímeros, realizado por meio da técnica de microscopia de fluorescência, reportou pouco efeito na distribuição e reestruturação dos polímeros componentes, à exceção de um dos ligantes avaliados. No entanto, não foram encontradas correlações entre as dispersões poliméricas e as propriedades reológicas (HUGENER; PITTET, 2016).

Dos trabalhos que avaliaram os efeitos do solvente, apenas um fez uso do AMB. Collins-Garcia et al. (2000) conduziram testes de solubilidade, tempo e determinação do teor de ligante (por refluxo) de diferentes misturas asfálticas

recicladas e uma mistura com borracha, com dois solventes, tricloroetileno e brometo de n-propila. Além disso, foram avaliadas as propriedades desses ligantes recuperados pelo rotavapor, com ensaios de viscosidade e penetração. Segundo os autores, foram encontradas diferenças significativas apenas no tempo de dissolução das misturas com borracha, e no tempo de recuperação desse ligante. Demais características, como viscosidade e penetração, não foram afetadas pelo tipo de solvente. No entanto, particularidades de se trabalhar com a extração por refluxo e esse tipo de mistura foram mencionadas: acúmulo de solvente no cone, causando retenção da borracha no papel filtro; lançamento da borracha para fora do cone no momento do pingo de solvente do condensador, que acabava caindo na solução da extração e incorporada ao ligante recuperado. Uma medida para reverter essa situação, seria a utilização de equipamentos de extração automatizada, e que permitam a separação controlada das partículas de borracha presentes nas misturas (RADENBERG; MANKE, 2011).

Fica evidente a necessidade de maiores investigações que avaliem as implicações dos processos de extração e recuperação com ligantes modificados, principalmente do AMB, que foi objeto de estudo em apenas 1 das 21 pesquisas citadas. Além disso, reforça-se que apenas a caracterização reológica dos ligantes não é suficiente para explicar possíveis efeitos das técnicas sobre as propriedades, tanto de ligantes modificados, quanto sem modificação. Para isso, é recomendada a execução de testes químicos, como ATR-FTIR e GPC, sendo os mais comuns citados na literatura.

2.4 DOSAGEM DE MISTURAS ASFÁLTICAS RECICLADAS A QUENTE

É crucial levar em consideração a influência do RAP adicionado às misturas asfálticas recicladas, uma vez que a combinação do material fresado e dos agregados novos deve estar em conformidade com o critério de dosagem estipulado (MCDANIEL et al., 2000). O mesmo serve para a combinação do ligante presente no RAP e do agente de reciclagem (AR), como o ligante asfáltico virgem (LO PRESTI et al., 2019).

O processo de envelhecimento que ocorre no ligante asfáltico do RAP resulta em um acréscimo substancial de sua consistência, já que, no geral, é

exposto por longos períodos a intempéries e ação do tráfego (DEVULAPALLI; KOTHANDARAMAN; SARANG, 2019). Embora esse aumento possa aprimorar o comportamento do ligante e da mistura em elevadas temperaturas de serviço, é o acréscimo da rigidez e a redução da resistência à fadiga do ligante do RAP que precisa ser considerado na mistura a ser produzida (OBAID et al., 2019). O ligante presente no RAP deve ser recuperado e testado a fim de acessar tais propriedades (MIKHAILENKO; ATAEIAN; BAAJ, 2019; WAKEFIELD et al., 2018). Se esse ligante é muito rígido ou se uma quantidade significativa de RAP é usada na nova mistura, a elevada consistência do ligante do RAP precisa ser levada em consideração no projeto da mistura (LO PRESTI et al., 2019). Para isso, a utilização de agentes de reciclagem (AR), como um ligante asfáltico mais mole e/ou agentes rejuvenescedores, se faz necessária. Entretanto, o RAP é um material complexo, e deve ser empregado com cautela, devido a sua inerente variabilidade (SALAIMANIAN; KENNEDY, 1995).

Com o acréscimo de RAP em novas misturas asfálticas, há maior variabilidade dos resultados obtidos a partir de ensaios volumétricos e/ou mecânicos, o que é esperado em função da própria heterogeneidade do RAP, ilustrada na Figura 13, e dos procedimentos de mistura (GENNESSEAU, 2015; TEBALDI et al., 2012). Ainda, outros aspectos acabam limitando seu emprego, como a escassez de normas de caracterização do RAP e de determinação das propriedades do ligante; a necessidade de readaptação dos métodos de dosagem; e a falta de entendimento sobre alguns dos mecanismos envolvidos durante a mistura junto ao AR (COPELAND, 2011; LO PRESTI et al., 2019; MCDANIEL et al., 2000).

Figura 13 – Possíveis composições do material particulado de RAP

Assim como para as misturas asfálticas convencionais, os métodos de dosagem de misturas recicladas consistem na obtenção de parâmetros e propriedades fundamentais de cada um dos materiais que farão parte da nova mistura, a fim de obter um concreto asfáltico reciclado de desempenho satisfatório. Quando adequadamente dosada, a mistura reciclada pode ter propriedades e comportamento similares ao de misturas compostas apenas por materiais virgens (KANDHAL; MALLICK, 1997).

Nas últimas décadas, pesquisadores e agências rodoviárias vêm empregando diferentes métodos para a determinação da quantidade e do tipo de agente de reciclagem a ser empregado nas novas misturas, que primordialmente eram baseados na penetração e viscosidade do agente de reciclagem e do ligante recuperado do RAP (SOLEYMANI; BAHIA; BERGAN, 1999). A partir desses parâmetros, torna-se possível a formulação gráfica de *blending charts*, que consiste na relação, geralmente linear, entre um parâmetro adotado e o teor de RAP a ser alcançado. No final da década de 1990, Soleymani, Bahia e Bergan (1999) atentaram à necessidade de aplicação dos parâmetros baseados nas características reológicas de ligantes asfáltico. Sendo $|G^*|/sen\delta$ e $|G^*| \times sen\delta$, os parâmetros referentes ao desempenho do ligante nas temperaturas alta e intermediária, respectivamente, e S e $m-value$, provenientes do ensaio no *Bending Beam Rheometer*, ou BBR, referente às baixas temperaturas. Esses passaram a ser considerados no novo método de dosagem implantado na época, do sistema *Superpave* de dosagem, que classifica os ligantes em função do seu grau de desempenho (*performance grade*, ou PG). Esses parâmetros demonstraram ser satisfatórios para a seleção do tipo e/ou da quantidade de AR a ser empregado nos projetos de reciclagem e para a produção de um ligante de PG específico, a partir da interação dos ligantes, novo e envelhecido do RAP (ASPHALT INSTITUTE, 2014; MCDANIEL et al., 2000).

Atualmente, de acordo com a norma americana, AASHTO M 323 (2017), adota-se como critério de seleção do AR o parâmetro *RAP Binder Ratio* (*RAPBR* ou *RBR*), que consiste na razão do teor de ligante presente no RAP e o teor total do ligante da mistura. A norma ainda prescreve que, para um *RBR* inferior a 15%, não há alteração na escolha do ligante asfáltico. *Blending charts* são usados para selecionar o grau de desempenho, ou *Performance Grade* (PG), do ligante

virgem, se o *RBR* for superior a 25%. Tal ferramenta consiste na relação linear entre o parâmetro adotado – exemplificado, no caso, pela temperatura alta de PG dos ligantes – em função do teor de RAP na mistura a ser reciclada, como ilustra a Figura 14. Já para valores de *RBR* entre 15 e 25%, deve-se optar por um ligante virgem com um grau PG mais mole, para as temperaturas de alta e de baixa (OBAID et al., 2019; XIE et al., 2019). O *Asphalt Institute* (2014) descreve três situações para emprego dos *blending charts*, em que: (i) com o teor de ligante do RAP na mistura e o PG do ligante final (proveniente da mistura entre ligante e agente de reciclagem) conhecidos, determina-se o PG do ligante novo; (ii) com o PG do ligante novo e o PG do ligante final conhecidos, determina-se o teor de ligante do RAP na mistura; e (iii) com o teor de ligante do RAP na mistura e o PG do ligante novo, determina-se o PG do ligante final.

Figura 14 – Exemplificação de um *blending chart* para determinação da característica do agente de reciclagem

Fonte: Adaptado de *Asphalt Institute* (2014).

Na Europa, a incorporação de RAP em misturas asfálticas densas é uma prática comum. A norma EN 13108-1 (2016) estabelece que o ligante asfáltico classificado como virgem possa ser usado sem alterações no caso de misturas que incorporem até 10% de RAP em camadas superficiais e até 20% para camadas de base ou *binder*. Para maiores teores de material fresado, o grau do ligante virgem deve ser verificado de acordo com o ponto de amolecimento e o

grau de penetração do ligante residual do RAP, e que, diferentemente da norma americana, faz uso de equações para estimar os parâmetros do ligante após a mistura, conforme Equações 1 e 2. Essa normativa permite que os países membros façam uso do RAP apenas em novas misturas, porém as agências rodoviárias podem estabelecer critérios específicos para o uso de RAP (ANTUNES; FREIRE; NEVES, 2019).

$$a \log(\text{pen}_1) + b \log(\text{pen}_2) = (a + b) \log(\text{pen}_{\text{mix}}) \quad (1)$$

Onde pen_1 é a penetração do ligante recuperado do RAP; pen_2 , do ligante virgem; e pen_{mix} , a penetração calculada do ligante da mistura reciclada; a e b correspondem às porções de ligante do RAP e ligante virgem, respectivamente, sendo, $a + b = 1$.

$$T_{R\&B \text{ mix}} = a \times T_{R\&B 1} + b \times T_{R\&B 2} \quad (2)$$

Onde $T_{R\&B 1}$ é o ponto de amolecimento do ligante recuperado do RAP; $T_{R\&B 2}$, do ligante virgem; e $T_{R\&B \text{ mix}}$, o ponto de amolecimento calculado do ligante da mistura reciclada; a e b correspondem às proporções de ligante do RAP e ligante virgem, respectivamente, sendo, $a + b = 1$.

No geral, cada país define como critério o uso de porcentagens iguais de RAP que as permitidas pela norma europeia. Porém, se teores elevados de RAP (acima de 25%) forem utilizados, os requisitos estabelecidos para as propriedades do material fresado serão os mesmos aplicados aos materiais virgens, que seriam destinados àquela camada, a qual a mistura será empregada. A Tabela 5 apresenta exemplos de países, com suas respectivas especificações, quanto ao uso de RAP em novas misturas.

Tabela 5 – Limites e requisitos da incorporação de RAP em alguns países da Europa

Países	Uso de RAP
Áustria	<p>Não há limite especificado quanto ao uso de RAP</p> <p>São estabelecidas as seguintes exigências:</p> <ul style="list-style-type: none"> - As propriedades de agregados RAP precisam atender aos requisitos de agregados virgens; - A interação dos ligantes deve estar de acordo com as propriedades do ligante final estipulado e, portanto, diferentes tipos de ligantes virgens podem ser utilizados; - Requisitos adicionais para misturas modificadas por polímero são especificados em termos de recuperação elástica dos ligantes misturados; - Não é permitido o uso de RAP no caso de camadas muito finas: <i>Béton Bitumineux Mince</i> (BBTM), <i>Stone Mastic Asphalt</i> (SMA) ou <i>Open Graded Asphalt</i> (OGA)
Alemanha	<p>A especificação permite o uso de altas porcentagens de RAP em camadas superficiais. Os seguintes requisitos são estabelecidos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Os agregados do RAP devem atender aos requisitos de agregado virgem para a camada; - A quantidade máxima de RAP permitida é definida de acordo com o teor de ligante, o ponto de amolecimento e a porcentagem em massa das frações de agregados de 0/0,063 mm, 0,063/2 mm e 2/máximo <p>O uso de RAP não é permitido para SMA ou OGA.</p>
França ¹	<p>Notas, circulares, normativas, guias de aplicação e/ou convenções de acordos voluntários, funcionam como medidas de incentivo ou mesmo imposição para emprego do RAP e das técnicas de reciclagem. Segundo a EN 13108-1 (2016):</p> <ul style="list-style-type: none"> - Camada de rolamento, especifica-se teores de 0 a 40% de RAP; - Camada de ligação ou camada de base, especificam teores de 10 a 40%; - Valores maiores são possíveis, a depender das características de cada um dos componentes (ligante e agregado).
Holanda	<p>A especificação permite o uso de altas porcentagens de RAP em camadas de superfície. No entanto, as misturas devem atender aos requisitos das misturas densas destinadas ao revestimento. O uso de RAP não é permitido para SMA ou OGA.</p>
Reino Unido	<p>A especificação permite o uso de até 10% de RAP em camadas asfálticas de superfície; as misturas devem, contudo, cumprir os requisitos de desempenho das misturas virgens. É permitido o uso de 10% de RAP em misturas do tipo SMA.</p>
Portugal	<p>A especificação permite o uso de RAP em diferentes camadas. As porcentagens são definidas de acordo com a camada em que serão aplicadas. Os seguintes requisitos são estabelecidos:</p> <ul style="list-style-type: none"> - O material contaminante deve ser avaliado, o qual deve ser inferior a 1% para a camada superficial e inferior a 5% para as demais camadas. A presença de madeira, plástico ou materiais sintéticos deve ser inferior a 0,1%; - As propriedades do ligante do RAP devem ser avaliadas; - O teor de RAP máximo admissível é definido de acordo com as propriedades e modificações do ligante do RAP, bem como com o tipo de camada e a presença de material contaminante; - O teor máximo de umidade deve ser de 5% e o tamanho máximo de RAP das partículas deve ser menor que 32 mm; - Porcentagens de incorporação de até 100% são permitidas no caso de misturas semi-mornas contendo RAP de alta qualidade (britado e peneirado).

Nota: ¹tabela adaptada de Antunes et al. (2019), foram adicionadas informações sobre a França.

A hipótese considerada em ambas as especificações, americana e europeia, é de que os ligantes do RAP e virgem formam uma camada

perfeitamente homogênea, que recobre os agregados, devido a interação entre eles durante o processo de mistura a quente. Entretanto, é importante notar que o fenômeno de interação, ou *blending*, entre ligantes durante a produção de misturas asfálticas, é complexo e não ocorre instantaneamente. Para Karlsson, Isacsson e Ekblad (2007), são dois os processos principais que ocorrem em misturas contendo RAP quando há interação do ligante envelhecido e do AR: contato entre os dois ligantes (obtido por mistura ou espalhamento mecânico) e interação dos ligantes após o contato ser realizado (obtido predominantemente por difusão). Observa-se, na Figura 15, uma representação esquemática desses processos.

Figura 15 – Diferentes condições de contato e interação entre ligantes

Fonte: Adaptado de Kriz et al. (2014).

Quando é observado pouco contato entre ambos os ligantes, virgem e residual, conforme Figura 15(a), a mistura pode estar propensa a falhas em baixas temperaturas ou formação de trincas por fadiga, já que há pouca uniformidade das propriedades reológicas do ligante ao longo da mistura, mesmo que ambos os ligantes eventualmente interajam por difusão, como ilustra a Figura 15(b). Na Figura 15(c), considera-se um bom contato, mas pouca interação. Assim, as propriedades da mistura podem se tornar de difícil previsão, pois a rigidez da mistura pode variar com o tempo, à medida em que o processo de interação entre ligante velho e o agente de reciclagem continua a ocorrer (CARPENTER; WOLOSICK, 1980). Somente quando um bom contato e interação são alcançados, conforme Figura 15(d), as propriedades reológicas do

novo ligante – produto final dessa interação – assumem características de uma mistura homogênea (KRIZ et al., 2014).

2.5 FENÔMENO DE INTERAÇÃO ENTRE LIGANTES

Com a incorporação de RAP em misturas asfálticas, diferentes níveis de interação ocorrerem entre o ligante asfáltico novo e o ligante residual proveniente do RAP. Assim, três cenários, representados pela Figura 16, podem ser considerados. O primeiro é denominado *black rock* ou agregado negro, no qual não há interação alguma do ligante presente no RAP com o AR. O segundo cenário envolve a interação completa entre o ligante envelhecido do RAP e o AR adicionado à mistura, chamado de *total blending*, *full blending* ou *complete blending*. Já, a condição intermediária diz respeito ao processo de interação parcial que ocorre durante a mistura dos materiais, conhecido como *partial blending*. Essa última, considerada a hipótese que melhor representa o fenômeno na prática (NGUYEN, 2009; SHIRODKAR et al., 2011; YU et al., 2018).

Figura 16 – Cenários para interação entre ligante e agente de reciclagem

Fonte: Autor.

Lo Presti et al. (2019) ressaltam a importância da distinção entre os dois mecanismos envolvidos no fenômeno de interação – o grau de ativação ou *Degree of Binder Activity* (DoA) e o grau de interação ou *Degree of Blending* (DoB) – discernindo a quantidade de ligante disponível presente no RAP da eficiência de interação deste com o agente de reciclagem (AR), e como ambos

podem afetar a dosagem das misturas recicladas. Nomenclaturas essas, que vêm sendo empregadas no âmbito do RILEM, em que o grupo de trabalho 5 (TG 5) do comitê técnico TC 264-RAP tem como foco compreender fundamentalmente a ativação do ligante do RAP, auxiliando no desenvolvimento de métodos de dosagem para materiais com melhor desempenho em serviço e maior resiliência ao ciclo de vida.

