

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**CARACTERIZAÇÃO AVANÇADA DE LIGANTES  
UTILIZADOS EM MISTURAS ASFÁLTICAS RECICLADAS  
COM RAP**

**MATHEUS SILVA OLIVEIRA**

**ORIENTADOR: MÁRCIO MUNIZ DE FARIAS**

**COORIENTADOR: JOÃO PAULO SOUZA SILVA**

**TESE DE DOUTORADO EM GEOTECNIA**

**BRASÍLIA/DF: MARÇO/ 2026**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
FACULDADE DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E AMBIENTAL**

**Caracterização avançada de ligantes utilizados em misturas  
asfálticas recicladas com RAP**

**MATHEUS SILVA OLIVEIRA**

**TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA CIVIL E  
AMBIENTAL DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS  
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR.**

**APROVADA POR:**

---

**MÁRCIO MUNIZ DE FARIAS, PhD (UnB)  
(ORIENTADOR)**

---

**JOÃO PAULO SOUZA SILVA, DSc (UFG)  
(COORIENTADOR)**

---

**JOSÉ WILSON DOS SANTOS FERREIRA, DSc (UnB)  
(EXAMINADOR INTERNO)**

---

**KAMILLA VASCONCELOS SAVASINI, PhD (USP)  
(EXAMINADOR EXTERNO)**

---

**CLAUDIA AZEVEDO PEREIRA, DSc (ITA)  
(EXAMINADOR EXTERNO)**

**BRASÍLIA/DF, 04 DE MARÇO DE 2026.**

# FICHA CATALOGRÁFICA

OLIVEIRA, MATHEUS SILVA

Caracterização avançada de ligantes utilizados em misturas asfálticas recicladas com RAP.

(Distrito Federal) 2026.

xviii, -143 p., 210 x 297 mm (ENC/FT/UnB, Doutor, Geotecnia, 2026)

Tese de Doutorado - Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia. Departamento de Engenharia Civil e Ambiental.

1. Caracterização avançada

2. RAP

3. Ligantes asfálticos

4. Desempenho

I. ENC/FT/UnB

II. Doutor

## REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

OLIVEIRA, M. S. (2026). Caracterização avançada de ligantes utilizados em misturas asfálticas recicladas com RAP. Tese de Doutorado, Publicação G.TD-214/2026, Departamento de Engenharia Civil, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 143 p.

## CESSÃO DE DIREITOS

NOME DO AUTOR: Matheus Silva Oliveira

TÍTULO DA TESE DE DOUTORADO: Caracterização avançada de ligantes utilizados em misturas asfálticas recicladas com RAP.

GRAU / ANO: Doutor/2026

É concedida à Universidade de Brasília a permissão para reproduzir cópias desta tese de doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem a autorização por escrito do autor.

Matheus Silva Oliveira

Universidade de Brasília, Secretaria de Coordenação de Pós-Graduação em Geotecnia-PPGG  
Campus Darcy Ribeiro, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Prédio SG-12, UnB  
Universidade de Brasília. CEP: 70910-900 – Brasília, DF – Brasil  
engmatheus.castelli@gmail.com

Brasília/DF – Brasil

## DEDICATÓRIA

*Á minha família, pais e irmãos, pelo apoio, amor, cuidado e incentivo.*

*Á minha avó Luzia (in memoriam), por personificar a alegria de viver.*

*E a mim, por me manter resiliente e esperançoso diante de todos os percalços.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por me conceder sabedoria, persistência e discernimento e, principalmente, por ter mantido minha fé para enxergar e materializar objetivos que, por instantes, pareciam inalcançáveis, contribuindo para que eu culminasse em mais esta conquista.

Aos meus pais, Paulo e Maria, por toda força e confiança em todos os sentidos. Mesmo sem compreenderem a fundo a natureza de um doutorado, não mediram esforços para me incentivar a seguir adiante; desde sempre foram os maiores apoiadores das minhas decisões.

Aos meus irmãos, Ana Cláudia e Paulo Sérgio por toda a admiração, cuidado e ajuda; por acreditarem em mim mais do que eu mesmo e por entenderem o quão importante era este processo.

Ao Marcos Xavier, pelo companheirismo, cuidado e compreensão, e por estar comigo mesmo quando estávamos distantes geograficamente.

Agradeço à Cláudia Azevedo, que mais uma vez, foi um elo fundamental nesta conquista. Deixo registrado meu apreço e consideração por esta jornada profissional, na qual tivemos a chance de nos aproximar novamente.

Ao professor Márcio Muniz, por mais uma vez se aventurar na orientação e por confiar no meu comprometimento com o trabalho. Destaco toda a paciência que teve comigo nesse processo e o auxílio na viabilização da pesquisa junto a outras instituições. E ao professor João Paulo pela coorientação e disponibilidade em ajudar sempre.

Aos meus amigos espalhados pelo Brasil, para os quais a distância não representou um empecilho ao nosso contato diário e que tornam meus dias mais leves, deixo meu sincero agradecimento; especialmente ao Monteiro, à Vanessa, à Patrícia Antunes, à Patrícia Poepcke, à Raquel, à Pollyanne, à Marília, ao Ildelei, à Christiane e à Gabriela pela amizade.

Expresso meu agradecimento a todos os parceiros desta pesquisa, sem cujo apoio este trabalho não teria sido concretizado. Destaco a Stratura Asfaltos, a Petrobras, o Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), a Força Aérea Brasileira, a Betunel, o INFRALAB e todos os técnicos, tecnologistas, representantes e colegas que conheci nessas instituições.

Agradeço aos membros da banca por aceitarem o convite para participar do exame de qualificação e da defesa final, cujas contribuições agregaram grande valor a este trabalho.

Estendo meu reconhecimento a todos cujos nomes não foram citados, mas que contribuíram, direta ou indiretamente, para o alcance desta conquista.

A todos, o meu sincero agradecimento.

# CARACTERIZAÇÃO AVANÇADA DE LIGANTES UTILIZADOS EM MISTURAS ASFÁLTICAS RECICLADAS COM RAP

## RESUMO

Aliada a necessidade de aprimorar o desempenho dos pavimentos, a busca por técnicas que sejam duradouras e economicamente sustentáveis é uma realidade na indústria da pavimentação. Integram-se ao escopo das soluções para descarbonização, a adoção de metodologias e de materiais que atuam na minimização das emissões de CO<sub>2</sub>, destacando o uso do RAP (*Reclaimed Asphalt Pavement*), em misturas asfálticas recicladas, em específico na análise das propriedades do ligante remanescente. Diante desse contexto, a pesquisa propôs, por meio da análise experimental, obter parâmetros que norteiem o entendimento das mudanças estruturais e reológicas que ocorrem nos ligantes utilizados em misturas asfálticas recicladas, quando se tem uma variabilidade do percentual de ligante oxidado no *blending* (CAP oxidado + agente de reciclagem + CAP virgem). Para tanto, realizou-se a caracterização avançada/química dos ligantes com foco em obter parâmetros que descrevam a interação entre os ligantes, associando-os à caracterização reológica e convencional. Os resultados demonstraram que a eficácia do *blending* relaciona-se à taxa de reciclagem, à temperatura do sistema, à frequência de carregamento e à interação com demais materiais componentes. Análises pelo AFM mostraram um aumento de asfaltenos na amostra, proporcional a taxa de reciclagem. A espectroscopia RMN comprovou que durante as transformações de estado do material, há uma mudança de polaridade nos componentes, estando o percentual de hidrogênios aromáticos na amostra, condizente com a viscosidade do *blending*. Análises térmicas evidenciaram a importância da temperatura no processo de difusão e degradação dos ligantes. A microscopia óptica comprovou uma presença considerável de particulados no ligante recuperado, o que influenciou na reologia do material, conferindo bom desempenho a deformação permanente, ( $J_{nr} \approx 0$ ), em contrapartida a fadiga (FFL) e a integridade ( $\Delta T_c$ ) dos *blending's* foram insuficientes, demonstrando susceptibilidade ao trincamento precoce. Associando os resultados com dados dos ensaios empíricos, observou-se que presença de materiais particulados no *blending*, afeta a caracterização, com redução significativa da penetração e da viscosidade. Pelo exposto, pode assumir que o conhecimento das propriedades reológicas e químicas reológicas e dos ligantes pode ser categorizado como ferramenta essencial para o aprimoramento das práticas de dosagem de misturas asfálticas recicladas com RAP.

**Palavras-Chaves:** RAP, ligantes, ativação, caracterização, sustentabilidade, grau de mistura.

# ADVANCED CHARACTERIZATION OF BINDERS USED IN RECYCLED ASPHALT MIXTURES WITH RAP

## ABSTRACT

Coupled with the need to enhance pavement performance, the search for durable and economically sustainable techniques is a reality in the paving industry. Within the scope of decarbonization solutions, there is an increasing adoption of methodologies and materials aimed at minimizing CO<sub>2</sub> emissions. Notably, the use of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) in recycled asphalt mixtures stands out, specifically regarding the analysis of the properties of the remaining binder. In this context, this research proposed, through experimental analysis, to obtain parameters that guide the understanding of the structural and rheological changes occurring in binders used in recycled asphalt mixtures when there is variability in the percentage of oxidized binder in the blending (oxidized asphalt binder + recycling agent + virgin binder). To this end, an advanced chemical characterization of the binders was performed to obtain parameters describing the interaction between the binders, associating them with rheological and conventional characterization. The results demonstrated that blending effectiveness is related to the recycling rate, system temperature, loading frequency, and interaction with other component materials. AFM (Atomic Force Microscopy) analyses showed an increase in asphaltenes in the sample proportional to the recycling rate. RMN spectroscopy (Nuclear Magnetic Resonance) proved that during the material's state transformations, there is a change in the polarity of the components, with the percentage of aromatic hydrogens in the sample being consistent with the blending viscosity. Thermal analyses highlighted the importance of temperature in the diffusion and degradation process of the binders. Optical microscopy confirmed a considerable presence of particulates in the recovered binder, which influenced the material's rheology, providing good performance regarding permanent deformation ( $J_{nr} \approx 0$ ), conversely, the fatigue life (FFL) and integrity ( $\Delta T_c$ ) of the blends were insufficient, demonstrating susceptibility to premature cracking. Associating these results with empirical test data, it was observed that the presence of particulate matter in the blending affects the characterization, with a significant reduction in penetration and viscosity. Based on the above, it can be assumed that knowledge of the rheological and chemical properties of binders is an essential tool for improving dosage practices for recycled asphalt mixtures with RAP.

**Keywords:** RAP, binder, recycle, performance, sustainability, degree of blending.

## ÍNDICE

|  |    |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 17 |
| 1.1 Motivação.....   | 19 |
| 1.2 Objetivos .....  | 20 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 20 |
| 2.1 Contextualização e problemática do <i>Reclaimed Asphalt Pavement</i> ..... | 20 |
| 2.2 Mecanismos de extração e recuperação do ligante remanescente no RAP .....  | 23 |
| 2.3 Agente de reciclagem (AR) .....  | 25 |
| 2.4 Mecanismo de ativação e interação entre ligantes .....                     | 28 |
| 2.5 Métodos de avaliação do grau de mistura e ativação dos ligantes.....       | 30 |
| 2.6 Comportamento Viscoelástico dos ligantes .....                             | 36 |
| 2.7 Caracterização por desempenho- SUPERPAVE .....                             | 39 |
| 2.7.1 Integridade e durabilidade dos ligantes asfálticos ( $\Delta T_c$ )..... | 41 |
| 2.7.2 Fadiga dos ligantes asfálticos .....                                     | 43 |
| 2.7.3 Deformação permanente em ligantes asfálticos.....                        | 44 |
| 2.8 Constituintes e fracionamento dos ligantes asfálticos .....                | 46 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 49 |
| 3.1 Materiais .....  | 49 |
| 3.2 Métodos .....  | 51 |
| 3.3 Caracterização Química e avançada dos Ligantes.....                        | 51 |
| 3.3.1 Microscopia óptica.....  | 52 |
| 3.3.2 Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier -FTIR.....  | 53 |
| 3.3.3 Difractometria de raio X -DRX .....                                      | 53 |
| 3.3.4 Calorimetria diferencial por varredura- DSC e TGA .....                  | 54 |
| 3.3.5 Espectroscopia RAMAN .....   | 55 |
| 3.3.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear-RMN .....                | 56 |
| 3.3.7 Microscopia de força atômica -AFM.....                                   | 57 |

|   |     |
|---|-----|
| 3.4 Caracterização reológica por desempenho dos ligantes.....                             | 60  |
| 3.4.1 Caracterização viscoelástica linear DSR .....                                       | 60  |
| 3.4.2 <i>Multiple Stress Creep Recovery</i> – MSCR.....                                   | 62  |
| 3.4.3 <i>Linear Amplitude Sweep</i> – LAS.....  | 63  |
| 3.4.4 <i>Bending Beam Rheometer</i> -BBR .....  | 64  |
| 3.5 Caracterização convencional dos ligantes .....  | 66  |
| 4 RESULTADOS.....   | 67  |
| 4.1 Caracterização dos ligantes.....  | 67  |
| 4.1.1 Caracterização Química Avançada .....   | 67  |
| 4.1.1.1 Microscopia óptica.....   | 67  |
| 4.1.1.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....           | 72  |
| 4.1.1.3 Difractometria de Raio X (DRX) .....  | 74  |
| 4.1.1.4 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA) ... | 75  |
| 4.1.1.5 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear- RMN.....                        | 78  |
| 4.1.1.6 Microscopia de força atômica (AFM) .....  | 85  |
| 4.1.2 Caracterização Reológica.....   | 98  |
| 4.1.2.1 Curvas mestras de $ G^* $ e $\delta$ .....  | 98  |
| 4.1.2.2 <i>Multiple Stress Creep Recovery</i> -MSCR .....                                 | 102 |
| 4.1.2.3 <i>Linear amplitude sweep</i> (LAS).....  | 108 |
| 4.1.2.4 Delta TC ( $\Delta T_c$ ) .....   | 113 |
| 4.1.2.5 Classificação por desempenho (PG) e PG verdadeiro .....                           | 115 |
| 4.1.3 Caracterização convencional empírica.....   | 118 |
| 5 CONCLUSÕES .....  | 126 |
| 5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....  | 127 |
| REFERÊNCIAS.....  | 129 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 2.1 – PG de ligante, com base no clima e no tráfego.....   | 41 |
| Figura 3.1 – Local de coleta do RAP .....   | 50 |
| Figura 3.2 – Etapas do planejamento experimental .....  | 51 |
| Figura 3.3 – Microscópio óptico .....   | 52 |
| Figura 3.4 – Equipamento de espectroscopia FTIR .....   | 53 |
| Figura 3.5 – Equipamento de difratometria DRX.....  | 54 |
| Figura 3.6 – Equipamento de calorimetria por varredura diferencial e termogravimetria.....  | 55 |
| Figura 3.7 – Equipamento de espectroscopia RAMAN.....   | 56 |
| Figura 3.8 – Equipamento de espectroscopia de ressonância magnética nuclear .....   | 57 |
| Figura 3.9 – Equipamento de microscopia de força atômica -AFM .....   | 58 |
| Figura 3.10 – Processo de obtenção das amostras para análise no AFM.....  | 59 |
| Figura 3.11 – Reômetro para ensaios de caracterização reológica; Amostras com 8 e 25 mm de diâmetro; conjunto de placas paralelas.....  | 60 |
| Figura 3.12 – Esquema de aplicação da tensão na amostra em reômetro e defasagem entre tensão e deformação .....   | 61 |
| Figura 3.13 – (a) Estufa PAV- Vaso de Envelhecimento sob Pressão. (b) amostra de ligante aerada. (c) Estufa a vácuo. (d) Amostra de ligante desareada. (e) Amostra de ligante para ensaio de viga. (f) Equipamento BBR..... | 65 |
| Figura 4.1 - Microscopia óptica do ligante oxidado.....   | 68 |
| Figura 4.2 – Microscopia óptica do agente de reciclagem (AR-5) .....  | 69 |
| Figura 4.3 – Microscopia óptica do ligante virgem (CAP 50-70).....  | 69 |
| Figura 4.4 – Microscopia óptica do ligante RAP 100 .....  | 70 |
| Figura 4.5 – Microscopia óptica do ligante RAP 45 .....   | 71 |
| Figura 4.6 – Microscopia óptica do ligante RAP 25 .....   | 71 |
| Figura 4.7 – Espectros FTIR dos ligantes .....  | 73 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.8– Difractometria de Raio X das amostras de ligantes.....   | 75  |
| Figura 4.9 – Análises diferenciais e termogravimétricas dos ligantes .....   | 77  |
| Figura 4.10 – Espectrometria RMN dos ligantes .....  | 79  |
| Figura 4.11 – Micrografias de força atômica da amostra de ligante virgem.....                                      | 86  |
| Figura 4.12 – Micrografias ampliadas para mensuração da fase <i>bee</i> do ligante virgem.....                     | 87  |
| Figura 4.13 – Micrografias de força atômica da amostra de ligante oxidado .....                                    | 90  |
| Figura 4.14 – Micrografias ampliadas para mensuração de poros e grãos presentes a amostra de ligante oxidado ..... | 91  |
| Figura 4.15 – Micrografias de força atômica da amostra do AR .....   | 93  |
| Figura 4.16 – Micrografias ampliadas para mensuração da fase <i>bee</i> do AR .....                                | 94  |
| Figura 4.17 – Micrografias de força atômica da amostra de ligante RAP 100 .....                                    | 96  |
| Figura 4.18 – Micrografias de força atômica da amostra de ligante RAP 45 .....                                     | 97  |
| Figura 4.19 – Micrografias de força atômica da amostra de ligante RAP 25 .....                                     | 97  |
| Figura 4.20 – Curva mestra dos ligantes na TR de 28°C $ G^* $ .....  | 99  |
| Figura 4.21 – Curva mestra dos ligantes na TR de 28°C ( $\delta$ ).....  | 101 |
| Figura 4.22 – Compilâncias não recuperáveis à 100 Pa.....  | 103 |
| Figura 4.23 – Compilâncias não recuperáveis à 3200 Pa.....   | 103 |
| Figura 4.24 – Compilâncias não recuperáveis à 100 e 3200 Pa.....   | 104 |
| Figura 4.25 – Compilâncias não recuperáveis à 100 e 3200 Pa à 58°C.....  | 105 |
| Figura 4.26 – Diferença percentual – Jnr diff .....  | 106 |
| Figura 4.27 – Diferença percentual – Jnr diff à 58°C .....   | 106 |
| Figura 4.28 – Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa.....  | 107 |
| Figura 4.29 – Porcentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa em 58°C.....  | 107 |
| Figura 4.30 – Curva de tensão vs deformação dos ligantes .....   | 110 |
| Figura 4.31 – Curva de dano característico pelo ensaio LAS .....   | 111 |
| Figura 4.32 – Vida de fadiga em função da deformação por cisalhamento dos ligantes .....                           | 112 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 4.33 – Temperaturas críticas determinadas pelo BBR.....                               | 114 |
| Figura 4.34 – $\Delta T_c$ dos ligantes .....  | 114 |
| Figura 4.35 – Faixas de temperaturas em função da viscosidade dos ligantes .....             | 120 |
| Figura 4.36 – Temperaturas de usinagem em relação a viscosidade dos ligantes estudados...121 |     |
| Figura 4.37 – Ponto de amolecimento e de fulgor dos ligantes .....                           | 121 |
| Figura 4.38 – Densidade dos ligantes.....  | 122 |
| Figura 4.39 – Dados de penetração e ductilidade ligantes .....                               | 123 |
| Figura 4.40 – Percentuais de decréscimo e aumento em função do CAP 50-70.....                | 124 |

## LISTA DE TABELAS

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 2.1 – Principais contribuições da incorporação de AR em misturas asfálticas recicladas ..... | 27  |
| Tabela 2.2 – Principais métodos de avaliação do grau de mistura de ligantes .....                   | 31  |
| Tabela 2.3 – Resultados quanto a análise de ligante por meio do AFM .....                           | 34  |
| Tabela 2.4 – Resultados Graus de Desempenho de ligantes asfálticos (AASHTO M 320) .....             | 40  |
| Tabela 2.5 – Classes de PG em função do tráfego (AASHTO M 332).....                                 | 40  |
| Tabela 3.1 – Valores de Jnr 3,2 KPa e percentual de recuperação mínimo .....                        | 63  |
| Tabela 4.1 - Espectrometria RMN do ligante virgem (CAP 50-70) .....                                 | 79  |
| Tabela 4.2 - Espectrometria RMN do ligante oxidado.....   | 80  |
| Tabela 4.3 – Espectrometria RMN do agente de reciclagem (AR-5) .....                                | 81  |
| Tabela 4.4 – Espectrometria RMN do ligante RAP-100.....   | 81  |
| Tabela 4.5 – Espectrometria RMN do ligante RAP-45.....  | 82  |
| Tabela 4.6 – Espectrometria RMN do ligante RAP-25.....  | 83  |
| Tabela 4.7 – Dimensão das listras da fase <i>bee</i> mensurada no AFM do CAP 50-70 .....            | 88  |
| Tabela 4.8 – Altura superfície das listras da fase <i>bee</i> mensurada no AFM do CAP 50-70 .....   | 88  |
| Tabela 4.9 – Dimensão dos poros mensurados no AFM do ligante oxidado.....                           | 91  |
| Tabela 4.10 – Altura da superfície mensurada no AFM do ligante oxidado .....                        | 92  |
| Tabela 4.11 – Dimensão das listras da fase <i>bee</i> mensurada no AFM do AR.....                   | 94  |
| Tabela 4.12 – Altura superfície das listras da fase <i>bee</i> mensurada no AFM do AR.....          | 94  |
| Tabela 4.13 – Variáveis do modelo sigmoidal ampliada nos ligantes do estudo.....                    | 102 |
| Tabela 4.14 – Coeficientes obtidos no ensaio LAS para os ligantes estudados.....                    | 110 |
| Tabela 4.15 – Resultados quanto a análise dos ligantes no DSR.....                                  | 115 |
| Tabela 4.16 – Resultados quanto a análise dos ligantes no BBR.....                                  | 117 |
| Tabela 4.17 – Classificação PG e PG verdadeiro dos ligantes.....                                    | 118 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 4.18 – Caracterização convencional dos ligantes ..... | 118 |
| Tabela 4.19 – Caracterização do agente de reciclagem .....   | 119 |

## LISTA DE SÍMBOLOS, NOMENCLATURA E ABREVIACÕES

**AASHTO** - *American Association of State Highway and Transportation Officials*

**AFM** - *Atomic Force of Microscopy*

**AR**- Agente de reciclagem

**ASTM** - *American Society for Testing and Materials*

**BBR** - *Bending Beam Rheometer*

**CAP** - Cimento Asfáltico de Petróleo

**DNIT** - Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes

**DRX** - Difração de Raios-X

**DSC** - Calorimetria de Varredura Diferencial

**DSR** - *Dynamic Shear Rheometer*

**EDS** - Espectroscopia de Fluorescência De Raio-X por Energia Dispersiva

**EDX** – Espectroscopia Por Energia Dispersiva de Raios X

**ESEM** - Microscopia Eletrônica de Varredura Ambiental

**FTIR** - Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

**GPC** - Cromatografia de Permeação em Gel

**Jnr** – Compilância não recuperável

**LAS** - *Linear Amplitude Sweep*

**MSCR** - *Multiple Stress Creep Recovery*

**OXI** – Ligante oxidado

**PAV** - *Pressure Aging Vessel*

**PG**- *Performance Grade*

**RAP** - *Reclaimed Asphalt Pavement*

**RAP-100** – Combinação de ligante recuperado e agente de reciclagem

**RAP-45** - Combinação de ligante recuperado 45%, agente de reciclagem e ligante virgem

**RAP-25** - Combinação de ligante recuperado 25%, agente de reciclagem e ligante virgem

**RMN** - Espectroscopia RMN

**RTFOT** - *Rolling Thin Film Oven Test*

**Superpave** - *Superior Performing Asphalt Pavements*

**TGA** - Análise Termogravimétrica

**VECD** - Dano Contínuo Viscoelástico

$\delta$  - Ângulo de Fase

**|G\*|** - Módulo de Cisalhamento Dinâmico

**GPC** - Cromatografia de Permeação em Gel

**%Rec** – Percentual de recuperação

## 1 INTRODUÇÃO

No âmbito do desenvolvimento do Brasil, o setor do transporte tem sido um dos principais agentes impulsionadores do crescimento. A atribuição está associada a interligação dos espaços geográficos no país cujas dimensões são continentais, seja para movimentação de indivíduos e ou mercadorias. Diante deste panorama, a relevância do modo rodoviário se destaca pela sua predominância na matriz de transporte, respondendo por 95% do transporte de passageiros, e cerca de 65% do escoamento e movimentação de cargas (CNT, 2025).

De acordo com relatório realizado no ano de 2025 pela CNT (Confederação Nacional do Transporte), no que tange aos dados de qualidade das rodovias, de um total de 114,2 mil quilômetros avaliados, 62,1% da amostra apresenta algum problema geral, e 58,1 % encontra-se em estado de conservação regular a ruim, com sinais de desgaste do pavimento, percentuais esses superiores ao quantitativo avaliado em pesquisas anteriores.

Tal condição da malha, se reflete no aumento de acidentes, elevação dos custos operacionais dos transportes, compreendido pelas despesas com rodagens e manutenção de veículos, aumento do consumo de combustíveis e conseqüentemente maior emissão de poluentes, somando-os aos prejuízos ambientais.

Aliado as questões ambientais, surge como estratégia nacional de mitigação estabelecido dentro do Plano Clima no Brasil (2024-2035) em consonância com o Acordo e Paris, a nova NDC (contribuição nacional determinada) que visa reduzir as emissões de carbono e GEE (gases do efeito estufa) no setor de transportes (MMA, 2026).

E integra-se a este setor tanto questões de operação dos sistemas de transportes como também de intervenções na infraestrutura, seja com adoção de novas metodologias de execução, e ou novos materiais de pavimentação. Uma vez que as atividades de manutenção, reabilitação, reconstrução e construção de pavimentos além de ocasionarem em grandes emissões, demandam grandes índices de exploração de material natural e também são geradoras de resíduos Oliveira *et al.* (2021).

Destacando como resíduo o subproduto conhecido como *Reclaimed Asphalt Pavement* (RAP), que vem ganhando destaque como componente para novas misturas asfálticas na indústria de pavimentação (Oliveira, 2020; Suzuki, 2019; Cavalli, 2018; Centofante, 2018; Pradyumna, 2013).

Logo, a crescente necessidade de práticas sustentáveis na indústria de pavimentação, aliada ao aumento dos custos e escassez de materiais, tem impulsionado o interesse em pesquisas e práticas acerca da reutilização de resíduos de pavimentação asfáltica.

Este interesse é evidenciado pelo crescente corpo de literatura sobre o tema, como

demonstram os estudos de Li *et al.* (2022), Ma *et al.* (2021) e Ma *et al.* (2020). Demonstrando que a eficácia das misturas asfálticas recicladas foi validada através de rigorosas avaliações de desempenho mecânico, o que justifica a reciclagem desses materiais em processos de usinagem a quente, morna ou fria, que podem ser realizados tanto *in situ* quanto em usinas especializadas (Xiao *et al.*, 2018).

Entretanto, mesmo existindo essas possibilidades e resultados, ao se analisar os percentuais de uso do RAP no Brasil, percebe-se que esse valor ainda é baixo, em relação ao elevado quantitativo de geração. Entre os anos de 2019 a 2021 foram gerados no Brasil tanto por concessionárias e administração pública cerca de 2,1 milhões de toneladas de RAP, tendo sido mantido estocado e ou doado para outras finalidades 91% do quantitativo de geração (Davanzo Lopes *et al.*, 2024).

Tal resistência quanto ao uso do RAP em misturas, que em média é de um teor equivalente a 15%, pode estar relacionado à resistência que projetistas e empreiteiras ainda apresentam, por decorrência de não conhecerem as propriedades do resíduo como um material de pavimentação. Soma-se a isso, o fato de as jazidas do RAP geralmente estarem a uma distância média de transporte (DMT) desfavorável do canteiro de obras (Oliveira *et al.*, 2022), tornando a relação custo-benefício para uso do RAP em substituição do material virgem pouco atrativa (Centofante, 2016).

Historicamente, a integração de material fresado da camada de revestimento em misturas asfálticas, sejam elas quentes, mornas ou frias, tem sido objeto de discussão e pesquisa. As taxas de incorporação variam desde pequenas quantidades, como 5% em massa, até misturas completamente recicladas com 100% de RAP. Os resultados dessas práticas têm mostrado ser promissores, como observado em estudos recentes, a citar o de Oliveira *et al.*, (2022), Cabral (2021).

Contudo com base em estudos que analisam misturas asfálticas de alta rigidez, observa-se no Brasil uma limitação no uso do RAP. Pesquisas aplicadas têm frequentemente realizado a incorporação de RAP em teores baixos a um máximo de 30% em volume, por questões de desempenho do material resultante e também por limitação de usinas, conforme indicado por Lee *et al.* (2015), Presti *et al.* (2016) e Xie *et al.* (2019). Tais estudos identificam uma série de fatores que influenciam a integração do RAP em misturas asfálticas recicladas, incluindo, mas não se limitando a variações na composição do ligante original, grau de envelhecimento do RAP e compatibilidade com novos materiais asfálticos.

Desta maneira, a investigação por novas tecnologias e metodologias de recuperação e reaproveitamento de materiais, provenientes dos serviços de restauração de pavimentos e de

resíduos, têm tornado cada vez mais presente no meio técnico. Posto isso, fica notória a importância de pesquisas que forneçam subsídios técnicos e científicos acerca do aproveitamento de resíduos na indústria da pavimentação. Destacam-se nesta pesquisa a recuperação e reaproveitamento do ligante remanescente do RAP, seguida de sua caracterização avançada para subsidiar informações necessárias no processo de dosagem de misturas asfálticas recicladas.