O DoA é abordado como uma propriedade intrínseca a cada material fresado e, a partir dele, tem-se um indicativo de quanto o ligante asfáltico presente no RAP está, ou não, sendo ativado em função da temperatura e do tempo de mistura. Quanto maior for o grau de ativação do ligante, menor é a necessidade de acréscimo do agente de reciclagem (AR), uma vez que o asfalto envelhecido se torna menos viscoso, em função da alta temperatura, e mais suscetível ao processo de interação. O DoB é um índice que permite determinar o quanto do ligante envelhecido presente no RAP contribui nas propriedades finais, físicas ou reológicas, da combinação entre ligante virgem e reciclado da nova mistura asfáltica (LO PRESTI et al., 2019). Entretanto, mesmo que o ligante presente no RAP tenha uma ativação completa, ou seja, de 100%, Gaspar (2019) ressalta que sua interação pode não ser total, sem a formação de uma película de ligante asfáltico homogênea, a depender dos fatores: tempo e temperatura de usinagem. Demais condições podem influenciar o fenômeno de *blending*, como tipo e teor de RAP e o agente de reciclagem incorporados à mistura.

Embora esteja conceitualmente definido, a formulação do DoB apresenta ainda certos obstáculos associados às diferentes hipóteses de interação (*black rock*, *partial blending* e *full blending*) e à incerteza na seleção da propriedade do ligante ou da mistura. Diferentes formulações de DoB foram compiladas por Lo Presti et al. (2019), conforme Tabela 6. Dentre os estudos apresentados, o uso de medidas reológicas, mecânicas e químicas, a nível de ligante, foram as mais utilizadas para concepção do DoB.

Tabela 6 – Diferentes formulações para a determinação do DoB

Referência	Fórmula
Shirodkar et al. (2011)	$Blending\ ratio = \frac{ A(Virgin_{agg})_{blend\ binder} - A(RAP_{agg})_{blend\ binder} }{ A_{virgin\ binder} - A_{RAP\ virgin\ binder\ 0\ blend} } \quad (3)$ <p>Onde $A(Virgin_{agg})_{blend\ binder}$ é a propriedade do ligante produto da interação que recobre o agregado virgem; $A(RAP_{agg})_{blend\ binder}$, a propriedade do ligante produto da interação que recobre o agregado do material fresado; $A_{virgin\ binder}$, a propriedade do ligante virgem; e $A_{RAP\ virgin\ binder\ 0\ blend}$, a propriedade dos ligantes virgem e envelhecido que recobrem os agregados do RAP, assumindo interação de 0%.</p> $Degree\ of\ partial\ blending\ (\%) = 100 1 - Blending\ ratio \quad (4)$
Bowers et al. (2014)	$Blend\ ratio = \frac{Coarse\ LMS\%}{Fine\ LMS\%} \quad (5)$ <p>Em que <i>Coarse LMS%</i> representa a porcentagem de <i>Large Molecular Sizes</i> (LMS, em português “tamanhos moleculares grandes”) dos agregados graúdos e <i>Fine LMS%</i> representa a porcentagem de LMS dos agregados finos. Esse percentual é definido pela área obtida pelo ensaio de Cromatografia de Permeação em Gel (CPG). Quando o cromatograma é dividido em 13 partes, considera-se as 5 primeiras como LMS, expresso:</p> $LMS\% = \frac{Primeiros\ \frac{5}{13}\ da\ área\ do\ cromatograma}{Área\ total\ do\ cromatograma} \times 100 \quad (6)$
Kaseer et al. (2018)	$PGH_{blend} = (RAP_{BR} \times PGH_{RAP}) + (RAS_{BR} \times PGH_{RAS}) + (B_{BR} \times PGH_{Base}) \quad (7)$ <p>onde PGH_{blend} é o PG à temperatura alta do ligante derivado da interação; RAP_{BR} é o teor do ligante do RAP, PGH_{RAP} é o PG à temperatura alta do ligante do RAP; RAS_{BR} é o teor de <i>Reclaimed Asphalt Shingle</i> (RAS), PGH_{RAS} é o PG à temperatura alta do RAS; B_{BR} é o teor de ligante virgem; e PGH_{Base}, o PG à temperatura alta do ligante virgem.</p>
Yu et al. (2017, 2018)	$Blending\ Ratio = \frac{\ln(R'c) - \ln(Rv)}{\ln(Rp) - \ln(Rv)} \times 100\% \quad (8)$ <p>$R'c$ representa parâmetros de propriedades específicas para um ligante proveniente de uma mistura asfáltica composta de agregados graúdos; Rv se refere aos parâmetros de propriedades específicas do ligante virgem; e Rp são os parâmetros de propriedades específicas da proporção de ligante (representa a condição de <i>full blending</i>).</p>
Abed, Thom e Lo Presti (2018)	$DoB\% = \frac{ITSM_{AC-50\%RAP}}{ITSM_{control}} \times 100\% \quad (9)$ <p>$DoB\%$ representa o percentual de interação entre o ligante do RAP e o ligante virgem; $ITSM_{AC-50\%RAP}$ é a rigidez o concreto asfáltico (CA) composto por 50% de RAP; e $ITSM_{control}$ é a rigidez do CA de controle.</p>

Fonte: Adaptado de Lo Presti et al. (2019).

De fato, são diversas as técnicas que podem ser conduzidas na investigação do fenômeno de interação que ocorre nas misturas asfálticas recicladas com emprego de RAP. Muitos pesquisadores fizeram uso de análises químicas para uma melhor compreensão desse mecanismo. Xu et al. (2018), por exemplo, baseados na microestrutura dos ligantes, combinaram as técnicas de Microscopia de Força Atômica (do inglês, *Atomic Force Microscope* ou AFM) e extração por etapas do ligante com uso de solvente e observaram que a interação se deu de forma parcial e não-homogênea entre os ligantes novo e residual, sendo os maiores níveis de interação das camadas de ligante mais externas. A técnica de extração por etapas consiste na remoção parcial do ligante da mistura reciclada, a partir de dois ou mais estágios, e têm se mostrado uma ferramenta importante nos estudos do fenômeno de *blending* (BOWERS et al., 2014a; GASPAR, 2019; GASPAR et al., 2017; HUANG et al., 2005).

Além disso, autores relataram a dependência significativa da temperatura de mistura na eficiência dessa interação (XU et al., 2018). Outras pesquisas fizeram uso de técnicas de espectroscopia por energia dispersiva (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy* ou EDS), espectroscopia ATR-FTIR e GPC, que igualmente reportaram: (i) a não uniformidade; (ii) a dificuldade em acessar a interação completa entre compostos e (iii) a influência da temperatura, na qual os materiais são condicionados e misturados (BOWERS, 2013; BOWERS et al., 2014a; GAITAN, 2012; NAVARO et al., 2012; RAD, 2013; RINALDINI et al., 2014; SREERAM et al., 2018; XU et al., 2019; YU et al., 2017). Mohajeri, Molenaar e Van de Ven (2014) ressaltam a importância de investigações mais relevantes estatisticamente, onde um número grande de ensaios seja considerado para amostras e condições similares.

Outras pesquisas levaram em consideração as características reológicas dos ligantes para avaliação da interação. Bowers et al. (2014b), por exemplo, propuseram uma abordagem utilizando propriedades reológicas e distribuições de peso molecular, obtidas por testes com DSR e GPC, respectivamente, para avaliar a influência do tempo e temperatura de mistura na capacidade da interação do ligante proveniente do RAP. Segundo os autores, as variações no tempo têm pouca ou nenhuma influência da interação, entretanto, com o acréscimo da temperatura, o índice de interação (*blend ratio*, vide Tabela 6), tende a crescer, variando de 59%, na temperatura de 130°C, para 70%, a 180°C.

Gottumukkala et al. (2018) estudaram os efeitos dos ensaios de penetração, ponto de amolecimento e do parâmetro reológico $G^*/\sin\delta$, na estimativa do grau de interação e puderam observar menores taxas de interação quanto maiores fossem o teor de RAP adicionado e a rigidez do AR.

Os métodos de dosagem ainda consideram a interação completa entre ligante virgem e envelhecido, do RAP, ou seja, que todo o ligante presente no material fresado irá “participar” na composição do ligante final. Essa hipótese pode acarretar na adoção de teores equivocadas no momento da dosagem, gerando materiais com desempenho insatisfatório em campo. Pesquisas vêm reportando que essa condição de interação completa não corresponde à prática, mas que, na realidade, parte desse ligante permanece inativo ou é incapaz de retornar a um estado fluído o suficiente para interagir com o ligante novo da mistura. Por isso, acessar o grau de interação entre ligantes das misturas recicladas é uma importante ferramenta para estimar a eficiência com a qual determinados materiais possuem de formar um compósito mais, ou menos, homogêneo. Essa parcialidade da interação entre ligantes, bem como os parâmetros a serem adotados durante os procedimentos de mistura para produção do concreto asfáltico reciclado, como os tempos e temperaturas de condicionamento do RAP e de mistura, devem ser caracterizados e definidos de maneira adequada, e levados em consideração no momento da concepção das novas misturas.

3 AVALIAÇÃO DA EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DE LIGANTES E SEUS EFEITOS NA ESOLHA DO AGENTE DE RECICLAGEM

Nesse capítulo, propôs-se compreender os efeitos dos processos de extração e recuperação sobre as características reológicas do ligante proveniente de um material fresado, bem como sua influência na dosagem de misturas asfálticas recicladas. Para isso, foram avaliados diferentes tipos de misturas, ligantes asfálticos e um material fresado. É apresentado, na Figura 17, um esquema do plano experimental do Capítulo 3, o qual pode ser dividido em duas fases, sendo: (i) validação dos procedimentos de extração e recuperação; e (ii) estudo da variabilidade do RAP e seu efeito na dosagem de misturas recicladas.

Figura 17 – Programa experimental do Capítulo 3

Fonte: Autor.

3.1 MÉTODOS UTILIZADOS NA PESQUISA

3.1.1 Extração automatizada de ligantes asfálticos

O método automatizado para extração, apesar de ser uma técnica recente, tem se popularizado entre pesquisadores e agências fiscalizadoras. Na França, por exemplo, é crescente o uso do procedimento entre as empreiteiras (ZIYANI et al., 2017). Pesquisas vêm reportando considerações satisfatórias quanto à consistência dos resultados de determinação do teor de ligante. Quando comparado a outros métodos, como ignição, centrifugação e refluxo, a extração automatizada apresenta o menor desvio padrão (RODEZNO; JULIAN, 2018). Outras vantagens desse sistema são: recuperação parcial do ligante quando desejável; parcela do solvente retorna para o equipamento para reutilização; menor exposição do operador ao solvente utilizado; menor risco de queimaduras por altas temperaturas; limpeza interna do sistema de extração; menor interferência do operador; e praticidade de operação. Entretanto, ainda são considerados equipamentos de custo relativamente elevado (MIKHAILENKO; ATAELIAN; BAAJ, 2019).

Para a extração e separação parcial entre o solvente tetracloroetileno e o ligante asfáltico será utilizado nessa pesquisa o *Asphalt Analyzer Rubber*, apresentado na Figura 18, da marca *infraTest Prüftechnik GmbH*, em conformidade à normativa da ASTM D8159 (2019).

Figura 18 – Componentes do equipamento de extração automatizada *Asphalt Analyzer Rubber*

Fonte: Autor.

O equipamento utilizado foi desenvolvido e ajustado para uso exclusivo do solvente tetracloretileno (podendo ser adaptado, caso seja necessária a troca para o solvente tricloroetileno). O procedimento de extração é apresentado na Figura 19, e seus estágios, em sequência, são descritos a seguir:

- Preparação da amostra, separação dos grumos e resfriamento;
- Inserção da mistura no cilindro de lavagem, revestido lateralmente por uma malha de 0,063 mm;
- Colocação do papel filtro no copo de centrifugação, para retenção do filler;
- Encaixe do cilindro e do copo nas câmaras de lavagem e centrifugação, respectivamente;
- Início do processo de extração, com ciclos de lavagem e secagem da amostra;
- Ao final, obtenção da solução de solvente mais ligante extraído.

Figura 19 – Esquema do procedimento de extração automatizada de misturas asfálticas: (a) mistura antes da extração; (b) mistura no cilindro de lavagem; (c) copo de centrifugação com filtro; (d) inserção do cilindro na câmara de lavagem; (e) inserção do copo na câmara de centrifugação; (f) cilindro após extração; (g) copo após extração e (h) mistura após extração

Fonte: Autor.

Seguindo as recomendações do fabricante, foram efetuados 6 ciclos de lavagem, seguidos de 6 ciclos de secagem, preliminares. O ciclo de lavagem do equipamento consiste na inserção do solvente na câmara de lavagem a aproximadamente 92°C. Já, o ciclo de secagem é responsável pela drenagem do solvente das câmaras e tem início logo após o término de todos os ciclos de lavagem. Para ambos os casos, um ciclo tem um período de imersão da amostra de 60 segundos. Considerando essas configurações definidas, o tempo de uma extração completa é de aproximadamente 50 minutos. Posteriormente, a solução proveniente do processo de extração (ligante mais solvente) passa por um procedimento de destilação, realizado pelo próprio equipamento, resultando em torno de 400 a 500 ml dessa solução. Ao final, a solução é coletada e conduzida ao processo de recuperação, a fim de evitar tempos excessivos do ligante asfáltico em contato com o solvente. Para determinação do teor de ligante, emprega-se a Equação 10, sendo necessárias cinco determinações de massa: do cilindro de lavagem vazio e com a mistura ($P1$ e $P2$, respectivamente); do copo de centrifugação com filtro ($P3$); do cilindro de lavagem após extração ($P4$); e do copo de centrifugação após extração ($P5$).

$$\text{Teor de ligante (\%)} = 100 \times \frac{(P2 - P1) - [(P4 - P1) + (P5 - P3)]}{(P2 - P1)} \quad (10)$$

3.1.2 Recuperação do ligante asfáltico

A solução oriunda da extração automatizada passou pelo processo de recuperação a partir do método do rotaevaporador, como preconiza a normativa europeia EN 12697-3 (2018). Nesse procedimento, a solução de solvente mais ligante asfáltico é armazenada em um balão volumétrico de vidro, que rotaciona a 75 rpm e deve ser parcialmente submerso em um banho de óleo quente. A norma não recomenda exceder o volume de 400 ml de solução no balão rotativo e, além disso, as condições de destilação devem ser dispostas em duas fases.

A fase inicial, para o solvente tetracloroetileno utilizado, é conduzida a uma temperatura do banho de óleo de 110°C e uma pressão de vácuo de 40 kPa. Na segunda fase, quando a maioria do solvente já foi removida da solução, deve-se aumentar a temperatura para 160°C e continuar o procedimento até que a evaporação do solvente esteja completa e o material do balão volumétrico não esteja mais borbulhando. Reduz-se então, gradualmente, a pressão para 2 kPa em um período de 3 minutos, mantendo a amostra nessas condições de pressão e temperatura até que o ligante deixe de borbulhar. Se o ligante ainda estiver borbulhando, mesmo após um período de 10 minutos, deve-se acrescentar a temperatura para 180°C e manter até que o ligante pare de borbulhar. Na presente pesquisa, o critério de parada foi estipulado conforme McDaniel et al. (2000), que consideram finalizado o processo quando não há gotejamento do solvente do condensador dentro de um intervalo de 30 segundos. Após a remoção do solvente, as amostras de ligante foram conduzidas para as análises descritas no item a seguir.

3.1.3 Análises reológicas

Ensaio reológicos dinâmicos oscilatórios em ligantes asfálticos permitem a caracterização de seu comportamento viscoelástico, a partir da resposta do material submetido à ação de uma carga dinâmica cisalhante, refletida pela resistência à deformação de cisalhamento. Essa relação é expressa pelo módulo de cisalhamento dinâmico, $|G^*|$, cujas componentes elásticas e viscosas são designadas como módulo de armazenamento, G' , e módulo de perda, G'' , respectivamente. Por se tratar de um ensaio que busca avaliar o comportamento

do material dentro do regime da viscoelasticidade linear, a resposta entre a tensão aplicada e a deformação não será imediata, e esse atraso é representado pelo ângulo de fase, ou δ .

Para a validação do procedimento de extração e recuperação, com base nas características reológicas dos ligantes, foram conduzidos ensaios de varredura de frequência e temperatura a uma deformação controlada de 0,1%, nas temperaturas de 40°C, 60°C e 80°C, para uma faixa de frequência de 0,1 a 10 Hz, por meio do reômetro de cisalhamento dinâmico, modelo *Discovery HR-3*, da *TA Instruments*, com a geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro e *gap* de 1 mm. Para obtenção das curvas mestras, aplicou-se uma lei que descreve as funções de translação com base no princípio de superposição tempo-temperatura, determinada por Williams, Landel e Ferry (1955), a fim de capturar mudanças de comportamento em função da temperatura.

Já, a determinação do PG contínuo (T_c), definido pela normativa ASTM D7643 (2016), foi realizada com base nos resultados dos testes conduzidos sob deformação controlada de 12% e frequência angular de 10 rad/s, a temperaturas com incremento de 6°C. Os resultados do T_c para o estudo da dosagem de misturas recicladas basearam-se no valor limite do parâmetro $|G^*|/\sin\delta$ de 1,0 kPa, referente às altas temperaturas, conforme ASTM D6373 (2021).

3.2 VALIDAÇÃO DO PROTOCOLO DE EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DOS LIGANTES

3.2.1 Materiais empregados

Foram selecionadas diferentes misturas asfálticas, a fim de validar os procedimentos de extração e recuperação com base nas características reológicas dos respectivos ligantes asfálticos, sendo: uma mistura convencional, com ligante do tipo CAP 30/45, denominada “30/45 HQ”; e duas misturas modificadas distintas, denominadas “60/85 HQ” e “60/85 SM”, porém compostas pelo mesmo ligante, AMP 60/85. Como complemento, a fim de descartar possíveis efeitos do método de extração, fez-se um comparativo entre o ligante AMP 60/85 antes e depois de ter passado pelo processo de recuperação pelo rotavapor, diluído no solvente tetracloretileno. A caracterização do ligante

modificado se encontra na Tabela 7. Para o ligante convencional, CAP 30/45, não foi possível obter seus dados de caracterização.

Tabela 7 – Resultado da caracterização do AMP 60/85

Ensaio (unidade)	Norma	Limite	Resultado
Recuperação elástica (%)	NBR 15086	Mín. 85	87
Ponto de Amolecimento (°C)	NBR 6560	Mín. 60	64,5
Penetração a 25°C (10 ⁻¹ mm)	NBR 6576	40-70	47
Densidade relativa (g/cm ³)	NBR 6296		1,0
Ponto de fulgor (°C)	NBR 11341	Mín. 235	>240
Viscosidade Brookfield (cP):	NBR 15184		
a 135°C		Máx. 3000	1745
a 150°C		Máx. 2000	771
a 177°C		Máx. 1000	240,5

Fonte: Adaptado de Oliveira (2021).

Posteriormente, realizou-se uma avaliação a respeito da variabilidade do teor de ligante pelo método de extração automatizado, com diferentes misturas asfálticas modificadas por polímero. Para isso, três materiais distintos foram avaliados, denominados: Mistura A, Mistura B, e Mistura C, cujos respectivos teores de ligante, de projeto, são apresentados Tabela 8. Com base nesses dados, e no comportamento reológico dos ligantes recuperados das misturas “30/45 HQ”, “60/85 HQ”, e “60/85 SM”, buscou-se definir um protocolo de extração e recuperação. Na Figura 20, um fluxograma detalhado do plano experimental do item 3.2 é apresentado.

Tabela 8 – Características das misturas asfálticas

Característica	Mistura A	Mistura B	Mistura C
Teor de ligante (%)	5,2	5,0	4,7

Fonte: Adaptado de Oliveira (2021).

Figura 20 – Detalhamento das etapas de validação da extração e da recuperação

Fonte: Autor.

3.2.2 Preparação de amostra, extração e recuperação dos ligantes

A redução e homogeneização das amostras foram realizadas por diferentes métodos, conforme a norma DNER-PRO 199/96, sendo empregado: o método B para as misturas “30/45 HQ” e “60/85 HQ”, através da homogeneização por quarteamento manual; e o método A, por meio do separador mecânico, para a “60/85 SM”. Ambos os procedimentos são ilustrados na Figura 21.

Figura 21 – Representação da redução por (a) quartejamento e (b) com separador mecânico

Fonte: Autor.

Primeiramente, as misturas “30/45 HQ”, “60/85 HQ” e “60/85 SM”, foram submetidas às técnicas de extração e de recuperação. Para sua validação, preliminarmente, considerou-se o número de lavagem de 6 ciclos, mais 6 ciclos de secagem. No entanto, a partir da análise visual para uma amostra da mistura “60/85 HQ”, foi possível identificar resquícios de ligante asfáltico em parte dos agregados finos, por isso, definiu-se 9 ciclos de lavagem para as misturas modificadas, “60/85 HQ” e “60/85 SM”, ao invés dos 6 ciclos. Na Figura 22, é apresentado o aspecto do copo de centrifugação para agregados finos, com e sem a presença de ligante.

Figura 22 – Copos de centrifugação após extração (a) incompleta e (b) completa

Fonte: Autor.

Para cada uma das três extrações da mistura “30/45 HQ”, obteve-se um volume aproximado de 1200 ml da solução de solvente mais ligante, separada em três parcelas de 400 ml, as quais foram homogeneizadas e divididas novamente em partes iguais. No caso das misturas, “60/85 HQ” e “60/85 SM”, obtiveram-se apenas soluções de 400 ml de cada extração.

Apesar de automatizado, a determinação do número de lavagens a serem realizadas durante o procedimento de extração é feita pelo operador, portanto, é subjetiva. As duas maneiras recomendadas para realizar essa verificação, conforme fabricante e norma ASTM D8159 (2019), são por meio de análises visuais: da coloração do solvente durante o procedimento de extração, que deve exibir uma cor próxima ou igual à original do solvente, conforme Figura 23; e da amostra de agregado após a extração completa, que não pode apresentar resquícios de ligante asfáltico.

Figura 23 – Efluente da extração (a) de coloração mais escura, com ligante; (b) de coloração amarelada, parcialmente limpo; e (c) transparente, solvente limpo

Fonte: Autor.

Após a extração completa dos ligantes, as soluções foram submetidas ao processo de recuperação por meio do rotavapor. Os tempos de recuperação variam de material para material, a depender da concentração da solução oriunda da extração e do tipo de ligante asfáltico. Ou seja, quanto maior a relação solvente/ligante e a viscosidade do ligante, maior será o tempo de recuperação (BURR et al., 1990; COLLINS-GARCIA et al., 2000; HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018). Para a mistura “30/45 HQ”, o tempo médio de recuperação, nas temperaturas de 110°C (40 kPa) e 160°C (20 kPa), foi de 60 e 15 minutos,

respectivamente. Já, para as misturas “60/85 HQ” e “60/85 SM”, o tempo médio das recuperações, para as duas condições de temperatura e pressão de vácuo empregadas, foi de 80 e 20 minutos, respectivamente.

3.2.3 Resultados e discussões

3.2.3.1 Análises reológicas dos ligantes recuperados

Usualmente, para análise das propriedades reológicas dos ligantes, por meio do ensaio de varredura de frequência e temperatura, formulam-se curvas mestras do módulo de cisalhamento dinâmico, $|G^*|$, e do ângulo de fase, δ , a partir de uma temperatura de referência, aplicando o princípio de superposição tempo-temperatura. Na

Figura 24, são apresentadas as curvas mestras de $|G^*|$ e δ dos ligantes recuperados da mistura “30/45 HQ”, em função da frequência reduzida e temperatura de referência de 40°C. Obteve-se uma amostra para cada solução recuperada, as quais foram denominadas da seguinte maneira: a amostra proveniente da primeira solução recuperada, da primeira extração, é indicada como “E1R1”; a amostra da segunda solução recuperada, proveniente da terceira extração, é definida como “E3R2”; e assim se sucede.

Figura 24 – Curvas mestras de (a) $|G^*|$ e (b) δ @ 40°C para o ligante “30/45 HQ”

Fonte: Autor.

Por se tratar do mesmo ligante asfáltico, torna-se difícil diferenciar qualitativamente o comportamento das amostras devido à sobreposição das curvas. Em função disso, fez-se uso da análise de variância (ANOVA) para determinar se as variações dos resultados de $|G^*|$ das amostras e, de suas médias entre extrações e recuperações, são de fato estatisticamente diferentes.

A ANOVA usa testes F para testar estatisticamente a igualdade entre médias, determinada pela razão de duas variâncias. Considerando o fator duplo sem repetição, com uma taxa de erro alfa (α) de 0,05, constatou-se que, para ligantes provenientes de diferentes soluções (recuperações), porém de uma mesma extração, não foram obtidas diferenças significativas entre os resultados de $|G^*|$. Ou seja, dividindo a solução da extração em volumes iguais e homogeneizados (no caso, 1.200 ml em três de 400 ml), todas apresentarão amostras com resultados similares. O que não ocorreu quando comparados os dados entre extrações, cujas diferenças entre as médias das três extrações foram significativas.

Para o ligante da mistura “60/85 HQ”, reduzida por quarteamento, cada amostra passou pelo processo de extração, resultando em 400 ml de solução ligante mais solvente. Dessa solução, foi realizada a recuperação do ligante final, ou seja, fez-se uma recuperação por extração. E, a cada recuperação por meio do rotavapor, foram obtidas 4 amostras, cujas curvas médias de $|G^*|$ e δ , à temperatura de 40°C, são apresentadas na Figura 25.

Figura 25 – Curvas mestras de (a) $|G^*|$ e (b) δ @ 40°C para o ligante “60/85 HQ”

Fonte: Autor.

Aplicou-se ANOVA considerando fator duplo sem repetição e um α de 0,05, e foi verificado que, entre as amostras de uma mesma recuperação, não houve diferença significativa dos resultados. Já, ao comparar os valores médios de $|G^*|$ entre extrações, novamente, foram observadas diferenças significativas. Ou seja, materiais resultantes de uma mesma recuperação são similares entre si, no entanto, para um mesmo ligante proveniente de extrações diferentes, pode haver variação significativa do $|G^*|$ em função do procedimento de preparação das amostras (redução).

Com base nos resultados obtidos, optou-se então por trabalhar com outro método de redução de amostras. Para a mistura “60/85 SM”, a homogeneização foi realizada por meio de um separador mecânico de calhas. Foram realizadas três extrações e uma recuperação por extração, da qual foram retiradas três amostras de ligante. Na Figura 26, são apresentadas as curvas mestras de todas as amostras, denominadas em função do número da extração (por ex.: E1, primeira extração) e da amostra (por ex.: A1, primeira amostra).

Figura 26 – Curvas mestras de (a) $|G^*|$ e (b) δ @ 40°C para o ligante “60/85 SM”

Fonte: Autor.

Novamente, foi aplicada a ferramenta ANOVA, considerando o fator duplo sem repetição e um α de 0,05. E, nesse caso, não foram observadas diferenças significativas dos resultados brutos de $|G^*|$ entre as amostras provenientes do mesmo procedimento de recuperação, nem entre os resultados das médias das amostras para as diferentes extrações. Porém, destaca-se uma maior variação

do δ entre as amostras, cujo valor diferiu em torno de $5,4^\circ$, entre máximo e mínimo, para a menor frequência analisada, o que não ocorreu com o ligante recuperado da mistura “60/85 HQ”, composta pelo mesmo material e submetida ao mesmo procedimento de recuperação. Algumas pesquisas questionaram os efeitos dos procedimentos de extração e recuperação sobre as propriedades dos ligantes modificados (HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018; HUGENER; PITTET, 2016; NÖSLER; TANGHE; SOENEN, 2008; PIÉRARD; VANSTEENKISTE; VANELSTRAETE, 2010).

Nösler, Tanghe e Soenen (2008), por exemplo, evidenciaram mudanças similares quanto ao comportamento reológico de um ligante modificado, com o aumento do δ (ou seja, redução do seu caráter elástico) após a recuperação por rotavapor. Para os autores, pode ser que as respostas viscoelásticas lineares dos ligantes sejam sensíveis a variações em função de uma pequena quantidade de solvente remanescente no ligante (inferior a 1%). No entanto, não é possível afirmar o motivo real desse desvio, uma vez que, para a mistura “60/85 HQ”, houve uma manutenção dos valores de δ , mesmo a baixas frequências (altas temperaturas). Portanto, levanta-se a hipótese de que, para temperaturas mais elevadas, pode ser que o solvente residual tenha uma influência maior na resposta viscoelástica do ligante asfáltico do que a temperaturas mais baixas (altas frequências), condição em que sua rigidez é maior, tornando-o menos sensível a variações do δ .

A fim de descartar possíveis efeitos dos procedimentos de mistura, compactação e do método de extração, fez-se um comparativo entre o ligante AMP 60/85 original e depois de ter passado pelo processo de recuperação pelo rotavapor, diluído no solvente tetracloretileno. Ambos foram denominados como “O” (material original) e “R” (material recuperado), seguidos do número da extração. As curvas mestras de $|G^*|$ e δ são apresentadas na Figura 27.

Figura 27 – Curvas mestras de (a) $|G^*|$ e (b) δ @ 40°C para o ligante AMP 60/85

Fonte: Autor.

Baseada no teste t de Student, foi realizada a análise entre os resultados de $|G^*|$ para todas as frequências e temperaturas, considerando um nível de significância α de 0,05 para variâncias iguais entre duas amostras. Com isso,

não foram observadas diferenças significativas do $|G^*|$ entre as amostras de ligante original e material recuperado, após diluição no tetracloroetileno.

Notam-se certas variações entre os resultados de δ , cabendo destacar que, mesmo sem passar pelos processos de mistura e extração, possivelmente ainda haja influência do tetracloroetileno ou da recuperação, ou mesmo de ambos, na resposta viscoelástica linear do AMP. Outro indicativo que reforça esse efeito nas propriedades reológicas do ligante pode ser observado através do diagrama *Black space*, na Figura 28. Sua análise concede informações quanto aos efeitos do processo oxidativo e possíveis mudanças de fase dos ligantes, além de indicar a presença elevada de asfaltenos ou de componentes poliméricos, por exemplo (KING et al., 2012; ROWE; KING; ANDERSON, 2014). Um diagrama com curvatura suave é um bom indicativo da equivalência tempo-temperatura, enquanto perturbações ou variações abruptas dos pontos coletados podem representar inconsistências no ensaio (AIREY, 2002).

Fica evidente a redução da parcela elástica do ligante após a diluição e recuperação, quando comparado ao original. Para Nösler, Tanghe e Soenen (2008), os resultados de δ do ligante, modificado por polímero do tipo SBS tribloco linear, apresentaram um aumento expressivo após diluição e recuperação pelo rotavapor, cerca de 35° para os valores mais baixos de módulo, variando aproximadamente de 50° (ligante original) até 85° (ligante recuperado). Na presente pesquisa, essa variação foi menor, em torno de 8° apenas. Considera-se a hipótese de que o tipo de polímero SBS (dibloco, tribloco ou radial) também possa influenciar na resposta reológica do material recuperado, uma vez que a variação desse comportamento esteja relacionada a possíveis efeitos do solvente sobre as características do polímero, que podem ter apresentado redução do seu peso molecular e, conseqüentemente, da resposta elástica do compósito (AIREY, 2002; NÖSLER; TANGHE; SOENEN, 2008).

Figura 28 – Diagrama *Black space* para as amostras do AMP 60/85 sem (O) e com recuperação pelo rotavapor (R)

Fonte: Autor.

Dentre os procedimentos utilizados para a avaliação das propriedades reológicas de ligantes asfálticos recuperados, pode-se afirmar que o emprego do método B (com separador) para redução das amostras foi o que apresentou menor variabilidade dentre os resultados obtidos, considerando os efeitos de extração e recuperação. Quanto à extração, não foi possível verificar se houve ou não influência do procedimento sobre as propriedades dos ligantes. Já, para a recuperação, notam-se possíveis efeitos do solvente tetracloretileno e/ou do rotavapor da resposta viscoelástico do ligante asfáltico recuperado.

3.2.3.2 Determinação do teor de ligante de diferentes misturas

Após a definição de um protocolo que garanta a obtenção de amostras de ligantes asfálticos com propriedades reológicas similares, testes para extração automatizada de ligantes foram realizados, visando avaliar a determinação do percentual de ligante asfáltico para diferentes materiais: Mistura A, Mistura B e Mistura C. Inicialmente, as três misturas foram homogeneizadas com separador

mecânico, totalizando 8 amostras de aproximadamente 1.350 g por mistura, submetidas ao procedimento de extração com 9 ciclos de lavagem e 6 ciclos de secagem. Entretanto, em alguns casos, problemas como número insuficiente de lavagens, ou temperatura baixa no ciclo inicial de lavagem, fizeram com que 2 amostras das Misturas A e B, não fossem consideradas na avaliação. Na Tabela 10, constam as médias dos resultados dos testes de extração para cada mistura analisada, com as diferenças percentuais em relação ao teor de projeto.

Tabela 9 – Resultados médios de ensaios de determinação do teor de ligante

Mistura	Teor de Projeto*	Teor de ligante (diferença), em %		σ (%)	cv (%) *
		Ignição, ASTM D6307*	Automatizado, ASTM D8159		
A	5,20%	4,80 (-0,40)	4,90 (-0,30)	0,08	1,73%
B	5,00%	4,50 (-0,50)	4,40 (-0,60)	0,07	1,62%
C	4,70%	4,40 (-0,30)	4,00 (-0,70)	0,08	2,02%

Nota: os teores de projeto e determinados pelo método de ignição são resultados do trabalho de Oliveira (2021), que fez uso das mesmas misturas asfálticas; cv = coeficiente de variação.

Fonte: Autor.