## 1.1 Motivação

Estudos sobre misturas asfálticas recicladas indicam que a vida útil relacionada à fadiga é fortemente influenciada pela quantidade de RAP incorporado. Existe uma correlação observável onde, em termos gerais, um aumento no percentual de RAP resulta em uma maior rigidez da mistura asfáltica. Conseqüentemente, isso tende a reduzir a vida útil de fadiga da mistura, como demonstrado nas pesquisas de Bohn (2019) e Oliveira *et al.* (2022).

Tal constatação, pode estar diretamente relacionada com a condição e qualidade do ligante recuperado do RAP, estando este com um acelerado grau de envelhecimento, que quando aquecido novamente acelera o seu processo de degradação. Além também da necessidade que este ligante seja ativado durante a usinagem da mistura asfáltica reciclada, principalmente em misturas com altos teores de RAP, para então se obter melhores desempenhos. Uma das alternativas para ajudar no processo de ativação pode ser descrita pelo uso de agentes de reciclagem (AR) no processo de usinagem, uma vez que estes podem atuar como melhoradores das propriedades que foram perdidas ao longo do processo de envelhecimento dos ligantes.

Logo, considerando que o desempenho mecânico das misturas asfálticas usinadas com incorporação de RAP não tem seguido uma tendência de performance de acordo com o percentual incorporado, havendo variabilidade. Presume-se que tal mecanismo está relacionado à dificuldade do ligante oxidado em ser ativado durante a usinagem da mistura.

Assim, dada a ausência de estudos que realizam análises quanto a obtenção do grau de misturas de ligantes, na presente pesquisa foi proposto realizar a caracterização avançada dos tipos de ligantes que comumente compõem uma mistura reciclada, com vistas a subsidiar o estudo, e fomentar o avanço da técnica, com objetivo de se obter parâmetros que norteiam a caracterização dos ligantes e que subsidiem o processo de entendimento quanto ao comportamento do ligante do RAP na mistura.

## 1.2 Objetivos

O presente estudo teve como objetivo geral investigar os parâmetros de desempenho dos ligantes utilizados em misturas asfálticas recicladas com RAP, conforme se tem uma variação da quantidade de ligante remanescente do RAP no *blending* (CAP oxi + AR + CAP virgem). Para atingir esse fim, foram estabelecidos como objetivos específicos:

- Compreender a tendência de desempenho dos ligantes isoladamente e do *blending*, por meio de uma caracterização avançada/química.
- Buscar classificar os ligantes (remanescentes do RAP, CAP virgem, AR e *blending's*) por meio da associação das caracterizações avançadas, reológicas e convencionais.
- Verificar se o *blending* dos ligantes foi eficaz, e avaliar a aplicabilidade das análises químicas no processo de caracterização avançada dos ligantes, associando com dados de ensaios empíricos e reológicos.
- Identificar as condições de contorno envolvidas no *blending* dos ligantes e se estas afetam na alteração estrutural dos materiais.
- Compreender as mudanças de estado, químicas e reológicas que ocorrem nos ligantes conforme se varia a sua taxa de reciclagem e o nível de envelhecimento.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O referencial teórico teve como intuito contextualizar a problemática envolvendo o uso do RAP na concepção de novas misturas asfálticas, direcionando para a recuperação, caracterização e aplicabilidade do ligante oxidado remanescente, bem como do ligante virgem e de agente de reciclagem, como sendo os ligantes das misturas recicladas, objeto desta pesquisa.

### 2.1 Contextualização e problemática do *Reclaimed Asphalt Pavement*

O RAP, material oriundo do processo de fresagem de pavimentos deteriorados e não funcionais, é o principal resíduo resultante das atividades manutenção, conservação e restauração da estrutura de pavimento (Oliveira, 2020), constituído também pelo refugo de misturas asfálticas fora das especificações de serviço (Vasconcelos *et al.*, 2016). Este resíduo pode ser utilizado como estabilizante de bases e sub-bases, ou como material de composição de misturas asfálticas (Al-Qadi *et al.*, 2015).

O RAP destaca-se por proporcionar vantagens na redução dos custos de produção de misturas asfálticas, além de benefícios ambientais decorrentes de menor consumo de matéria

prima virgem (Melo *et al.*, 2023). Entretanto, as vantagens oscilam entre cenários, pois os custos empregados na utilização do RAP podem vir a sobrepor os empregados na usinagem de misturas asfálticas convencionais (Suzuki, 2019; Oliveira, 2022), podendo-se mencionar a elevada energia e temperatura de usinagem.

A limitação no uso efetivo do Pavimento Asfáltico Reciclado (RAP) em misturas asfálticas pode ser atribuída à insuficiência de dados detalhados sobre o material. Fatores críticos incluem o processamento da fonte original, a heterogeneidade do resíduo, o tipo e o grau de envelhecimento do ligante asfáltico, bem como o tipo e a profundidade da fresagem realizada.

Além disso, o desenvolvimento das técnicas de reciclagem é impactado por algumas variáveis, tais como a complexidade de entendimento dos mecanismos operacionais da usina para uso de RAP, a falta de padronização nos projetos de dosagem, a incerteza acerca da necessidade dos agentes de reciclagem (AR), a dubiedade quanto à ativação do ligante oxidado, o método de dosagem empregado e os níveis de incorporação do RAP. Conforme discutido em estudos de Zaumanis *et al.* (2015), Suzuki (2019), Oliveira (2020), Presti *et al.* (2020) e Melo *et al.* (2023), essas questões são de fundamental importância, pois impactam diretamente na quantidade de RAP a ser utilizado em misturas asfálticas. Para isso a presente pesquisa focou em analisar os mecanismos envolvidos no processo de ativação do ligante remanescente do RAP.

Oliveira (2013) aponta que Alemanha, Holanda e França são líderes no emprego de material fresado em misturas asfálticas, com taxas de utilização de aproximadamente 80%, 75% e 40%, respectivamente, do total disponível. A *European Asphalt Pavement Association* (EAPA) corrobora essa tendência, destacando que, em 2022, do total de 279,4 milhões de toneladas de misturas asfálticas produzidas na Europa, 72% eram recicladas, evidenciando um compromisso significativo com práticas sustentáveis (EAPA, 2022).

Além disso, países como Áustria (85%), Bélgica (100%), Alemanha (87%), Eslovênia (58%) e Espanha (66%) foram notáveis na produção de misturas asfálticas recicladas a quente em 2022, muitas das quais incorporaram melhoradores de adesividade e também adotaram técnicas de misturas recicladas mornas (EAPA, 2022). Esses dados refletem um esforço contínuo na indústria para otimizar o uso de materiais reciclados e melhorar a sustentabilidade das infraestruturas rodoviárias.

Carizzio Monteiro *et al.* (2023) destacam que, no Brasil, a ausência de um banco de dados centralizado sobre a produção e utilização do Pavimento Asfáltico Reciclado (RAP) representa um desafio significativo. Em geral, as informações são dispersas, coletadas por concessionárias

de rodovias e prefeituras, o que impede uma estimativa precisa e um levantamento de dados abrangente.

A antiga Companhia de Concessões Rodoviárias (CCR), atual Motiva, que administra uma vasta rede de rodovias e aeroportos no Brasil e em partes da América Latina, forneceu um vislumbre dessa situação em seu relatório de 2021. O documento revela a reutilização de aproximadamente 1.100.000 toneladas de RAP no ano referido. No entanto, o relatório não especifica se essas quantidades foram empregadas em novos revestimentos asfálticos ou em estabilizações de camadas granulares, deixando uma lacuna nos detalhes que poderiam enriquecer a compreensão do uso efetivo do RAP na infraestrutura rodoviária do país (CCR, 2021)

Embora o desempenho mecânico de misturas asfálticas com RAP, tenha sido amplamente comprovado por diversos estudos (Genesseaux, 2015; Centofante, 2018; Luz, 2019; Bohn, 2019; Suzuki, 2019; Oliveira, 2020; Cabral, 2021; Carizzio Monteiro *et al.*, 2023), especialmente em relação à resistência a deformação permanente, a utilização do RAP no Brasil ainda é modesta quando comparada à quantidade produzida.

Além disso, a viabilidade econômica e sustentável do uso do RAP, que varia conforme o contexto de produção e uso efetivo, também foi documentada por Silva J., (2011) e Pradyumna *et al.* (2013). Essa sugere a necessidade de uma avaliação mais aprofundada à sua adoção em larga escala e das oportunidades para otimizar seu uso no país.

A incorporação em percentuais acima de 50% tende a proporcionar misturas muito rígidas e menos trabalháveis (Oliveira *et al.*, 2022). Zhao *et al.* (2013) afirmam que a altos percentuais de RAP na mistura asfáltica, tende a aumentar a susceptibilidade ao trincamento por fadiga e a falha sob ações do tráfego, fato este devido à presença de ligante oxidado que pode causar um efeito de enrijecimento.

Tal complexidade tende a limitar o uso de RAP em misturas recicladas a teores inferiores de 25%, pois a incorporação nestes percentuais não ocasiona mudanças bruscas no procedimento de seleção e usinagem dos materiais (Guduru *et al.*, 2022 *apud* Melo *et al.*, 2023).

Quando se pretende trabalhar com teores mais elevados, tem-se a necessidade de efetuar análises mais detalhadas. Tal exigência é explicada pela demanda de se verificar o nível de oxidação do ligante remanescente do RAP, o teor de ligante envelhecido presente no RAP, a qualidade e o tipo de interação com o ligante virgem, e a incerteza quanto ao uso de um agente de reciclagem, bem como seu percentual de incorporação na mistura.

Uma explicação simples para referenciar a dificuldade de se aumentar o teor de RAP nas

misturas asfálticas recicladas é a ausência de informações e respostas acerca dos mecanismos envolvidos na interação entre ligante virgem e envelhecido. Assim é almejado e requerido que o ligante oxidado seja ativado e homogeneizado com o ligante novo durante a usinagem, podendo ser necessária a inserção de agentes de reciclagem e outros aditivos na mistura.

## **2.2 Mecanismos de extração e recuperação do ligante remanescente no RAP**

Os ligantes recuperados de resíduos, especialmente aqueles derivados do RAP, têm recebido crescente atenção nas últimas décadas devido aos avanços em pesquisas sobre misturas asfálticas recicladas. No entanto, para a reutilização efetiva desses ligantes, é essencial submetê-los a um processo meticuloso de extração e recuperação. Após essa etapa, é crucial caracterizar o ligante recuperado, obtendo dados fundamentais que informarão a dosagem adequada para a produção de novas misturas asfálticas.

Existem diversas técnicas correspondentes a obtenção de ligantes para uso na pavimentação, seja de ligantes derivados de petróleo, bem como de matéria prima vegetal, e de procedência residual, podendo ser obtidos em laboratórios, usinas, ou aqueles extraídos de resíduos.

Entre as metodologias de extração de ligantes, algumas técnicas se destacam por permitir a recuperação do aglomerante sem causar sua degradação significativa. Os solventes são particularmente notáveis nesse contexto, desempenhando um papel crucial na dissolução do aglomerante. Essa dissolução é fundamental tanto para o controle tecnológico das misturas asfálticas usinadas quanto para a determinação do teor ótimo de ligante.

Além disso, os solventes são essenciais para a caracterização mineralógica e para a dosagem precisa em misturas asfálticas recicladas, permitindo uma análise detalhada tanto do ligante quanto dos agregados remanescentes no RAP. O processo de recuperação subsequente, que envolve a destilação para separar o solvente da solução de extração, é uma etapa crítica que garante a integridade do ligante recuperado (Pinheiro *et al.*, 2022).

Mediante as diferentes técnicas de extração e recuperação de ligantes asfálticos, torna-se imprescindível considerar que, os solventes utilizados no processo exercem grande influência sobre as características dos ligantes asfálticos recuperados, podendo estes alterar as propriedades físicas, químicas e reológicas do aglomerante.

Pinheiro *et al.* (2022), ao realizarem uma análise na literatura acerca dos procedimentos de extração e recuperação de ligantes asfálticos do RAP, obtiveram dados que datavam desde 1903 com uso de dissulfeto de carbono (CS<sub>2</sub>) para extração e recuperação de ligantes, seguido em 1933 com uso de benzeno em substituição ao CS<sub>2</sub>. Mais tarde outros solventes à base de

cloro se mostraram tão eficazes quanto o benzeno no processo de extração, destacando os solventes, como o benzeno-etanol, tricloroetileno ( $C_2HCl_3$ ), tricloroetano ( $C_2H_3Cl_3$ ), cloreto de metileno ( $CH_2Cl_2$ ), tolueno, tricloroetano, tetracloreto de carbono, diclorometano, triclorometano e o brometo de n-propila (BnP).

Burr *et al.* (1991) observaram que a utilização de solventes pode resultar no aumento da viscosidade do ligante asfáltico. Especificamente, solventes clorados, conhecidos por sua eficácia na dissolução, podem alterar significativamente as propriedades de consistência do ligante recuperado. O tricloroetano, em particular, é destacado por Abu-Elgheit *et al.* (1982) como o solvente que mais modifica essa característica. Adicionalmente, a presença de tricloroetileno no ligante não só contribui para o amolecimento e conseqüente perda de rigidez, mas também acelera o processo de envelhecimento do material. Importante ressaltar são os riscos associados ao tricloroetileno, que incluem potenciais efeitos carcinogênicos, conforme discutido por Pinheiro *et al.* (2020), citando AbuHassan *et al.* (2019).

Webber *et al.* (2019) relatam que o tolueno, enquanto solvente, exerce um impacto reduzido sobre as propriedades reológicas de ligantes asfálticos recuperados. No entanto, sua capacidade de dissolução é relativamente limitada e apresenta riscos de inflamabilidade. Por outro lado, o brometo de n-propila (BnP), apesar de sua natureza corrosiva, oferece vantagens significativas no processo de recuperação de ligantes. O BnP é menos nocivo à saúde, possui uma taxa de evaporação rápida, pode ser reutilizado, e tem um efeito minimizado sobre as propriedades reológicas dos ligantes.

Rodezno *et al.* (2018) relatam que, independentemente do processo de extração ou do tipo de solvente utilizado, não há mudanças significativas nas propriedades do ligante asfáltico recuperado. Essa conclusão é baseada na comparação da variabilidade do grau de desempenho de ligantes obtidos de misturas recicladas, utilizando diferentes métodos de extração, com dados coletados em laboratórios distintos.

A normativa para a extração de ligantes, estabelecida em 1963, endossa métodos como centrifugação, refluxo, e extração a vácuo, todos empregando solventes para dissolver os ligantes, conforme especificado pela norma ASTM D2172M/2024.

A evolução dos métodos de extração de ligantes asfálticos expandiu o leque de técnicas disponíveis, incluindo o SHRP (AASHTO T 319/2019), *Mild agitation, Rotation bottle* (EN 12697-1/2020) e *Soxhlet* (EN 12697-3/2018). Esses métodos se diferenciam em vários aspectos, como procedimentos de ensaio, variabilidade na determinação do teor de ligante, custos operacionais, e impacto nas propriedades do ligante.

Em contraste, para a extração isolada do ligante, o método de queima por ignição em

forno mufla (ASTM D6307/2019) provou ser particularmente eficaz. O método demonstrou uma precisão notável, com uma discrepância mínima de apenas 0,05% entre o teor de ligante projetado e o medido, e uma influência insignificante de variáveis externas, como a ação do operador, conforme relatado por Pinheiro (2022), baseando-se em Rodezno *et al.* (2018).

No que tange aos métodos de recuperação do ligante, o primeiro a ser normalizado foi o método *Abson* (ASTM D1856/2025), que realiza a destilação com injeção de CO<sub>2</sub>. Posteriormente teve o surgimento do método do rotaevaporador (ASTM D5404M/2024) em que a solução oriunda do processo de extração é colocada em frasco e agitada em fluido quente, com passagem de água fria no sistema e destilada com aplicação de um vácuo e de um fluxo de nitrogênio (N<sub>2</sub>) ou CO<sub>2</sub> (Oliveira *et al.*, 2022; Pinheiro *et al.*, 2020).

Embora ambos os métodos de extração estejam sujeitos à variabilidade operacional, o rotaevaporador apresenta vantagens notáveis em comparação com o método *Abson*. Isso se deve à eliminação da necessidade de destilação primária da solução extraída, o que simplifica o processo. Além disso, o rotaevaporador assegura a consistência do ligante, opera a temperaturas mais baixas, e permite a recuperação integral do solvente, o que representa ganhos significativos em termos de praticidade e eficiência (Mehta *et al.*, 2012; Wakefield *et al.*, 2018; Webber *et al.*, 2019).

É importante ressaltar que as condições de pressão e temperatura, juntamente com a natureza do ligante, são determinantes para a eficácia do processo de recuperação. Altas temperaturas favorecem a dissociação entre o solvente e o ligante, otimizando a separação (Hospodka *et al.*, 2018). Após a remoção do solvente, o ligante recuperado tende a exibir um aumento na viscosidade, consistência e densidade, além de uma redução na penetração e uma maior resistência à difusão. Essas alterações nas propriedades físicas do ligante recuperado indicam a necessidade de um agente de reciclagem para ajustar e balancear suas características, garantindo assim a adequação para uso em novas misturas asfálticas (Pinheiro, 2022; Oliveira *et al.*, 2022).

### **2.3 Agente de reciclagem (AR)**

O estado de mistura do ligante virgem e oxidado, é um dos principais fatores que influenciam a resistência à fissuração e o desempenho à fadiga das misturas asfálticas recicladas. Tal condição está relacionada ao tempo e temperatura de usinagem dos materiais, considerando que, um material já se encontra em estado elevado de envelhecimento, ao se fundir com um material virgem, todo processo de oxidação acelerada é desencadeado (Xu Cai *et al.*, 2023).

Um agente de reciclagem pode ser compreendido como sendo um aditivo, usado como melhorador do desempenho mecânico das misturas asfálticas recicladas, nos processos de reciclagem, seja em usina ou *in situ*, por funcionar como um repositor de frações maltênicas do ligante envelhecido (Bernucci *et al.*, 2022).

Tal feito, é explicado decorrente de grande parte dos AR's possuírem em sua composição uma alta quantidade de óleos neutros, o que possibilita o equilíbrio químico do ligante envelhecido (Terrel *et al.*, 1993, Zaumanis *et al.*, 2015), modificando a estrutura dos materiais.

Os maltenos podem ser fracionados em saturados, resinas e aromáticos polares e não polares (Katamine, 2000). Fato que durante o processo de usinagem, e no decorrer do ciclo de vida do pavimento, parte da fração maltênica é perdida (Zubaran, 2014).

Logo, os agentes de reciclagem em geral, são utilizados para melhorar parcialmente as propriedades do ligante oxidado, atuando na melhora da trabalhabilidade e redução da rigidez da mistura. Reduzindo a viscosidade do ligante envelhecido e melhorando propriedades de adesão e coesão (Zhang *et al.*, 2020; Costa *et al.*, 2023).

Nabizadeh *et al.* (2017) atribuem que os agentes de reciclagem aumentam a ductilidade das misturas asfálticas de alto teor de RAP, apresentando resultados favoráveis de resistência ao trincamento prematuro, maior vida de fadiga e melhor desempenho a deformação permanente. Ao adicionar um agente de reciclagem na mistura, o ligante remanescente no RAP pode ser recuperado e atingir o grau de desempenho requerido, resultando na melhora da resistência ao trincamento das misturas asfálticas, sem quaisquer efeitos indesejáveis na resistência a deformação permanente (Tran *et al.*, 2012).

Costa *et al.* (2023) relatam que devido os AR's serem um material de uso recente na indústria da pavimentação, e mediante sua variedade, que pode ser tanto derivado do petróleo como de origem vegetal e até residual. Ainda não há um consenso sobre a determinação do teor ideal do agente de reciclagem, ou o momento específico de sua adição no processo de produção de misturas asfálticas recicladas.

Diversas pesquisas envolvendo o uso de variados AR's em misturas asfálticas recicladas com elevado teor de RAP, corroboram sobre a importância de se fazer o uso do agente como melhorador das propriedades mecânicas da mistura, conforme Tabela 2.1.

No entanto, o AR a ser adicionado vai depender da rigidez do ligante envelhecido e o teor de RAP na mistura, sendo os de baixa viscosidade usados no caso de ligantes oxidados na condição muito rígida, e os de alta viscosidade usados para ligantes envelhecidos com viscosidade mais baixa (Vasconcelos *et al.*, 2003).

Tabela 2.1 - Principais contribuições de AR em misturas asfálticas recicladas

| Autor                                  | Tipo de mistura | Agente de reciclagem   | Quantidade de RAP  | Principais resultados  |
|--|-----------------|--|--------------------|--|
| Zubaran 2014                           | Quente e morna  | AR-75  | 30 %<br>50%        | Foi utilizado uma taxa de 12 e 84% de Ar em função do teor de ligante virgem na mistura, e observado que para maiores teores de AR mais eficaz se dá a mistura de ligantes. Houve ganho na resistência ao cisalhamento das misturas e aumento da parcela de adesão e coesão.   |
| Zaumanis <i>et al.</i> (2015)          | Quente          | Óleo vegetal<br>Óleo orgânico<br>Aditivo a base de petróleo  | 100%               | A trabalhabilidade do ligante e das misturas foram melhorados com a inserção do AR, porém ainda permaneceu com rigidez muito superior à de uma mistura virgem de referência. Misturas rejuvenescidas com AR vegetais tiveram uma melhor vida de fadiga, porém são necessárias doses maiores comparadas a um AR derivado de petróleo. |
| Nabizadeh <i>et al.</i> (2017)         | Quente          | R1-extrato petróleo<br>R2-resina líquida<br>R3- óleo vegetal | 65%                | Os AR's aumentaram a resistência a ductilidade das misturas, resultando em melhor resistência a fissuração, mesmo com ganho de rigidez.  |
| Silva <i>et al.</i> (2020)             | Quente          | RejuvaSeal<br>AR-5<br>AR-250<br>AR-500                       |                    | Todos os AR's favorecem a diminuição da consistência do ligante envelhecido, resultando em maiores valores de penetração, redução do ponto de amolecimento e, do ponto de fulgor, exceto para misturas com RejuvaSeal que conferiu uma maior parcela de viscosidade.   |
| Oliveira <i>et al.</i> (2022)          | Quente          | Óleo de xisto (AR-5)   | 25%<br>45%<br>100% | O AR não ocasionou na remobilização do ligante oxidado por completo para todos os percentuais de incorporação, apresentando a mistura com 45% com melhores resultados a vida de fadiga, bem como dados satisfatórios de RT, DUI, MR e MD.  |
| Carizzio Monteiro <i>et al.</i> (2023) | Quente          | Óleo de xisto (AR-5)   | 33%<br>45%<br>100% | Os resultados encontrados foram satisfatórios e superiores a de uma mistura convencional de referência. Contudo houve similaridade ao da pesquisa de Oliveira, mesmo sendo o RAP de outra fonte de beneficiamento. Acredita-se que a correção granulométrica possibilitou sucesso nos resultados.                                    |

|                               |        |  |                           |  |
|-------------------------------|--------|--|---------------------------|--|
| Costa <i>et al.</i><br>(2023) | Quente | ADCAP WM<br>Óleo residual de<br>motor      | 25%<br>50%<br>75%<br>100% | A adição do agente de reciclagem possibilitou dados satisfatórios nas misturas com percentual de até 75%, misturas com agente ADCAP apresentaram maior consumo de energia de fratura enquanto as com óleo de motor estavam mais suscetíveis a fadiga, as misturas apresentaram mais suscetíveis ao efeito deletério da água. |
| Neto <i>et al.</i><br>(2023)  | Quente | Ácido graxo da<br>borra do óleo de<br>soja | 40%                       | O AR proporcionou redução significativa da rigidez e da viscosidade do ligante de controle, contribuindo para diminuição da temperatura de usinagem em 14 a 17°C, com melhoramento da RT, danos a umidade e vida útil a fadiga.  |

Silva *et al.* (2018) destacaram que um percentual de 20% de agente de reciclagem (AR) em relação ao teor ótimo de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) do RAP resultaria em uma recomposição química mais eficiente do ligante remanescente. Em contraste, Costa *et al.* (2023) observaram resultados positivos em misturas contendo 75% de RAP com uma proporção de AR de apenas 10%, sugerindo que a eficácia do AR pode ser alcançada com quantidades menores do que as anteriormente consideradas necessárias.

Zubaran (2014) acrescenta que a porcentagem de AR deve ser determinada não apenas pelo teor de CAP remanescente, mas também pela taxa de reciclagem na mistura, compreendida pela proporção de RAP incorporado em massa na concepção de novas misturas asfálticas (Oliveira, 2020). Essa taxa também é um indicador crucial de como o RAP se comportará na mistura reciclada: se atuará como um *black rock*, ou seja, sem contribuir significativamente para as propriedades da mistura, ou se o ligante do RAP se integrará ao CAP virgem, sendo efetivamente ativado, conforme discutido por McDaniel *et al.* (2000) e Gaspar (2019).

Conclui-se, portanto, que a otimização do uso de AR em misturas asfálticas recicladas depende de um equilíbrio cuidadoso entre a quantidade de RAP, a proporção de AR e a taxa de reciclagem. Ajustes precisos nesses parâmetros podem ocasionar em melhorias significativas na qualidade e desempenho do ligante recuperado, maximizando os benefícios ambientais e econômicos da reciclagem de pavimentos asfálticos.

#### 2.4 Mecanismo de ativação e interação entre ligantes

É sabido que o grau de ativação dos ligantes oxidados, conhecido na literatura como DoA (*Degree of binder Activity*), trata-se de uma propriedade intrínseca de cada tipo de material de RAP, e corresponde a quantidade mínima de ligante envelhecido que pode ser considerada

"ativa" para a formulação de novas misturas, independentemente da adição de agentes de reciclagem (Presti *et al.*, 2019).

Enquanto o grau de mistura, DoB (*Degree of Blending*) refere-se ao ponto em que o ligante do RAP contribui para as propriedades reológicas, químicas ou convencionais de uma homogeneização de ligantes na mistura asfáltica. Estando a funcionalidade destes dois indicadores relacionada com o tipo de RAP e as condições de processamento, como tempo e temperatura de mistura (Pires, 2018).

Logo, a dificuldade de interação do ligante remanescente do RAP com o ligante virgem, e ou o grau de mistura entre ligantes ( Al-Saffar *et al.*, 2021; Yang *et al.*, 2021) é um fator comum nos projetos de misturas recicladas com incorporação de fresado do revestimento asfáltico. Durante o processo de usinagem, considera-se que o ligante oxidado do RAP é gradualmente misturado com ligante virgem. Contudo nem sempre isso ocorre, e a ausência dessa interação pode afetar o desempenho final da mistura. E buscar entender e ou comprovar de maneira simplista em laboratório a interação do ligante remanescente do RAP com outros materiais, destacou como o ponto chave da presente pesquisa.

Abdalhameed (2021); Rathore *et al.* (2020); Yang *et al.*, (2019) e Zhao (2016), abordaram em seus estudos, três hipóteses sobre a condição de interação entre ligantes. Sendo a de que os ligantes não se interagem e o RAP passa a se comportar como um *black rock*, que é o ocorre comumente nas misturas a frio. A hipótese de uma mistura completa, em que o ligante virgem e o oxidado, bem como o AR são homogeneizados e formando um só aglomerante na mistura. E por fim a hipótese de mistura parcial, em que uma fração do ligante remanescente é misturada apenas, que foi o observado no estudo de Oliveira *et al.* (2022).

Numerosos estudos mostraram que a mistura completa entre ligantes asfálticos raramente ocorre, especialmente para misturas asfálticas recicladas cujo teor de incorporação de RAP é elevado (Antunes *et al.*, 2021).

Sharifi *et al.* (2019 *apud* McDaniel *et al.*, 2022), ao analisarem 66 tipos de misturas asfálticas recicladas, constataram que a interação entre os ligantes ocorreu apenas parcialmente, sem uma ativação completa do ligante oxidado. Isso resultou em um teor de ligante abaixo do ideal nas misturas, potencialmente reduzindo sua vida útil e aumentando a susceptibilidade ao trincamento precoce.

Gaspar (2019) argumenta que a ativação do ligante do RAP e sua interação com o ligante novo são influenciadas pelas propriedades dos componentes da mistura e pelas condições de usinagem. Ainda detalha que o comportamento do ligante do RAP na mistura envolve dois processos distintos: inicialmente, a ativação parcial do ligante remanescente, onde uma fração

se torna disponível para interação após aquecimento e redução da viscosidade, enquanto a outra parte permanece rígida e inativa; em seguida, a interação do ligante novo com o ligante envelhecido previamente ativado, sendo este estágio afetado por fatores externos.

Cujos fatores externos pode destacar a presença e a interação com outros materiais, e as condições de usinagem. Onde no processo de usinagem é recomendável que haja a completa difusão dos ligantes, e a dentre os mecanismos que envolvem o processo de difusão, destacam-se a temperatura de usinagem, o tempo de mistura e a viscosidade do material. E se tratando de misturas recicladas quanto menor é a viscosidade do ligante virgem melhor será o processo de difusão dos ligantes da mistura.

Conclui-se, portanto, que a eficiência na reciclagem de misturas asfálticas e a qualidade do ligante recuperado dependem intrinsecamente de um equilíbrio entre a ativação adequada do ligante do RAP e a sinergia com o ligante novo, sob condições de usinagem otimizadas. E a compreensão desses processos é vital para maximizar a vida útil das misturas asfálticas recicladas e minimizar o risco de falhas prematuras.

## **2.5 Métodos de avaliação do grau de mistura e ativação dos ligantes**

Estudos de vida de fadiga desenvolvidos por Li *et al.* (2022) mostraram que o grau de mistura dos ligantes (processo que avalia a completa homogeneização após mistura de materiais de mesmo comportamento) se correlacionou bem com a resistência ao trincamento em baixas temperaturas, o que os levou a observar que quanto maior o grau de mistura, melhor seria o desempenho em baixa temperatura das misturas asfálticas recicladas.