Nota-se, em um comparativo entre o método automatizado com o método por ignição, que os teores encontrados são similares, diferindo-se em 0,10%, para as misturas A e B. Já, para a mistura C, essa diferença cresce para 0,40%. Outro ponto importante a ser observado, está relacionado à maior variação verificada entre os teores determinado e de projeto. O método automatizado apresentou, no geral, diferenças similares ao método de ignição, à exceção da mistura C, cuja diferença para o método automático foi de -0,70%, enquanto por ignição, de -0,30%, quando comparados aos valores de projeto. E, comparando essa diferença de teores ao limite máximo de variação em relação ao teor de projeto de $\pm 0,30\%$, estabelecido pela norma DNIT 031/2004 ES, tem-se a mistura A como a única a não exceder esse valor de controle. Porém, vale ressaltar que, apesar de serem compostas dos mesmos materiais, enquanto as misturas asfálticas analisadas por Oliveira (2021) foram coletadas diretamente de campo (vibroacabada), na presente pesquisa, as amostras foram provenientes de placas compactadas em laboratório, submetidas ao ensaio de

deformação permanente pelo simulador de tráfego, *Laboratoire Central des Ponts et Chaussées* (LCPC), condicionadas à 60°C, após 30.000 ciclos de solicitações de um pneumático liso (sendo 12h de condicionamento $\pm$ 6 horas de ensaio). As mesmas foram destorroadas e reduzidas para utilização no presente trabalho. Tais condições podem ter acarretado em possíveis perdas de ligante asfáltico, dessa forma, levantou-se a possibilidade de que talvez o teor ligante presente nas placas ensaiadas já não era mais o mesmo, o que explica a diferença percentual encontrada pelo método automatizado.

Em função disso, mais três corpos de prova de uma outra mistura foram confeccionados. Trata-se de uma mistura asfáltica composta por agregado granítico e um teor de 4,40% do ligante do tipo CAP 30/45. Três amostras, com aproximadamente 1.200 g, foram misturadas individualmente e compactadas no compactador Marshall, em seguida, foram destorroadas e submetidas ao ensaio de extração automatizado, considerando 9 ciclos de lavagem e 6 de secagem. Os resultados da determinação do teor de ligante asfáltico são apresentados na Tabela 11, que demonstraram valores percentuais similares ao de projeto, com diferenças máxima de 0,24%, mínima de 0,05%, e média inferior a 0,20%. Isso demonstra que, ainda assim, certa quantidade de ligante pode não ter sido extraída, ou mesmo ter sido perdida no processo de fabricação da amostra, ao ficar retida no recipiente utilizado no momento da mistura, desconsiderando possíveis erros da realização do ensaio. Já, seu σ foi similar ao das demais misturas avaliadas (A, B e C), proporcionando um cv inferior 2,0%.

Tabela 10 – Resultados por amostra do teor de ligante da mistura CAP 30/45

Amostra	Teor de projeto	Teor verificado (diferença), em %	μ (diferença), em %	σ (%)	cv (%)
1		4,16 (-0,24)			
2	4,40%	4,19 (-0,21)	4,23 (-0,17)	0,08	1,99%
3		4,35 (-0,05)			

Fonte: Autor.

Outro ponto que pode ter influência no valor percentual de ligante extraído é a deposição de finos na câmara de lavagem do equipamento, após a extração completa, como ilustra a Figura 29(a). Essa situação ocorreu para alguns casos, sendo necessário, com um pincel, retirar o material para a pesagem junto com

os demais finos remanescentes no copo de centrifugação, e garantir que o mínimo de material seja perdido no processo, vide Figura 29(b).

Figura 29 – Finos depositados na (a) câmara de lavagem após extração e (b) limpeza

Fonte: Autor.

A atual ASTM D8159 (2019) carece de critérios de precisão ou *bias* (desvio sistemático de um valor real) para aceitação dos resultados de determinação do teor de ligante asfáltico de misturas submetidas ao ensaio automatizado. Ao final da norma, constam limites de reprodutibilidade determinados a partir de ensaios com seis resultados, obtidos entre seis laboratórios, e de uma única mistura asfáltica, reportados por Baranov, Drive e Conshohocken (2018) no relatório D04-1041, intitulado “*Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for ASTM D8159, Test Method for Automated Extraction of Asphalt Binder from Asphalt Mixtures*”. O relatório indica, a partir da média de 4,98% de ligante dessa mistura, um desvio padrão de reprodutibilidade de 0,08% e um limite de reprodutibilidade (R) de 0,23 – diferença máxima aceita como plausível, devido a causas aleatórias para condição de operação normal e correta do método empregado, entre dois resultados obtidos por operadores, equipamentos e laboratórios distintos, e com o mesmo material, ou seja, em condições de reprodutibilidade (ASTM D8159, 2019; BARANOV; DRIVE; CONSHOHOCKEN, 2018). Porém, na presente pesquisa, todos os procedimentos de preparação de amostras e preparação de ensaios foram executados por um único operador, para isso, seriam necessários limites de

repetibilidade, ou r – diferença entre dois resultados obtidos para um mesmo material, operador, equipamento, laboratório e mesmo dia. Na Figura 30, são apresentados os gráficos para os teores obtidos em função de cada uma das amostras testadas, com respectivas médias, μ , e desvios padrão, σ , além de um gráfico de caixas (*boxsplot*) indicando a presença dos *outliers*, os quais foram considerados nas análises.

Figura 30 – Teor de ligante das amostras das misturas (a) A, (b) B e (c) C, e (d) *boxsplot*

Fonte: Autor.

Para fins comparativos, os dados foram analisados em função dos índices de precisão para aceitação de resultados indicados nas normas: ASTM D2172 (2017) (considerando absorção dos agregados inferior a 1,25% e um único

operador); e AASHTO T 164 (2018). Os resultados também foram comparados com os valores encontrados por Rodezno e Julian (2018), que avaliaram a variabilidade intra- e interlaboratorial, para a determinação do teor de ligantes de seis diferentes misturas, por meio da extração automatizada com uso do tricloroetileno. Todos os dados obtidos são apresentados na Tabela 12, e as misturas estudadas por Rodezno e Julian (2018) foram elencadas conforme a numeração, de 1 a 6.

Tabela 11 – Comparativo entre o teor de ligante de diferentes misturas

Mistura	Teor de Projeto (%)	Teor de ligante (diferença), em %	σ (%)	cv (%)	r (%) *
A	5,20	4,90 (-0,30)	0,08	1,73	0,235
B	5,00	4,40 (-0,60)	0,07	1,62	0,199
C	4,70	4,00 (-0,70)	0,08	2,02	0,223
CAP 30/45	4,40	4,23 (-0,17)	0,08	1,99	0,234
1	5,80	5,74 (-0,06)	0,049	0,9	0,138
2	5,60	5,51 (-0,09)	0,065	1,2	0,181
3	5,70	5,59 (-0,11)	0,037	0,7	0,104
4	5,60	5,35 (-0,25)	0,089	1,7	0,249
5	5,40	5,10 (-0,30)	0,034	0,7	0,095
6	5,50	5,47 (-0,03)	0,126	2,3	0,353
AASHTO T 164	Método A (centrifugação)		0,18		0,52
ASTM D2172	Método A (centrifugação)	Limite máx. de σ e r	0,21		0,59
	Método B (refluxo)		0,19		0,54

Nota: r = *Acceptable Range of Two Test Results* (d2s), índice de aceitação ou limite de repetibilidade, considerando um nível de confiança de 95%; em negrito, resultados de Rodezno e Julian (2018).

Fonte: Autor.

A diferença percentual de ligante das misturas B e C foram maiores que as demais, condição discutida anteriormente. Assim mesmo, à exceção desses dois materiais, essas variações percentuais podem ser consideradas similares

ao comparar com os resultados obtidos com Rodezno e Julian (2018). De todas as misturas avaliadas, a que apresentou maior σ foi a mistura 6, com alto teor de material reciclável, composta por taxas de 25% de RAP e 3% de *Recycled Asphalt Shingles* (RAS). Pode ser que essa elevada variabilidade tenha relação com a heterogeneidade do próprio RAP, no entanto, o valor de σ e r continuam inferiores aos dos limites de aceitação considerados na pesquisa. Traçando uma média das quatro misturas do presente estudo submetidas ao processo de extração automatizado, obteve-se um desvio padrão de repetibilidade de 0,080%, valor próximo aos reportados na literatura (JONES; ARJES; BARGER, 2017; RODEZNO; JULIAN, 2018). E, por fim, com base no protocolo de extração adotado, constatou-se que os valores de σ e r estão em conformidade com os índices de aceitação estabelecidos por ambas as normas, independentemente do método indicado.

3.3 A VARIABILIDADE DO RAP E SEU EFEITO NA ESCOLHA DO AGENTE DE RECICLAGEM

Estabelecido o protocolo de extração automatizado e recuperação, realizou-se um breve estudo sobre como as propriedades reológicas do ligante de um determinado RAP podem influenciar, ou não, a definição do ligante final, esse resultante da mistura entre o ligante envelhecido do fresado e o ligante virgem, adotados para a produção de novas misturas recicladas. Para isso, estipulou-se como parâmetro os valores do PG contínuo (T_c), definido pela ASTM D7643 (2010), cujos ensaios foram conduzidos sob deformação controlada de 12% e frequência angular de 10 rad/s, nas temperaturas de 58°C a 106°C, para o ligante recuperado do RAP, e de 40°C a 88°C, para um CAP 30/45, com incremento de 6°C. A partir desses dados, foram traçados *blending charts*, fixando diferentes taxas de ligante reciclado (*recycled binder ratio* ou %RBR) para estimar e avaliar o T_c do ligante final de uma nova mistura reciclada. Foram analisados também os resultados da determinação do percentual de ligante asfáltico presente em 15 amostras desse RAP. Na Figura 31, são apresentadas as etapas do estudo da variabilidade do RAP e de seus efeitos na dosagem de misturas asfálticas recicladas a quente.

Figura 31 – Etapas do estudo da variabilidade do RAP e de seus efeitos na dosagem

Fonte: Autor.

3.3.1 Material fresado

Para o estudo da dosagem de misturas recicladas, tem-se um RAP composto de um ligante asfáltico não modificado, do tipo CAP 30/45. Alguns resultados de caracterização do material se encontram dispostos na Tabela 12, bem como sua composição granulométrica, conforme Figura 32.

Tabela 12 – Resultados de caracterização do RAP

Ensaio (unidade)	Norma	Resultado
Absorção (%)	ASTM C-127	0,59
Massa específica relativa (g/cm ³), do ligante		0,795
Massa específica (g/cm ³), do RAP	ASTM C-127 e C-128	
Seca		2,682
Saturada		2,640
Específica		2,661

Fonte: Autor.

Figura 32 – Composição granulométrica do RAP

Fonte: Autor.

O montante do material fresado passou por um processo de redução com separador mecânico, conforme Figura 33(a) e (b), com objetivo de garantir uma homogeneização satisfatória entre as amostras. Durante esse processo, foram identificados e removidos quaisquer materiais contaminantes que pudessem alterar os dados de ensaio, ou mesmo danificar o equipamento de extração, como cerâmicas, papéis e matéria orgânica, vide Figura 33(c) e (d). Para o procedimento de extração, buscou-se obter uma massa superior a 1000 g, limite mínimo indicado pela ASTM D8159 (2019), para um material de tamanho máximo nominal (TMN) de 9,5 mm.

Figura 33 – (a) RAP antes da redução; (b) redução com separador; (c) e (d) retirada de contaminantes

Fonte: Autor.

A primeira amostra foi recolhida e transferida ao equipamento extrator, para assegurar um número de lavagens satisfatório e suficiente quanto à remoção total do ligante presente no RAP. Como teste, realizaram-se 6 ciclos de lavagem e 6 de secagem. O teor preliminar de ligante removido foi de 3,67%, entretanto, por meio de uma análise visual, optou-se por aumentar para 9 o número dos ciclos de lavagem, ao invés de 6, utilizado na primeira tentativa. Conforme a Figura 34, 6 ciclos de lavagem com imersão de 1 minuto pareceram não ser suficientes para “limpar” o agregado e extrair o ligante por completo do RAP.

Figura 34 – Exemplo de remoção (a) incompleta e (b) completa; e representação dos agregados (c) recobertos com finos e (d) lavados com água, após extração incompleta

Fonte: Autor.

Por se tratar de um material cujo ligante possivelmente já tenha atingido elevado grau de envelhecimento, sua remoção pode ser mais difícil, o que requer um número maior de ciclos, ou de tempo de imersão no solvente. Com os 9 ciclos adotados, seguidos de 6 ciclos de secagem, o material granular apresentou um aspecto mais “limpo”, sem recobrimento de finos. É importante ressaltar que, na primeira extração do dia, foram considerados 12 ciclos de lavagem, para que nos primeiros ciclos, ocorresse o aquecimento da câmara do equipamento como garantia de uma extração mais eficiente.

3.3.2 Resultados e discussões

3.3.2.1 Determinação do teor de ligante do RAP

Na Tabela 13, o teor de ligante médio das 15 amostras é apresentado, juntamente dos dados de: σ , cv e r .

Tabela 13 – Resultados do teor de ligante para cada amostra de RAP e média das amostras

Amostra	Teor de ligante (%)	Amostra	Teor de ligante (%)	Amostra	Teor de ligante (%)
1	4,09	6	4,21	11	4,09
2	4,46	7	4,40	12	4,43
3	4,25	8	4,39	13	4,37
4	4,49	9	4,31	14	4,67
5	4,33	10	4,39	15	4,22
Média = 4,34% $\sigma = 0,15\%$ $cv = 3,39\%$ $r = 0,408\%$					

Fonte: Autor.

Em uma análise comparativa dos resultados de σ e cv do RAP aos dados obtidos na determinação do teor de ligante do item 3.2, conforme Tabela 15, constatou-se que a relação dos valores de σ , cv , e r , do RAP aos das demais misturas asfálticas é de quase duas vezes maior, chegando próximo aos limites de aceitação de σ e r , das normas AASHTO T 164 (2018) e ASTM D2172 (2017).

Tabela 14 – Comparativo entre médias do RAP e demais misturas avaliadas

Material	μ (%)	σ (%)	cv (%)	r (%)
RAP	4,34	0,15	3,39%	0,408
Mistura A	4,9	0,08	1,73	0,235
Mistura B	4,4	0,07	1,62	0,199
Mistura C	4,0	0,08	2,02	0,223
CAP 30/45	4,23	0,08	1,99	0,234
AASHTO T 164	Método A (centrifugação)	0,18		0,52
ASTM D2172	Método A (centrifugação)	0,21		0,59
	Método B (refluxo)	0,19		0,54

Fonte: Autor.

Pesquisadores do Departamento de Transportes (DOT) de Iowa, consideraram cinco amostras de 8 diferentes tipos de RAP para avaliar o teste de extração automatizado com uso do tricloroetileno (JONES; ARJES; BARGER, 2017). A partir da Tabela 15, é feito um comparativo entre o teor médio do RAP avaliado na presente pesquisa e das médias para cada um dos RAP estudados por Jones, Arjes e Barger (2017), enumeradas de 7 a 14.

Tabela 15 – Comparativo entre médias do RAP e demais misturas avaliadas

Material	μ (%)	σ (%)	cv (%)	r (%)
RAP	4,34	0,15	3,39	0,408
7	4,45	0,11	2,54	0,313
8	5,14	0,06	1,15	0,164
9	3,56	0,08	2,12	0,209
10	4,82	0,05	1,14	0,152
11	5,94	0,12	2,03	0,333
12	5,24	0,08	1,62	0,235
13	4,75	0,13	2,68	0,353
14	4,31	0,03	0,70	0,083
AASHTO T 164	Método A (centrifugação)	0,18		0,52
ASTM D2172	Método A (centrifugação)	0,21		0,59
	Método B (refluxo)	0,19		0,54

Nota: em negrito, resultados de Jones, Arjes e Berger (2017).

Fonte: Autor.

Os resultados reportados, com valores de σ entre 0,03% e 0,127%, demonstram variabilidade similar às misturas asfálticas da presente pesquisa, assim como seu desvio padrão de repetibilidade, que também foi de aproximadamente 0,080%. No entanto, o RAP em questão, dentre todos os materiais, foi o que expressou a maior variação, com um cv de 3,39%. Acredita-se que o tipo de material influencie nessa dispersão (mal condicionamento do fresado, presença de contaminantes); ou que as condições de preparo da amostra não o tenham tornado homogêneo o suficiente, e talvez duas ou mais repetições do processo de homogeneização sejam necessárias antes de se trabalhar com o mesmo.

3.3.2.2 Avaliação da dosagem com base no parâmetro T_c

Após as extrações, a solução de cada uma das amostras foi coletada e submetida ao equipamento rotavapor, a fim de remover o solvente das amostras de ligante, sob condições de temperatura e pressão controladas. O tempo de recuperação de cada amostra variou, sendo no geral de 80 a 90 minutos, utilizando sempre o mesmo critério de parada (quando cessado o gotejamento de solvente do condensador em um intervalo de 30 segundos). Em seguida, era retirado o excesso de óleo ao redor do balão, e posicionado em estufa a cerca de 160°C durante 10 a 15 minutos, de maneira a retirar o ligante asfáltico do frasco, e foram moldadas duas réplicas de cada recuperação para realização dos testes. Na Figura 35, são apresentadas as curvas isócronas médias do ensaio reológico para os ligantes recuperados, com a indicação do parâmetro T_c médio dos ligantes do RAP e do ligante virgem, CAP 30/45, considerado para esse estudo.

Figura 35 – Isócronas do ensaio de propriedades reológicas para o RAP e CAP 30/45

Fonte: Autor.

Nota-se que as isócronas do RAP apresentam certa variação dentro do intervalo considerado para um mesmo grau de desempenho PG 94-XX, ou seja, para um mesmo ligante há variações do parâmetro entre as temperaturas de 94°C e 100°C. Na Figura 36, dois gráficos são apresentados, que demonstram essa variação do parâmetro para cada uma das amostras ensaiadas, bem como seu desvio padrão (σ ou 1 *sda*) médio, de 1,9°C, com coeficiente de variação de 1,94%.

Figura 36 – Resultados de T_c calculados por amostra (a) dispersos e em (b) barras

Fonte: Autor.

Das trinta amostras ensaiadas, dez apresentaram valores superiores ou inferiores a 1 *sda*, como ilustra a Figura 36(a). Essa dispersão era esperada, dada às curvas isócronas obtidas pelos testes. No entanto, vale destacar duas delas, referentes às amostras da extração 15, na Figura 36(b), que segundo a classificação do material pelo grau de desempenho, esse ligante apresentaria PG um grau abaixo das demais amostras, PG 88-XX. As hipóteses sugerem que ou parte do solvente remanescente foi responsável por essa queda do parâmetro, ou que de fato há uma variabilidade inerente, que pode influenciar de maneira decisiva na definição da dosagem para novas misturas recicladas. Ensaio químicos são ferramentas complementares para esse tipo de análise, a fim de identificar qualitativa e quantitativamente resíduo do solvente na amostra.

Análises de variância de fator duplo sem repetição foram realizadas para comparar as médias de T_c das 15 amostras, cujos resultados demonstraram que a variabilidade das médias entre extrações é grande em relação à variabilidade para amostras provenientes da mesma recuperação, rejeitando assim a hipótese nula (H_0), de que as médias entre as 15 extrações sejam significativamente iguais. A fim de verificar qual seria o impacto em determinar o parâmetro T_c , e consequentemente o PG de alta de um ligante resultante da interação entre esse RAP e o ligante virgem, CAP 30/45, foram traçados *blending charts* para cada uma das médias das 15 amostras, fixando valores de %RBR (taxa de ligante do RAP considerado em uma mistura em relação ao teor total da mistura) em: 20, 30, 40 e 50%. Os resultados de T_c encontrados, em função de cada %RBR, estão dispostos na Tabela 16.

Tabela 16 – Valores de T_c para %RBR fixados

Amostra	T_c do RAP (°C)	T_c para diferentes %RBR			
		20% (°C)	30% (°C)	40% (°C)	50% (°C)
1	94,5	79,2	81,1	83,0	84,9
2	96,1	79,5	81,6	83,7	85,7
3	98,9	80,1	82,4	84,8	87,1
4	99,0	80,1	82,5	84,8	87,2
5	98,2	80,0	82,2	84,5	86,8
6	96,4	79,6	81,7	83,8	85,9
7	98,9	80,1	82,4	84,8	87,1
8	96,0	79,5	81,6	83,6	85,7
9	98,9	80,1	82,4	84,8	87,1
10	96,9	79,7	81,8	84,0	86,1
11	95,7	79,4	81,5	83,5	85,5
12	97,8	79,9	82,1	84,4	86,6
13	99,1	80,1	82,5	84,9	87,3
14	96,4	79,6	81,7	83,8	85,9
15	92,6	78,8	80,5	82,3	84,0

Fonte: Autor.

Nota-se que, para um mesmo RAP, proveniente de diferentes extrações e recuperações, os valores de T_c calculados para a taxa fixada em 30% acarretam em ligantes com diferentes graus de desempenho (PG de alta). Ou seja, das 15 amostras, 8 delas (em negrito e vermelho) estimaram um ligante

final de PG 76-XX, e as demais, um PG 82-XX, conforme Tabela 16. Essa variação ocorreu apenas para uma das quatro taxas analisadas, no entanto, uma breve verificação, permitiu concluir que em um intervalo percentual de %RBR, que varie de 28 a 38%, considerando o mesmo material fresado, essa mudança na classificação final do ligante combinado (conforme seu grau de desempenho) irá acontecer para pelo menos uma das amostras. E, portanto, para o RAP e o ligante virgem considerados nesse estudo, valores inferiores e superiores (até 50%) a esse intervalo, não acarretam em mudanças no PG final do ligante.

3.4 CONCLUSÕES

Esse estudo teve como objetivo validar um protocolo para extração com solvente e recuperação de ligantes asfálticos por meio de técnicas de redução e homogeneização, e dos equipamentos de extração automatizada, *Asphalt Analyzer Rubber*, com uso do tetracloroetileno, e de recuperação pelo rotavapor. Além disso, buscou-se avaliar, por meio do protocolo de extração e recuperação definido, a influência das propriedades reológicas de um RAP na dosagem de misturas asfálticas.

Quanto às técnicas empregadas para preparação das amostras, extração e recuperação dos ligantes asfálticos, pode-se concluir que:

- Resultados obtidos para amostras reduzidas e homogeneizadas por meio do separador mecânico, quando comparado ao quarteamento manual, garantem uma menor variabilidade nas propriedades reológicas do ligante recuperado;
- Apesar de ser um procedimento automatizado de extração, o resultado final de determinação do teor de ligante pode ter influência do operador, como por exemplo: no momento da determinação da quantidade de ciclos de lavagem; na análise visual do solvente durante extração, ou do agregado após extração; na remoção adequada dos finos da câmara de lavagem quando necessária; ou na própria pesagem dos componentes, cilindro e copo. Tais condições têm influência no resultado final, quanto a questões de repetibilidade do ensaio;
- As recuperações, de fato, são dependentes do tipo de ligante. O material envelhecido proveniente do RAP e o ligante modificado precisaram de um

tempo médio de 90 minutos para remoção do solvente, enquanto para o CAP 30/45, esse tempo foi menor, de 70 minutos em média. Em alguns casos, possivelmente algum resquício de solvente pode ter gerado resultados inesperados das propriedades reológicas, como no RAP e na mistura “60/85 SM”. Análises químicas, como FTIR ou GPC, podem ajudar a identificar e confirmar, ou não, essa hipótese;

A definição do ligante final, proveniente da mistura entre os ligantes virgem e o envelhecido do RAP, para dosagem de misturas asfálticas recicladas a quente, demonstra ser dependente das variações do parâmetro T_c , resultantes de um mesmo material fresado. Essas mudanças podem acarretar em escolhas talvez indesejadas do ligante asfáltico final, uma vez que, a depender do teor de RAP empregado, podem-se ter duas classificações diferentes do material. Para os materiais investigados nesse estudo, adotando uma taxa %RBR de 30%, o projetista pode acabar adotando um ligante da classe PG 82-XX, sendo que, na realidade, o ligante resultante seja referente a um grau de desempenho inferior. Situação que pode acarretar em problemas de custo e desempenho do concreto asfáltico reciclado em campo. Nesses casos, sugere-se a adoção do ligante asfáltico com o PG mais próximo aos resultados do parâmetro T_c , a fim de garantir um desempenho similar ao obtido pelo *blending chart*.

4 AVALIAÇÃO DO GRAU DE INTERAÇÃO ENTRE LIGANTES MODIFICADOS EM MISTURAS ASFÁLTICAS RECICLADAS A QUENTE

A presente etapa foi desenvolvida a fim de investigar a homogeneidade e a interação entre ligantes de misturas asfálticas recicladas a quente, com diferentes teores de RAP. Para isso, foi proposto um procedimento de extração por etapas, seguido de ensaios reológicos das amostras recuperadas em cada etapa. Variações dessa técnica vêm sendo satisfatoriamente empregadas por outros pesquisadores, a partir de diferentes tipos de misturas, métodos de extração, recuperação e ferramentas para avaliação da mistura entre ligantes asfálticos (GASPAR, 2019; GASPAR et al., 2017; HUANG et al., 2005; XU et al., 2018). Sabe-se que o fenômeno de difusão pode ter influência nas propriedades desse ligante resultante da interação (KARLSSON; ISACSSON; EKBLAD, 2007; KRIZ et al., 2014), entretanto, tal mecanismo não será abordado nesse estudo, já que o efeito a longo prazo não foi considerado. Um fluxograma, conforme Figura 37, apresenta os materiais e métodos empregados nesse capítulo.

Figura 37 – Esquema de pesquisa do Capítulo 4

Fonte: Autor.

4.1 MATERIAIS EMPREGADOS

Serão avaliadas duas misturas recicladas e uma não reciclada, as quais fizeram parte da dissertação de mestrado de Luzzi (2019), que caracterizou as diferentes misturas recicladas em laboratório, compostas por 10 e 30% de RAP, além da mistura referência (0% de RAP), produzidas em uma usina volumétrica adaptada. Seus valores de projeto se enquadraram nas recomendações da normativa DNIT 031/2006 - ES, conforme Tabela 17, e são compostas: pelo agente de reciclagem, AMP 60/85 (PG 76-22); por agregados virgens de origem granítica; e por RAP, composto de agregados de origem basáltica e ligante asfáltico modificado por polímero. A caracterização dos ligantes asfálticos do RAP, que apresentou alta variabilidade, e do AR, são detalhadas na Tabela 19. Para sua recuperação, o ligante do RAP passou pelo método de recuperação Abson.

Tabela 17 – Resumo dos dados de projeto

Parâmetro	DNIT - ES 031/2006	M0	M10	M30
Teor de ligante após usinagem (%)		5,01	4,89	5,39
Vv (%)	3 a 5	4,01	3,96	4,05
RBV (%)	75 a 82	76,51	75,27	68,46
VAM (%)	> 15	17,01	16,09	13,04
Gmm		2,398	2,393	2,432
Gmb		2,302	2,299	2,329
Relação de <i>filler</i> e betume	0,60 a 1,60 (Superpave)	1,00	1,06	1,22

Fonte: Adaptado de Luzzi (2019).

Tabela 18 – Características do AMP 60/85 e do ligante residual do RAP

Propriedade	AMP 60/85	RAP (amostra 1)	RAP (amostra 2)	RAP (média)
Recuperação elástica (%)	87	40	38	39
Ponto de Amolecimento (°C)	64,5	62,0	79,0	70,5
Penetração a 25°C (10 ⁻¹ mm)	65,9	26,0	12,0	19,0
Teor de ligante (%)		5,0	4,2	4,6
Viscosidade Brookfield (cP):				
a 135°C	1097,0	1481,0	5706,0	3593,5
a 150°C	530,0	648,0	2057,0	1352,5
a 177°C	177,0	201,0	548,0	374,5

Fonte: Adaptado de Luzzi (2019).

Segundo o autor, para otimização do processo de usinagem, a fim de obter melhores resultados dos parâmetros mecânicos das misturas recicladas, o RAP passou por um processo de beneficiamento, onde houve a separação em duas frações (retidas e passantes na peneira 19,1 mm). O RAP ainda passou por um processo de secagem antes da confecção das misturas, que com auxílio de uma pá carregadeira o material foi “revirado”. As temperaturas de aquecimento dos agregados foram de 180, 201 e 252°C para as misturas com 0, 10 e 30% de RAP, respectivamente. O processo de usinagem foi idêntico para todas as misturas, sem alterações no tempo do misturador ou rotação do secador dos agregados. Mais informações sobre a caracterização granulométrica, o comportamento mecânico das misturas asfálticas, entre outras características, pode ser consultado em Luzzi (2019).

4.2 EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO DO LIGANTE POR ETAPAS

4.2.1 Extração por etapas

Novamente, foi utilizado o equipamento *Asphalt Analyzer Rubber*, da marca *infraTest Prüftechnik GmbH*, para extração de ligantes, com o solvente tetracloroetileno. Propôs-se, com esse método, adotar três estágios (ou etapas) de extração, para análise do que seriam consideradas as três “camadas” de ligante que recobrem os agregados. Testes preliminares foram conduzidos, a fim

de definir tempo e quantidade de lavagens necessárias para atingir a extração completa do ligante. Por meio de uma análise visual da solução efluente da câmara de lavagem, quando a mesma apresentasse uma coloração mais próxima à do solvente original, era definido o número total de lavagens. Para obtenção da amostra completa de ligante, foram necessários 5 ciclos de lavagem e 6 de secagem, com 1 minuto de imersão, de todas as misturas analisadas. Segundo a fabricante, para esse tempo de imersão, aproximadamente 2 L de solvente são utilizados em cada ciclo. Em seguida, deu-se início ao procedimento por etapas, que visa a obtenção de parcelas proporcionalmente iguais, ou similares, em termos de quantidade de ligante asfáltico.

Uma versatilidade do equipamento é o controle dos tempos de imersão e definição do número de ciclos de lavagem e secagem da extração. Entretanto, no caso da extração por etapas, como não é possível determinar a quantia exata de ligante removido em cada uma, o número de ciclos de lavagem para cada das etapas foi estimado por tentativa e erro com base no número total de lavagens necessárias de uma extração completa. Assim, buscou-se obter quantidades similares de ligante em cada uma dessas etapas, ou seja, de $33,3 \pm 10,0\%$ por etapa, estipulando-se: uma lavagem para cada uma das primeiras etapas; e três lavagens para a última etapa, até remoção completa do ligante. Para todas as misturas avaliadas, durante o processo de extração das Etapas 1 e 2, foi feita a retirada da solução de ligante mais solvente equivalente a um ciclo de lavagem, como mostra a Figura 38, o que resultaria em 2 L de solução aproximadamente.

Figura 38 – Processo de obtenção da solução ligante mais solvente por etapa

Fonte: Autor.

Para a Etapa 3, a válvula do equipamento era então fechada, e a solução das três últimas lavagens era destilada previamente no próprio equipamento e depois recolhida, em volume aproximado de 400 ml. A Figura 39 demonstra o esquema do processo de extração por etapas empregado na pesquisa. Na Tabela 20, constam as quantidades de ligante obtidas para cada uma das três etapas, bem como o valor percentual das proporções de ligante em relação à massa, e o volume da solução coletada após extração.

Figura 39 – Esquema do processo de recuperação por etapas adotado

Fonte: Autor.

Tabela 19 – Quantia de ligante coletado em cada etapa

Material	Lavagens por etapa	Massa de ligante (g)			Quantidade (%)			Vol. de solução (L)		
		1°	2°	3°	1°	2°	3°	1°	2°	3°
M0	1-1-3	14,2	13,0	10,1	38,1	34,9	27,1	2,00	2,25	0,40
M10	1-1-3	12,8	11,1	11,3	36,3	31,5	32,2	4,40	2,50	0,40
M30	1-1-3	10,2	11,8	8,6	33,4	38,6	28,0	2,40	3,20	0,40

Fonte: Autor.

Entretanto, notou-se que a proporção de ligante pelo volume de solução não é precisa, como ilustra a Figura 40, e que, apesar de automatizado, o volume de solvente utilizado em cada lavagem da mistura tende a variar. Um fator que pode acarretar nessa variação está relacionado ao tempo de parada estipulado pelo operador entre cada etapa. Ao final das Etapas 1 e 2, o equipamento de extração era pausado até a remoção completa do efluente, entretanto, no caso da Etapa 1 da mistura M10, curiosamente, o volume de efluente excedeu o valor de 4 L, mas ainda assim promoveu uma quantia de ligante equivalente às demais etapas.

Figura 40 – Relação quantia de ligante pelo volume de solução

Fonte: Autor.

Por fim, a Figura 41 ilustra a distribuição percentual obtida em cada uma das etapas de extração, o que indica a boa capacidade do protocolo empregado para remoção das “camadas” de ligante asfáltico em parcelas iguais. Imediatamente após cada um dos estágios, a solução de ligante mais solvente foi destinada ao processo de recuperação por meio do rotavapor.

Figura 41 – Percentual de ligante obtido em cada extração por mistura

Fonte: Autor.

4.2.2 Recuperação do ligante asfáltico

A solução oriunda de cada uma das etapas de extração passou pelo processo de recuperação utilizando do rotavapor, baseado na normativa europeia EN 12697-3 (2018). Detalhes do processo de recuperação são apresentados na seção 3.1.2, a exceção de que, nesse estudo, foi necessário efetuar a recuperação de forma contínua, devido ao grande volume de solução obtido nas Etapas 1 e 2, como ilustra a Figura 42. Ou seja, ao invés de efetuar a recuperação da solução de uma só vez, o balão do rotavapor foi alimentado constantemente até que todo solvente fosse separado do ligante.

Figura 42 – Processo de recuperação por fluxo contínuo

Fonte: Autor.

Devido à quantidade elevada de solução proveniente das Etapas 1 e 2 do procedimento de extração, para dar celeridade à recuperação na primeira fase (temperatura de 110°C), optou-se pelo emprego de uma pressão de 30 kPa, ao invés de 40 kPa, como recomenda a norma EN 12697-3 (2018). Essa redução de pressão acarreta em uma diminuição significativa do tempo de destilação e ainda evita possíveis efeitos de envelhecimento ao ligante devido ao calor, sem risco de retorno da solução em função de borbulhamento excessivo no balão (HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018). Na segunda fase, manteve-se a pressão de 2 kPa a 160°C, por um tempo médio de 15 minutos. Após esse processo, as amostras provenientes de cada um dos estágios foram quantificadas e dispostas para os ensaios reológicos.

4.3 ANÁLISES REOLÓGICAS

4.3.1 Curvas mestras de $|G^*|$ e δ

Os ensaios foram conduzidos a uma deformação controlada de 0,1%, em nove temperaturas diferentes (5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 40°C, 50°C, 60°C, 70°C e 80°C), para uma faixa de frequência que varia de 0,1 a 10 Hz, utilizando o reômetro de cisalhamento dinâmico, modelo *Discovery HR-3*, da *TA Instruments*. Para as temperaturas abaixo de 40°C foi utilizada a geometria de placas paralelas com diâmetro de 8 mm e um *gap* de 2 mm. Já, nas temperaturas mais elevadas, a partir de 40°C, foi utilizada a geometria de placas paralelas com 25 mm de diâmetro e *gap* de 1 mm. Para obtenção das curvas mestras, foi aplicado o princípio da superposição tempo-temperatura (WILLIAMS; LANDEL; FERRY, 1955), a fim de capturar mudanças de comportamento em função da temperatura.