Buscando compreender o que mais poderia correlacionar o desempenho mecânico das misturas recicladas com o grau de mistura e ou interação entre ligantes, foram realizados diversos estudos a respeito dos métodos de avaliação e dos fatores de influência. Podendo destacar as leis de Fick, teorias de transferência de massa convectiva e simulação de dinâmica molecular, realizadas nas pesquisas de Karlsson *et al.* (2007), e de Li *et al.* (2021).

As leis de Fick aplicadas na química descrevem bem a relação entre fluxos de transferência de massa e gradientes de concentração no processo de difusão molecular. Xu *et al.* (2020) relatam que o processo de difusão entre os ligantes é governado pelo tempo, pela espessura das películas do aglomerante, pela proporção de ligantes virgens, e pelo coeficiente de difusão. Logo, um mecanismo utilizado para avaliar o processo de difusão entre ligantes asfálticos virgens e oxidados pode ser a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

No entanto, deve-se ponderar, pois apesar de o modelo interpretar tanto difusão quanto

fusão bifásica, tem-se limitações ao se considerar que a difusão real dos ligantes está correlacionada com o filme de ligante que reveste o agregado. Contudo tal afirmação não condiz com o que realmente ocorre, uma vez que a espessura de ligante que reveste o agregado do RAP é delgada, e o modelo em si requer uma espessura muito maior para validação. Quanto menor a viscosidade dos ligantes asfálticos, maiores os coeficientes de difusão, e maior o grau de mistura entre os ligantes virgens e remanescente do RAP.

De acordo Xing *et al.* (2023), nos últimos anos, vários estudos foram realizados para avaliar o grau de mistura entre ligantes virgens e oxidados, a fim de desenvolver metodologias de ensaio que melhor identificava a ocorrência ou não da mistura entre ligantes. Os métodos estudados foram divididos em cinco categorias, sendo, os métodos de medição indireta, métodos de diferença identificável, métodos de extração em estágios, métodos de marcação de indicadores, e métodos de observação microscópica *in situ*. Cujos métodos detalhados na Tabela 2.2, foram compreendidos pela realização de ensaios reológicos e químicos.

Tabela 2.2 - Principais métodos de avaliação do grau de mistura de ligantes.

| <b>Autor</b>                       | <b>Fatores de influência</b>              | <b>Método de avaliação</b> | <b>Principais resultados</b>  |
|------------------------------------|---|----------------------------|---|
| Rad <i>et al.</i> , 2014           | Propriedades do ligante oxidado           | Medição indireta           | Quanto menor o grau PG para alta temperatura dos ligantes asfálticos RAP, maior a proporção de ligantes asfálticos RAP misturados com ligantes asfálticos virgens |
| Campher, 2012                      | Temperatura de pré-aquecimento do RAP     | Medição indireta           | Quanto maior a temperatura de pré-aquecimento do RAP, maior a proporção de ligantes asfálticos RAP misturados com ligantes asfálticos virgens                     |
| Xu <i>et al.</i> , 2018            | Tempo de condicionamento após a mistura   | Medição indireta           | A extensão do tempo de condicionamento pode melhorar o grau de mistura entre os ligantes asfálticos virgem e RAP  |
| Zhao <i>et al.</i> , 2016          | Propriedades do RAP                       | Diferenças identificáveis  | Quanto menor o teor de asfalto no RAP, maior o grau de mistura  |
| Gottumukkala <i>et al.</i> , 2018  | Propriedades do ligante virgem            | Diferenças identificáveis  | Quanto menos viscosos os ligantes asfálticos virgens são, maior o grau de mistura   |
| Sreeram <i>et al.</i> , 2018       | Presença de aditivos na mistura asfáltica | Diferenças identificáveis  | A adição de aditivos WMA contribuiu para o grau de mistura  |
| Hettiarachchi <i>et al.</i> , 2020 | Tempo de mistura                          | Diferenças identificáveis  | O grau de mistura melhorou como consequência do aumento do tempo de mistura   |
| Hettiarachchi <i>et al.</i> , 2020 | Sequência de mistura                      | Diferenças identificáveis  | Sequências de mistura melhoradas facilitaram a melhoria do grau de mistura  |

|                              |   |                                 |  |
|------------------------------|---|---------------------------------|--|
| Zhao <i>et al.</i> , 2016    | Temperatura de condicionamento após a mistura | Extração em estágios            | O aumento da temperatura de condicionamento pode promover o grau de mistura                                      |
| Xu <i>et al.</i> , 2018      | Tempo de condicionamento após a mistura       | Extração em estágios            | A extensão do tempo de condicionamento pode melhorar o grau de mistura entre os ligantes asfálticos virgem e RAP |
| Xu <i>et al.</i> , 2019      | Tempo de mistura                              | Extração em estágios            | Aumento da temperatura de mistura assistida no grau de mistura   |
| Vassaux <i>et al.</i> , 2019 | Tempo de mistura                              | Observação microscópica in situ | O grau de mistura melhorou como consequência do aumento do tempo de mistura.                                     |
| Jiang <i>et al.</i> , 2018   | Presença de agentes de reciclagem             | Marcação de indicadores         | A adição de agentes de reciclagem contribuiu para o grau de mistura  |

Os métodos de medição indireta caracterizam o grau de mistura dos ligantes com base no desempenho macroscópico. Rad *et al.* (2014) desenvolveram uma metodologia de ensaio de duas camadas, em atendimento a lei de Fick, para avaliar a temperatura de mistura entre ligante virgem e oxidado, que interagiram por meio de um sistema de difusão. O módulo desses ligantes obtidos pelo DSR (*Dynamic Shear Rheometer*), indicaram que o aumento da temperatura contribuiu significativamente para o sucesso na mistura dos ligantes, devido à diminuição da viscosidade em elevadas temperaturas. Entretanto vale salientar que o aumento da temperatura gera uma proporcionalidade gradual de envelhecimento do ligante virgem.

O método das diferenças identificáveis, consistia em identificar após a mistura, os agregados virgens e os agregados oriundos do RAP e avaliar a diferença do filme de ligante na superfície do fresado, de modo a observar se o ligante foi ativado. Huang *et al.* (2005) ao realizarem tal análise misturaram agregados do RAP abaixo da peneira número 4 com agregados virgens acima da peneira número 4, e posteriormente procederam com a extração do ligante dos agregados do RAP, os resultados mostraram uma redução no teor de ligante do RAP em 12%, o que os levaram a concluir, que parte do ligante remanescente não havia sido ativado.

Além dos solventes, há análises também realizadas com uso da energia dispersiva de raios X (EDX) e microscopia eletrônica de varredura ambiental (ESEM) para visualizar e medir a espessura do filme de ligante do RAP após a separação de agregados (Cavalli *et al.*, 2016). Verificaram que a espessura do filme de ligante do RAP diminuiu com o aumento da temperatura de mistura. Além da análise por meio do índice de carbonila de ligantes asfálticos obtido por FTIR ( Ding *et al.*, 2016; Hettiarachchi *et al.*, 2020; Hou, 2021 ).

O método de extração em estágios torna-se útil para análise, devido a mistura entre ligantes ocorrer por meio da difusão molecular externa para interna. Xu *et al.* (2018) em sua

pesquisa, após separarem os agregados virgens dos oriundos do RAP pelo métodos de diferenças identificáveis, imergiram os mesmos agregados em tricloroetileno, e a solução em rotaevaporação para recuperação do ligante, e conduziram os ensaios de DSR, GPC (cromatografia de permeação em gel), FTIR, microscopia de força atômica (AFM). E, ao compararem seus dados com outros autores, concluíram que a escolha do solvente químico é a chave para a dissolução uniforme dos ligantes asfálticos, isso requer, que o solvente seja de igual solubilidade para cada fração dos ligantes asfálticos (Bowers *et al.*, 2015; Eddhahak-Ouni *et al.*, 2012; Huang *et al.*, 2005; Liphardt *et al.*, 2015). Entre solventes utilizados, tolueno ( $C_6H_5CH_3$ ), tetrahidrofurano (THF) e decahidronaftaleno ( $C_{10}H_{18}$ ), o tricloroetileno ( $C_2HCl_3$ ) foi considerado como sendo o mais qualificado para o processo de extração em etapas. Posteriormente, Pinheiro *et al.* (2022) trazem, por meio de uma revisão da literatura, a eficácia do brometo de n-propila (BnP).

Assim, com intuito de progredir em maiores níveis de confiabilidade, Zhao *et al.* (2016) comprovaram a eficácia da extração em estágios como método de avaliação do grau de misturas entre ligantes, ao revestir esferas de vidro com ligante, e o resultado ter comprovado que a camada de asfalto desprendida (solta da esfera) foi capaz de refletir sua forma física pré-projetada, comparada ao agregado do RAP.

No entanto, decorrente das dificuldades em observar a condição de mistura entre ligantes asfálticos, alguns pesquisadores empregaram métodos de rastreamento com intuito de rastrear ligantes na mistura, incorporando óxido férrico ( $Fe_2O_3$ ), naftenato de cobalto (NafCo) e 2-etilhexanoato, acrilonitrila butadieno terminada em carboxila (CTBN), e dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), e posteriormente utilizando a técnica de microscopia, para medir o filme de asfalto que era misturado.

Com finalidade de se realizar uma avaliação quantitativa do grau de mistura dos ligantes, Jiang *et al.* (2018) usaram  $TiO_2$  para rastrear o ligante virgem e, em seguida, empregaram a espectroscopia de fluorescência de raio-X por energia dispersiva (EDS) para detectar a razão de massa de titânio para enxofre, considerado um indicador quantitativo do grau de mistura. Os resultados demonstraram que, conforme o ligante virgem se aproximava do agregado do RAP, a proporção de massa de titânio para enxofre tornava-se menor, provando ser um indicador adequado para quantificar o grau de mistura dos ligantes.

Diversos métodos de observação microscópica, incluindo microscopia infravermelha, nanoindentação, microscopia de força atômica (AFM), foram adotados para a observação da condição de mistura de ligantes em concretos asfálticos reciclados. Abd *et al.* (2018) detectaram via nanoindentação, as propriedades nano mecânicas das zonas de transição

interfacial nas misturas asfálticas recicladas, o que mostrou que estavam parcialmente misturados.

Posteriormente, foi descoberto que análises de microscopia por força atômica (AFM), devido à sua capacidade de capturar simultaneamente a morfologia em nano escala e as propriedades mecânicas das amostras, tornava-se uma ferramenta poderosa para investigar a condição de mistura dos ligantes asfálticos. O fato é que AbuQtaish *et al.* (2018) ao mensurarem as propriedades nano mecânicas da faixa de mistura entre os ligantes virgem e oxidado, descobriram que as propriedades nano mecânicas da faixa de mistura também estavam entre os ligantes virgem e oxidado.

Macedo (2023) relata que ensaios em ligantes utilizando o AFM permitem a identificação de diferentes constituintes aglutinantes em nano escala: tais como a catanafase (também denominada de bee), a perifase e a parafase, podendo até alguns materiais apresentar uma quarta fase denominada de salfase (Menapace *et al.*, 2015; Veytskin *et al.*, 2015).

Logo Santos *et al.* (2014) afirmam que quando o ligante é aquecido em temperaturas inferiores a 110°C não é detectável a presença da catanafase e perifase sendo essas possíveis de serem visualizadas apenas após o aquecimento.

Além das análises mencionadas a microscopia de forma atômica pode ser útil na análise de imagens com vista a avaliar o envelhecimento em função das características microestruturais desses constituintes e suas correlações com a composição química e o comportamento reológico dos ligantes (Osmari *et al.*, 2017).

A caracterização microestrutural do CAP é importante para melhor entender seu comportamento quando submetido à exposição do clima (temperatura) e à solitação (carregamento) no campo, bem como os efeitos promovidos na microestrutura quando se realiza a modificação e o envelhecimento do material, seja esse a curto ou a longo prazo.

Neste tocante, estudos adicionais têm sido realizados com vistas a determinar as propriedades viscoelásticas lineares de ligantes, estando o ensaio AFM qualificável para análise conforme resultados obtidos em algumas pesquisas, detalhados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3 – Resultados quanto a análise de ligante por meio do AFM.

| <b>Autor</b>                | <b>Técnica de Análise</b>    | <b>Método de avaliação</b>         | <b>Principais resultados</b>   |
|-----------------------------|------------------------------|------------------------------------|--|
| Loeber <i>et al.</i> , 1998 | Microscopia de força atômica | Contato de superfície e topografia | Houve um aumento da estrutura bee estruturas com o aumento do teor de asfaltenos |

|                               |   |                                    |   |
|-------------------------------|---|------------------------------------|---|
| Jager <i>et al.</i> , 2004    | Microscopia de força pulsante                 | Contato de superfície e topografia | A fase bee era formada por regiões claras e escuras, correspondentes a diferentes espessuras e que apresentavam valores diferentes de rigidez, devido à presença de asfaltenos e resinas em sua composição.       |
| Moraes <i>et al.</i> , 2009   | Microscopia de força atômica                  | Contato de superfície e topografia | A estrutura bee se desagrega e se agrega em função da temperatura, e que estas temperaturas coincidem com a fusão e recristalização do asfalto.   |
| Tarefder <i>et al.</i> , 2010 | Microscopia de força atômica e nanoindentação | Contato de superfície e topografia | Ao medirem a medir a dureza e a rigidez de ligantes por meio da técnica de nanoindentação observaram pelo AFM uma recuperação parcial de 30% da deformação, após 30 minutos da nanoindentação.                    |
| Allen <i>et al.</i> , 2012    | Microscopia de força atômica e indentação     | Contato de superfície e topografia | Relataram um aumento na formação das estruturas bee com o envelhecimento do ligante asfáltico.  |
| DAS <i>et al.</i> , 2015      | Microscopia de força atômica                  | Contato de superfície e topografia | Concluíram que a separação de fases ocorreu dentro de uma variação de temperatura de cristalização para cada amostra de ligante ensaiada, assim, a separação de fases está relacionada às frações cristalizáveis. |
| Macedo 2018                   | Microscopia de força atômica                  | Contato de superfície e topografia | Observou que a presença da fase <i>bee</i> não está relacionada apenas com a rigidez, mas também quanto ao processo obtenção das amostras e da temperatura.   |
| Moura <i>et al.</i> , 2019    | Microscopia de força atômica                  | Força de adesão da superfície      | Observou uma força de adesão entre a ponta do amostrador e a superfície em torno de 20-80KN. Cujo aumento da força era mais recorrente com a incorporação de escória no ligante.                                  |
| Marinho Filho, 2023           | Microscopia de força atômica                  | Micromorfologia e topografia       | A volatilização e oxidação dos componentes do ligante asfáltico são os principais fatores que ocasionam em alteração do comportamento reológico.  |

|             |                              |                  |  |
|-------------|------------------------------|------------------|--|
| Lopes, 2023 | Microscopia de força atômica | Adesão e rigidez | Foi observado que as propriedades micromecânicas apresentaram boas correlações com as propriedades reológicas e o teor de asfaltenos, bem como o tamanho de microestruturas. |
|-------------|------------------------------|------------------|--|

O microscópio de Força Atômica (AFM) trata-se de um equipamento que gera imagens topográficas em alta resolução, possibilitando o estudo de superfícies de materiais, sejam essas condutoras ou isolantes, em escala nanométrica, por meio de uma varredura por sonda ou ponta de contato (prova), em que são realizadas as medições de deflexão da superfície de contato com o material (Pinto *et al.*, 2013).

Dependendo do nível de análise e do modelo de equipamento, o ensaio permite obter dados de força adesiva, módulo de relaxação (*Young*) e fluência, possibilitando avaliar a rigidez do material (Veytskin *et al.*, 2014; Tarefder *et al.*, 2010; VEYTSKIN *et al.*, 2016; Macedo, 2018).

O princípio de funcionamento do ensaio consiste na medição das deflexões de uma haste, onde em sua ponta consta uma sonda que irá varrer a superfície da amostra e detectar mudanças em seu relevo. Durante a realização da varredura da superfície são geradas imagens representadas por uma escala de cores, que correspondem as medidas de deflexões sofridas pela haste por meio da força de interação entre os átomos da ponta e da superfície do material.

Dantas (2015) relata que a varredura da sonda sobre a superfície só é possível devido à presença das cerâmicas piezoelétricas, pois estas controlam os movimentos em distâncias pequenas, a nível subnanométrico com alta precisão. E que existem distintos modos de operação da haste do AFM, cuja escolha vai estar dependente das forças de interação entre a ponta e a amostra, e da aplicação específica que se pretende utilizar, estando essas forças dependentes dos materiais que compõem as amostras, da geometria da ponta, da presença ou não de contaminantes, e da distância de contato entre ponta e material.

Assim, tendo em vista todo o processo de investigação quanto aos procedimentos de avaliação do grau mistura entre ligantes, sejam virgens, recuperados do RAP e agentes de reciclagem, é necessário avaliar o comportamento destes materiais considerando não apenas o desempenho das misturas asfálticas, mas também analisando particularmente as suas propriedades isoladas como materiais de pavimentação.

## 2.6 Comportamento Viscoelástico dos ligantes

De acordo com Mazzoni *et al.* (2020), os materiais podem apresentar como respostas de comportamento mecânico, a divisão em três regiões, sendo, a linear, não linear e o dano,

estando essas respostas dependentes da taxa de carregamento, da temperatura de ensaio e da amplitude de sollicitação de tensão, ou de deformação (Bohn, 2017; Di Benedetto, 2023; Mangiafico, 2014).

O material é dito linear, quando atende aos princípios da homogeneidade, da superposição de Boltzmann, e também da superposição Temperatura-Tempo, ou equação de Williams-Landel-Ferry (WLF).

A superposição de Boltzmann, descreve o comportamento do material a diferentes histórias de carregamento (Gomes *et al.*, 2013), com o princípio de que a resposta do material a um dado carregamento, é independente da resposta do material a qualquer outra carga que já esteja atuando neste corpo.

Assim, a deformação de um espécime é diretamente proporcional às tensões nele aplicadas, quando todas as deformações são comparadas a tempos equivalentes, sendo isso válido somente na região viscoelástica linear (Navarro, 2017).

Já o princípio da superposição temperatura-tempo, proveniente da equação de Williams-Landel-Ferry (WLF), estabelece que a viscosidade a uma dada temperatura está relacionada com a viscosidade na temperatura de transição vítrea, ou seja, onde este muda da fase amorfa para a cristalina (Alves, 2007).

Ao analisar os ligantes asfálticos, o entendimento que se tem dos mesmos, por serem considerados materiais viscoelásticos, está relacionada à compreensão dos diferentes estados de comportamento, para diferentes temperaturas e tempos de ensaios. Ou seja, de forma mecanicista, usa-se um sistema de amortecedores e molas num dado modelo reológico, para simular as componentes elásticas e viscoelásticas, em prol de obter respostas a tensões e deformações, justificado em razão das molas obedecerem a uma relação de tensão e deformação do tipo linear (Lubline, 1996; Creus, 1987).

A metodologia Superpave no que se diz respeito à caracterização reológica dos ligantes para determinação das propriedades viscoelásticas, e obtenção do módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) e do ângulo de fase ( $\delta$ ), estabelece que, os ensaios sejam realizados numa região viscoelástica linear, na qual o módulo de cisalhamento dinâmico independe da tensão e ou da deformação de cisalhamento, de maneira que as tensões aplicadas sejam pequenas para causar danos estruturais, tornando possível a medida da propriedade reológica (Vasconcellos *et al.*, 2018).

Há diversas discussões quanto à importância de avaliar a região viscoelástica linear para a caracterização de ligantes asfálticos, dentre os quais, existem fatores que influenciam a linearidade dos ligantes asfálticos, tais como a frequência de carregamento, a temperatura de

ensaio e o envelhecimento do material (Marasteanu, 2000 e Anderson *et al.*, 1994).

Alguns pesquisadores ao compararem a região viscoelástica linear em ligantes asfálticos, evidenciaram que a maior região viscoelástica linear ocorre em temperaturas de ensaio mais elevadas, e que estas tendem a serem maiores nos ligantes modificados com polímeros, por razão do agente modificador se destacar na composição e conseqüentemente apresentar um comportamento mais próximo ao viscoso (Airey *et al.*, 2003; Saravanan, 2012; Grilli *et al.*, 2017; Diab e You, 2017; e Padmarekha, 2013).

Airey *et al.* (2003), ao avaliarem a região viscoelástica linear por varredura de tensões, observaram que à medida que o comportamento do material estava mais próximo ao viscoso, o mesmo se tornava mais dependente da tensão. Enquanto Lucena *et al.* (2004) e Masad *et al.* (2008) ao realizarem a mesma análise, observaram um comportamento contrário, tendo sido plotado uma redução da região com o aumento da temperatura, e com a redução da frequência de carregamento.

Anderson *et al.* (1994) ao realizarem uma varredura de tensões e deformações para definir a região viscoelástica linear dos ligantes asfálticos, observaram que a permanência do material na região viscoelástica é dependente da rigidez do mesmo, mais ligado, a um limite máximo de redução da rigidez. Ou seja, o aumento da rigidez está diretamente ligado ao envelhecimento do ligante (Airey *et al.*, 2003; Anderson, 2004; Diab e You, 2017), que acontece devido à oxidação principalmente durante a usinagem, quando submetido a elevadas temperaturas (Oliveira *et al.*, 2022; Vasconcellos, 2023).

Neste tocante, a caracterização dos ligantes asfálticos considerando o seu processo de envelhecimento, torna-se fundamental para a compreensão do comportamento do material em campo, devido este estar sujeito ao carregamento após a usinagem (Mazzoni, 2020).

Desta maneira Masad *et al.* (2008), ao realizarem análises em ligantes que passaram pelo envelhecimento a curto prazo (RTFOT), observaram um aumento da região viscoelástica linear do ligante, considerando a mesma temperatura e frequência, durante uma varredura de tensões.

Bressi *et al.* (2016) notaram um comportamento diferente, com a diminuição da região viscoelástica linear para os ligantes envelhecidos durante varredura de tensões, sendo proporcional à diminuição com o tempo de envelhecimento.

Grilli *et al.* (2017), ao simularem um processo de envelhecimento similar ao do ligante recuperado do RAP, submeteram o material a 4 níveis de envelhecimento para maior aproximação, e obtiveram como resposta, que a região viscoelástica linear é menor dado o aumento do envelhecimento do material.

Assim, partindo do pressuposto que o comportamento viscoelástico é dependente da

temperatura, do tempo e da taxa de aplicação de carga, podem vir a surgir alterações nas propriedades físicas e reológicas dos materiais asfálticos, devido ao ligante estar envelhecido, e/ou, ter sido recuperado (Bohn, 2017; Di Benedetto, 2023; Mangiafico, 2014), dado que os ligantes envelhecidos tendem a perder suas propriedades devido à oxidação, afetando potencialmente seu comportamento em conjunto com outros materiais (Bohn, 2023).

Zheng *et al.* (2023) ao analisarem o comportamento viscoelástico de misturas asfálticas recicladas, observaram aumento da componente elástica, nas misturas com maior teor de RAP e com maiores frequências de carregamento. Notaram também que, os valores do módulo dinâmico são aumentados com a diminuição da temperatura e o aumento da frequência (Zheng *et al.*, 2023; Oliveira *et al.*, 2022).

Ademais, é sabido que o ligante asfáltico extraído do RAP apresenta propriedades químicas e reológicas distintas, se comparadas aos ligantes asfálticos virgens e ligantes envelhecidos em laboratório – RTFOT e PAV (Al Qadi *et al.*, 2007). O que leva ao surgimento de preocupações quanto a vida de fadiga, resistência a deformação permanente e a integridade desses ligantes, e conseqüentemente das misturas asfálticas que contém RAP em sua composição.

## **2.7 Caracterização por desempenho- SUPERPAVE**

A caracterização por desempenho especificada pela metodologia SUPERPAVE (*SUperior PERforming Asphalt PAVEments*) criada nos Estados Unidos têm tido aplicabilidade desde a década de 90 e vem sendo adotada por diversos países. Cujas premissas estabelecem que o ligante a ser utilizado em projetos de construção e manutenção de pavimentos flexíveis deve ser definido de acordo com aspectos do clima e do tráfego.

É sabido desde então, que os ligantes utilizados nas camadas de revestimentos de estruturas de pavimentos são susceptíveis às condições térmicas, e suas características vão estar diretamente dependentes do clima, assim a especificação AASHTO M 323 estabelece que o ligante deve ser selecionado para atender a vida de serviço de uma estrutura de pavimento considerando as temperaturas máximas e mínimas que esta camada de revestimento apresentará sob operação.

As temperaturas da classificação são selecionadas tomando por análise uma série histórica de dados de temperatura do ar no mínimo de 20 anos (Kennedy *et al.*, 1994), obtidos próximos da localidade onde será implantado a estrutura, e de modelos para estimar as temperaturas extremas dos pavimentos numa profundidade em cerca de 2 cm da superfície, (Chen; Wang; Xie, 2019).

Dentre os modelos destacam-se tanto empíricos, analíticos ou numéricos, estando os modelos de previsão numéricos com uma maior confiabilidade devido o melhor desenvolvimento de relações entre os dados meteorológicos e as temperaturas do pavimento, e por considerarem as propriedades termo físicas dos materiais e os parâmetros climáticos locais.

Já os empíricos apesar de usuais não fornecem resultados precisos, e necessitam de maiores calibrações de campo, e conseqüentemente geram maior custo despendido e maior tempo (Bryce *et al.*, 2021).

Logo, por meio da análise do Grau de Desempenho (*PG-Performance Grade*), um ligante graduado como PG 52-10, estabelece que o ligante atenderá as propriedades adequadas até que o pavimento apresente a temperatura máxima de 52 °C e mínima de -10 °C. A AASHTO M320 especifica o grau de desempenho dos asfaltos definidos na metodologia SUPERPAVE, que se encontram apresentados na Tabela 2.4. Vale ressaltar que além dos valores máximos e mínimos pode ser analisada a temperatura intermediária, que adotará o PG de alta e o de baixa temperatura, conforme Equação 1 (AASHTO, 2023a; Dong; Feng; Xu, 2023).

$$T_{int} = \frac{PG\ alta - PG\ baixa}{2} + 4^{\circ}C \quad (1)$$

Tabela 2.4 – Graus de Desempenho de ligantes asfálticos (AASHTO M 320)

| PG de Alta Temperatura (°C) | PG de Baixa Temperatura (°C)      |
|-----------------------------|-----------------------------------|
| 46                          | -34, -40, -46                     |
| 52                          | -10, -16, -22, -28, -34, -40, -46 |
| 58                          | -16, -22, -28, -34, -40           |
| 64                          | -10, -16, -22, -28, -34, -40      |
| 70                          | -10, -16, -22, -28, -34, -40      |
| 76                          | -10, -16, -22, -28, -34           |
| 82                          | -10, -16, -22, -28, -34           |

Cabe pontuar que a metodologia PG não está limitada apenas à consideração do clima. Visando contabilizar as condições de carregamento do tráfego previstas no local do projeto, a especificação AASHTO M 332 (AASHTO, 2023b) adicionou um novo parâmetro ao PG, por meio do ensaio *Multiple Stress Creep Recovery* (MSCR). Foi inserida uma letra na classificação (S, H, V ou E), que representa as características de tráfego e taxas de carregamento, conforme apresentados na Tabela 2.5, e a Figura 2.1 ilustra a classificação de um PG de ligante considerando a temperatura e o tráfego.

Tabela 2.5 – Classes de PG em função do tráfego (AASHTO M 332).

| PG MSCR | Volume de tráfego e taxa de carregamento |
|---------|--|
|---------|--|

| Limites<br>$J_{nr\ 3,2}$<br>$J_{nr\ diff} < 0,75$ | Tipo   | ESAL (milhões) | Velocidade (km/h) |
|---|--|----------------|-------------------|
| $\leq 4,5\ kPa^{-1}$                              | S - <i>standard</i> (tráfego padrão)             | < 10           | > 70              |
| $\leq 2,0\ kPa^{-1}$                              | H - <i>high</i> (tráfego pesado)                 | 10 a 30        | 20 a 70           |
| $\leq 1,0\ kPa^{-1}$                              | V - <i>very high</i> (tráfego muito pesado)      | > 30           | < 20              |
| $\leq 0,5\ kPa^{-1}$                              | E - <i>extremely high</i> (tráfego extra pesado) | > 30           | < 20              |

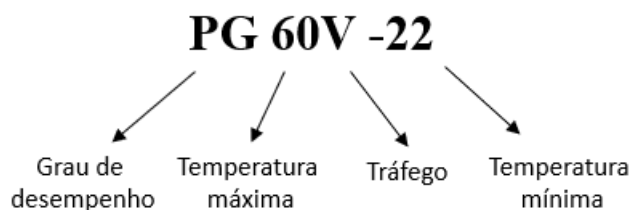


Figura 2.1- PG de ligante, com base no clima e no tráfego.

Faccin *et al.* (2025) trazem que além dos aspectos relacionados ao clima e ao tráfego, a metodologia de classificação do grau de desempenho de ligantes também pode considerar outros critérios complementares, como o impacto do percentual de material asfáltico reciclado (RAP) a ser utilizado na mistura. Onde, a especificação do estado do Texas (EUA), aborda a prática da redução de 1 grau do PG de alta quando utilizado mais de 15 % de RAP em misturas asfálticas, para mitigar os efeitos do aumento da rigidez do ligante causado pela substituição do ligante reciclado (*Texas Department of Transportation, 2023*).

A lógica do ajuste do grau de desempenho é que explicado em razão do ligante envelhecido presente no RAP possuir uma maior rigidez e, isso, contribui para aumentar a resistência da mistura à deformação permanente em temperaturas elevadas. E para compensar essa rigidez adicional e garantir que a mistura final atenda aos critérios de desempenho desejados, ou seja, que não apresente uma suscetibilidade à fadiga e ao trincamento em baixas temperaturas, a especificação orienta sobre o uso de um ligante virgem menos viscoso com um PG de alta, 1 grau abaixo do especificado para uma mistura com materiais virgens.