4.3.2 Diagramas Black space

A partir dos dados obtidos por meio dos ensaios de varredura de frequência e temperatura, foram traçados os diagramas de “espaço *black*”, também conhecidos como *Black space*. Os diagramas são uma representação gráfica da relação entre $|G^*|$ e δ , e sua análise é particularmente conveniente, pois trabalha com dados reológicos brutos, ou seja, sem a necessidade de manipulações com aplicação do princípio da superposição tempo-temperatura (MENSCHING et al., 2015).

Sua análise concede informações quanto aos efeitos do processo oxidativo e possíveis mudanças de fase dos ligantes, além de indicar a presença elevada de asfaltenos ou de componentes poliméricos, por exemplo (KING et al., 2012; ROWE; KING; ANDERSON, 2014). Um diagrama com curvatura suave é um bom indicativo da equivalência tempo-temperatura, enquanto perturbações ou variações abruptas dos pontos coletados podem representar inconsistências no ensaio (AIREY, 2002).

4.3.3 Parâmetro Glover-Rowe (*GR*)

Para avaliar o envelhecimento e surgimento de trincas pré-maturas no revestimento, foi desenvolvido o parâmetro *Glover-Rowe* (*GR*), um método alternativo baseado na caracterização reológica de ligantes para avaliação do desempenho de pavimentos asfálticos a longo prazo (GLOVER et al., 2005; RUAN; DAVISON; GLOVER, 2003). Na busca por parâmetros de fácil acesso a partir de ensaios reológicos, que permitissem monitorar a perda de durabilidade de pavimentos asfálticos aeroportuários em função do envelhecimento, e detectar quando medidas de manutenção preventivas seriam necessárias, Anderson et al. (2011) reafirmam a capacidade do *GR* em indicar perdas de durabilidade, que possam resultar em maiores riscos de trincamento.

Após variações da sua formulação (ANDERSON et al., 2011; GLOVER et al., 2005; RUAN; DAVISON; GLOVER, 2003), esse parâmetro vem, atualmente, sendo calculado com base nos resultados reológicos de $|G^*|$ e δ , conforme a Equação 12, obtidos na frequência de 0,005 rad/s, ou 0,0008 Hz, e temperatura de 15°C.

$$GR = \frac{|G^*|. (\cos\delta)^2}{\sin\delta} \quad (12)$$

Rowe (2016) propôs dois valores limites do parâmetro *GR*, resultantes da relação da ductilidade do ligante asfáltico e o trincamento de pavimentos aeroportuários. O valor de 180 kPa representa o início da zona de dano, ou zona de transição, e de 600 kPa, o início do surgimento de trincamento em blocos (ROWE, 2016). Esses limites são indicados na Figura 43, que exemplifica também a mudança do parâmetro para dois ligantes, submetidos a diferentes níveis de envelhecimento ultravioleta (UV). Quanto maior o grau de envelhecimento expresso pelo material, mais elevado será o valor do parâmetro (HAO et al., 2017). Com essa ferramenta, aliada aos diagramas *Black space*, avaliaram-se as tendências e diferenças do comportamento reológico dos ligantes recuperados nas diferentes etapas.

Figura 43 – Exemplificação do diagrama *Black space* com ligantes de envelhecidos

Fonte: Adaptado de Leite et al. (2018).

4.3.4 Modelo Christensen-Anderson (CA)

Uma alternativa para caracterização do comportamento mecânico de ligante asfáltico pode ser conduzida através da aplicação do modelo semi-empírico *Christensen-Anderson* (CA), expresso pela Equação 13, que ajusta às curvas mestras de $|G^*|$ em função de uma frequência angular reduzida (ω_r).

$$|G^*(\omega_r)| = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^{\log 2 / R} \right]^{-R / \log 2} \quad (13)$$

Um aspecto importante do modelo está relacionado a seus parâmetros, que possuem significados físicos claros quanto à natureza das curvas mestras e ao espectro de relaxação dos ligantes asfálticos (CHRISTENSEN; ANDERSON; ROWE, 2017; CUCALON et al., 2019; FAXINA; KLINSKY, 2017; FENGLER, 2018; HAO et al., 2017; ROJA; MASAD; MOGAWER, 2020). O módulo vítreo (G_g) é o platô referente ao limite superior do módulo dinâmico a frequências mais elevadas (ou mais baixas temperaturas), geralmente esse valor está próximo a 10^9 Pa para todo tipo de ligante, independentemente do nível de envelhecimento.

Crossover frequency (ω_c), frequência *crossover* ou frequência de transição, refere-se à frequência em que a tangente do δ é equivalente a 1. Essa condição é expressa pela equivalência dos módulos G' e G'' , ou seja, a contribuição igual das componentes elástica e viscosa do módulo complexo (G^*), respectivamente, e está relacionada à consistência do ligante a uma dada temperatura. A frequência de transição se aproxima do valor de intersecção entre o G_g , de caráter puramente elástico, e a viscosidade newtoniana (η_0), que varia em função do tipo de ligante, do envelhecimento oxidativo, rejuvenescimento, ou interação entre diferentes ligantes para produção de misturas novas. Quanto maior for o valor de ω_c , menor será a rigidez do material. Já, o índice reológico (R), também conhecido como *R-value*, caracteriza o formato da curva mestra e é obtido através da diferença entre os logaritmos de G_g e *crossover modulus* (G_c) ou módulo *crossover* (valor do $|G^*|$ em função de ω_c). Esse índice funciona como uma medida da suscetibilidade à temperatura ou ao efeito do cisalhamento do ligante asfáltico, por exemplo, valores maiores de R indicam menor suscetibilidade térmica, e é calculado pela Equação 14.

$$R = \log \left[\frac{G^*(\omega_r)}{G_c} \right] \quad (14)$$

Na Figura 44, um esquema da aplicação de todos esses parâmetros é apresentado. Em síntese, a obtenção desses parâmetros permite uma melhor compreensão das mudanças reológicas de ligante asfálticos, onde, a uma determinada temperatura de referência, o índice reológico R cresce e os parâmetros G_c e ω_c diminuem com o envelhecimento. Além da vantagem ao determinar características intrínsecas físicas dos materiais sem a necessidade de empregar ensaios convencionais, que exigem maiores volumes de ligante, como o ensaio de penetração.

Figura 44 – Representação dos parâmetros do modelo CA

Fonte: Adaptado de Cucalon et al. (2019).

4.4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.4.1 Curvas mestras de $|G^*|$ e δ

Para avaliação da eficiência de interação entre os ligantes asfálticos das misturas recicladas com 10 e 30% de RAP (M10 e M30, respectivamente), por meio do ensaio de varredura de frequência e temperatura, foram traçadas as curvas mestras de $|G^*|$ e δ a 15°C, bem como da mistura asfáltica de referência, sem RAP (M0), considerando os três estágios da extração, conforme a Figura 45 e Figura 46, respectivamente. A partir dessa análise, buscou-se identificar mudanças no comportamento reológico dos ligante recuperados de cada uma das misturas, e compreender como as condições de homogeneidade e interação entre ligantes podem ser expressas em função das diferentes etapas da extração, com base na mistura de referência.

Analisando um aspecto geral das curvas da Figura 45(a), nota-se que os maiores valores de $|G^*|$ correspondem à mistura referência, M0, e à mistura M30, com maior teor de fresado. Essa superioridade é compreensível para M30, dada à maior proporção do ligante mais rígido, oriundo do RAP, presente na

nova mistura, e que, mesmo inserido a frio durante a usinagem, demonstrou ter uma influência significativa no comportamento do ligante final. No entanto, não se sabe o real motivo da superioridade de rigidez do ligante M0, que para baixas frequência, resultou em valores de módulo superior até mesmo a mistura reciclada, M30. Pode ser que, durante o processo de recuperação por rotavapor, o ligante tenha sofrido algum nível de envelhecimento não esperado.

A adição de 10% de RAP parece não fazer tanto efeito no comportamento final do ligante reciclado, pois, além de apresentar menor rigidez dentre as três misturas analisadas, quando comparadas as etapas da extração, conforme as Figuras 45(b) e (c), os ligantes M0 e M10, das Etapas 1 e 2, demonstraram valores de $|G^*|$ muito similares para quase toda a faixa de frequência analisada. Tais respostas viscoelásticas lineares vão de encontro ao comportamento dos concretos asfálticos apresentado por Luzzi (2019), cujos ensaios de módulo complexo (E^*) exibiram essa mesma tendência de acréscimo de rigidez para a mistura M30. No entanto, a Etapa 3 da mistura referência, como mostra a Figura 45(b), curiosamente apresentou valores de módulo muito inferiores aos demais ligantes, não descartando a possibilidade de haver alguma influência do solvente tetracloroetileno na rigidez do material.

Quanto à interação entre os ligantes, ao comparar os diferentes estágios para cada uma das misturas, não foi observada nenhuma tendência específica. Para a mistura M0, da Figura 45(b), por se tratar apenas do ligante asfáltico novo presente na mistura, esperava-se que as curvas de $|G^*|$ fossem mais similares entre os estágios da extração, no entanto, foram os que demonstraram maiores variações entre resultados. Sendo a Etapa 3 a de menor módulo, seguindo com acréscimo de rigidez para as Etapas 1 e 2, cuja tendência foi observada tanto para as baixas quanto às altas frequências, respectivamente, correspondentes às altas e baixas temperaturas. Em Gaspar (2019), também foi evidenciada essa diferença entre ligantes recuperados de diferentes estágios de uma extração para uma mistura morna sem RAP, porém em menor proporção e com aumento do módulo ao se aproximar das camadas mais próximas do agregado (final da extração).

Para o ligante asfáltico M10, da Figura 45 (c), observou-se outra variação da resposta viscoelástica linear entre os estágios. Nesse caso, a menor rigidez encontrada foi na Etapa 1 de extração, seguida da Etapa 3 e 2, essa última com

os maiores valores de módulo, independente da frequência. Já, para o ligante asfáltico da mistura M30, da Figura 45(d), há uma tendência de diminuição do $|G^*|$ com as etapas da extração, ou seja, a Etapa 1 apresentou maiores valores de módulo, enquanto a Etapa 3, os resultados mais baixos. Ainda assim, os resultados das Etapas 2 e 3 tendem a se igualarem com o aumento da frequência, demonstrando certa homogeneidade entre amostras.

Figura 45 – Curvas mestras de $|G^*|$ @ 15°C para (a) extração completa entre misturas, e por etapas de (b) M0, (c) M10 e (d) M30

Fonte: Autor.

Pode-se evidenciar, no geral, uma elevada heterogeneidade entre os estágios da extração, à exceção das Etapas 2 e 3 da mistura M30. No entanto, com base nos resultados de módulo, não foi possível encontrar uma tendência entre as amostras, uma vez que em alguns casos, camadas mais próximas dos agregados (Etapa 3) expressaram os menores valores de módulo (caso de M0 e M30), enquanto em outra situação, a rigidez foi menor para a camada mais externa (M10), o que vai de encontro a outras pesquisas da literatura (GASPAR,

2019; HUANG et al., 2005). Para os autores, a presença do ligante envelhecido do RAP é manifestada nas camadas mais internas das misturas recicladas, o que proporciona um material mais rígido, condição que ocorreu apenas para uma das misturas da presente pesquisa, como expressam as curvas das Etapas 2 e 3 do ligante proveniente da mistura M10, Figura 45(c).

Referente à Uma das hipóteses dessa falta de constância nos resultados das curvas mestras pode ter relação com a produção das misturas que, apesar de ter sido realizado o superaquecimento dos agregados virgens, o ligante presente no RAP, por estar em temperatura ambiente no momento de sua inserção no tambor misturador, pode não ter se tornado fluído o suficiente, a ponto de garantir maior eficiência da mistura entre ligantes durante a usinagem dos materiais.

Figura 46, há uma inversão do comportamento viscoelástico linear entre os ligantes com a frequência. Para a M0 e M10, a taxa de redução do δ é menos expressiva (menor inclinação da curva) em relação ao ligante M30.

Analizando as menores frequências, referentes às altas temperaturas, parece haver uma redução do caráter elástico das misturas recicladas, principalmente para M30, que apresentou maiores valores de δ , e que em seguida assume uma resposta intermediária às demais misturas, se aproximando da referência, M0, nas frequências mais altas. Provavelmente, essa condição se deu em função do grau de envelhecimento do ligante presente no RAP, que, mesmo composto por um ligante modificado, naturalmente tem sua capacidade elástica atenuada, expressa também pelos resultados de recuperação elástica, dispostos na Tabela 19 (pág. 90).

A adoção das curvas mestras parece não ser conclusiva para a análise da interação entre os ligantes das misturas recicladas, já que, não foi possível evidenciar um padrão entre as diferentes etapas da extração. Os valores de δ , em função da frequência reduzida, seguem a mesma tendência dos resultados de módulo. Uma das hipóteses dessa falta de constância nos resultados das curvas mestras pode ter relação com a produção das misturas que, apesar de ter sido realizado o superaquecimento dos agregados virgens, o ligante presente no RAP, por estar em temperatura ambiente no momento de sua inserção no

tambor misturador, pode não ter se tornado fluído o suficiente, a ponto de garantir maior eficiência da mistura entre ligantes durante a usinagem dos materiais.

Figura 46 - Curvas mestras de δ @ 15°C para (a) extração completa entre misturas, e por etapas de (b) M0, (c) M10 e (d) M30

Fonte: Autor.

4.4.2 Digramas Black space

A partir dos dados obtidos para formulação das curvas mestras de $|G^*|$ e δ , foram traçados os diagramas *Black space*, conforme a Figura 47, para todas as misturas e etapas de extração. Observa-se que as curvas tendem a se afastar umas das outras a partir de 70° (região das temperaturas mais elevadas). Nessa

condição é perceptível a diferença entre as misturas analisadas quanto ao seu comportamento reológico, ainda que de maneira sutil.

Quanto às misturas recicladas, pode-se afirmar que há uma redução do caráter elástico dos ligantes (aumento do δ ou da resposta viscosa) em função da inserção do RAP. Nota-se que o ligante M0 apresentou os menores resultados de δ , quando comparado aos ligante reciclados das misturas M10 e M30, esse último apresentou maior defasagem. E, desconsiderando os possíveis efeitos do processo de recuperação das amostras ou do tetracloroetileno, por se tratar de um ligante asfáltico modificado por polímero e com certo grau de envelhecimento (não há informações sobre a sua idade), tem-se que essas mudanças reológicas estejam relacionadas à quebra da estrutura molecular do copolímero presente no ligante do RAP, acarretando em uma subestrutura polimérica de menor peso molecular (AIREY; BROWN, 1998).

Figura 47 – Diagrama de *Black space* para (a) extração completa entre misturas, e por etapas de (b) M0, (c) M10 e (d) M30

(b)

(c)

Fonte: Autor.

Na Figura 48, expressa-se a heterogeneidade entre estágios da extração das misturas, a partir de 70°, referente às altas temperaturas. Novamente, fica evidente a heterogeneidade entre os estágios da mistura referência, M0, conforme Figura 48(a). Certa condição de homogeneidade é perceptível quando se comparam as curvas provenientes das diferentes etapas de extração das misturas recicladas, M10 e M30, uma vez que, para as primeiras etapas, 1 e 2, tem-se uma sobreposição das curvas de ambas as misturas. Essa semelhança do comportamento viscoelástico linear dos ligantes pode indicar maior homogeneidade entre as etapas, segundo Xu et al. (2018). Já, ao analisar as curvas da Etapa 3 das extrações da Figura 48(b) e (c), nota-se que há um afastamento desses pontos em relação aos das primeiras duas etapas da extração, o que pode ser um indicativo da presença do ligante do RAP, expresso pelo acréscimo de δ (aumento do caráter viscoso). Essa variação do comportamento reológico, entre as primeiras e a última etapa, é superior para o ligante M30, que tende a se descolar mais para a direita do gráfico, conforme indicado na Figura 48(c).

Figura 48 – Diagrama de *Black space* para as etapas da extração das misturas (a) M0, (b) M10 e (c) M30, a partir de 70°

Fonte: Autor.

4.4.3 Parâmetros reológicos: GR , R , G_c e ω_c

Por último, foram feitas análises em função dos parâmetros reológicos de *Glover-Rowe* (GR) e do modelo *Christensen-Anderson* (CA), calculados a partir dos resultados dos testes dinâmicos de varredura de frequência e temperatura no DSR. Com a obtenção desses parâmetros, buscou-se melhor compreender as mudanças reológicas dos ligantes recuperados entre as etapas. O parâmetro GR e o índice R crescem com o envelhecimento, e os parâmetros módulo *crossover* (G_c) e frequência *crossover* (ω_c) diminuem, para a temperatura de referência de 15°C. Na Tabela 20, os resultados obtidos são apresentados para cada um dos parâmetros, em função das misturas e etapas avaliadas.

Tabela 20 – Resultados dos parâmetros reológicos obtidos

Mistura	Etapa	GR (MPa)	R	G_c (MPa)	ω_c (rad/s)
M0	1	4,13	1,84	1,42E-05	85,35
	2	5,31	1,89	1,29E-05	46,40
	3	1,62	1,81	1,60E-05	283,67
	Completa	11,26	1,95	1,10E-05	13,44
M10	1	3,53	1,83	1,53E-05	83,80
	2	4,93	1,84	1,43E-05	51,97
	3	3,96	1,84	1,49E-05	72,67
	Completa	5,11	2,00	9,43E-06	30,67
M30	1	11,06	1,94	1,14E-05	13,83
	2	6,84	1,88	1,30E-05	26,18
	3	5,44	1,85	1,40E-05	33,37
	Completa	7,78	1,97	1,08E-05	13,60

Fonte: Autor.

Tendo em mente a presença de um ligante mais envelhecido nas misturas recicladas, as condições estipuladas para cada um dos parâmetros parecem representar bem as mudanças reológicas dos ligantes, quando comparadas as extrações completas entre as misturas recicladas. Sendo que, com a adição do RAP, observa-se: um aumento dos parâmetros GR e do índice reológico, R ; e redução dos parâmetros G_c e ω_c , com certa semelhança entre as misturas M0 e M10. No entanto, para o ligante M0, os valores dos parâmetros indicam um grau de envelhecimento superior ao das misturas recicladas, mesma tendência observada para as curvas mestras de $|G^*|$. Novamente, pode ser que durante o processo de recuperação do ligante dessa mistura, tenha acarretado algum nível de envelhecimento da amostra. Os resultados do parâmetro GR das etapas da extração foram plotados no diagrama de *Black space*, conforme Figura 49. E, na Figura 50, é apresentado um comparativo dos parâmetros reológicos entre as etapas de extração.

Figura 49 – Resultados do parâmetro GR plotados no diagrama *Black space*

Fonte: Autor.

Quanto mais próximo do limite de transição da zona de dano, indicado pela curva do GR a 180 kPa, maior será o grau de envelhecimento do material (GLOVER et al., 2005; ROWE; KING; ANDERSON, 2014). Logo, em condição análoga às curvas mestras de $|G^*|$ e δ , nenhum padrão é observado ao avaliar os diferentes estágios das extrações, com base nos dados obtidos para as temperaturas intermediárias e baixas do ensaio de varredura. O ligante M30, de fato, demonstra maior grau de envelhecimento, mas sem uma tendência quando comparadas as etapas da extração. E, à exceção da Etapa 3 do ligante com 10% de RAP, os ligantes M0 e M10 apontam certa similaridade entre seus resultados.

Figura 50 – Comparativo entre os resultados de (a) GR , (b) R , (c) G_c e (d) ω_c

Fonte: Autor.

5 CONCLUSÕES

Desenvolver e aplicar técnicas laboratoriais que permitam caracterizar, extrair e recuperar o ligante proveniente do material fresado, gerando o menor impacto possível em suas propriedades físicas, químicas, e reológicas, são condições fundamentais para que, a partir dessas características, garantam-se dosagens mais consistentes das misturas asfálticas recicladas a quente. Além disso, compreender como e quanto desse ligante, proveniente do RAP, contribui nas propriedades finais do ligante da mistura reciclada, produto da combinação entre agente de reciclagem e ligante envelhecido. Com isso, o escopo dessa pesquisa foi compreender melhor a influência das técnicas de extração e recuperação, da caracterização e variabilidade das propriedades do RAP na dosagem de novas misturas asfálticas recicladas a quente. Objetivou-se ainda avaliar, por meio de parâmetros reológicos, o fenômeno de interação (DoB) entre os ligantes de misturas recicladas.

Para a caracterização do material fresado, primeiramente, foi definido um protocolo de extração pelo método automatizado, ainda pouco difundido no país, seguido da recuperação de ligantes por meio do rotavapor, esses provenientes de diferentes misturas asfálticas. Com base em testes de hipótese e análises de variância de ensaios reológicos, e da variabilidade do teor de ligante determinado para cada uma das misturas, constatou-se que, para obtenção de resultados dos testes de propriedades reológicas estatisticamente semelhantes, o emprego do separador mecânico para redução e homogeneização de amostras parece ser o mais satisfatório. Quanto ao número de lavagens e secagens, cabe ao operador definir a partir de uma amostra teste, antes de efetuar o ensaio de extração pretendido. Caso não haja amostra suficiente, sendo possível a realização de apenas um teste de extração com o material, recomenda-se empregar o maior número de lavagens possível, principalmente para amostras com ligantes modificados por polímero, de campo, ou RAP, cuja remoção do ligante tende a ser mais difícil. Com base nessas avaliações, reforça-se a necessidade de uma norma nacional do método de extração automatizado, fundamentada em ensaios conduzidos com misturas empregadas no Brasil.

Quanto à recuperação do ligante asfáltico por meio do rotavapor, a norma EN 12697-3 (2018) estipula parâmetros satisfatórios para a remoção do solvente

tetracloroetileno. No entanto, para verificação de que houve ou não a separação completa entre soluto e solvente, e de que não tenha ocorrido envelhecimento adicional da amostra, devido à presença de oxigênio no sistema, ou de aquecimento em excesso, testes químicos são recomendados.

Foi conduzido um breve estudo sobre como a variação do parâmetro reológico T_c de um RAP pode influenciar, ou não, a definição do grau de desempenho do ligante asfáltico final de novas misturas recicladas, em função de diferentes taxas de interação (%RBR de 20, 30, 40 e 50%) entre o ligante virgem adotado e o ligante envelhecido do RAP. Pode-se concluir que, para um intervalo percentual de %RBR que varie de 28 a 38%, essa mudança na classificação final do ligante combinado irá acontecer para pelo menos uma das 15 amostras avaliadas. E, portanto, para o RAP e o ligante virgem considerados nesse estudo, valores inferiores e superiores (até 50%) a esse intervalo, não proporcionam mudanças no PG final do ligante. Caso venham a ocorrer na prática, podem acarretar em determinações imprecisas do ligante asfáltico final, uma vez que, a depender do teor de RAP empregado, podem-se ter duas classificações distintas para um mesmo material. Essa situação pode gerar problemas de custo e deficiência no desempenho em campo da mistura asfáltica reciclada.

Quanto à análise da eficiência de interação entre ligantes, DoB, o método empregado de extração por etapas demonstrou exatidão para obtenção de três parcelas em quantidades semelhantes do ligante asfáltico das diferentes misturas avaliadas. Ainda assim, a definição dos ciclos de lavagem necessários para cada uma das etapas, dá-se por meio de tentativa e erro, e devem ser conduzidos com base no número total de ciclos para uma extração completa. Por exemplo, se a mistura a ser avaliada necessita de 5 ciclos de lavagem para remoção completa do ligante, testam-se etapas dentro desse intervalo (no caso de três etapas: 1-1-3, 1-2-2, 2-1-2, etc.). Sendo recomendado um menor número de lavagens para a primeira etapa, em que uma parcela maior do ligante tende a ser removida mais facilmente, como demonstrou o levantamento quantitativo das amostras.

Uma dificuldade do protocolo de extração por etapas empregado está no tempo de obtenção das amostras. Ainda que o procedimento de extração leve aproximadamente o mesmo tempo de uma extração completa (cerca de 50 a 70

minutos), por se tratar de um volume grande de solução obtido nos diferentes estágios, para recuperação de todas as amostras, são necessárias em torno de 6 a 7 horas até a obtenção da última amostra de ligante recuperada, mesmo reduzindo a pressão de 40 para 30 kPa, como recomendado por Hospodka, Hofko e Blab (2018). Considerar a adoção de um balão de destilação com volume superior a 1 L, tamanho utilizado nessa presente pesquisa, pode ser mais vantajoso, uma vez que balões maiores, com 2 ou 3 L, por exemplo, geram taxas de evaporação maiores e, conseqüentemente, menores tempos de destilação (HOSPODKA; HOFKO; BLAB, 2018).

A avaliação das curvas mestras de $|G^*|$ e δ , e dos parâmetros reológicos de GR e do modelo CA (R , G_c e ω_c), não exibiram um padrão de comportamento entre às etapas de extração, com base nas diferentes misturas. Diferentemente dos diagramas *Black space* que, de todas as misturas, ficou evidente certa tendência quanto à interação dos ligantes a partir dos 70° do δ , correspondente às temperaturas altas de ensaio, condição também apreciada por Gaspar (2019), ao realizar ensaios de MSCR a 64°C em diferentes estágios de extração. A falta de constância nos resultados das curvas mestras pode ter relação com a produção das misturas asfálticas recicladas. Apesar de ter sido realizado o superaquecimento dos agregados virgens, o ligante presente no RAP, por estar em temperatura ambiente no momento de sua inserção no misturador, pode não ter se tornado fluido o suficiente, a ponto de garantir maior eficiência da mistura entre ligantes durante a usinagem dos materiais.

Com base nos diagramas *Black space*, constatou-se que as camadas mais externas (Etapas 1 e 2) das misturas recicladas expressaram maior homogeneidade entre si, dada a similaridade das respostas viscoelástica lineares de ambos os materiais recuperados (HUANG et al., 2005; XU et al., 2018). Já, a Etapa 3 das misturas com RAP, tendem a valores maiores de δ , ou seja, há uma diminuição da resposta elástica do material, hipótese que pode ser atribuída à manifestação do ligante envelhecido presente no RAP. Suposição corroborada em função do acréscimo da parcela viscosa ser maior para a mistura com 30% de fresado, do que a mistura M10, com teor de 10% apenas. Portanto, para fins práticos, uma análise qualitativa, com base nos resultados dos diagramas de *Black space*, permite a diferenciação da homogeneidade e eficiência da interação entre os estágios de extração.

No entanto, com base apenas em testes reológicos, é inviável afirmar com certeza o fenômeno causador dessas variações entre estágios de extração. Bowers (2013) cita que a dissolução entre o solvente e o ligante asfáltico pode ocorrer sequencialmente, onde frações do ligante são removidas em estágios diferentes (com remoção dos maltenos em um estágio, e remoção dos asfaltenos em um segundo estágio, por exemplo), e não em forma de “camadas”, como foi considerada nesse estudo. Tal característica irá depender do tipo de solvente empregado, o que pode gerar interpretações equivocadas quando comparadas às diferentes “camadas” de um ligante. Fica evidente, a carência de ensaios adicionais, que considerem características reológicas do ligante asfáltico fora da região das pequenas deformações (zona viscoelástica linear) e, também, considerem aspectos da composição química dos ligantes recuperados e de seus componentes microestruturais.

Como sugestão para trabalhos futuros, indica-se:

- A verificação de como as variações dos protocolos já existentes atualmente, de extração e recuperação, podem afetar o comportamento final dos ligantes provenientes de misturas asfálticas recicladas e de materiais fresados com diferentes origens;
- A adoção de outros parâmetros, sejam reológicos ou provenientes das características químicas dos ligantes asfálticos, para definição de critérios de dosagem mais precisos;
- Uma melhor compreensão de como ligantes asfálticos modificados por borracha, ou mesmo bioligantes, são afetados pelos processos de recuperação a base de solventes;
- Análises químicas que busquem entender os mecanismos envolvidos nas mudanças reológicas dos ligantes recuperados devido à ação de diferentes tipos de solvente usualmente empregados nos métodos de extração;
- Tratar do fenômeno de difusão que ocorre a longo prazo, após a interação entre o ligante envelhecido do RAP e o agente de reciclagem, que compõem as misturas recicladas, seja com ligante novo ou ligante com a adição de agentes rejuvenescedores.

REFERÊNCIAS

AASHTO TP2. **Standard Teste Method for the Quantitative Extraction and Recovery of Asphalt Binder from Hot Mix Asphalt (HMA)**. Washington, D.C.: American Association of State Highway and Transportation Officials, 1996.

ABSON, G. Method and Apparatus for the Recovery of Asphalt. **Proceedings from ASTM II**, v. 33, p. 704–714, 1933.

ABU-ELGHEIT, M. A.; HANCOCK, C. K.; TRAXLER, R. N. Effect of Selected Solvents on the Viscosities and Oxygen Contents of Asphalts. **Analytical Chemistry**, v. 41, n. 6, p. 823–826, 1969.

ABU-ELGHEIT, M. A.; IJAM, M. J. Change in consistency and composition of trichloroethylene- and trichloroethane-treated asphalts. **Talanta**, v. 29, n. 12, p. 1131–1134, 1982.

ABUHASSAN, Y. **Effect of chemical solvents on rheological properties of recovered asphalt binders**. Akron: Thesis (Master of Science). Graduate Faculty, University of Akron, 2016.

ABUHASSAN, Y. et al. Effect of extraction solvents on rheological properties of recovered asphalt binders. **Journal of Transportation Engineering**, v. 145, n. 1, p. 1–10, 2019.

AIREY, G. D. Road Materials and Pavement Design Use of Black Diagrams to Identify Inconsistencies in Rheological Data Use of Black Diagrams to Identify Inconsistencies in Rheological Data. **Road Materials and Pavement Design**, v. 3, n. 4, p. 403–424, 2002.

AIREY, G. D.; BROWN, S. F. **Rheological Performance of Aged Polymer Modified Bitumens**. Asphalt Paving Technology. **Anais...Boston**: Association of Asphalt Paving Technologists (AAPT), 1998

ALKINS, A. E.; LANE, B.; KAZMIEROWSKI, T. Sustainable pavements environmental, economic, and social benefits of in situ pavement recycling. **Transportation Research Record**, v. 2012, n. 2084, p. 100–103, 2008.

ANDERSON, R. M. et al. Evaluation of the Relationship between Asphalt Binder Properties and Non-Load Related Cracking. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists**, v. 80, p. 615–664, 2011.

ANTUNES, V.; FREIRE, A. C.; NEVES, J. A review on the effect of RAP recycling on bituminous mixtures properties and the viability of multi-recycling.

Construction and Building Materials, v. 211, p. 453–469, 2019.

ASHQAR, H. I. **Evaluation of Polymer Modified Asphalt Binder Aging**. Braga: Master Thesis. Escola de Engenharia, Universidade do Minho, 2015.

ASPHALT INSTITUTE. **Mix Design Methods for Asphalt**, 7th edition. Lexington: MS-2 Asphalt Mix Design Methods, 2014.

ASTM D6373. **Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder**. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2021.

ASTM D7643. **Standard Practice for Determining the Continuous Grading Temperatures and Continuous Grades for PG Graded Asphalt Binders**. Montgomery, Pennsylvania, United States: American Society for Testing and Materials, 2016.

ASTM D8159. **Standard Test Method for Automated Extraction of Asphalt Binder from Asphalt Mixtures**. Montgomery, Pennsylvania, United States: American Society for Testing and Materials, 2019.

BARANOV, A.; DRIVE, B. H.; CONSHOHOCKEN, W. **Research Report: D04-1041. Interlaboratory Study to Establish Precision Statements for ASTM D8159, Test Method for Automated Extraction of Asphalt Binder from Asphalt Mixtures**. West Conshohocken: American Society for Testing and Materials, 2018.

BERNUCCI, L. B. et al. **Pavimentação Asfáltica: Formação Básica para Engenheiros**. 3^a ed. Rio de Janeiro: PETROBRAS, ABEDA, 2010.

BOWERS, B. F. **Investigation of Asphalt Pavement Mixture Blending Utilizing Analytical Chemistry Techniques**. Knoxville: Dissertation (PhD). University of Tennessee, 2013.

BOWERS, B. F. et al. Investigation of Reclaimed Asphalt Pavement blending efficiency through GPC and FTIR. **Construction and Building Materials**, v. 50, p. 517–523, 2014a.

BOWERS, B. F. et al. Blending efficiency of reclaimed asphalt pavement: An approach utilizing rheological properties and molecular weight distributions. **Fuel**, v. 135, p. 63–68, 2014b.

BROCK, J. D.; RICHMOND, J. L. **Milling and Recycling**. Chattanooga: Astec Industries, 2006.

BURR, B. L. et al. Solvent Removal from Asphalt. **Transportation**

Research Record, v. 1269, 1990.

BURR, B. L. et al. Asphalt Hardening in Extraction Solvents. **Transportation Research Record**, v. 1323, p. 70–76, 1991.

BURR, B. L. et al. Softening of Asphalts in Dilute Solutions at Primary Distillation Conditions. **Transportation Research Record**, n. 1436, p. 47–53, 1994.

CARPENTER, S. H.; WOLOSICK, J. R. **Modifier Influence in the Characterization of Hot-Mix Recycled Material** **Transportation Research Record (TRB) 777**, 1980.

CASTRO NETO, A. M. DE. **Proposta de Projeto de Dosagem de Concreto Betuminoso Reciclado a Quente**. São Paulo: Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000.

CHAN, P.; CHAN, S.; TIGHE, S. **Exploring Sustainable Pavement Rehabilitation: Col-in-place Recycling with Expanded Asphalt Mix**. Washington, D.C.: Transportation Research Board (TRB) 89th Annual Meeting, 2010

CHRISTENSEN, D. W.; ANDERSON, D. A.; ROWE, G. M. Relaxation spectra of asphalt binders and the Christensen–Anderson rheological model. **Road Materials and Pavement Design**, v. 18, p. 382–403, 2017.

CNT. **Pesquisa CNT de Rodovias: Relatório Gerencial**. Brasília: CNT, Confederação Nacional do Transporte, 2019.

COLLINS-GARCIA, H. et al. Alternative solvent for reducing health and environmental hazards in extracting asphalt: An evaluation. **Transportation Research Record**, n. 1712, p. 79–85, 2000.