### 2.7.1 Integridade e durabilidade dos ligantes asfálticos ( $\Delta T_c$ )

Dentro das especificações de desempenho atuais Superpave, não há definido parâmetros relacionados com a durabilidade do ligante, e nem sempre os existentes são adequadamente representados na resistência à fadiga. Logo, visando realizar análises para a inclusão da previsão da durabilidade, são propostos por pesquisadores outros parâmetros de análise (Zhang *et al.*, 2019; ZHOU *et al.*, 2014). Por meio dessa premissa, pode-se citar o  $\Delta T_c$ , de fácil cálculo,

podendo ser obtido por meio da realização do ensaio de reologia por fluência em viga-BBR (ASTM D 6648) com obtenção da medida de rigidez  $S(60)$  e da propriedade de relaxação  $m(60)$ , indicando a habilidade dos ligantes asfálticos em resistirem ao trincamento a baixas temperaturas.

O parâmetro  $\Delta T_c$  é definido como sendo a diferença entre as temperaturas críticas  $T_{c,s}$  e  $T_{c,m}$ , que correspondem, respectivamente, à temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) em que a rigidez ( $S$ ) alcança o limite máximo de 300 MPa da especificação e à temperatura em que o limite mínimo da relaxação ( $m$ ) correspondente ao valor de 0,3 é alcançado. Em graus PG convencionais, a maior destas duas temperaturas críticas determina o grau de PG mínimo em temperaturas baixas (McDaniel et al., 2019). A formulação do cálculo de  $\Delta T_c$  está descrita na Equação 2:

$$\Delta T_c = T_{c,s} (300 \text{ MPa}) - T_{c,m} (0,300) \quad (2)$$

Onde:

$\Delta T_c = \text{Delta } T_c, ^{\circ}\text{C};$

$T_{c,s} (300\text{Mpa}) = \text{Temperatura na qual a rigidez } S \text{ é igual a } 300 \text{ MPa}, ^{\circ}\text{C};$

$T_{c,m} (0,300) = \text{Temperatura na qual a relaxação } m \text{ é igual a } 0,300, ^{\circ}\text{C}.$

A metodologia estabelece que dado o momento em que o ligante envelhece, haverá um decréscimo do  $\Delta T_c$ , tornando-o menor, o que infere em uma perda de relaxação e aumento da susceptibilidade ao trincamento. No entanto o fenômeno de trincamento, é considerado a partir do momento em que o material sofre uma perda considerável da sua capacidade de relaxar tensões sem trincar. Logo, são descritos valores alertas do processo de trincamento, sendo,  $-2,5^{\circ}\text{C}$  definido como o valor que indica que o ligante está próximo de trincar, e  $-5^{\circ}\text{C}$  que descreve que o ligante já iniciou o trincamento. Assim, o comportamento do material é controlado por meio da taxa de relaxação (valor  $m$ ) considerando o envelhecimento do ligante, e em função da perda de propriedades de relaxação com o processo de oxidação dos ligantes, podendo destacar a presença de ligantes com residuais de material remanescente do RAP, que irão apresentar valores menores de  $\Delta T_c$  (Cascione *et al.*, 2018).

Cabe destacar também que não apenas a perda da relaxação está relacionada ao  $\Delta T_c$ , mas há outros fatores tais como a origem do material, os processos de produção, o tipo de modificador e de possíveis agentes de reciclagem (Reinke, 2018; Asphalt Institute, 2019; Mafra, 2022)

Lesueur *et al.* (2021) mostraram em seu estudo que o parâmetro  $\Delta T_c$  é controlado

principalmente pelo índice reológico R, e que outros parâmetros reológicos, tais como a energia de ativação, a frequência de crossover e o módulo vítreo, tornam secundaristas na análise dos fatores.

Cumpra destacar que, embora o  $\Delta T_c$  seja um parâmetro obtido a partir do ensaio de previsão de defeitos a baixas temperaturas e o trincamento por fadiga esteja relacionado a temperaturas intermediárias, os dois fenômenos são ligados ao potencial de relaxação de tensões do ligante (Asphalt Institute, 2019).

### **2.7.2 Fadiga dos ligantes asfálticos**

Johnson (2010) desenvolveu o ensaio LAS (*Linear Amplitude Sweep*) para determinar as características dos ligantes asfálticos com base na fadiga, realizando uma varredura de frequência e uma varredura de amplitude de deformação. De maneira que na varredura de frequência, as propriedades viscoelásticas avaliadas na região linear eram determinadas com objetivo de estabelecer dados de referência apropriados para avaliar o acúmulo do dano na amostra, e na varredura de amplitude de deformação. A análise era realizada de modo que o material fosse levado à fratura, por meio do qual, os parâmetros do modelo de fadiga seriam determinados.

Assim, a teoria do dano contínuo viscoelástico (VECD), poderia ser utilizada na análise dos dados e na determinação do modelo de fadiga do ligante asfáltico, pelo fato que a teoria do VECD utiliza o desvio do comportamento viscoelástico linear e a redução na rigidez da amostra, para caracterizar o acúmulo do dano, desvio este mensurado por Anderson *et al.* (1994), que ao monitorarem o ( $|G^*|$ ) por meio de uma varredura de tensão e deformação, observaram que o material permanecia na região viscoelástica linear até que sua rigidez inicial fosse reduzida no máximo 5%.

Entretanto, tendo sido observado no estudo de Hintz (2012) que o dano por fadiga dos ligantes não se dava pela redução de ( $|G^*|$ ), a autora concluiu que a fratura seria a responsável pela aparente redução no módulo durante o ensaio de varredura de tempo (*time sweep*), e sugeriu que as análises estivessem apoiadas num modelo baseado na fratura, ao invés da análise pela teoria do dano contínuo viscoelástico, uma vez que durante as determinações do dano por fadiga pelo LAS, ocorreram macro fraturas e o raio da amostra não permaneceu constante ao longo do processo de fadiga do material.

No estudo da vida de fadiga de materiais asfálticos, há considerações que o fenômeno se dê sob deformação constante, quando se parte do pressuposto que o aumento da rigidez é diretamente proporcional ao aumento da resistência a fadiga, porém nem sempre isso é o que

ocorre, quando se trata de misturas recicladas e ligantes oxidados elas se tornam inversamente proporcionais, o que se pode considerar que a resistência à fadiga dos ligantes asfálticos, também é dependente do nível de tensão aplicado (Hintz *et al.*, 2011; Oliveira *et al.*, 2022).

### 2.7.3 Deformação permanente em ligantes asfálticos

As deformações viscosas provenientes da aplicação de carregamentos elevados do tráfego nos pavimentos, se acumulam, e em determinado momento tornam-se visíveis e significativas, ocasionando em prejuízos à trafegabilidade (Domingos *et al.*, 2016; Oliveira *et al.*, 2018). Onde misturas com ligantes menos viscosos tendem a apresentar maior deformabilidade se comparadas a misturas que dispõem de uma parcela de rigidez considerável, que é o caso das misturas com RAP, cujo o aumento do teor de RAP nas misturas asfálticas até um limite ótimo, pode refletir na maximização da resistência à deformação permanente das mesmas (Song *et al.*, 2018), devido a parcela de rigidez do ligante envelhecido remanescente no material. Com o intuito de assegurar o desempenho dos pavimentos, é necessário compreender não apenas as metodologias de dimensionamento e mecanismos estruturais que se aplicam aos pavimentos, mas também as propriedades mecânicas, e o comportamento dos materiais (Baqersad, 2019; Bahia, 2020).

E tratando-se do ligante asfáltico, com base no conhecimento da metodologia de dosagem Superpave, diversas técnicas de análises e ensaios têm sido sugeridas por pesquisadores, com o objetivo de melhor caracterizar os ligantes e melhor avaliar parâmetros de desempenho do material, que anteriormente eram avaliados apenas na mistura, a título de exemplificação, a quantificação da susceptibilidade do ligante à deformação permanente.

Desse modo, a fim de caracterizar o comportamento dos ligantes asfálticos à deformação permanente, por volta dos anos 90, juntamente com a especificação Superpave, houve a adoção do parâmetro  $|G^*|/\sin \delta$ , que relaciona o módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) com o ângulo de fase ( $\delta$ ), para quantificar a susceptibilidade do CAP ao acúmulo de deformações (Bahia, 1993). O módulo ( $|G^*|$ ) representa a resistência total do ligante asfáltico à deformação sob o carregamento do tráfego, e o ângulo de fase ( $\delta$ ) representa a distribuição relativa da resposta total do ligante asfáltico entre um componente em fase (elástico) e outro defasado (viscoso).

Roberts *et al.* (1996), ao buscarem quantificar as deformações acumuladas em função do material, descreveram a equação baseada no conceito de energia dissipada em um ciclo oscilatório de cisalhamento, estabelecendo que um material se tornava mais resistente à deformação permanente quanto maior for o valor numérico de  $|G^*|/\sin \delta$ , de acordo com a Equação 3.

$$\frac{1}{J''} = \frac{|G^*|}{\text{sen}\delta} \quad (3)$$

Onde:

$J''$ : complância de dissipação [ $\text{Pa}^{-1}$ ,  $\text{kPa}^{-1}$ ];

$|G^*|$ : magnitude do módulo complexo de cisalhamento [Pa, KPa];

$\delta$ : ângulo de fase [graus, rad].

Mais tarde, o parâmetro  $|G^*|/\text{sen } \delta$  foi considerado como não apropriado, por apresentar limitações científicas, tais como a aplicação de poucos ciclos de carregamento, medições na faixa de viscoelasticidade linear e incapacidade de mensurar o desempenho à deformação permanente em todos os tipos de ligantes, e também pela dificuldade de correlacionar o parâmetro com os resultados obtidos em misturas asfálticas (Delgadillo *et al.*, 2006; DuBois *et al.*, 2014).

Logo, buscando aprimorar o método, foram realizadas pesquisas com aplicação de ciclos sucessivos de carregamento e descarregamento em amostras de ligantes (Delgadillo *et al.*, 2006; D'Angelo *et al.*, 2007), e, mais tarde, foi padronizado o ensaio MSCR (*multiple stress creep and recovery* ou fluência e recuperação sob tensão múltipla) como protocolo consistente na aplicação de 11 níveis crescentes de tensão (25, 50, 100, 200, 400, 800, 1.600, 3.200, 6.400, 12.800 e 25.600 Pa), e um total de 10 ciclos de fluência e recuperação em cada nível, sendo 1 s de fluência e 9 s de recuperação por ciclo. Porém, apenas dois (100 e 3200 Pa) dos 11 níveis de tensão foram mantidos (AASHTO T350-19/2023 e ASTM D7405/2024), e quanto ao total de ciclos destinados à fluência e recuperação, há diferenças entre as normativas. A ASTM D7405 (2024) orienta a aplicação de 10 ciclos e a AASHTO T350-19 (2023), 20 ciclos.

Contudo, tratando-se de ligantes que sofreram alguma modificação, pesquisadores relatam que a quantidade de ciclos prevista pelas normativas não é suficiente, especialmente quando se lida com baixos níveis de tensões (Bahia *et al.*, 2001; Marasteanu *et al.*, 2005). Isso ocorre porque é necessário atingir um estado em que a deformação seja estacionária (*steady state*), ou seja, esse estado designa o comportamento no qual a taxa de deformação acumulada na amostra fica constante e invariável de um ciclo para outro, e independente do nível de deformação atual.

Nesse sentido, há opiniões distintas entre pesquisadores, os quais não chegam a um consenso sobre o total de ciclos necessários para atingir a condição estacionária nos ligantes asfálticos que passaram por alguma modificação. Havendo recomendações que variam de 30 ciclos até valores superiores a 100 para materiais com alta elasticidade ( $\delta < 70^\circ$ ) (Golalipour,

2011; Delgadillo *et al.*, 2006; Bahia *et al.*, 2001 e Marasteanu *et al.*, 2005).

## **2.8 Constituintes e fracionamento dos ligantes asfálticos**

Os ligantes asfálticos são definidos como um sistema coloidal, constituídos por 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% heteroátomos, cujas moléculas presentes no ligante são formadas por diferentes cadeias, podendo ter suas estruturas compostas por cadeias lineares ou saturadas associadas aos compostos aromáticos e/ou naftênicos (Cravo, 2016).

Os hidrocarbonetos presentes nos ligantes asfálticos apresentam estrutura molecular variada na forma de cadeias lineares com ramificações ou não, anéis simples ou complexos saturados ou insaturados (Brown *et al.*, 2009).

Dentre as cadeias existentes nas ligações dos átomos dos ligantes asfálticos, podem destacar diferentes arranjos, tais como o de cadeias lineares, chamadas também de cadeias alifáticas ou parafínicas, anéis saturados chamados de naftênicos e anéis de seis átomos de carbono, insaturados, chamados de aromáticos (Roberts *et al.*, 1996).

Com o objetivo de analisar cada fração do ligante de maneira isolada, uma vez que as características dos componentes podem influenciar nas propriedades dos ligantes e, conseqüentemente nas misturas asfálticas (Bernucci *et al.*, 2022), foi desenvolvida metodologia de ensaio de fracionamento químico por cromatografia de camada fina, conhecido como SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos), embasada na solubilidade em solventes específicos, reatividade química e adsorção. Correspondente ao fracionamento que a norma ASTM D 4124 (2009) realiza, separando o CAP em quatro frações: saturados, naftenoaromáticos, polar-aromáticos (resinas) e asfaltenos (Leite, 1999).

Cumprir destacar que os aromáticos contribuem para a melhoria das propriedades físicas do ligante, os saturados influenciam negativamente a susceptibilidade térmica, as resinas melhoram a ductibilidade, e os asfaltenos tendem a contribuir para o aumento da viscosidade, tornando os asfaltos menos susceptíveis às variações de temperatura (Morales *et al.*, 2004).

Nesse sentido o comportamento quanto a viscosidade do ligante vai estar relacionado a razão aromáticos/resina, caso essa razão apresente quantidade suficiente para pipetizar as micelas, os CAP's tendem a apresentar mais macios, se for insuficiente os asfaltenos pode associar entre si e resultar em um CAP mais duro (Fernandes, 2007).

Os maltenos também são considerados hidrocarbonetos, porém de menor peso molecular, podendo ser separados em diferentes componentes, tais como resinas, óleos saturados e óleos aromáticos. Estes possuem menor viscosidade quando comparados aos asfaltenos e são mais suscetíveis à oxidação (Dantas, 2015).

Os óleos aromáticos por sua vez são constituídos de moléculas de carbono não polares (cadeias carbônicas apolares), em que os anéis insaturados são predominantes, apresentam o menor peso molecular dentre os componentes do ligante e representam a maior parte do meio no qual os constituintes de maior massa molar (asfaltenos) estão dispersos. Esta fração do ligante encontra-se no estado líquido viscoso em tons amarelos e marrons escuros com grande capacidade de serem dissolvidos por hidrocarbonetos de alto peso molecular, pois funcionam como solventes para outras frações (Read e Whiteoak, 2003).

Além disso, os aromáticos têm viscosidade maior do que os saturados e representam de 50 a 70% da composição do asfalto convencional, e são eles que proporcionam elasticidade ao material (Cravo, 2016).

Os saturados são constituídos por óleos viscosos não polares (hidrocarbonetos de cadeia leve), geralmente incolores ou ligeiramente amarelados, formados por cadeias de hidrocarbonetos alifáticos, e de peso molecular similar aos aromáticos. À medida que a fração dos saturados no petróleo decresce, há um aumento da massa molar das outras frações, desta forma, as frações com maiores teores de saturados são as frações mais leves do petróleo (CRAVO, 2016). Além disso, os saturados correspondem a aproximadamente 10% do asfalto, e junto com os aromáticos somam uma massa molar que varia de 300 g/mol a 2000 g/mol.

Os asfaltenos são sólidos amorfos de coloração escura, altamente polares, insolúveis em n-heptano, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias saturadas curtas (Chaves, 2023). Correspondem a fração de maior massa polar do sistema, fundamentais para definir as propriedades mecânicas do material, e são responsáveis por conferir rigidez e viscosidade ao ligante. O quantitativo de asfalto em uma amostra de ligante asfáltico aumenta com a evolução do processo de envelhecimento, pois, devido sua estrutura ser composta por anéis aromáticos condensados, durante a oxidação, formam-se novos compostos carbonados que aumentam sua presença no ligante. As características dos asfaltenos influenciam nas propriedades físicas e reológicas das misturas.

As resinas por sua vez, são compostos polares e viscosos, geralmente de cor mais escura, e são quimicamente semelhantes aos asfaltenos, porém com um peso molecular menor. Dentro do modelo coloidal, as resinas envolvem os asfaltenos, criando uma camada protetora que permite o agrupamento, mas impede a união. Além das resinas conferirem flexibilidade ao ligante, caso um ligante apresente baixa quantidade de resina, a tendência é que este seja mais propenso a fragmentação (Cravo, 2016).

Logo, os asfaltenos e as resinas são os componentes do ligante asfáltico que fornecem as propriedades adesivas do asfalto.

Contudo, considerando o sistema coloidal dos ligantes, em que as partículas são dispersas mas não se dissolvem completamente, a estabilidade do material dependerá da proporção entre essas frações. E para avaliar esse parâmetro, o índice de coloidalidade (IC) tem sido frequentemente usado para medir equilíbrio dos componentes, relacionando as frações que tendem a manter o sistema estável versus as que tendem a torná-lo rígido. O índice está relacionado à estabilidade de asfaltenos, e pode ser um indicador do envelhecimento ou rejuvenescimento do ligante (Chaves, 2023).

A junção desses componentes, de acordo com Harnish (2010), não favorece a ligação do asfalto com agregados, de superfícies polares, na mistura

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste item, descrevem-se os materiais que foram empregados no desenvolvimento da pesquisa, apresentando o programa experimental adotado para o cumprimento dos objetivos, com subsequente detalhamento dos métodos utilizados.

#### 3.1 Materiais

Por se tratar de um estudo direcionado à caracterização de ligantes asfálticos a serem utilizados na usinagem de uma mistura asfáltica reciclada, foram adotados como materiais três principais ligantes, a saber, ligante virgem, ligante oxidado remanescente no RAP e agente de reciclagem. Além dos materiais mencionados, foram utilizados mais três tipos de ligantes, obtidos pela combinação de diferentes percentuais dos ligantes supracitados, que foram chamados de RAP-100, RAP-45 e RAP-25.

Quanto aos ligantes RAP-100, RAP-45 e RAP-25, estes foram obtidos pelo processo de mistura do ligante virgem, ligante oxidado e agente de reciclagem, cuja nomenclatura alfanumérica atribuída a cada material, corresponde ao percentual de ligante oxidado (remanescente do RAP) presente na amostra.

Destaca-se que as amostras dos ligantes RAP-100, RAP-45 e RAP-25 receberam um percentual de 20% de agente de reciclagem em função do teor de ligante oxidado que foi incorporado na combinação. Justifica-se que o teor de 20% de AR-5 foi definido com base nos estudos de Silva (2018), Oliveira (2020), Cabral (2021) e Carizzio Monteiro *et al.* (2023), que utilizaram esse mesmo agente de reciclagem, e adotaram o percentual de 20% de AR-5 em relação ao teor de ligante residual presente no RAP.

Para fins de exemplificação, considerando a análise de amostra com 100g de ligante tipo RAP 45, a composição do material foi compreendida por uma quantidade de 45 gramas de ligante recuperado, 9 gramas de agente de reciclagem (correspondente a 20% das 45 gramas do ligante recuperado), e 46 gramas de ligante CAP 50-70 virgem. Todavia, enquanto as pesquisas (Silva, 2018; Oliveira, 2020; Cabral, 2021 ; Carizzio Monteiro *et al.*, 2023), avaliaram o desempenho mecânico das misturas asfálticas recicladas, com percentual de 20% de AR, e esta quantidade fazia referência ao teor de ligante residual presente no RAP, no presente trabalho, o teor de 20% de AR foi aplicado em função do teor de ligante residual recuperado e 100% ativado, que estaria presente no *blending* das amostras avaliadas.

O ligante asfáltico virgem foi o do tipo CAP 50-70, fornecido pela empresa Centro Oeste Asfaltos, situada em Brasília-DF. Sua escolha se justificou devido a sua vasta aplicabilidade nos projetos de dosagens para misturas asfálticas a quente na região do Centro-Oeste, assim

como em pesquisas desenvolvidas no Laboratório de Infraestrutura (INFRALAB), tais como as de Oliveira (2020), Queiroz (2020), Ferreira (2022) e outras pesquisas em andamento.

O agente de reciclagem empregado na pesquisa foi o mesmo utilizado nas pesquisas de Silva e Farias (2018), Oliveira (2020), Cabral (2021) e Carizzio Monteiro *et al.* (2023), comercialmente conhecido como Cyclopav 100, fornecido pela distribuidora Betunel Asfaltos.

O respectivo agente de reciclagem consiste em um produto à base de óleo de xisto, enquadrando-se na classe de um AR-5, comumente empregado na usinagem a quente de misturas asfálticas recicladas, atuando na melhoria da trabalhabilidade, na redução da parcela de viscosidade do ligante oxidado, e também na possível redução da temperatura de usinagem, com promessa de garantir um reequilíbrio químico ao ligante envelhecido, tornando-o mais adequado para uso nos serviços de reciclagem da mistura asfáltica na pavimentação.

Quanto ao ligante oxidado, este foi obtido por meio do processo de extração, utilizando o solvente tricloroetileno e equipamento tipo extrator rotarex, e a recuperação do ligante remanescente no RAP foi realizada com o emprego da solução no equipamento rotaevaporador e aplicação de CO<sub>2</sub> para acelerar o processo de recuperação.

O material fresado utilizado na pesquisa foi proveniente do corte e/ou desbaste do revestimento asfáltico de um trecho da BR 060, km 180, no estado de Goiás, disponibilizado pelo DNIT (Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes), conforme ilustrado na Figura 3.1.

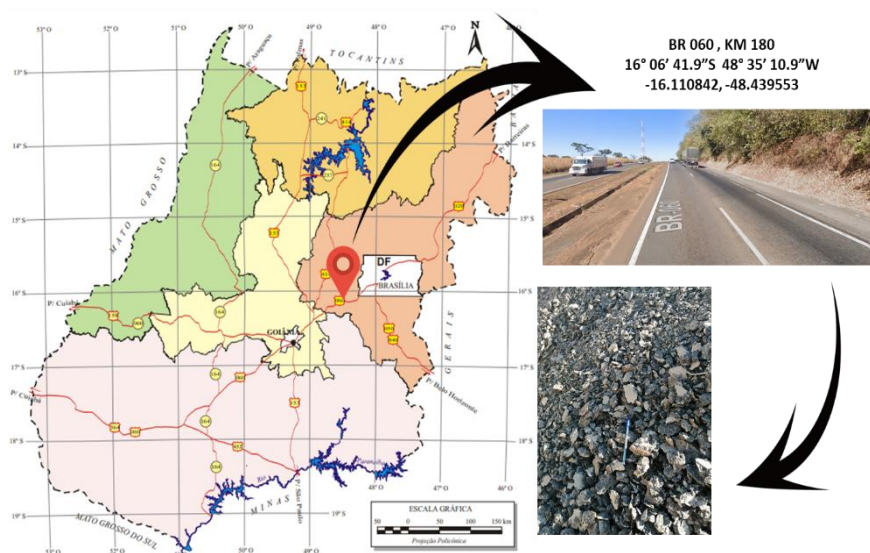


Figura 3.1: Local de coleta do material fresado.

O RAP do qual o ligante foi extraído e recuperado trata-se do mesmo material utilizado nas pesquisas de Oliveira (2020) e Cabral (2021). Dessa maneira, buscou-se obter um melhor

entendimento acerca do comportamento do material quando incorporado em novas misturas asfálticas, principalmente na análise detalhada do ligante oxidado, que não seguiu uma tendência de mistura em razão do percentual de RAP incorporado na amostra.

### 3.2 Métodos

Como metodologia adotada, o programa experimental foi organizado em três etapas, correspondentes à caracterização avançada por meio de ensaios especiais, caracterização reológica pela metodologia SUPERPAVE e caracterização convencional de ligantes. Conforme descrito na Figura 3.2, o fluxograma descreve as etapas do programa experimental e as análises realizadas, cujo processo de caracterização de cada etapa é detalhado nos itens que seguem.

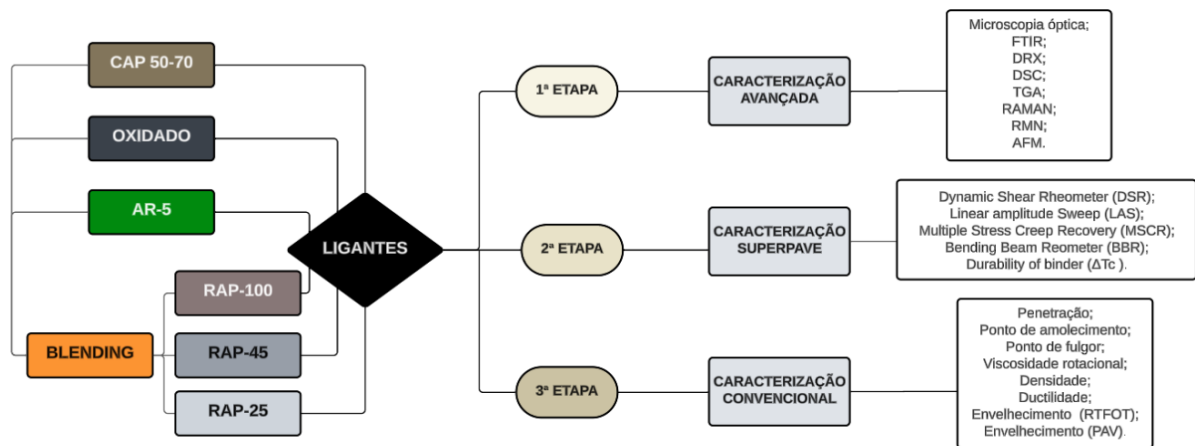


Figura 3.2 – Etapas do planejamento experimental.

A matriz experimental foi compreendida por ensaios avançados e convencionais. Para isso, foram utilizados durante o processo de análise o laboratório de misturas e ensaios especiais do INFRALAB da Universidade de Brasília – UnB, o laboratório de Plasmas e Processos do Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA, o laboratório de fotônica do IEAv (Instituto de Estudos Avançados), a Divisão de Materiais do IAE (Instituto de Aeronáutica e Espaço) o laboratório do CENPES-PETROBRÁS e o laboratório de ligantes da Stratura Asfaltos.

### 3.3 Caracterização Química e avançada dos Ligantes

Diversos estudos têm sido realizados para investigar a composição química complexa dos ligantes asfálticos. Geralmente os ligantes são compostos predominantemente por hidrocarbonetos com grupos funcionais formados por enxofre, nitrogênio, oxigênio, e metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio, unidos por ligações covalentes, analisados por meio de um fracionamento, de maltenos e de asfaltenos ou comumente conhecido como SARA,

cuja fração maltênica é composta pelos saturados, as resinas e os aromáticos (Ceratti e Reis, 2011).

Logo, cumpre destacar que a composição dos ligantes asfálticos varia em função da origem do petróleo, do processo utilizado em seu refino, das condições de exposição durante as etapas de produção da mistura asfáltica e da vida de serviço do pavimento, cabendo analisar os fatores intervenientes que inferem na sua caracterização.

Neste tocante, as análises de caracterização avançada/química foram conduzidas com vistas a melhor compreender o comportamento dos ligantes e dos *blending's*, sob variações das percentagens de ligantes oxidados do RAP na amostra.

### 3.3.1 Microscopia óptica

A microscopia óptica foi efetuada para todas as amostras de ligantes, com a finalidade de conhecer a propriedade de mistura e interação entre os ligantes, além de verificar se viesse a existir demais componentes nos ligantes, principalmente os oriundos do *blending* e da recuperação.

O ensaio ocorreu no laboratório de caracterização microestrutural da Divisão de Fotônica-EFO do Instituto de Estudos Avançados IEAv, cujo equipamento trata-se de microscópio óptico com iluminação alógena e 7 objetivas da marca Zeiss, conforme Figura 3.3.



Figura 3.3 – Microscópio óptico.

Cumpre destacar que as amostras seguiram o preparo de deposição do material em lâmina de vidro nas faixas de temperaturas prescritas para cada tipo de material, quer sejam os *blending* e AR-5 a 120°C, o CAP virgem a 150°C e o CAP oxi a 160°C. Posteriormente essas lentes com material foram submetidas ao resfriamento rotacional (*spin coating*) e condicionadas por 24h a temperatura de 25°C para então poderem ser ensaiadas.

Para as análises optou-se por não utilizar a técnica de fluorescência devido à diminuição acentuada da viscosidade do ligante virgem e do agente de reciclagem, o que não estaria bem

representativo para fins de comparação com as amostras modificadas com ligante recuperado.

### 3.3.2 Espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier -FTIR

No estudo dos ligantes a técnica de espectroscopia FTIR foi utilizada com o objetivo de analisar as mudanças na composição química do material, quando se realizava as variações de percentagem de material oxidado na amostra. Ou seja, buscar mensurar os compostos de carbonila e sulfóxidos que porventura viessem incidir na amostra.

Para a análise, foi utilizado o equipamento Perkin Elmer modelo Frontier FT-IR/FIR Spectrometer, no Laboratório de Plasmas e Processos-LPP do Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA, mostrado na Figura 3.4.



Figura 3.4 – Equipamento de espectroscopia FTIR.

A caracterização da estrutura química dos ligantes foi realizada por espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, com comprimento de onda de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ . O espectro foi obtido pela técnica de refletância total atenuada (ATR), sendo a amostra examinada no estado ambiente em condição de deposição sob lâmina.