COPELAND, A. et al. Field evaluation of high reclaimed asphalt pavement-warm-mix asphalt project in Florida: Case study. **Transportation Research Record**, n. 2179, p. 93–101, 2010.

COPELAND, A. **Reclaimed Asphalt Pavement in Asphalt Mixtures: State of the Practice**. McLean: Federal Highway Administration, 2011.

CRONKITE, E. P. Evidence for radiation and chemicals as leukemogenic agents. **Archives of environmental health**, v. 3, n. April 1961, p. 297–303, 1961.

CUCALON, L. G. et al. The crossover temperature: significance and application towards engineering balanced recycled binder blends. **Road**

Materials and Pavement Design, v. 20, n. 6, p. 1391–1412, 2019.

DAVIDSON, R. R. et al. **Development of Gel Permeation Chromatography, Infrared and Other Tests to Characterize Asphalt Cements and Correlate with Field Performance**. Austin: FHWA/TX-90/458-IF, 1989.

DEVULAPALLI, L.; KOTHANDARAMAN, S. K.; SARANG, G. A review on the mechanisms involved in reclaimed asphalt pavement. **International Journal of Pavement Research and Technology**, v. 12, n. 2, p. 185–196, 2019.

DIEFENDERFER, S. D. **Developing a Laboratory Protocol for Asphalt Binder Recovery**. Charlottesville: Virginia Center for Transportation Innovation and Research, 2014.

EAPA. **Asphalt the 100% recyclable construction product**. Brussels: European Asphalt Pavement Association, 2014.

EN 12697-1. **Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt - Part 1: Soluble binder content**. Brussels: Comité Européen de Normalisation, 2007.

EN 12697-3. **Mélanges Bitumineux - Méthodes d'essai - Partie 3: extraction des bitumes à l'évaporateur rotatif**. Brussels: Comité Européen de Normalisation, 2018.

FAXINA, A. L.; KLINSKY, L. M. G. **Caracterização reológica de ligantes asfálticos com vistas à seleção de materiais e ao controle de qualidade**. São Paulo: Agência Nacional de Transportes Terrestres (ANTT), 2017.

FENGLER, R. Z. **Caracterização de ligantes e misturas asfálticas modificados com a adição de Trinidad Lake Asphalt**. Rio de Janeiro: Dissertação (Mestrado). Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2018.

FERREIRA, ESCALANTE, M. L.; TUCCERI, M. E. Caracterización estructural, espectroscópica y termoquímica del C₂CL₄ de interés medioambiental. **Reportes Científicos de la FACEN**, v. 6, n. 2, p. 22–31, 2015.

FORNI, A.; MOREO, L. Chromosome studies in a case of benzene-induced erythro-leukaemia. **European Journal of Cancer**, v. 5, n. 5, p. 459–463, 1969.

GAITAN, L. **Evaluation of the degree of blending of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) binder for warm mix asphalt**. Glassboro: Thesis (Master of

Science). College of Engineering, Rowan University, 2012.

GASPAR, M. S. et al. **Procedimento de extração em etapas para avaliação da interação entre ligantes na reciclagem a quente e morna**. Medellín: XIX CILA - Congreso Ibero Latinoamericano del Asfalto, 2017

GASPAR, M. S. **Mecanismos de ativação e interação entre ligantes na reciclagem asfáltica a quente e morna**. São Paulo, SP: Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2019.

GE, D. et al. **Using DSR and FTIR to Evaluate Asphalt Binder Extracted and Recovered from Asphalt Mixtures**. Duluth: Congress on Technical Advancement, 2017

GE, D. et al. The performance of asphalt binder with trichloroethylene: Improving the efficiency of using reclaimed asphalt pavement. **Journal of Cleaner Production**, v. 232, p. 205–212, 2019.

GENNESSEAU, M. DE M. L. **Avaliação da durabilidade de misturas asfálticas a quente e mornas contendo material asfáltico fresado**. São Paulo, SP: Tese (Doutorado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2015.

GLOVER, C. J. et al. **Development of a New Method for Assessing Asphalt Binder Durability with Field Validation**. Washington, D.C.: Federal Highway Administration, 2005.

GONÇALVES, B. C. S. **Avaliação dos procedimentos para determinação de teor de ligante e granulometria em concretos asfálticos de diferentes faixas granulométricas e origens mineralógicas**. Santa Maria, RS: Dissertação (Mestrado). Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, 2017.

GONÇALVES, B. C. S. et al. Avaliação da centrífuga rotarex na determinação do teor de ligante e granulometria de diferentes concretos asfálticos. **Transportes**, v. 28, n. 3, p. 75–90, 2020.

GOTTUMUKKALA, B. et al. Estimation of blending of rap binder in a recycled asphalt pavement mix. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 30, n. 8, p. 1–8, 2018.

HAGEN, A. P. et al. **Characterization of Asphalt by Solubility Profiles**. Association of Asphalt Paving Technologists Proceedings. **Anais...** Association of Asphalt Paving Technologists Proceedings, 1984

HAO, G. et al. Effect of aging on chemical and rheological properties of SBS modified asphalt with different compositions. **Construction and Building Materials**, v. 156, p. 902–910, 2017.

HOSPODKA, M.; HOFKO, B.; BLAB, R. Impact of distillation temperature on the solvent residue and viscoelastic properties of asphalt binders. **Road Materials and Pavement Design**, v. 19, n. 6, p. 1275–1287, 2018.

HUANG, B. et al. Laboratory investigation of mixing hot-mix asphalt with reclaimed asphalt pavement. **Transportation Research Record**, n. 1929, p. 37–45, 2005.

HUGENER, M.; PITTET, M. **Extraction and recovery of polymer modified bitumen**. Prague, Czech Republic: 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress, 2016

INGBERG, R. C.; MORCHINEK, R. M.; CASSELLIUS, R. H. Minnesota Heat-Transfer Method for Recycling Bituminous Pavement. **Transportation Research Record**, n. 695, p. 33–41, 1978.

JONES, K.; ARJES, J.; BARGER, M. **Evaluation of the Infratest Asphalt Analyzer for Performing Extractions on Recycled Asphalt Materials**. Evaluation of the Infratest Asphalt Analyzer for Performing Extractions on Recycled Asphalt Materials. Ames: Iowa Department of Transportation, 2017.

KANDHAL, P. S.; MALLICK, R. B. **Pavement Recycling Guidelines for State and Local Governments: Participant's Reference Book**. Washington, D.C.: Federal Highway Administration, 1997.

KANDHAL, P. S.; RAO, S. S.; YOUNG, B. **Performance of Recycled Mixtures in State of Georgia**. Forest Park: Georgia Department of Transportation, 1994.

KARLSSON, R.; ISACSSON, U.; EKBLAD, J. Rheological characterisation of bitumen diffusion. **Journal of Materials Science**, v. 42, n. 1, p. 101–108, 2007.

KASSIM, T. A.; SIMONEIT, B. R. T.; WILLIAMSON, K. J. Recycling Solid Wastes as Road Construction Materials: An Environmentally Sustainable Approach. In: **Water Pollution. The Handbook of Environmental Chemistry**. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005. p. 59–181.

KING, G. et al. Using black space diagrams to predict Age-induced cracking. **RILEM Bookseries**, v. 4, p. 453–463, 2012.

KRIZ, P. et al. Blending and diffusion of reclaimed asphalt pavement and

virgin asphalt binders. **Asphalt Paving Technology: Association of Asphalt Paving Technologists-Proceedings of the Technical Sessions**, v. 83, n. January, p. 225–270, 2014.

LEITE, L. et al. **Evaluation of the UV aging tests effect on asphalt binders using Glover Rowe parameter**. 2018

LEMMON, E. W.; MCLINDEN, M. O.; FRIEND, AND D. G. **NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database**. Disponível em: <<https://webbook.nist.gov/chemistry/>>. Acesso em: 13 maio. 2020.

LIMA, A. T. **Caracterização mecânica de misturas asfálticas recicladas a quente**. Fortaleza, CE: Dissertação (Mestrado). Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, 2003.

LO PRESTI, D. et al. Towards 100% recycling of reclaimed asphalt in road surface courses: Binder design methodology and case studies. **Journal of Cleaner Production**, v. 131, p. 43–51, 2016.

LO PRESTI, D. et al. On the degree of binder activity of reclaimed asphalt and degree of blending with recycling agents. **Road Materials and Pavement Design**, v. 0629, 2019.

LUZZI, F. C. **Adaptação de usina para reciclagem à quente e avaliação laboratorial das misturas asfálticas produzidas**. Santa Maria: Dissertação (Mestrado). Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, 2019.

MANTALOVAS, K.; DI MINO, G. The sustainability of reclaimed asphalt as a resource for road pavement management through a circular economic model. **Sustainability (Switzerland)**, v. 11, n. 8, p. 1–20, 2019.

MCDANIEL, R. et al. **Recommended Use of Reclaimed Asphalt Pavement in the Superpave Mix Design Method**. Washington, D.C.: National Cooperative Highway Research Program, 2000.

MCDANIEL, R.; ANDERSON, R. M. **Recommended Use of Reclaimed Asphalt Pavement in the Superpave Mix Design Method: Technician's Manual**. Washington, D.C.: National Cooperative Highway Research Program, 2001.

MEHTA, Y. et al. **High Reclaimed Asphalt Pavement in Hot Mix Asphalt**. Washington, D.C.: Federal Highway Administration, 2012.

MENSCHING, D. J. et al. Exploring low temperature performance in black space. **Asphalt Paving Technology: Association of Asphalt Paving**

Technologists-Proceedings of the Technical Sessions, v. 84, n. December, p. 459–496, 2015.

MIKHAILENKO, P.; ATAEIAN, P.; BAAJ, H. Extraction and recovery of asphalt binder: a literature review. **International Journal of Pavement Research and Technology**, v. 13, n. 1, p. 20–31, 2019.

MIKHAILENKO, P.; BAAJ, H. **Survey of Current Asphalt Binder Extraction and Recovery Practices**. St. John's: Conference of the Transportation Association of Canada, 2017

MIKHAILENKO, P.; WEBBER, G.; BAAJ, H. Evaluation of solvents for asphalt extraction. **Road Materials and Pavement Design (online)**, v. 0, n. 0, p. 1–12, 2019.

MOHAJERI, M.; MOLENAAR, A. A. A.; VAN DE VEN, M. F. C. Experimental study into the fundamental understanding of blending between reclaimed asphalt binder and virgin bitumen using nanoindentation and nano-computed tomography. **Road Materials and Pavement Design**, v. 15, n. 2, p. 372–384, 2014.

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

MOUILLET, V. et al. **Extraction des liants d'un enrobé bitumineux pour caractérisation du liant récupéré: Méthode d'essai n83**. Nantes: Institut Francais des Sciences et Technologies des Transports, de L'aménagement et des Reseaux - IFSTTAR, 2013.

NAVARO, J. et al. Observation and evaluation of the degree of blending of reclaimed asphalt concretes using microscopy image analysis. **Construction and Building Materials**, v. 37, p. 135–143, 2012.

NGUYEN, V. H. **Effects of laboratory mixing methods and RAP materials on performance of hot recycled asphalt mixtures**. Nottingham: Thesis (Ph.D). University of Nottingham, 2009.

NÖSLER, I.; TANGHE, T.; SOENEN, H. Evaluation of binder recovery methods and the influence on the properties of polymer modified bitumen. **Materials Science**, p. 1–12, 2008.

OBAID, A. et al. Effect of RAP Source on Cracking Resistance of Asphalt Mixtures with High RAP Contents. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 31, n. 10, p. 1–7, 2019.

OLIVEIRA, M. F. DE. **Análise de durabilidade e textura superficial em restaurações de camada de rolamento de pavimentos asfálticos**. São Paulo: Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2021.

PETERSON, R. L. et al. Recovery and Testing of RAP Binders from Recycled Asphalt Pavements. **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists from the Proceedings of Technical**, v. 69, p. 72–91, 2000.

PIÉRARD, N.; VANSTEENKISTE, S.; VANELSTRAETE, A. Effect of extraction and recovery procedure on the determination of PMB content and on the properties of the recovered binder. **Road Materials and Pavement Design**, v. 11, n. December 2014, p. 251–279, 2010.

RAD, F. Y. **Estimating Blending Level of Fresh and RAP Binders in Recycled Hot Mix Asphalt**. Wisconsin: Thesis (Master of Science). Civil & Environmental Engineering, University of Wisconsin Madison, 2013.

RADENBERG, M.; MANKE, R. **Ermittlung des Bindemittelgehaltes von Asphalt mit gummimodifiziertem Bindemittel** (R.-U. Bochum, Ed.). Bochum: Abschlussbericht zum FE 07.0247/2011/AGB, 2011.

RINALDINI, E. et al. Investigating the blending of reclaimed asphalt with virgin materials using rheology, electron microscopy and computer tomography. **Composites Part B: Engineering**, v. 67, p. 579–587, 2014.

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

ROJA, K. L.; MASAD, E.; MOGAWER, W. Performance and blending evaluation of asphalt mixtures containing reclaimed asphalt pavement. **Road Materials and Pavement Design**, v. 0, n. 0, p. 1–17, 2020.

ROWE, G. **Some thoughts on the historical development - Expert Task Group Asphalt 46 mix & Asphalt binder**. Expert Task Group on Asphalt Mixtures & Construction, 2016

ROWE, G. M.; KING, G.; ANDERSON, M. The Influence of Binder Rheology on the Cracking of Asphalt Mixes in Airport and Highway Projects. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 42, n. 5, p. 20130245, 2014.

RUAN, Y.; DAVISON, R. R.; GLOVER, C. J. Oxidation and viscosity hardening of polymer-modified asphalts. **Energy and Fuels**, v. 17, n. 4, p. 991–998, 2003.

SALAIMANIAN, M.; KENNEDY, T. W. **Production Variability Analysis of Hot-mixed Asphalt Concrete Containing Reclaimend Asphalt Pavement**. Austin: Center for Transportation Research, 1995.

SHIRODKAR, P. et al. A study to determine the degree of partial blending of reclaimed asphalt pavement (RAP) binder for high RAP hot mix asphalt. **Construction and Building Materials**, v. 25, n. 1, p. 150–155, 2011.

SOLEYMANI, H. R.; BAHIA, H. U.; BERGAN, A. T. Blending Charts Based on Performance-Graded Asphalt Binder Specification. **Transportation Research Record**, n. 1661, p. 7–14, 1999.

SREERAM, A. et al. Evaluation of RAP binder mobilisation and blending efficiency in bituminous mixtures: An approach using ATR-FTIR and artificial aggregate. **Construction and Building Materials**, v. 179, p. 245–253, 2018.

STENENS, Y.-W.; EISENMANN, C. **Toxicological Profile for Tetrachloroethylene**. Atlanta, Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 1997.

STROUP-GARDINER, M.; NELSON, J. W. **Use of Normal Propyl Bromide Solvents for Extraction and Recovery of Asphalt Cements**. Auburn: National Center for Asphalt Technology of Auburn University, 2000.

SUZUKI, K. Y. **Avaliação de Misturas Asfálticas Recicladas a Quente com Diferentes Teores de Material Fresado**. São Paulo, SP: Dissertação (Mestrado). Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2019.

TEBALDI, G. et al. **Classification of recycled asphalt (RA) material**. Fortaleza: 2nd International Symposium on Asphalt Pavement and Environment (ISAP), 2012

VIGLIANI, E. C.; SAITA, G. Benzene and Leukemia. **The New England Journal of Medicine**, v. 271, n. 17, p. 872–876, 1964.

WAKEFIELD, A. et al. **A Review of Solvent Extraction-Recovery Procedures and their Effect on Recovered Asphalt Binder Properties A Review of Solvent Extraction-Recovery Procedures and their Effect on Recovered Asphalt Binder Properties**. Victoria: Canadian Technical Asphalt Association Conference, 2018

WEST, R. C. **Best Practices for RAP and RAS Management**. Washington, D.C.: National Asphalt Pavement Association, 2015.

WILLIAMS, M. L.; LANDEL, R. F.; FERRY, J. D. The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids. **Journal of the American Chemical Society**, v. 77, n. 14, p. 3701–3707, jul. 1955.

XIE, Z. et al. Effect of rejuvenator types and mixing procedures on volumetric properties of asphalt mixtures with 50% RAP. **Construction and Building Materials**, v. 218, p. 457–464, 2019.

XU, J. et al. Investigation of reclaimed asphalt pavement blending efficiency based on micro-mechanical properties of layered asphalt binders. **Construction and Building Materials**, v. 163, p. 390–401, 2018.

XU, Y. et al. Effect of blending degree between virgin and aged binder on pavement performance of recycled asphalt mixture with high RAP content. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, 2019.

YU, S. et al. Evaluation of the Blending Effectiveness of Reclaimed Asphalt Pavement Binder. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 29, n. 12, p. 04017230, 2017.

YU, S. et al. Effect of partial blending on high content reclaimed asphalt pavement (RAP) mix design and mixture properties. **Transportation Research Record**, v. 2672, n. 28, p. 79–87, 2018.

ZAUMANIS, M.; MALLICK, R. B.; FRANK, R. 100% recycled hot mix asphalt: A review and analysis. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 92, p. 230–245, 2014.

ZIYANI, L. et al. Bitumen extraction and recovery in road industry: A global methodology in solvent substitution from a comprehensive review. **Journal of Cleaner Production**, v. 161, p. 53–68, 2017.