A técnica utilizou uma propriedade de reflexão interna total, o que resulta em ondas evanescentes durante a análise. O preparo da amostra se deu com deposição de uma pequena quantidade de material (amostra de 3g) em estado sólido, sobre placa metálica do equipamento para então ser realizadas as análises.

### 3.3.3 Difratometria de raio X -DRX

A difração de raios-X (DRX) foi realizada com o objetivo de caracterizar a amorfidade dos materiais e avaliar se o ligante oxidado e os ligantes do *blending* apresentavam algum pico de cristalinidade. Bem como analisar quais bandas características apresentariam no material, buscando avaliar se haveria a presença da banda gama, banda grafite e os estiramentos das

mesmas.

Para isso, foi empregado o Difratorômetro Rigaku modelo Ultima IV do laboratório da Divisão de Fotônica-EFO, do Instituto de Estudos Avançados-IEAv, com amplitude angular de  $2\theta$  faixa, operação óptica de feixe cruzado e potência de 2000 W, listado na Figura 3.5

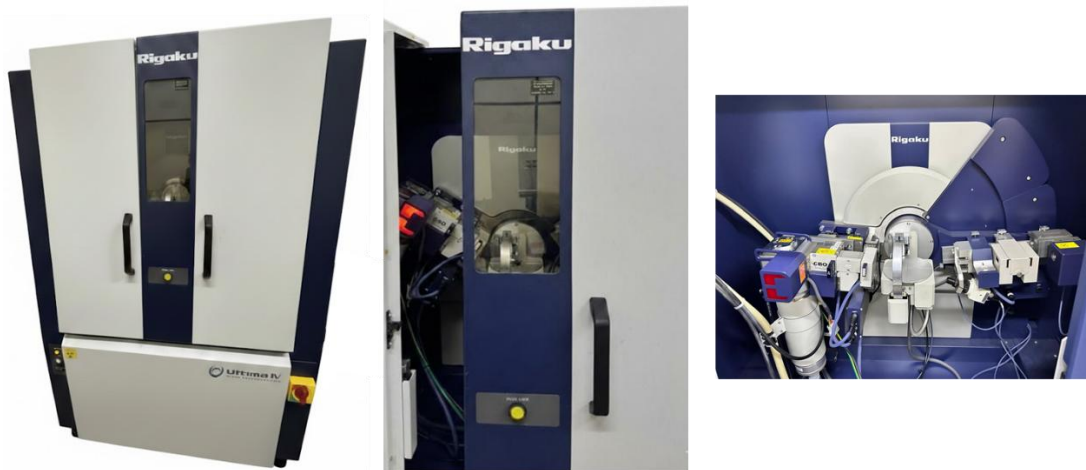


Figura 3.5 – Equipamento de difratometria DRX.

A amostra foi avaliada na temperatura ambiente de  $25^{\circ}\text{C}$ , uma vez que o equipamento não possuía artifício de variação de temperatura. Logo o preparo da amostra seguiu com a deposição do material em placa na temperatura de  $120^{\circ}\text{C}$  para os ligantes do *blending* e AR-5,  $150^{\circ}\text{C}$  para o CAP virgem, e  $160^{\circ}\text{C}$  para o CAP oxi, com posterior resfriamento até constância de massa para então ser submetido ao ensaio.

### 3.3.4 Calorimetria diferencial por varredura- DSC e TGA

A calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi realizada para avaliação das propriedades térmicas dos ligantes, com o objetivo de mensurar as temperaturas e o fluxo de calor associado às transições (vítrea e de oxidação) do material, em função da temperatura e do tempo.

Tais análises foram conduzidas no equipamento da SETARAM modelo SETSYS Evolution, e a identificação das propriedades térmicas foi processada no software SETSOFT 2000, na Divisão de Materiais-AMR do Instituto de Aeronáutica e Espaço-IAE, evidenciado na Figura 3.6.

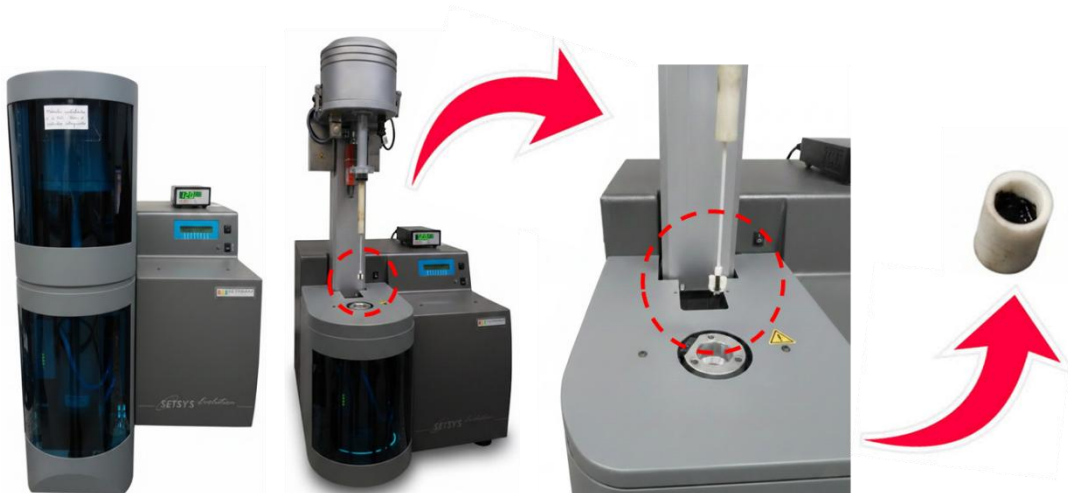


Figura 3.6 – Equipamento de calorimetria por varredura diferencial e termogravimetria.

Por se tratar de uma análise possível tanto para fase sólida e líquida, a preparação do material se deu com o aquecimento dos ligantes RAP-100, 45 e 25 a 120°C, com finalidade de reduzir sua viscosidade e assim ser possível verter uma quantidade de 1g dentro do cadinho. Posteriormente o material foi resfriado a temperatura ambiente de 25°C para então poder ser submetido ao ensaio.

Vale ressaltar que a análise termogravimétrica (TGA/DTG) das amostras foi conduzida no mesmo equipamento utilizado para a calorimetria diferencial de varredura. O equipamento permitia a realização do experimento sem necessidade de uma atmosfera inerte, cuja taxa de aquecimento foi de 10 °C/min, até 500 °C em cadinho de alumina.

### 3.3.5 Espectroscopia RAMAN

A espectroscopia Raman foi executada com o objetivo de identificar também a estrutura química e a geometria molecular dos ligantes. Partindo do pressuposto de que o material é orgânico, a emissão de fótons de energia poderá resultar em uma diferença de energia, o que fará com que os átomos atingidos pela radiação vibrem em uma determinada frequência, permitindo identificar como os átomos estão ligados.

O espectrômetro utilizado foi da marca HORIBA Scientific, modelo Labram HR Evolution, no Laboratório de Plasmas e Processos-LPP do Instituto Tecnológico de Aeronáutica-ITA, detalhado na Figura 3.7.



Figura 3.7 – Equipamento de espectroscopia RAMAN.

A amostra foi preparada em filme fino sobre placa de vidro (lente microscópica) resfriamento por centrífuga, seguindo as recomendações prescritas em ensaios de espectroscopia Raman. Cujo processo de preparo da amostra necessitou do aquecimento dos ligantes do *blending* (RAP-100, RAP-45, RAP- 25) e do AR-5 a temperatura de 120°C, CAP virgem a 150°C e CAP oxi a 160°C.

### 3.3.6 Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear-RMN

A espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) trata-se de uma técnica utilizada para avaliar as características químicas de materiais. A técnica permite identificar a estrutura de moléculas a partir da quantificação da absorção de radiação eletromagnética por isótopos magneticamente ativos da amostra (Cravo, 2016).

No presente estudo espectrometria RMN (espectrometria de ressonância magnética nuclear) foi realizada com o intuito de conhecer a composição química dos ligantes e os parâmetros estruturais dos mesmos, como a distinção entre os tipos de hidrogênio e carbono.

Para isso, foram efetuadas análises nas amostras de material virgem, oxidado e do agente de reciclagem, e os testes ocorreram no Centro de Pesquisas, Desenvolvimento e Inovação Leopoldo Américo Miguez de Mello - CENPES Petrobrás, utilizando o espectrômetro da marca Agilent modelo INOVA300 de 9,4 T, que opera a 300 MHz, e consta equipado com sondas para análise de amostras em estado sólido e em solução, a Figura 3.8 ilustra o modelo do espectrômetro utilizado.



Figura 3.8 – Equipamento de espectroscopia de ressonância magnética nuclear (CENPES/Petrobrás, 2026).

Destaca-se que na presente análise o ensaio foi realizado com o material em estado sólido, em temperatura controlada de 25°C.

### 3.3.7 Microscopia de força atômica -AFM

O ensaio de microscopia de força de força atômica foi realizado com a finalidade de determinar a caracterização microestrutural dos ligantes estudados, e de buscar associar a microestrutura do material com as propriedades mecânicas de seus componentes, tais como fluência e módulo de relaxação.

O procedimento laboratorial foi conduzido no Laboratório de Plasmas e Processos-LPP do ITA. Utilizou-se o microscópio de sonda de varredura modelo SPM 9500J3 (Shimadzu Corp.) conforme Figura 3.9. Operando em modo de contato intermitente, com pontas convencionais de Ni<sub>3</sub>Si<sub>4</sub> (PPP-NCH Nanosensors, NanoWorld AG). E como subsídio para avaliação do resultado do ensaio, o processo de análise das imagens geradas, foi realizado utilizando o software próprio do equipamento (SPM Offline Software Version 2.40, Shimadzu Corp.).



Figura 3.9 – Equipamento de microscopia atômica -AFM.

O ensaio requer a preparação da amostra para avaliação, e para o estudo, foi necessário realizar a preparação das amostras, e em consulta a bibliografia, foi encontrado a referência de três principais modos de preparação, onde ambos apresentavam vantagens e desvantagens que poderiam interferir no resultado do ensaio.

Sendo o *cast method* ou método de fundição em solução (tolueno), que permite que sejam moldada amostras sem qualquer procedimento de aquecimento, entretanto requer uma solução diluída no material, e é necessário que a amostra permaneça em repouso durante uma semana para permitir que o excesso de tolueno evapore, pois a presença do tolueno pode afetar as ligações químicas dentro do ligante (McCarron *et al.*, 2012).

O *heat cast method* ou método de fusão a quente, já permite o uso de temperatura na moldagem, as amostras são aquecidas a em torno de 160 °C, por não haver solução diluída no ligante as amostras apresentam mais espessas e requer apenas 30 minutos de para preparação (McCarron *et al.*, 2012).

E o *spin coating* ou centrífuga em que a ostra aquecida é depositada no substrato e em função da rotação a ostra é resfriada e apresenta uma superfície fina e uniforme, com pouco material e o processo de preparação é mais rápido.

Para a presente pesquisa, o processo de obtenção das amostras seguiu o método *heat cast* com emprego do *spin coating*, a escolha partiu do pressuposto de ser o método expedito

maia apropriado para caracterização qualitativa de microestruturas por meio de topografia com o AFM.

O preparo foi compreendido pela limpeza das lâminas de vidro usando álcool etílico para eliminação de quaisquer contaminantes, aquecimento e homogeneização do material a temperatura de 120°C a 160 °C , seguido da deposição dos ligantes (CAP 50-70, AR-5, ligante oxidado, RAP-100, RAP-45 e RAP-25) sobre as lâminas de vidro (10 mm x 10 mm x mm), e por fim o resfriamento das amostras por meio do emprego de *spin coating*, além também de submetê-las ao condicionamento de 24 horas à temperatura de 25°C. A Figura 3.10 ilustra o processo de preparação e obtenção das amostras para o ensaio de AFM.

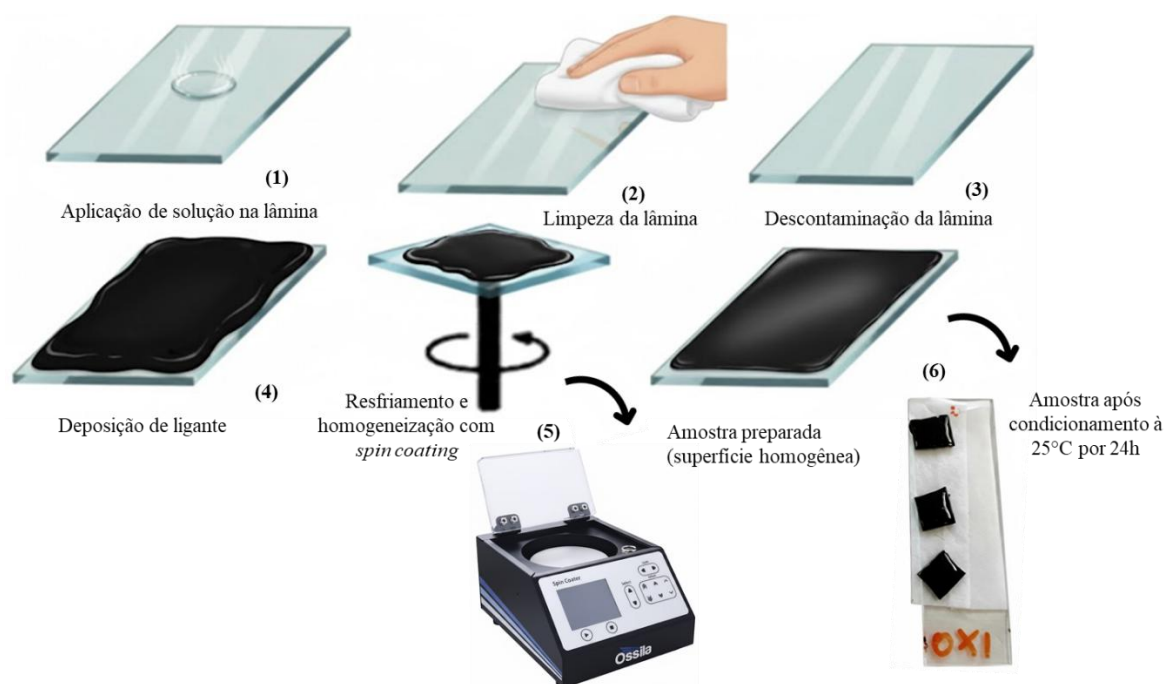


Figura 3.10 – Processo de obtenção das amostras para análise no AFM.

Após o processo de moldagem e condicionamento das amostras, as mesmas foram submetidas às análises no equipamento AFM.

Além das análises químicas descritas, estava previsto também realizar o ensaio de cromatografia sobre coluna de sílica IATROSCAN, comumente conhecido como fracionamento SARA, cujo objetivo se contemplava em conhecer o fracionamento dos constituintes (asfaltenos e maltenos) dos ligantes avaliados, e identificar os percentuais de saturados, resinas e aromáticos nas amostras. Entretanto a análise do fracionamento ficou programada para ser realizada em estudos futuros devido danificação do equipamento.

### 3.4 Caracterização reológica por desempenho dos ligantes

A caracterização reológica consistiu em analisar por meio de um conjunto de ensaios, as características viscoelásticas dos ligantes, e como elas são influenciadas por fatores, como a temperatura de serviço e a velocidade, o tempo e a intensidade do carregamento. Tal caracterização do material, concentrou em analisar mesmo sob condições limites de temperatura e acúmulo de dano, o comportamento a deformação permanente sob altas temperaturas, a resistência ao trincamento por fadiga e a integridade em baixas temperaturas.

#### 3.4.1 Caracterização viscoelástica linear DSR

Para as análises, foi utilizado o reômetro de cisalhamento dinâmico (*Dynamic Shear Rheometer – DSR*), da marca Anton Paar, modelo SmartPave MCR-102, conforme ilustrado na Figura 3.3. Foram estudados o ligante CAP 50-70 na condição virgem e envelhecida pelo RTFOT, o agente de reciclagem, o ligante recuperado do RAP, ligantes RAP-100, RAP-45 e RAP-25. Atendendo ao preconizado pelas normativas (ASTM D 7175/2025) e (DNIT 423/2020-ME), sendo que para as temperaturas de ensaio entre  $-30^{\circ}\text{C}$  e  $40^{\circ}\text{C}$  foram utilizadas amostras com diâmetro de 8 mm e gap de 2 mm, e para análises em temperatura acima de  $40^{\circ}\text{C}$ , foram ensaiadas as amostras com dimensões de 25 mm de diâmetro e gap de 1 mm de espessura, conforme mostrado na Figura 3.11.



Figura 3.11 – Reômetro para ensaios de caracterização reológica; Amostras com 8 e 25 mm de diâmetro; conjunto de placas paralelas.

O reômetro de cisalhamento dinâmico (*Dynamic Shear Rheometer – DSR*) utilizado na caracterização das propriedades viscoelásticas do ligante consiste em um sistema de placas paralelas, apresentando-as a inferior fixa e a superior oscilatória, cujo procedimento consiste em aplicar e medir o torque e o ângulo de deflexão em uma amostra de ligante, que foi submetida a um carregamento constante durante um tempo fixo. O princípio de funcionamento

do equipamento está ilustrado na Figura 3.12.

O ensaio permite mensurar o módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  e o ângulo de fase ( $\delta$ ), submetendo uma pequena amostra de material a tensões de cisalhamento oscilatórias entre duas placas paralelas (Bernucci *et al.*, 2022). O ângulo  $\delta$  avalia a razão entre a resposta viscosa e a elástica durante o processo de cisalhamento, e o módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  visa avaliar a razão entre a máxima tensão de cisalhamento aplicada pela máxima deformação obtida em razão da tensão aplicada no ensaio.

Dessa forma o parâmetro  $|G^*|/\text{sen } \delta$  foi sugerido como critério para quantificação da suscetibilidade do CAP ao acúmulo de deformação.

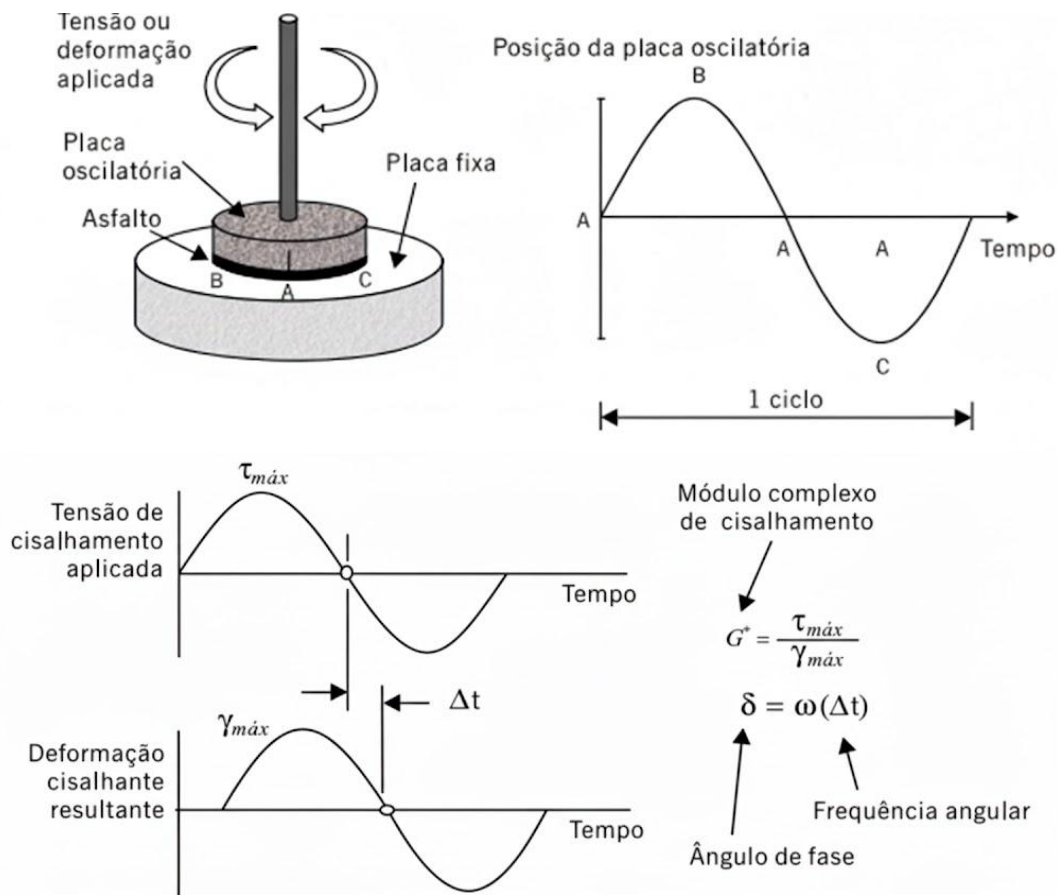


Figura 3.12 – Esquema de aplicação da tensão na amostra em reômetro e defasagem entre tensão e deformação (Bernucci *et al.*, 2022).

O equipamento foi operado na condição de deformação controlada, ou seja, a partir da aplicação de uma deformação cisalhante fixa, se obtém um torque variável. Na análise foram obtidos valores de módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  e ângulo de fase ( $\delta$ ) com uma taxa de deformação controlada ( $\epsilon_0$ ) de 0,1%. Em relação à frequência de oscilação do DSR, foram

ensaiados os espécimes nas frequências de 1,0 a 100 rad/s (0,159 a 15,9 Hz), para as temperaturas de 16, 22, 28, 34, 46 e 52°C para seis tipos de ligantes do estudo. Cumpre destacar que a análise do CAP 50-70 na condição virgem e envelhecida pelo RTFOT foi realizada em conjunto com Ferreira (2022), que empregou uma tríplice repetição para cada condição experimental, possibilitando a construção da curva mestra com base no modelo sigmoidal adotado na ASTM D 7175/2025.

### **3.4.2 Multiple Stress Creep Recovery – MSCR**

Assim como no ensaio LAS, foi utilizado o mesmo equipamento DSR para realização do ensaio de fluência e recuperação sob tensões múltiplas (*Multiple Stress Creep Recovery – MSCR*) em ligantes, seguindo as orientações descritas na norma ASTM D 7405/2024.

O ensaio é definido como procedimento utilizado na identificação uma resposta elástica do ligante asfáltico e a variação dessa recuperação quando aplicado dois níveis diferentes de tensão a uma faixa ou temperatura específica, que pode ser determinada pelo PG.

De acordo com a ASTM D7405-24, durante a execução do ensaio são aplicados 20 ciclos de 10s cada um, sendo que os 10 primeiros são compreendidos sob uma tensão de 100 Pa e os demais sob uma tensão de 3200 Pa. Todos os ciclos têm um período de aplicação da tensão de 1s e um relaxamento de 9s. A primeira etapa do ensaio com carregamento de 100 Pa representa uma condição de tráfego normal e a segunda já induz ser um tráfego elevado, por meio dessa análise é possível então avaliar o quanto o material pode conservar sua resposta elástica.

Neste ensaio, ainda pode-se observar a conformidade da fluência não recuperável, ou compilância não recuperável (Jnr), que é comumente utilizada na análise das propriedades reológicas de ligantes modificados que são submetidos à altas temperaturas, onde é relacionado este parâmetro à deformação permanente do ligante.

Sabido que o parâmetro Jnr é apresentado como um apontador de resistência à deformação permanente, valores elevados de Jnr indicam alta susceptibilidade do ligante à deformação permanente, enquanto que menores valores sugerem que o ligante irá apresentar um melhor comportamento.

Já o percentual de recuperação mostra a resposta elástica do ligante com base na tensão aplicada ( $\sigma$ ) e no número de ciclos (N), sendo que quanto maiores forem os percentuais, mais elástica é a resposta do ligante asfáltico. No entanto, há recomendação quanto aos valores mínimos de recuperação que os ligantes devem apresentar em relação a compilância não recuperável, segundo AASHTO TP 70 (2013). Estando os percentuais de recuperação

recomendados limitados até o valor de  $Jnr$  igual a  $2,00 \text{ kPa}^{-1}$  (FHWA, 2010). Contudo não há recomendação entre o percentual mínimo de recuperação para os ligantes asfálticos com valores de  $Jnr$  superiores a  $2,0 \text{ kPa}^{-1}$  (Domingos, 2011).

As Equações 4 e 5 demonstram o método de cálculo, e a Tabela 3.1 evidencia a relação da recuperação mínima recomendada em função do  $Jnr$  (3,2).

$$Jnr (\sigma, N) = \frac{\text{Deformação não recuperada } (\varepsilon_{10})}{\text{Tensão aplicada } (\sigma)} \quad (4)$$

$$\%Rec (\sigma, N) = \frac{\text{Pico de tensão} \times \text{Deformação não recuperada} \times 100}{\text{Pico de tensão}} \quad (5)$$

Tabela 3.1: Valores de  $Jnr$  3,2 KPa e percentual de recuperação mínimo (FHWA,2010)

| <b>Jnr a 3,2 KPa (<math>\text{kPa}^{-1}</math>)</b> | <b>Rec mínima (%)</b> |
|---|-----------------------|
| 1,01 a 2,00   | 30                    |
| 0,51 a 1,00   | 35                    |
| 0,251 a 0,50  | 45                    |
| 0,125 a 0,25  | 50                    |

Tendo em vista que o de  $Jnr$  considera o valor de 3200 Pa para mensurar a resistência à deformação permanente dos ligantes asfálticos, o valor de  $Jnr$  em 100 Pa também é representativo para garantir que o ligante não seja muito sensível à variação nos níveis de tensão. Logo, é calculado a relação entre as compilâncias não recuperáveis ( $Jnr_{diff}$ ) a 3200 Pa e a 100 Pa, e recomendado que o valor resultante não ultrapasse a 75%. A formulação do  $Jnr_{diff}$  encontra-se descrito na Equação 6.

$$Jnr_{diff} = \left( \frac{Jnr_{3200} - Jnr_{100}}{Jnr_{100}} \right) * 100 \quad (6)$$

Logo, referente às análises da deformação permanente por meio do ensaio MSCR, para ligantes analisados na pesquisa, foram aplicados ciclos de fluência e repouso equivalentes a 1,0 e 9,0 segundos, na ordem das temperaturas do ensaio, quer sejam essas 22, 28, 34, 40, 46, 52, 58, 64, 70 e 76°C, em níveis de tensão de 100 Pa e 3200 Pa com vistas a avaliar a parcela elástica e a parcela não recuperável dos ligantes do estudo.

### 3.4.3 Linear Amplitude Sweep – LAS

O ensaio LAS tem a finalidade de avaliar o comportamento a fadiga de ligantes asfálticos de forma acelerada utilizando a teoria do dano contínuo viscoelástico (VECD). A análise consiste em uma série de ciclos de carga que aumenta a amplitude de deformação sob

frequência constante de maneira sistemática (Gonçalves, 2019).

Logo, para avaliar a susceptibilidade dos ligantes ao dano por fadiga foi utilizado o mesmo equipamento do ensaio DSR. Com a execução de uma varredura de amplitude linear (*Linear Amplitude Sweep* – LAS) seguindo as diretrizes das normativas (AASHTO T 391/2024; DNIT 439/2022 ME).

Para realização do ensaio LAS as amostras de ligantes utilizadas correspondiam aquelas cuja geometria era 8 mm de diâmetro e um gap (espessura) de 2 mm. Foram realizadas análises em três amostras à temperatura de  $20 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , visando ter uma previsão estatística do comportamento do material, onde no ligante CAP 50-70 foi considerado a condição virgem e envelhecido no RTFOT.

O ensaio foi realizado em dois momentos, no primeiro, foi efetuada uma varredura de frequência entre 0,2 a 30 Hz (0,2; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 8,0; 10,0; 20,0 e 30,0), com deformação controlada de 0,1%, para determinar as propriedades viscoelásticas dos ligantes.

Em seguida, o mesmo material que havia passado por uma varredura de frequência foi submetido ao dano, por meio da varredura de amplitude de deformação à frequência de 10 Hz, com um incremento linear de deformação de 0 a 30%, sendo que a cada 10 ciclos de carga foram gravados cada valor de tensão de cisalhamento aplicada, bem como os valores de ângulo de fase e módulo complexo.

De posse dos valores de módulo complexo, ângulos de fase, tensão e percentual de deformação obtidos no ensaio, foram calculados os danos e a integridade do material, bem como o fator de fadiga do ligante (FFL) e analisado o seu comportamento em relação a sua resistência à um número de ciclos.

#### **3.4.4 *Bending Beam Rheometer* -BBR**

No que refere-se a determinação do desempenho do ligante a baixas temperaturas, limiar que pode ocorrer o trincamento térmico, o ensaio adotado se baseou no ensaio *Bending Beam Rheometer* (BBR), ou reômetro de fluência em viga, cujo teste se baseia em um carregamento de flexão aplicado em baixas temperaturas ( $-36^{\circ}\text{C} < T < 0^{\circ}\text{C}$ ) em amostras de ligante asfáltico envelhecido a longo prazo (PAV). No ensaio BBR são medidos o módulo de rigidez estática ( $S$ ) e o logaritmo do módulo de relaxação ( $m$ ), parâmetros esses determinados em função da resposta ao carregamento estático sobre uma viga apoiada de ligante asfáltico a baixas temperaturas. A norma adotada para realização do ensaio foi a ASTM D 6648 (2025), que descreve a funcionalidade de um sistema capaz de aplicar uma carga de contato de  $35 \pm 10$  mN ao corpo de prova e manter a carga de ensaio de  $980 \pm 50$  mN com variação de  $\pm 10$  mN.

Foram moldadas para cada tipo de ligante duas amostras em forma de viga, com dimensões internas de  $6,35 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm} \times 12,70 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm} \times 127 \text{ mm} \pm 5 \text{ mm}$ . A viga de ligante produzida é apoiada em dois pontos separados por 102 mm e imersa em um banho mantido na temperatura do ensaio, e posteriormente é medida a flexão da viga a 8 s, 15 s, 30 s, 60 s, 120 s e 240 s.

Para o presente trabalho o reômetro de fluência em viga utilizado, foi o da marca Cannon de propriedade da Stratura asfaltos, mostrado na Figura 3.13. O equipamento em destaque trabalha em uma faixa de temperatura de até  $-40^\circ\text{C}$ , possui estabilidade térmica de  $\pm 0,03^\circ\text{C}$  com resolução de  $\pm 0,01^\circ\text{C}$  e atende aos critérios definidos na ASTM D6648-25 e AASHTO T 313.



Figura 3.13 – (a) Estufa PAV- Vaso de Envelhecimento sob Pressão. (b) amostra de ligante aerada. (c) Estufa a vácuo. (d) amostra de ligante desareada. (e) Amostra de ligante para ensaio de viga. (f) Equipamento BBR.

Também é mostrado na Figura 3.13 o equipamento Pressure Aging Vessel (PAV), utilizado para realizar o envelhecimento do ligante a longo prazo e o equipamento uma estufa a vácuo para desarear *Vacuum Degassing Oven* (VDO) que trata de um estufa a vácuo utilizada para desarear a amostra de ligante envelhecido antes de realizar o ensaio no BBR, ambos equipamentos são do laboratório da Stratura Asfaltos..

O ensaio foi conduzido com as amostras dos seis ligantes descritos no estudo, onde o ligante virgem, e o agente de reciclagem, passaram pelo envelhecimento a curto prazo no RTFOT, em seguida foram encaminhadas para o envelhecimento a longo prazo na PAV

(*Pressure Aging Vessel*). As amostras foram depositadas em recipientes rasos de aço inoxidável no vaso de pressão, aquecidas por 20 horas e concomitantemente pressurizadas à 2,10 MPa, e posteriormente essas mesmas amostras foram submetidas a estufa a vácuo para serem desareadas (VDO), e só então após todo o processo descrito foram realizados os ensaios no *Bending Beam Rheometer* (BBR) e também foram determinados os parâmetros relacionados a durabilidade dos ligantes, por meio do cálculo do  $\Delta T_c$ .

Cumprido destacar que para as amostras de ligante oxidado e RAP-100, RAP-45 e RAP-25 estas após mistura não passaram pelo envelhecimento, por comporem a matriz de um material já envelhecido e oxidado, entretanto o CAP 50-70 e o AR incorporado haviam passado pelas etapas de envelhecimento.

### **3.5 Caracterização convencional dos ligantes**

Tendo em vista a importância de conhecer as características dos materiais, especialmente no que se refere ao seu comportamento e desempenho, optou-se por realizar consultas em bases normativas preconizadas por distintos órgãos, tais como ABNT, DNIT, ASTM e AASHTO.

A caracterização convencional e física do ligante compreendeu pela realização dos ensaios já consagrados no Brasil, como o de massa específica (DNER ME 193/96), penetração (DNIT 155/10), ponto de amolecimento (DNIT 131/2010), ponto de fulgor (ABNT NBR 11341/15), viscosidade rotacional (ASTM D 4402M/2023), ductilidade (DNER ME 163/98) e envelhecimento por efeito do calor e do ar em película delgada rotacional– RTFOT, a 163°C (AASHTO T 240/13).

Para o ligante oxidado, os ensaios de caracterização seguiram as mesmas análises adotadas para ligantes virgens, exceto a verificação de envelhecimento por efeito do calor e do ar, pois este já se encontrava envelhecido, cuja etapa foi dispensada.

Quanto ao agente de reciclagem, a caracterização baseou-se nos requisitos estabelecidos e prescritos na DNC nº 04/97, e também nas recomendações do fabricante, tendo sido realizados ensaios de ponto de fulgor (ABNT NBR 11341/15), densidade (ABNT NBR 6296/12) e viscosidade capilar a vácuo (ASTM D2171M/2022).

Todas as análises de caracterização convencional foram realizadas no laboratório de misturas do INFRALAB na Universidade de Brasília – UnB.

## **4 RESULTADOS**

O presente item faz referência aos resultados obtidos e às principais argumentações em relação às perspectivas e limitações dos métodos de caracterização de ligantes para uso em misturas asfálticas recicladas.

Como observado em diversos estudos que utilizaram RAP na formulação de novas misturas asfálticas, existe uma considerável variabilidade quanto à taxa de reciclagem, bem quanto ao uso ou não de agente de reciclagem e/ou melhoradores de adesividade, e também em relação ao tipo de ligante virgem.

A justificativa deste estudo compreendeu em caracterizar e analisar o comportamento dos materiais de maneira isolada e, posteriormente, em combinação. Dessa forma, toda a matriz experimental envolveu métodos de caracterização dos ligantes de maneira isolada e em combinação (mistura).

### **4.1 Caracterização dos ligantes**

#### **4.1.1 Caracterização Química Avançada**

Além de observar as especificações das normativas existentes e em vigor, aplicáveis à caracterização dos ligantes asfálticos, é importante ressaltar a contribuição que as análises químicas avançadas podem proporcionar no conhecimento do material e nos modos como se pode manipular esses materiais, para que exerçam melhor desempenho quando solicitados.

Para essa finalidade, as análises químicas realizadas compreenderam no conhecimento do amorfismo do material e possível fase cristalina, bem como sua taxa de oxidação, composição microestrutural e fracionamento dos componentes.

##### **4.1.1.1 Microscopia óptica**

A partir das lâminas de filme fino de ligantes moldados em laboratório para análise microscópica óptica, foi possível observar detalhadamente a superfície do material, bem como visualizar outros materiais existentes nas amostras. Observou-se que, para a amostra oxidada, conforme Figura 4.1, mesmo tendo o aglomerante passado por uma filtração antes do processo de recuperação, ainda apresentou fragmentos de material particulado em sua composição.

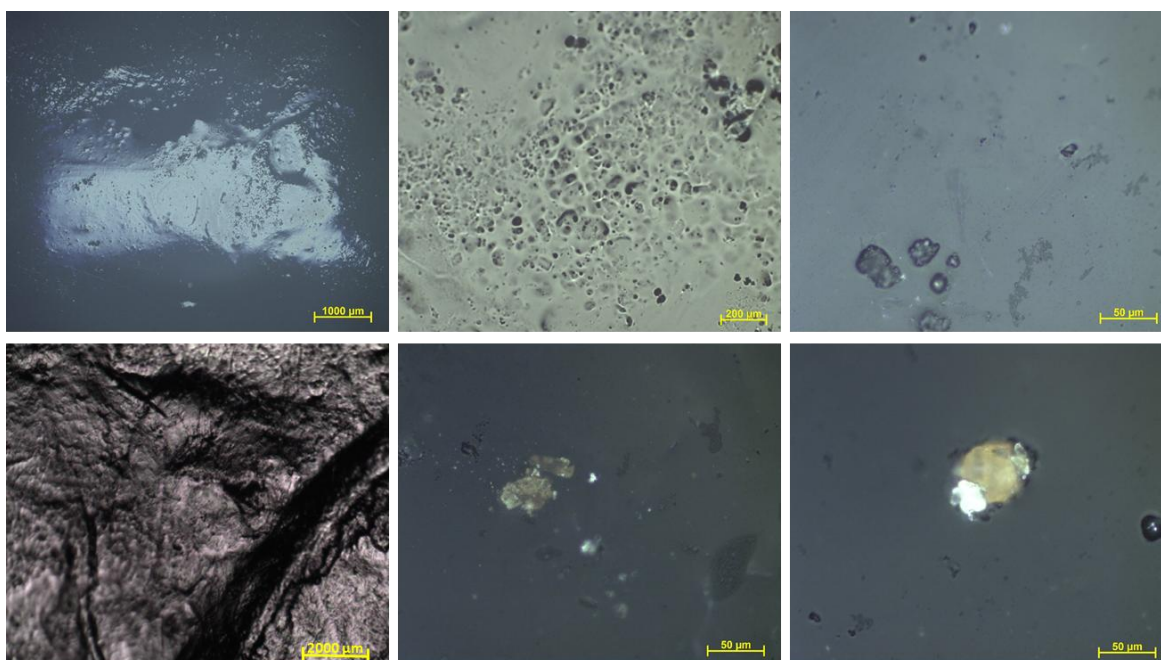


Figura 4.1- Microscopia óptica do ligante oxidado.

Ao analisar as imagens da Figura 4.1, é possível observar, pelo rearranjo dos poros existentes na amostra, um incremento de viscosidade ocasionado pela presença de material fino no ligante oxidado. Isso ocorre considerando que o preparo das amostras foi o mesmo para todos os tipos de ligantes investigados, e a lâmina de filme fino do ligante oxidado resultou em uma espessura superior às demais, decorrente da capacidade de aprisionamento de partículas finas de material petrográfico. O processamento de imagens evidencia a presença de minerais opacos (brilho metálico) e minerais claros, denotando a incorporação de compostos diferentes na amostra.

Ao analisar as Figuras 4.2 e 4.3, é possível observar, pelo processamento de imagens, uma certa semelhança morfológica de materiais, mesmo sendo o AR-5 um material não derivado do petróleo. Essa uniformidade de comportamento está relacionada à homogeneidade dos materiais, pois, conforme observado nas ampliações efetuadas nas diferentes lentes do microscópio, as amostras não apresentam em sua composição a presença de outro componente que possa ser visualizado pelo equipamento.

Além disso, decorrente de ambas as amostras apresentarem uma viscosidade inferior à do ligante oxidado, é notório que os materiais das amostras de CAP virgem e AR tendem a ser mais suscetíveis à variação de temperatura. Ligantes pouco suscetíveis, ao longo de sua vida de serviço, tornam-se duros e quebradiços em condições de temperaturas mais amenas, enquanto os ligantes mais suscetíveis tendem a modificar sua consistência sob condições de pequenas

variações de temperatura.

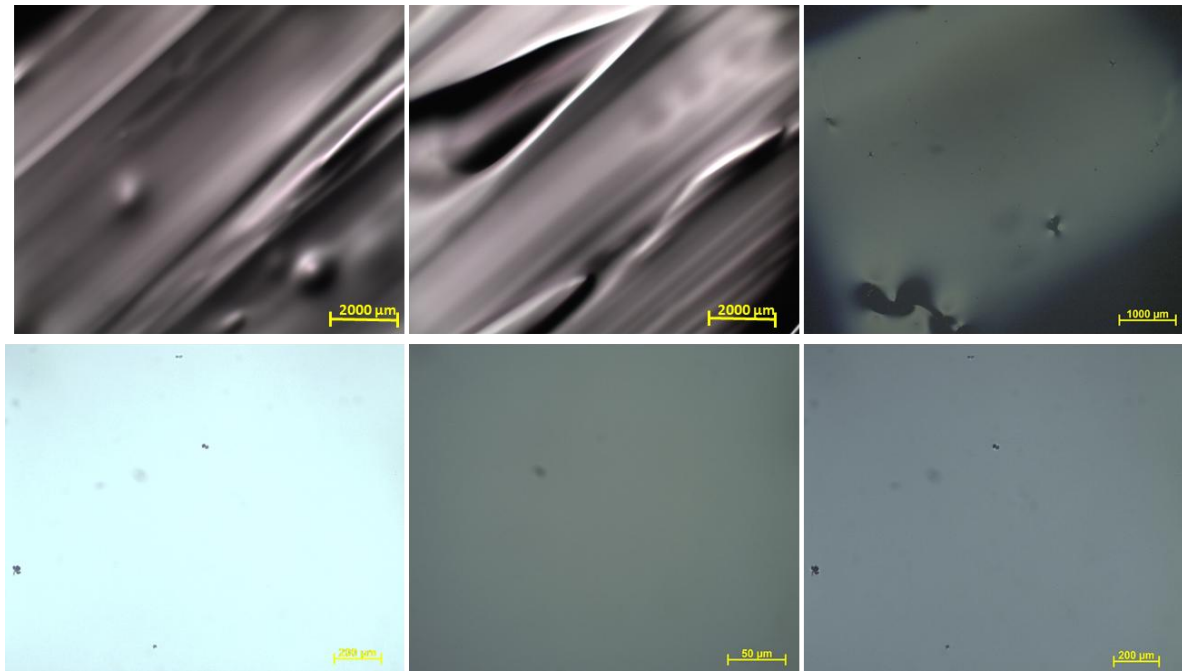


Figura 4.2- Microscopia óptica do agente de reciclagem AR-5.

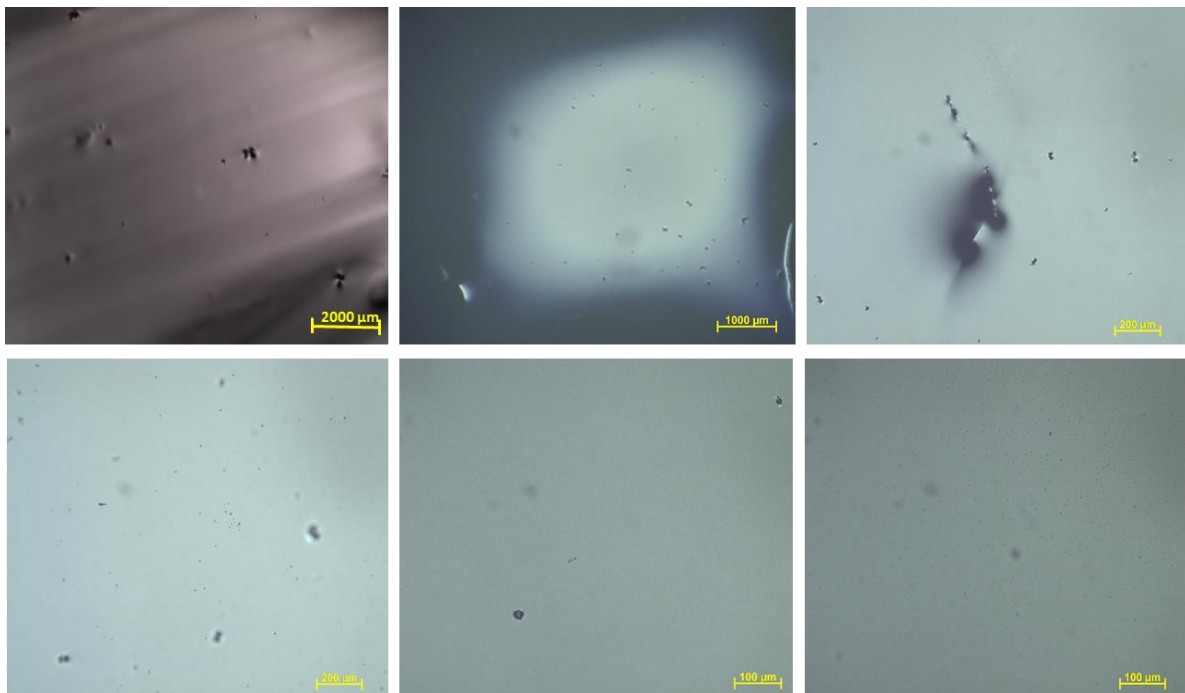


Figura 4.3- Microscopia óptica do ligante virgem CAP 50-70.

Já na análise dos ligantes RAP-100, RAP-45 e RAP-25, nota-se que o comportamento desses ligantes difere das análises observadas até então. Eles tendem a apresentar características de homogeneidade em relação à sua conformação na lâmina, porém composta por diferentes constituintes. Analisando a Figura 4.4, que corresponde ao ligante RAP-100, tratando-se da combinação de ligante oxidado recuperado e agente de reciclagem, nota-se que a amostra não

possui tantos poros e vazios intersticiais como apresenta a amostra de ligante recuperado. Contudo, semelhante ao ligante recuperado, possui em sua composição minerais finos, decorrente do processo de recuperação do ligante remanescente do RAP.

Assim, observa-se que a ausência demasiada dos poros está relacionada com a diminuição da viscosidade do material quando inserido o agente de reciclagem, o que permite ao ligante adquirir uma melhor trabalhabilidade. Isso proporciona ganhos das propriedades de adesão e coesão do material.

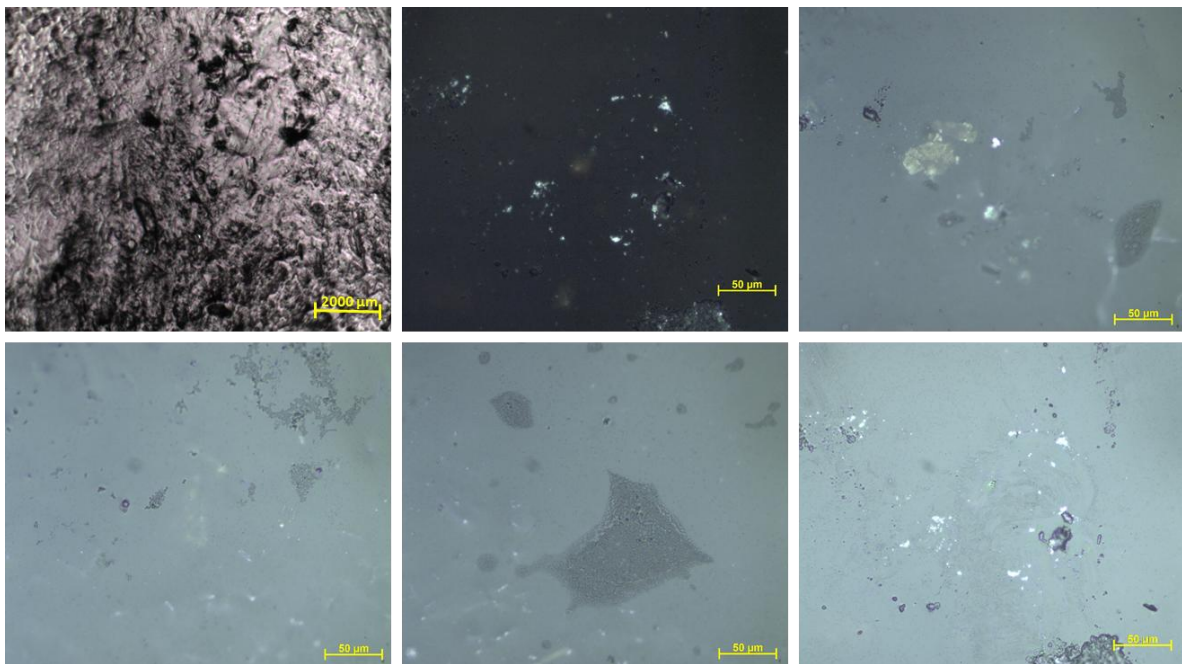


Figura 4.4- Microscopia óptica do ligante RAP 100.

Conforme o percentual de ligante virgem na amostra vai aumentando, percebe-se que esta tende a apresentar um comportamento similar ao de um material em estado virgem. Isso ocorre devido ao percentual de material não oxidado e de agente de reciclagem ser superior ao percentual de ligante recuperado.

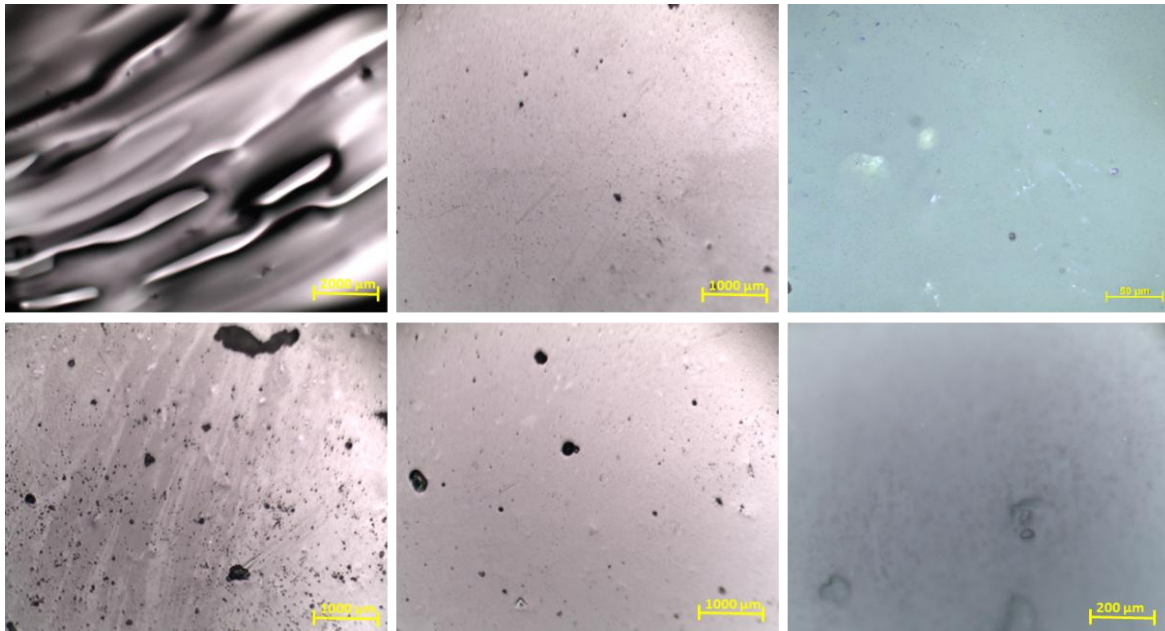


Figura 4.5- Microscopia óptica do ligante RAP-45.

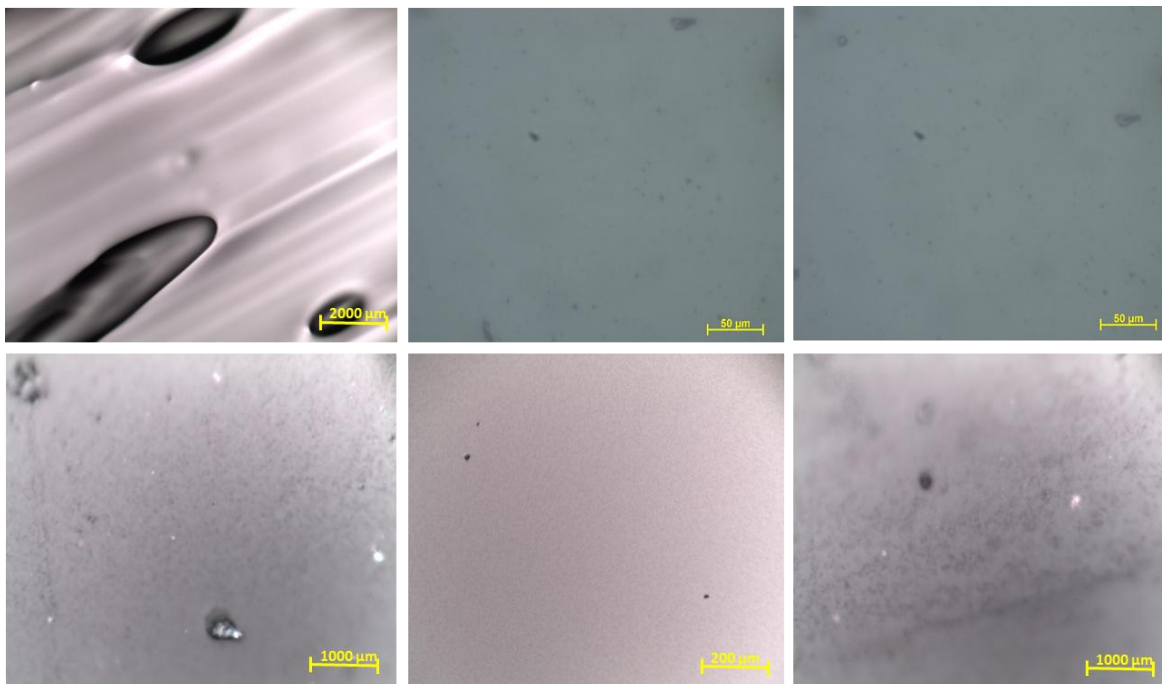


Figura 4.6- Microscopia óptica do ligante RAP25.

Nas Figuras 4.5 e 4.6, é possível observar que a quantidade de material mineral é bem inferior à encontrada na amostra de RAP-100. Apesar de ter sido realizada a combinação de três materiais distintos, em diferentes percentuais, estes aparentam estar homogeneizados e balanceados, com um grau de mistura eficaz.

Deste modo, nota-se que o processamento de imagens revela uma certa uniformidade tanto da superfície do ligante, com presença de pequenos poros oriundos do processo de preparo

da amostra, quanto da composição do material, estando este homogêneo e livre de partículas minerais. Sendo possível concluir que a rigidez do material influencia sua capacidade de coesão e de mistura. Os ligantes com material remanescente do RAP apresentaram superfícies com poros abertos e presença de outros materiais que podem ser de origem mineral oriundo do processo de extração e recuperação. E assim como a temperatura e o tempo de homogeneização influenciam no processo de mistura e dos ligantes recuperados, a presença de outros tipos de materiais na amostra torna-se também um fator interveniente.

Logo, as metodologias de extração e recuperação do ligante do RAP pelo método adotado na pesquisa (rotaevaporador) pode não ser a mais ideal uma vez que o ligante recuperado apesar de fracionado, decantado e filtrado ainda pode apresentar fragmentos de materiais granulares (minerais), que influencia no seu ganho de rigidez e na sua interação com novos ligantes.

#### **4.1.1.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A espectroscopia de infravermelho (FTIR) é uma técnica utilizada na análise química de materiais para identificar matéria orgânica, polimérica e matéria inorgânica. Com o FTIR, é possível realizar uma análise molecular da amostra, e o resultado é obtido através de uma análise qualitativa da estrutura molecular. O procedimento baseia-se no princípio da aplicação de um feixe de luz infravermelha composta por múltiplos comprimentos de onda nas amostras, onde os compostos químicos orgânicos presentes as absorvem em determinadas faixas de comprimentos de onda, e são detectados a partir de sua transmitância.

Para os ligantes asfálticos, Cravo (2016) afirma que, independentemente da modificação da amostra, do processo de envelhecimento e do nível de degradação, a técnica de infravermelho é útil na identificação do grau de oxidação da amostra, identificando produtos carbonilados gerados durante o processo oxidativo. Já Cavalcante (2016) destaca que os ligantes asfálticos, quando submetidos a processos termo-oxidativos causados pela perda de voláteis, apresentam mudanças em suas características físicas e químicas, formando ligações de hidrogênio durante o processo de degradação.

Assim, foi realizada a análise de espectroscopia para os seis tipos de ligantes estudados, a fim de conhecer a composição química dos ligantes isoladamente. Posteriormente, verificou-se se houve alterações na química do ligante após a mistura dos mesmos, ou seja, conhecer os grupamentos funcionais da estrutura dos ligantes. Os espectros dos materiais encontram-se detalhados na Figura 4.7.

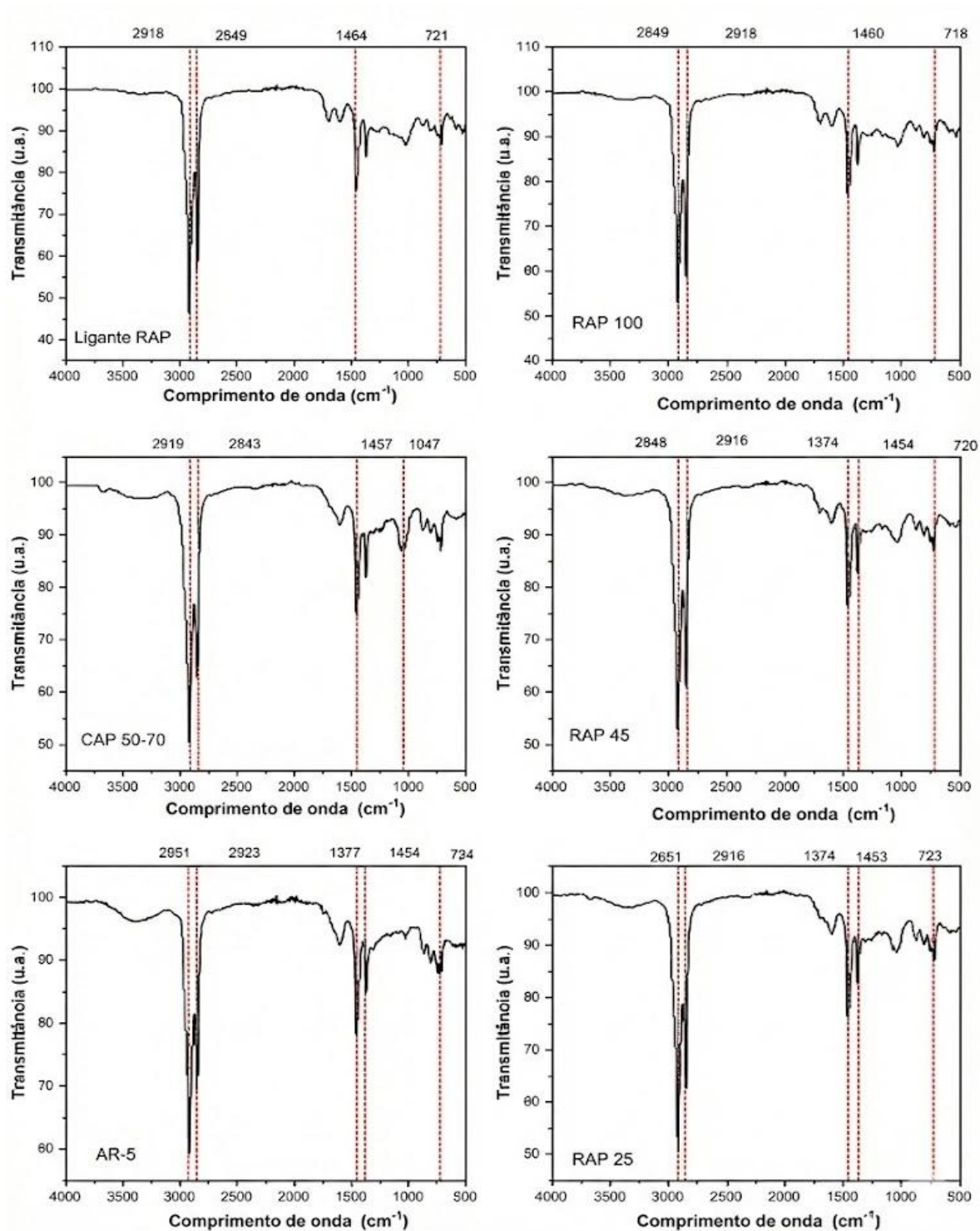


Figura 4.7- Espectros FTIR dos ligantes.

Analisando a Figura 4.7, observa-se que dentre os ligantes ensaiados, a transmitância das amostras é de certa forma similar, apresentando picos nos comprimentos recíprocos de onda de 2900 a 2.800 cm<sup>-1</sup> e de 1.450 a 720 cm<sup>-1</sup>. A transmitância das amostras apresentou estiramento de C-H devido ao seu incremento de rigidez, sendo que a amostra de ligante recuperado apresentou um pico maior.

Elseifi *et al.* (2012) comentam em sua análise que os eventos identificados nos intervalos de 1600-400  $\text{cm}^{-1}$  e 2920-2850  $\text{cm}^{-1}$  podem estar relacionados aos asfaltenos. Logo, essas bandas podem não ser exclusivas dos asfaltenos, uma vez que o componente polar dos maltenos também pode exibir picos nas mesmas faixas. Em uma análise anterior, Elseifi *et al.* (2010) constataram que o teor de asfaltenos nos ligantes asfálticos é um importante parâmetro, pois está ligado ao nível de fragilidade do ligante na mistura asfáltica.

Teores maiores deste componente tornam a mistura mais rígida e menos elástica, confirmado pelo maior estiramento observado na amostra de ligante oxidado e RAP 100, enquanto que maiores teores de maltenos tornam o ligante flexível e elástico, conforme ocorre no CAP 50-70 e RAP 25.

Logo pelas análises do FTIR, pode-se observar que os ligantes quando estão em estado oxidado produzem compostos do tipo carbonila e sulfóxidos. Sendo a carbonila produzida decorrente da oxidação de compostos aromáticos em naftênicos e asfaltenos. Justificando o aumento da rigidez e da viscosidade dos ligantes conforme se aumenta o teor de material remanescente do RAP, ocasionando então no aumento de asfaltenos decorrente da formação de compostos carbonados durante o processo de oxidação.

#### **4.1.1.3 Difratomia de Raio X (DRX)**

A finalidade de obter a difratogramia dos ligantes estudados foi para gerar um padrão de interpretação dos perfis DRX para distinguir os possíveis picos correspondentes de cada um dos materiais e associá-los com o seu grau de envelhecimento. Isso permitiu analisar se os materiais mais rígidos apresentavam alguma parcela cristalina e/ou se eram perfeitamente amorfos, conforme evidenciado na Figura 4.8.

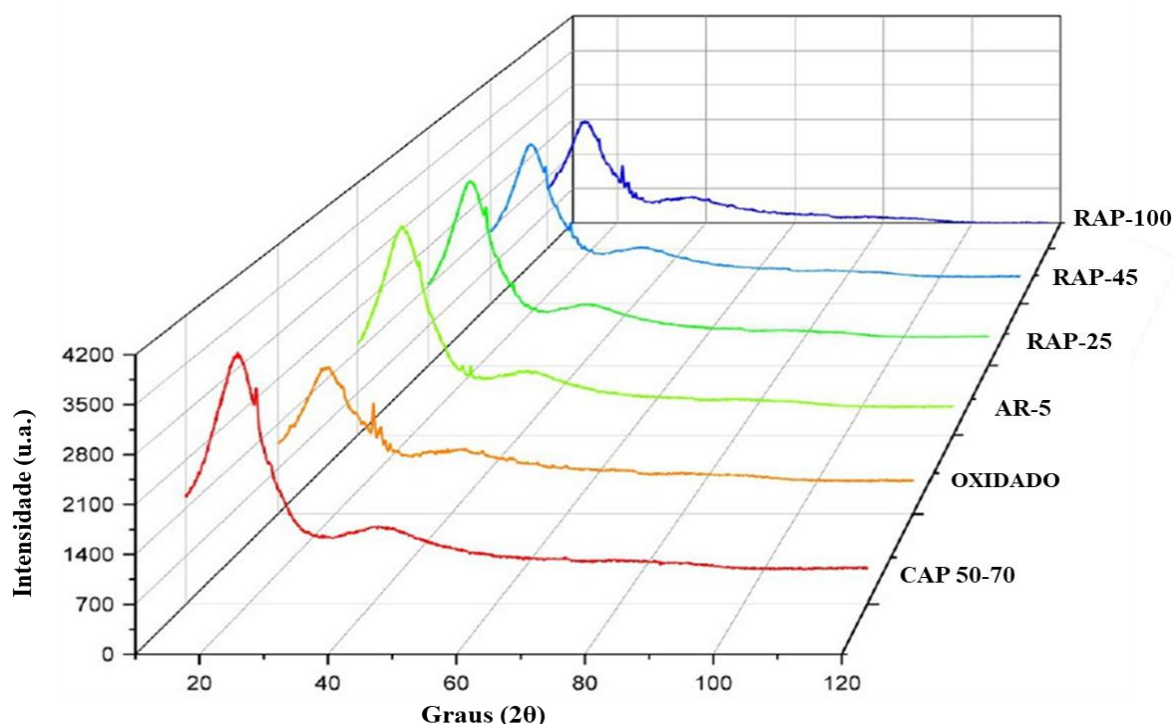


Figura 4.8- Difratação de Raio X das amostras de ligantes.

A análise de espalhamento dos ligantes no difratômetro foi toda baseada em um modelo de perfil para fluidos viscosos, adotado na pesquisa de Azeredo (2011). O modelo consiste basicamente em 4 bandas ou picos, que podem ser observados num padrão de XRD, sendo dois picos amorfos (1° e 2°) e dois picos cristalinos (3° e 4°).

Para o ligante virgem CAP 50-70, observa-se um pico estreito quase cristalino de baixa intensidade (pico 3), em relação ao pico 1 (amorfo), com  $2\theta$  máximo de  $22,8^\circ$ , além da amostra ter apresentado outro pico amorfo (pico 2), a  $54^\circ$ . O mesmo comportamento ocorre de maneira similar para as amostras de ligante RAP-45 e RAP-25.

Já a amostra de agente de reciclagem mostrou-se de fato apresentar apenas dois picos de amorfidade bem característica, deixando evidente que o material não apresenta cristalinidade.

Quanto ao ligante oxidado recuperado do RAP, bem como o ligante RAP-100, foram as amostras cujo pico cristalino apresentou-se mais definido e com maior estiramento, estando estes picos com  $2\theta$  máximo em torno de  $46^\circ$  e  $48^\circ$ .

#### 4.1.1.4 Calorimetria de varredura diferencial (DSC) e análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica (TGA) foi realizada com a finalidade de compreender a faixa de temperatura de degradação do material ( $T_{inicial}$  e  $T_{final}$ ) e a faixa de temperatura em que a decomposição é máxima ( $T_{máx}$ ). Ou seja, nessas análises buscou-se averiguar as

mudanças de massa dos ligantes, se estes sofreram perda ou agregação de massa em função da temperatura, em um ambiente de atmosfera controlada.

Já a calorimetria de varredura diferencial (DSC) foi realizada com o intuito de conhecer as transições térmicas, bem como a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), de fusão ( $T_m$ ), de cristalização ( $T_c$ ) e a temperatura inicial de oxidação ( $T_{oxi}$ ).

Dessa maneira, no ensaio DSC, é possível identificar mudanças de fase decorrentes da variação de massa na amostra, que, se forem muito pequenas, nem sempre podem ser detectadas pelo ensaio TGA, se executados separadamente. Tais mudanças incluem mudanças estruturais, reações e transições sólido-sólido, cristalização, fusão, polimerização e reações catalíticas.

Na Figura 4.9 são apresentados os espectros das análises térmicas diferenciais, onde mostram as variações de massa das amostras em função da temperatura de ensaio, bem como as temperaturas em que o material inicia sua degradação e apresenta mudança estrutural. Entretanto, conforme demonstrado na Figura 4.9, os ligantes que possuem uma parcela de ligante recuperado apresentaram degradação precoce.

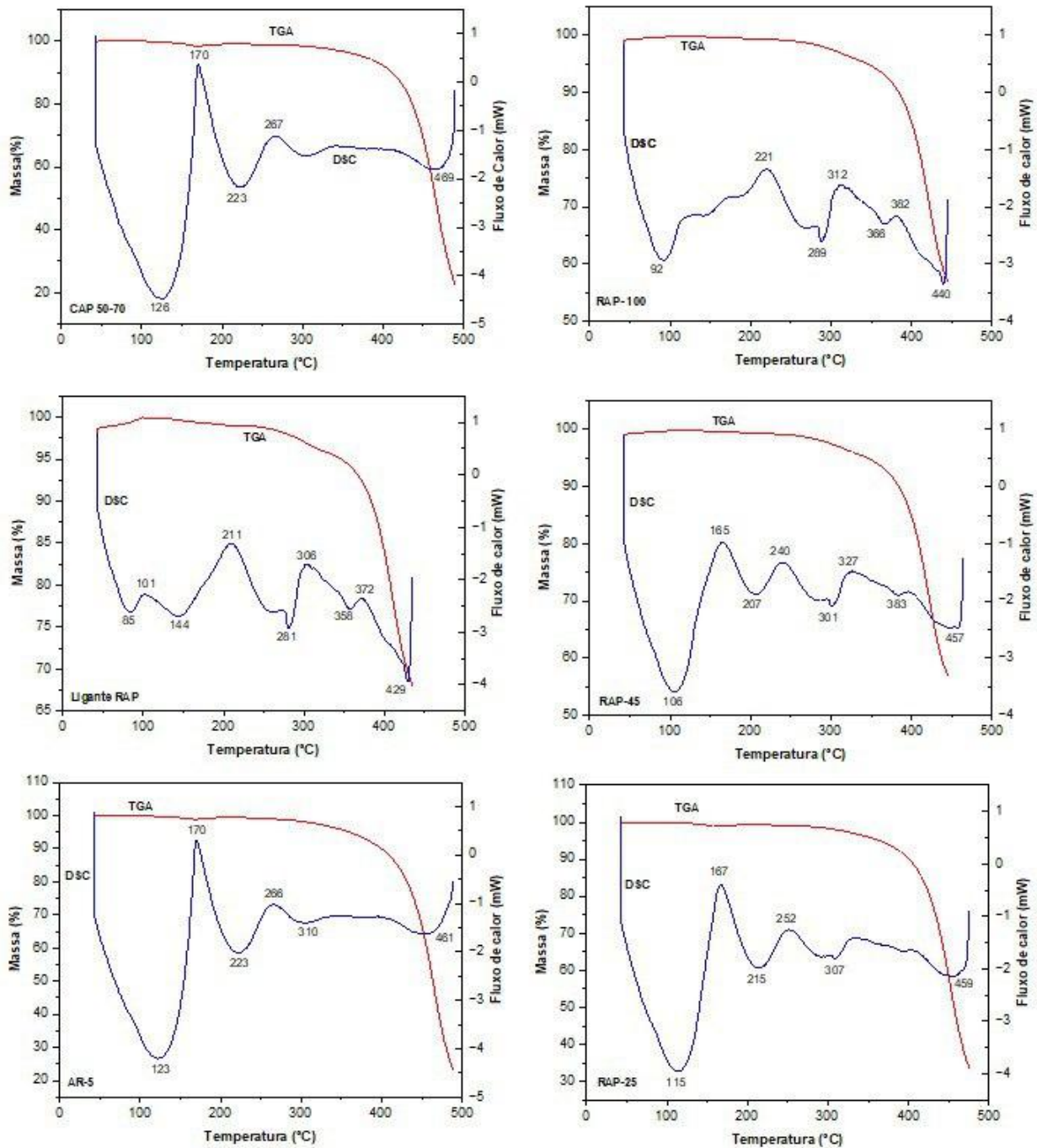


Figura 4.9- Análises diferenciais e termogravimétricas dos ligantes.

Analisando a Figura 4.9, é possível observar que os resultados da calorimetria diferencial por varredura obtidos nas amostras de ligante virgem e agente de reciclagem são bastante semelhantes. Também ocorre certa similaridade na amostra RAP-25, decorrente de esta possuir uma quantidade maior de aglomerante virgem em comparação com o percentual de ligante oxidado. Observa-se pelos espectros obtidos que o material em si apresenta picos endotérmicos, ou seja, a troca de calor ocorre por absorção.

Para os ligantes com menores quantidades de CAP oxidado, a temperatura de transição vítrea do material oscila em torno de 170 °C. Enquanto para o ligante recuperado e a amostra RAP-100, a Tg é aumentada para 210 a 220 °C. É possível observar também que tanto o CAP 50-70 quanto o AR e o RAP-45, a partir de 260 °C (Tc), sofrem uma transição de primeira ordem (cristalização) com mudança estrutural, caminhando para a total degradação do material.

Nos ligantes RAP-100 e RAP-45, essa cristalização ocorre em temperaturas mais elevadas, dado que a temperatura inicial de oxidação (Toxi) destes materiais é inferior à temperatura de transição vítrea nos materiais virgens. Assim, é possível afirmar que os ligantes que possuem uma parcela de ligante recuperado apresentaram degradação precoce.

Fato também observado é que após a temperatura de 320 °C, o material tende a apresentar um comportamento exotérmico, devido à completa oxidação das amostras. Ademais, vale ressaltar que as discussões acerca das temperaturas de degradação e decomposição dos ligantes obtidas pelo ensaio TGA ainda não foram tratadas.

#### **4.1.1.5 Espectroscopia por ressonância magnética nuclear- RMN**

A espectroscopia de RMN assim como o FTIR foi realizada para avaliar as alterações químicas que podem ocorrer no ligante asfáltico quando misturado com ligante remanescente do RAP, e também quando se tem a mistura apenas do agente de reciclagem com esses materiais.

A espectroscopia permite obter informações sobre a composição química da amostra em termos de parâmetros estruturais, de forma rápida e com detalhes de características composicionais que não podem ser obtidos por nenhuma outra análise. Deste modo foi realizado o ensaio espectroscopia no RMN nos ligantes do estudo, cujos os resultados obtidos nas análises contam detalhados nas Tabelas 4.1 a 4.6 e também na Figura 4.10.

Destaca-se que na presente análise o ligante CAP 50-70 ensaiado, havia passado pelo envelhecimento a curto prazo no RTFOT.

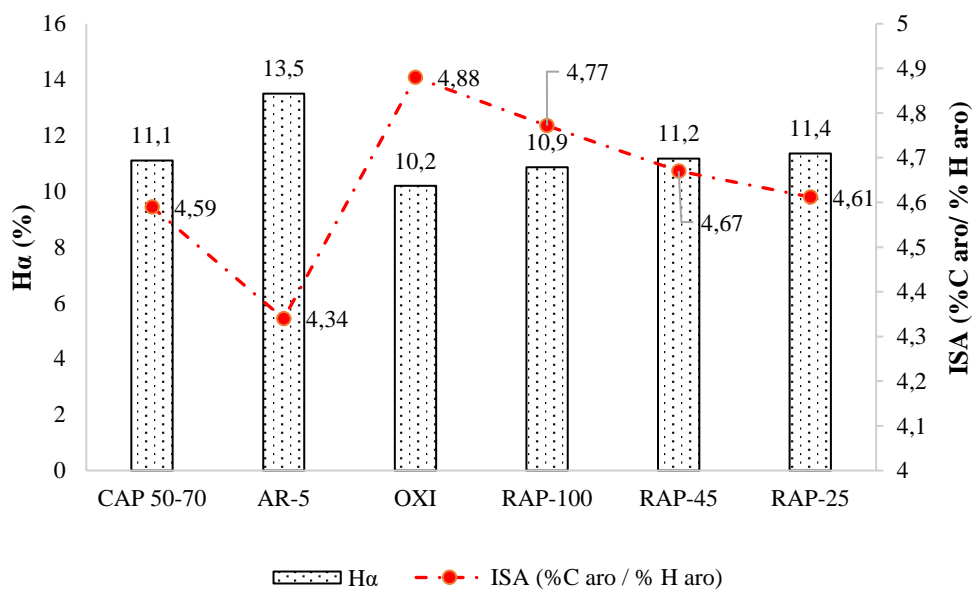


Figura 4.10 – Espectrometria RMN dos ligante.

Tabela 4.1 – Espectrometria RMN do ligante virgem (CAP 50-70).

| COMPOSIÇÃO HIDROGÊNIO   |  | % molar | COMPOSIÇÃO CARBONO                         |  | % molar |
|---|--|---------|--|--|---------|
| H poliaromático (Hdar)  |  | 4,0     | C aromático total                          |  | 27,3    |
| H monoaromático (Hmar)  |  | 2,0     | C saturado total                           |  | 72,7    |
| H aromático total   |  | 5,9     | <b>Parâmetros estruturais</b>              |  |         |
| H olefínico   |  | 0,1     | Índice de substituição de anéis aromáticos |  | 4,59    |
| H alfa 1  |  | 0,8     | (ISA=%C aro / % H aro)                     |  |         |
| H alfa  |  | 11,1    | R - Índice de oxidação                     |  |         |
| H beta 1  |  | 12,9    | R= (% H alfa / % H sat . total)            |  | 0,12    |
| H beta 2  |  | 50,0    |  |  |         |
| H beta  |  | 62,9    |  |  |         |
| H gama  |  | 19,9    |  |  |         |
| H saturado total  |  | 93,9    |  |  |         |
| Somatório   |  | 100,0   |  |  |         |
| Soma (H aromático + H olefínico + H saturado)                   |  | 100,0   |  |  |         |
| <b>Método Combinado</b>   |  |         |  |  |         |
| % C Insaturados (aromáticos + olefínicos) *                     |  |         |  |  | 27,3    |
| % C Saturados (naftênicos + ramificados + parafínicos lineares) |  |         |  |  | 72,7    |
| % C Aromático, Alquil (C aromático ligado a alquila)            |  |         |  |  | 6,4     |
| % C Aromático, H (C aromático não substituído = ligado a H)     |  |         |  |  | 10,3    |
| fa (fator aromaticidade)  |  |         |  |  | 0,273   |
| % H Aromático   |  |         |  |  | 5,9     |
| % H Olefínico   |  |         |  |  | 0,1     |
| % H alfa  |  |         |  |  | 11,1    |
| % H beta  |  |         |  |  | 62,9    |
| % H gama  |  |         |  |  | 19,9    |

|  |        |
|--|--------|
| % H Saturado                                       | 93,9   |
| Relação C/H  | 0,5790 |
| % Alcanos lineares                                 | 27,2   |
| Tamanho médio de cadeias lineares                  | 21     |
| % C metílico terminal                              | 2,5    |
| % C metílico em ramificação                        | 4,8    |
| Relação de áreas CH3 Total / CH2 parafínicos       | 0,30   |
| Relação de áreas CH3 ramificados / CH2 parafínicos | 0,19   |

\* Quando o % H olefínico for igual a zero, considerar os % C insaturados= % C aromáticos

Tabela 4.2 – Espectrometria RMN do ligante oxidado.

| COMPOSIÇÃO HIDROGÊNIO   |         | COMPOSIÇÃO CARBONO                         |         |
|---|---------|--|---------|
|   | % molar |  | % molar |
| H poliaromático (Hdar)  | 3,7     | C aromático total                          | 26,6    |
| H monoaromático (Hmar)  | 1,8     | C saturado total                           | 73,4    |
| H aromático total   | 5,5     | <b>Parâmetros estruturais</b>              |         |
| H olefínico   | 0,2     | Índice de substituição de anéis aromáticos | 4,88    |
| H alfa 1  | 1,2     | (ISA=%C aro / % H aro)                     |         |
| H alfa  | 10,2    | R - Índice de oxidação                     |         |
| H beta 1  | 14,8    | R= (% H alfa / % H sat . total)            | 0,12    |
| H beta 2  | 46,0    |  |         |
| H beta  | 60,8    |  |         |
| H gama  | 22,4    |  |         |
| H saturado total  | 94,4    |  |         |
| Somatório   | 100,0   |  |         |
| Soma (H aromático + H olefínico + H saturado)                   | 100,0   |  |         |
| <b>Método Combinado</b>   |         |  |         |
| % C Insaturados (aromáticos + olefínicos) *                     |         |  | 26,6    |
| % C Saturados (naftênicos + ramificados + parafínicos lineares) |         |  | 73,4    |
| % C Aromático, Alquil (C aromático ligado a alquila)            |         |  | 7,1     |
| % C Aromático, H (C aromático não substituído = ligado a H)     |         |  | 9,5     |
| fa (fator aromaticidade)  |         |  | 0,266   |
| % H Aromático   |         |  | 5,5     |
| % H Olefínico   |         |  | 0,2     |
| % H alfa  |         |  | 10,2    |
| % H beta  |         |  | 60,8    |
| % H gama  |         |  | 22,4    |
| % H Saturado  |         |  | 94,4    |
| Relação C/H   |         |  | 0,5767  |
| % Alcanos lineares  |         |  | 27,2    |
| Tamanho médio de cadeias lineares                               |         |  | 19      |
| % C metílico terminal   |         |  | 2,8     |
| % C metílico em ramificação                                     |         |  | 5,8     |
| Relação de áreas CH3 Total / CH2 parafínicos                    |         |  | 0,35    |
| Relação de áreas CH3 ramificados / CH2 parafínicos              |         |  | 0,24    |

\* Quando o % H olefínico for igual a zero, considerar os % C insaturados= % C aromáticos

Tabela 4.3 – Espectrometria RMN do agente de reciclagem (AR-5).

| COMPOSIÇÃO HIDROGÊNIO                         |         | COMPOSIÇÃO CARBONO                         |         |
|---|---------|--|---------|
|   | % molar |  | % molar |
| H poliaromático (Hdar)                        | 5,3     | C aromático total                          | 32,5    |
| H monoaromático (Hmar)                        | 2,2     | C saturado total                           | 67,5    |
| H aromático total                             | 7,5     | <b>Parâmetros estruturais</b>              |         |
| H olefínico                                   | 0,2     | Índice de substituição de anéis aromáticos | 4,34    |
| H alfa 1                                      | 1,6     | (ISA=%C aro / % H aro)                     |         |
| H alfa  | 13,5    | R - Índice de oxidação                     |         |
| H beta 1                                      | 14,4    | R= (% H alfa / % H sat . total)            | 0,15    |
| H beta 2                                      | 45,4    |  |         |
| H beta  | 59,8    |  |         |
| H gama  | 18,9    |  |         |
| H saturado total                              | 92,3    |  |         |
| Somatório                                     | 100,0   |  |         |
| Soma (H aromático + H olefínico + H saturado) | 100,0   |  |         |

**Método Combinado**

|   |        |
|---|--------|
| % C Insaturados (aromáticos + olefínicos) *                     | 32,5   |
| % C Saturados (naftênicos + ramificados + parafínicos lineares) | 67,5   |
| % C Aromático, Alquil (C aromático ligado a alquila)            | 7,8    |
| % C Aromático, H (C aromático não substituído = ligado a H)     | 12,5   |
| fa (fator aromaticidade)  | 0,325  |
| % H Aromático   | 7,5    |
| % H Olefínico   | 0,2    |
| % H alfa  | 13,5   |
| % H beta  | 59,8   |
| % H gama  | 18,9   |
| % H Saturado  | 92,3   |
| Relação C/H   | 0,5970 |
| % Alcanos lineares  | 23,7   |
| Tamanho médio de cadeias lineares                               | 19     |
| % C metílico terminal   | 2,5    |
| % C metílico em ramificação                                     | 5,2    |
| Relação de áreas CH3 Total / CH2 parafínicos                    | 0,36   |
| Relação de áreas CH3 ramificados / CH2 parafínicos              | 0,25   |

\* Quando o % H olefínico for igual a zero, considerar os % C insaturados= % C aromáticos

Tabela 4.4 – Espectrometria RMN do RAP-100.

| COMPOSIÇÃO HIDROGÊNIO  |         | COMPOSIÇÃO CARBONO            |         |
|------------------------|---------|-------------------------------|---------|
|                        | % molar |                               | % molar |
| H poliaromático (Hdar) | 4,02    | C aromático total             | 27,8    |
| H monoaromático (Hmar) | 1,9     | C saturado total              | 72,2    |
| H aromático total      | 5,9     | <b>Parâmetros estruturais</b> |         |

|   |       |  |      |
|---|-------|--|------|
| H olefínico                                   | 0,2   | Índice de substituição de anéis aromáticos<br>(ISA=%C aro / % H aro) | 4,77 |
| H alfa 1                                      | 1,3   |  |      |
| H alfa  | 10,9  | R - Índice de oxidação<br>R= (% H alfa / % H sat . total)            | 0,13 |
| H beta 1                                      | 14,7  |  |      |
| H beta 2                                      | 45,9  |  |      |
| H beta  | 60,6  |  |      |
| H gama  | 21,7  |  |      |
| H saturado total                              | 94,0  |  |      |
| Somatório                                     | 100,0 |  |      |
| Soma (H aromático + H olefínico + H saturado) | 100,0 |  |      |

#### Método Combinado

|   |       |
|---|-------|
| % C Insaturados (aromáticos + olefínicos) *                     | 27,8  |
| % C Saturados (naftênicos + ramificados + parafínicos lineares) | 72,2  |
| % C Aromático, Alquil (C aromático ligado a alquila)            | 7,2   |
| % C Aromático, H (C aromático não substituído = ligado a H)     | 10,1  |
| fa (fator aromaticidade)  | 0,278 |
| % H Aromático   | 5,9   |
| % H Olefínico   | 0,2   |
| % H alfa  | 10,9  |
| % H beta  | 60,6  |
| % H gama  | 21,7  |
| % H Saturado  | 94,0  |
| Relação C/H   | 0,581 |
| % Alcanos lineares  | 26,5  |
| Tamanho médio de cadeias lineares                               | 19,0  |
| % C metílico terminal   | 2,7   |
| % C metílico em ramificação                                     | 5,7   |
| Relação de áreas CH3 Total / CH2 parafínicos                    | 0,35  |
| Relação de áreas CH3 ramificados / CH2 parafínicos              | 0,24  |

\* Quando o % H olefínico for igual a zero, considerar os % C insaturados= % C aromáticos

Tabela 4.5 – Espectrometria RMN do RAP-45.

| COMPOSIÇÃO HIDROGÊNIO  | % molar | COMPOSIÇÃO CARBONO   | % molar |
|------------------------|---------|--|---------|
| H poliaromático (Hdar) | 4,1     | C aromático total  | 28,0    |
| H monoaromático (Hmar) | 2,0     | C saturado total   | 72,0    |
| H aromático total      | 6,0     | <b>Parâmetros estruturais</b>  |         |
| H olefínico            | 0,2     | Índice de substituição de anéis aromáticos<br>(ISA=%C aro / % H aro) | 4,67    |
| H alfa 1               | 1,1     |  |         |
| H alfa                 | 11,2    | R - Índice de oxidação<br>R= (% H alfa / % H sat . total)            | 0,13    |
| H beta 1               | 14,1    |  |         |
| H beta 2               | 47,3    |  |         |
| H beta                 | 61,3    |  |         |
| H gama                 | 20,8    |  |         |
| H saturado total       | 93,8    |  |         |

|  |       |
|--|-------|
| Somatório  | 100,0 |
| Soma (H aromático + H olefínico + H saturado)  | 100,0 |
| <b>Método Combinado</b>  |       |
| % C Insaturados (aromáticos + olefínicos) *  | 28,0  |
| % C Saturados (naftênicos + ramificados + parafínicos lineares)                          | 72,0  |
| % C Aromático, Alquil (C aromático ligado a alquila)                                     | 7,0   |
| % C Aromático, H (C aromático não substituído = ligado a H)                              | 10,4  |
| fa (fator aromaticidade)   | 0,280 |
| % H Aromático  | 6,0   |
| % H Olefínico  | 0,2   |
| % H alfa   | 11,2  |
| % H beta   | 61,3  |
| % H gama   | 20,8  |
| % H Saturado   | 93,8  |
| Relação C/H  | 0,582 |
| % Alcanos lineares   | 26,5  |
| Tamanho médio de cadeias lineares  | 19,7  |
| % C metílico terminal  | 2,6   |
| % C metílico em ramificação  | 5,3   |
| Relação de áreas CH3 Total / CH2 parafínicos   | 0,33  |
| Relação de áreas CH3 ramificados / CH2 parafínicos                                       | 0,22  |
| * Quando o % H olefínico for igual a zero, considerar os % C insaturados= % C aromáticos |       |

Tabela 4.6 – Espectrometria RMN do RAP-25.

| <b>COMPOSIÇÃO HIDROGÊNIO</b>                                    |                | <b>COMPOSIÇÃO CARBONO</b>                  |                |
|---|----------------|--|----------------|
|   | <b>% molar</b> |  | <b>% molar</b> |
| H poliaromático (Hdar)  | 4,19           | C aromático total                          | 28,2           |
| H monoaromático (Hmar)  | 1,99           | C saturado total                           | 71,8           |
| H aromático total   | 6,12           | <b>Parâmetros estruturais</b>              |                |
| H olefínico   | 0,15           | Índice de substituição de anéis aromáticos | 4,61           |
| H alfa 1  | 1,06           | (ISA=%C aro / % H aro)                     |                |
| H alfa  | 11,36          | R - Índice de oxidação                     |                |
| H beta 1  | 13,68          | R= (% H alfa / % H sat . total)            | 0,129          |
| H beta 2  | 48,08          |  |                |
| H beta  | 61,76          |  |                |
| H gama  | 20,33          |  |                |
| H saturado total  | 93,71          |  |                |
| Somatório   | 100,0          |  |                |
| Soma (H aromático + H olefínico + H saturado)                   | 100,0          |  |                |
| <b>Método Combinado</b>   |                |  |                |
| % C Insaturados (aromáticos + olefínicos) *                     |                |  | 28,17          |
| % C Saturados (naftênicos + ramificados + parafínicos lineares) |                |  | 71,84          |
| % C Aromático, Alquil (C aromático ligado a alquila)            |                |  | 6,86           |
| % C Aromático, H (C aromático não substituído = ligado a H)     |                |  | 10,54          |

|  |       |
|--|-------|
| fa (fator aromaticidade)                           | 0,282 |
| % H Aromático                                      | 6,12  |
| % H Olefínico                                      | 0,15  |
| % H alfa   | 11,36 |
| % H beta   | 61,76 |
| % H gama   | 20,33 |
| % H Saturado                                       | 93,71 |
| Relação C/H  | 0,582 |
| % Alcanos lineares                                 | 26,50 |
| Tamanho médio de cadeias lineares                  | 20,10 |
| % C metílico terminal                              | 2,58  |
| % C metílico em ramificação                        | 5,13  |
| Relação de áreas CH3 Total / CH2 parafínicos       | 0,32  |
| Relação de áreas CH3 ramificados / CH2 parafínicos | 0,21  |

\* Quando o % H olefínico for igual a zero, considerar os % C insaturados= % C aromáticos

Em análise as Tabelas 4.1 a 4.6 para a espectroscopia RMN (espectros de hidrogênio e carbono -  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ ), foi possível obter informações em termos de parâmetros estruturais do ligante, tais como a quantidade de carbonos e hidrogênios aromáticos, e o índice de substituição de anéis aromáticos, que nada mais é do que a relação do percentual de carbono por hidrogênio existente na amostra. Além também de outros componentes de carbono e hidrogênio, onde Cravo (2016) afirma que todos os tipos de carbonos e hidrogênios podem ser obtidos da integração de cada espectro em uma região específica, sendo essa região, a de radiofrequências (RF).

Analisando as frações de componentes, dentre as amostras de ligantes estudados, o ligante OXI, Tabela 4.3, possui a menor formação de hidrogênios aromáticos, de maneira que o teor de hidrogênios saturados no material mantém relacionado com o nível de envelhecimento o material. Onde para os ligantes quanto maior o envelhecimento e a taxa de reciclagem maior serão os quantitativos de percentual dos  $\text{H}_{\text{sat}}$ . Apresentando os ligantes RAP-45 e RAP25 com valores de  $\text{H}_{\text{sat}}$  menores se comparado ao ligante oxidado e RAP-100.

Tal redução do quantitativo de  $\text{H}_{\text{sat}}$  pode ser atribuído a funcionalidade do AR-5 no material, pois conforme demonstrado na Tabela 4.2, o agente de reciclagem possui o menor percentual molar de carbono, e com isso ao realizar a substituição dos anéis aromáticos durante as radiofrequências, há uma migração considerável de hidrogênio saturado para preencher a massa molar do carbono da amostra, justificando o crescimento do  $\text{H}_{\alpha}$  ao passo que diminui o percentual de ligante do RAP e redução do ISA, conforme mostrado na Figura 4.10.

Assim, quanto menor for a massa molar de  $\text{H}_{\alpha}$  da amostra, maior será a quantidade de carbonos saturados e maior será o seu nível de enrijecimento (degradação), pois o acredita-se

que H $\alpha$  esteja em uma posição transitória em relação ao anel aromático, ou seja, será o elemento mais fácil de ser retirado durante a reação de oxidação e envelhecimento da amostra. Análises variando o tempo de envelhecimento dos materiais seriam bem vindas para comprovar o comportamento relatado, tais como as realizadas por Takahashi (2020), onde ao realizar o RMN em amostras envelhecidas em distintos períodos notou a transição do H $\alpha$ .

Outro ponto de destaque refere-se ao índice de oxidação, as amostras que apresentam menor rigidez e conseqüentemente uma maior massa molar de hidrogênio aromático está mais susceptível ao processo de oxidação, apresentando então índices “R” superiores. Ao comparar o índice de oxidação da amostra de AR-5 com a do ligante virgem, nota-se que o agente apresenta mais susceptível, uma vez que a amostra de CAP 50-70 já passou pelo envelhecimento. É interessante definir que o índice de oxidação se refere a facilidade que o material tem de oxidar, ou seja, perder a sua fração aromática, para não ser confundido com o quanto este apresenta oxidado.

Neste tocante, as análises de espectroscopia RMN são muito bem aceitas na comunidade acadêmica para avaliar alterações nas estruturas químicas dos ligantes asfálticos. Em alguns estudos os resultados de RMN têm sido confrontados com os de outras técnicas, como Infravermelho e Reologia, de modo a se obterem correlações, principalmente quanto ao processo de mudança estrutural com o envelhecimento do material (Zhang e Hu, 2015; Filippelli *et al.*, 2014).

#### **4.1.1.6 Microscopia de força atômica (AFM)**

Por meio da realização do ensaio de microscopia de força atômica, foram analisadas em cada amostra de ligante do estudo, duas regiões de superfície, escolhidas aleatoriamente, e que se encontram detalhados nas Figuras 4.11 a 4.16.

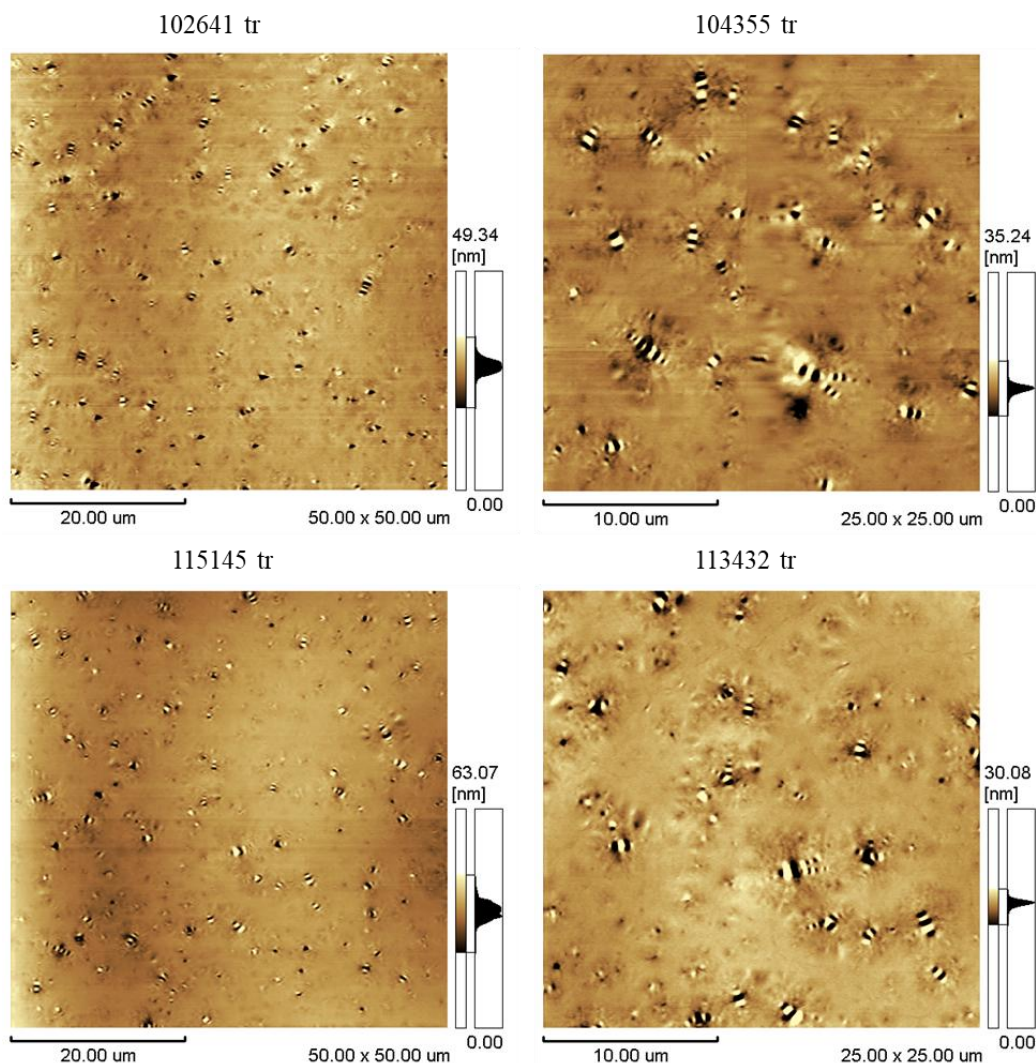


Figura 4.11: Micrografias de força atômica da amostra de ligante asfáltico virgem

Analisando a Figura 4.11, nota-se que as imagens com área de varredura de  $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$  (102641 tr, 115145 tr) demonstraram que a superfície da amostra de ligante asfáltico virgem apresenta-se bastante homogênea, com características morfológicas e topográficas semelhantes nas duas regiões.

As superfícies demonstram estar relativamente planas (histograma de alturas da imagem, no lado direito de cada micrografia, indicam variações de altura menores do que 65 nm), com a presença das chamadas microestruturas tipo *bee* ou fase *catana* (*catana phase*), que são regiões com listras transversais claras (mais altas) e escuras (mais baixas), distribuídas homogeneamente sobre a superfície de uma matriz plana de asfalto (*para phase*) (Zhang, 2020 e Hung, 2015).

Observando ainda as regiões com microestruturas tipo *bee*, nota-se que algumas dessas microestruturas têm diferentes orientações e dimensões, partindo de um mesmo ponto,

conforme mensurado na Figura 4.12. Esse arranjo sugere que, durante o processo de ganho de viscosidade (solidificação) do ligante asfáltico, voláteis gasosos, provenientes de camadas mais internas, provocaram um estiramento na superfície, rompendo alguns pontos da fina camada da superfície, gerando o que se visualiza como listras escuras, e deixando mais altas as regiões não rompidas (listras claras), ou seja, caracteriza como um fenômeno de superfície.

Com base na micrografia da amostra 104355 tr listada na Figura 4.12, três regiões foram aleatoriamente escolhidas para medir as larguras das listras escuras e claras (fase *bee*). As regiões escolhidas e indicadas na imagem tiveram suas respectivas ampliações, obtidas digitalmente com o software do AFM, e foram realizadas medidas com o recurso de análise de perfil, do mesmo software.

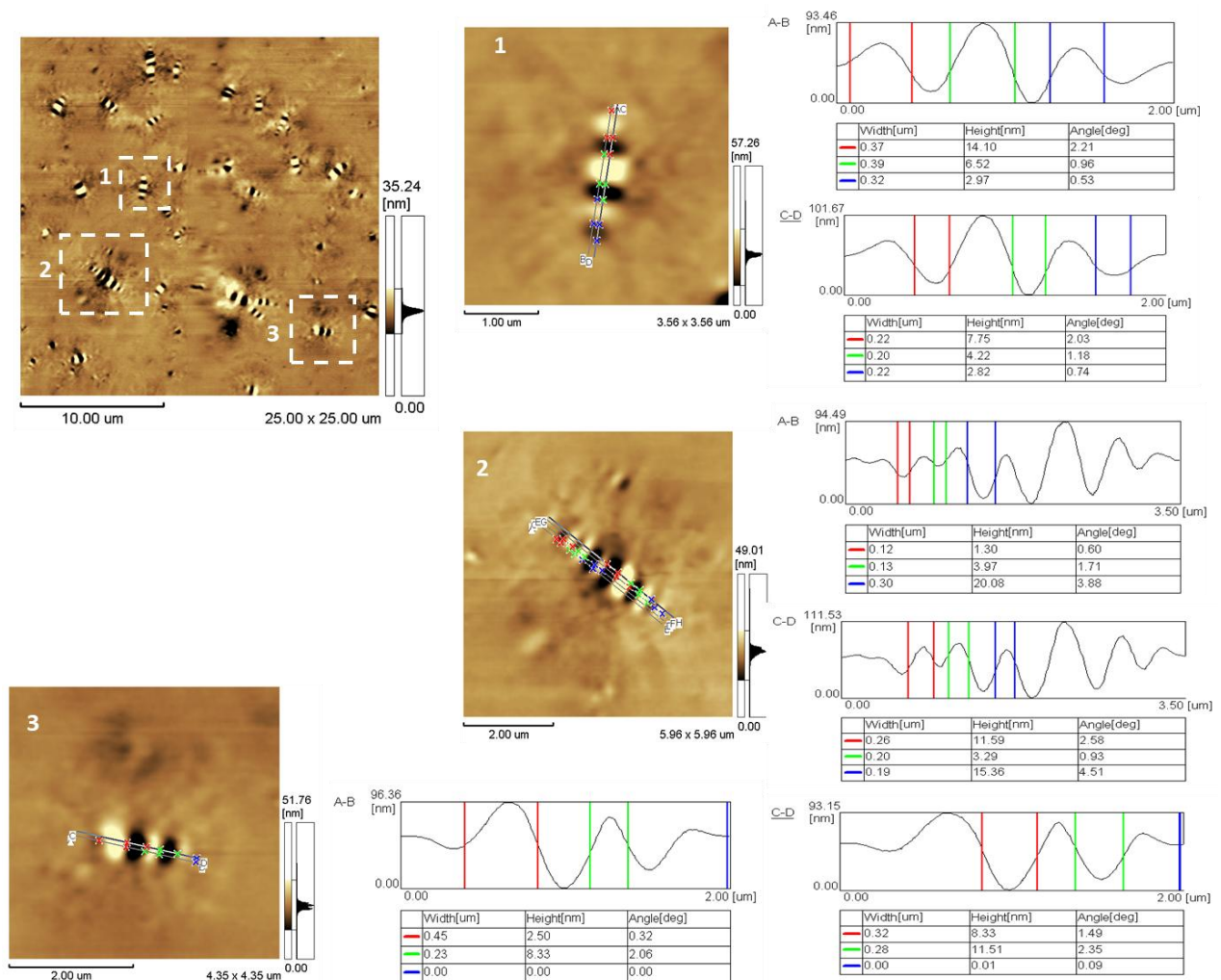


Figura 4.12: Micrografias ampliadas para mensuração da fase *bee* do ligante asfáltico virgem.

Baseada nas imagens, a Tabela 4.7 apresenta os valores obtidos das larguras das listras

tipo *bee*. E pode-se observar que as larguras das listras de tonalidade clara variaram no intervalo de 0,19-0,45  $\mu\text{m}$ , apresentando média de 0,29  $\mu\text{m}$  e um desvio padrão de 0,09, enquanto as listras escuras variaram entre 0,12-0,32  $\mu\text{m}$ , com média de 0,22  $\mu\text{m}$  e um desvio padrão de 0,07 o que sob análise tempestiva, aparentemente não apresentam uma correlação intra ou extra na sub-região pela diferença de largura das *bees* brancas e pretas. Já a Tabela 4.8, que refere se a altura da fase *bee* obtida por meio de um perfil de linha que também está destacado na Figura 4.12. É possível notar por meio do perfil e também dos valores mensurados, que a topografia da *bee* apresenta alturas distintas, com presença de vales e cristas, sendo a *bee* branca o pico e a *bee* preta o vale, assim como observado no estudo de Macedo (2018).

Tabela 4.7 – Dimensão das listras da fase *bee* mensuradas no AFM do CAP 50-70.

| Sub-região | Listra clara ( $\mu\text{m}$ ) | Listra escura ( $\mu\text{m}$ ) |
|------------|--------------------------------|---------------------------------|
| 1          | 0,37                           | 0,22                            |
|            | 0,39                           | 0,20                            |
|            | 0,32                           | 0,22                            |
| 2          | 0,26                           | 0,12                            |
|            | 0,20                           | 0,13                            |
|            | 0,19                           | 0,30                            |
| 3          | 0,45                           | 0,32                            |
|            | 0,23                           | 0,28                            |
| Média      | 0,29                           | 0,22                            |
| D. Padrão  | 0,09                           | 0,07                            |

Tabela 4.8 – Alturas da superfície das listras da fase *bee* mensuradas no AFM do CAP 50-70.

| Sub-região | Listra clara (nm) | Listra escura (nm) |
|------------|-------------------|--------------------|
| 1          | 14,10             | 7,75               |
|            | 6,52              | 4,22               |
|            | 2,97              | 2,82               |
| 2          | 1,30              | 1,59               |
|            | 3,97              | 3,29               |
|            | 20,08             | 15,36              |
| 3          | 8,33              | 2,50               |
|            | 11,51             | 8,33               |

Ainda em análise as Tabelas 4.7 e 4.8, é possível notar que o *offset* (largura entre dois picos ou vales que estavam lado a lado), quer seja da *bee* branca ou preta, variaram bastante, com variação máxima da *bee* branca em 0,26  $\mu\text{m}$  ( $2,6 \times 10^{-7}$  m) e da *bee* preta em 0,20  $\mu\text{m}$  ( $2,0 \times 10^{-7}$  m). As variações podem ser justificadas devido condições operacionais de medidas determinadas pelo software e em razão de propriedade do próprio material, onde devido a *bee* branca ser a parte de superfície mais elevada, a ponta pode deslizar em sua lateral e assim varrer dimensões superiores, que não ocorrem na varredura da largura da *bee* preta.

Já a altura entre o pico mais elevado e o vale mais profundo foi de 18,49 nm ( $1,849 \times 10^{-8}$  m), isso pode ser justificado por erros de leitura da ponta do equipamento em não varrer bem na amostra decorrente da aplicação de carga usada no equipamento, do raio e altura da ponta, e em decorrência dos efeitos de superfície durante o processo de preparação da amostra. Fato também que as grandezas maiores de altura da *bee* branca pode ser justificada devido a medida ser na parte central da listra o que pode por condições de resfriamento da amostra possuir um vazio de ar ocluso, mesmo q seja microscópico.

Logo, referente a análise listada no ligante virgem, há considerações importantes a serem adotadas, tomando por análise a homogeneidade da superfície com presença das *bees* em toda a amostra, e repetitividade de tamanho das mesmas. É possível notar que em sua maioria, as *bees* pretas apresentaram dimensões inferiores e ao mesmo tempo mais uniformes, se comparada com as brancas, análise essa podendo ser justificada pela diferença de elasticidade existentes nas regiões.

Onde Jager *et al.* (2004) identificou em seu estudo que as *bees* brancas e pretas apresentavam diferença de rigidez, e Pizzorno (2010) ao observar o mesmo comportamento concluiu que a *bee* preta apresentava maior elasticidade do que a branca, justamente pela formação de maiores alturas no perfil de linha. Assim decorrente das considerações existentes de outros estudos e do comportamento obtido no ensaio, pode-se descrever que as *bees* são estruturas complexas constituídas parcialmente por asfaltenos, o que descreve a sua diferença de rigidez e seus efeitos de superfície.

No que concerne à análise do ligante recuperado do RAP (oxidado), apresentado na Figura 4.13, é evidente pelas imagens topográficas obtidas, que a superfície da amostra aparenta uma elevada heterogeneidade, com presença de poros e sem nenhuma similaridade com a topografia obtida na amostra de ligante virgem.

Realizada uma análise comparativa entre as micrografias obtidas na amostra do ligante recuperado, em duas regiões aleatórias para uma área de varredura de  $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$ , observa-se que, além da maior variação de alturas no histograma (lado direito de cada imagem), 132 nm, 217 nm, a primeira região avaliada apresenta poros de tamanhos variados, distribuídos heterogeneamente na superfície, além de demonstrar possuir uma espécie de grãos dispersos isoladamente em algumas regiões da superfície.

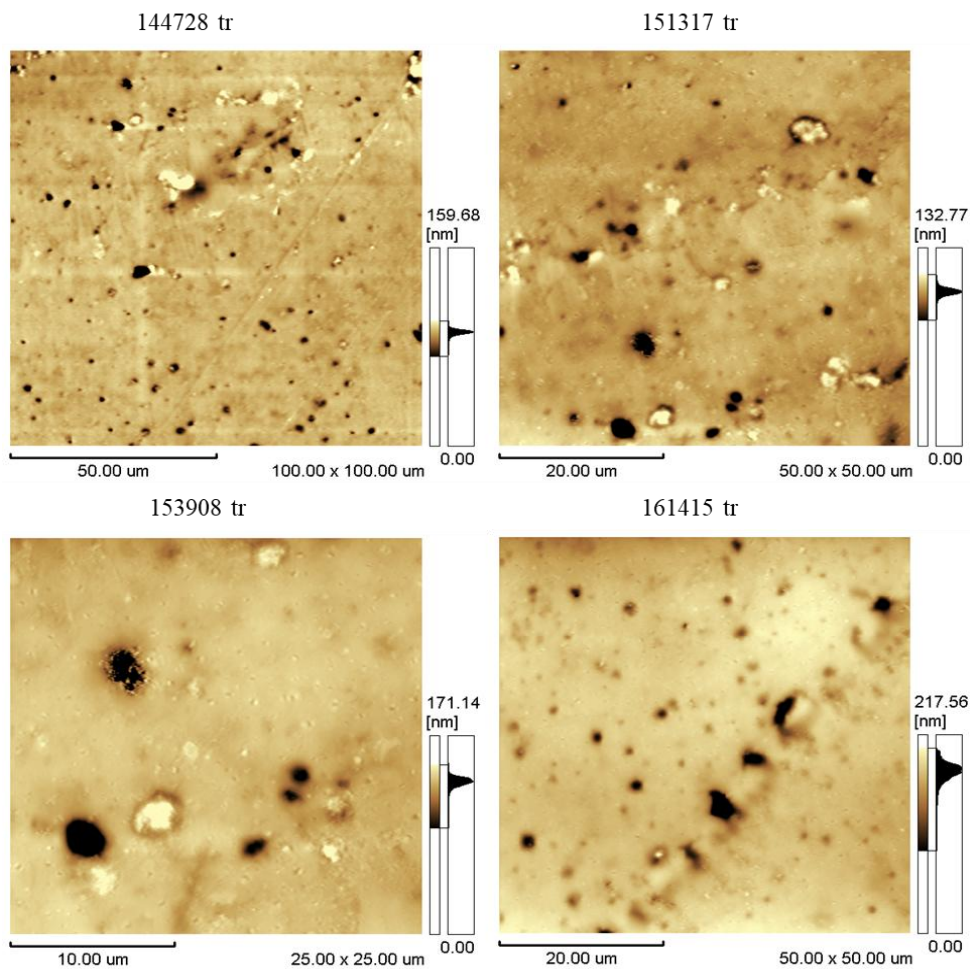


Figura 4.13: Micrografias de força atômica da amostra de ligante asfáltico oxidado.

Assim, em observação a micrografia obtida na região 144728 tr, nota-se a presença de grãos apenas na parte superior da micrografia, 100  $\mu\text{m}$  x 100  $\mu\text{m}$ . Já a na região listada na micrografia 153908 tr, que trata da ampliação da micrografia da amostra 144728 t, com escala de área de varredura de 25  $\mu\text{m}$  x 25  $\mu\text{m}$ , foi possível notar a presença os poros de tamanhos diversos, distribuídos na superfície, e também a presença de espécie de grãos pequenos, que assemelham à um material de tipologia distinta da constituinte de um ligante.

Na região descrita pela micrografia 161415 tr, observa-se a presença de grãos menores que os da região da micrografia 151317 tr, e a ausência da fase *bee* no respectivo material, mesmo tendo sido o material aquecido em temperatura superior em 10°C da amostra de ligante virgem.

Santos *et al.* (2014) afirmam que quando o ligante é aquecido em temperaturas inferiores a 110 °C não é detectável a presença da catanafase (*bee*) e perifase sendo essas possíveis de serem visualizadas apenas após o aquecimento do material em temperatura superior a 110 °C.

Contudo mesmo tendo sido o ligante recuperado do RAP aquecido a 160°C, não houve detecção da catanafase e parafase na amostra.

Decorrente da variabilidade e ausência das *bees*, foi realizada a mensuração dos poros da amostra, para buscar uma melhor compreensão do comportamento do material. O detalhamento das áreas que foram realizadas as medidas encontram-se evidenciados na Figura 4.14, e as medidas descritas nas Tabelas 4.9 e 4.10.

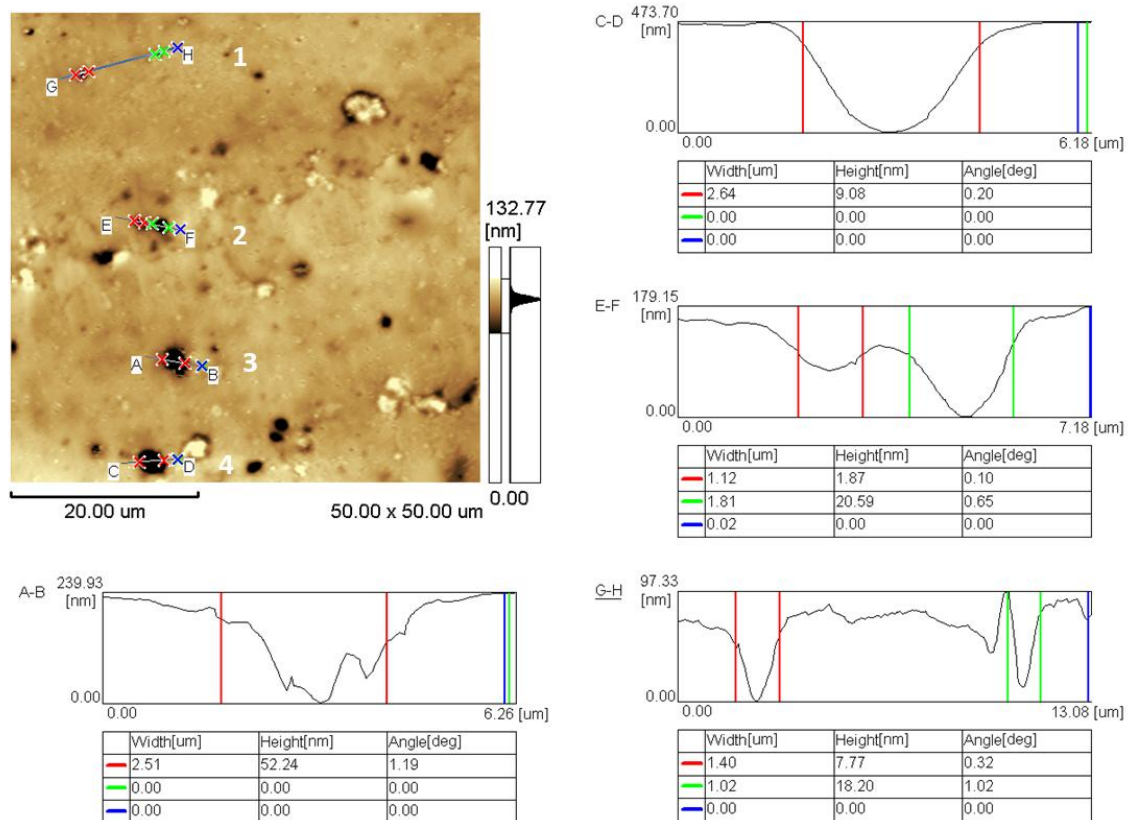


Figura 4.14: Micrografias ampliadas para mensuração de poros e grãos presentes a amostra de ligante oxidado.

Tabela 4.9 – Dimensão dos poros mensurados no AFM do ligante oxidado.

| Sub-região | Poros escuros (µm) |
|------------|--------------------|
| 1          | 1,40               |
|            | 1,02               |
| 2          | 1,12               |
|            | 1,81               |
| 3          | 2,51               |
| 4          | 2,64               |
| Média      | 1,60               |
| D. Padrão  | 0,69               |

Tabela 4.10 – Alturas da superfície mensuradas no AFM do ligante oxidado

| Sub-região | Poros escuros (nm) |
|------------|--------------------|
| 1          | 7,77               |
|            | 18,20              |
| 2          | 1,87               |
|            | 20,59              |
| 3          | 52,24              |
| 4          | 9,08               |

Por meio da ferramenta de medição integrada ao software do equipamento, foi possível realizar análises apenas nos poros escuros da amostra. As estruturas tipo grãos, devido a irregularidade da sua forma, acarretava em muita dificuldade para varrer a sua largura exata, o que motivou em analisar apenas os poros escuros, e a classificar prematuramente que os grãos presentes na amostra se tratavam de finos pétreos que seriam comprovados por meio de uma análise no microscópio de varredura.

As dimensões dos poros escuros presentes na amostra foram de certa forma similares com média de 1,6  $\mu\text{m}$  e um desvio padrão de 0,6 demonstrando uma representatividade moderada devido o valor da média em relação ao conjunto de dados. Apresentando um intervalo de confiança entre 0,12- 2,08 apenas as sub-regiões 3 e 4 que apresentaram valores superiores ao descrito para o intervalo.

No que tange as alturas obtidas pelo perfil de linha, o comportamento foi o inverso, com variações demasiadas. Tal constatação pode ser atribuída a dificuldade em detectar os picos e vales dos poros, conforme evidenciado na Figura 4.14 por meio do perfil de linha, não se tem uma definição exata do perfil, que pode ser constatado também pelo ângulo do perfil, que em sua maioria encontra-se muito próximo de zero, ou seja regiões sem distinção de elasticidade.

Referente a análise no agente de reciclagem, conforme demonstrado na Figura 4.15 a superfície da amostra do AR é bem semelhante à amostra do ligante virgem CAP 50-70. Tanto a morfologia quanto topografia são bastante similares, apresentando uma distribuição homogênea das microestruturas, em ambas as regiões. As superfícies das regiões analisadas apresentam-se relativamente planas (o histograma de alturas da imagem, no lado direito de cada micrografia, indica variações de altura entre 75 nm e 79 nm, nas imagens de 50  $\mu\text{m}$  x 50  $\mu\text{m}$ ), com microestruturas tipo *bee* também distribuídas homogeneamente sobre a superfície do ligante.

Podendo destacara quantidade de *bees* (fase catana) apresentada na amostra que infere ser bastante superior que o apresentado na amostra de ligante virgem, além também da superfície da amostra apresentar uma matriz mais plana. O que tudo indica estar relacionado com a viscosidade do material e a quantidade de óleos e ceras existentes na composição

microestrutural dos agentes de reciclagem.

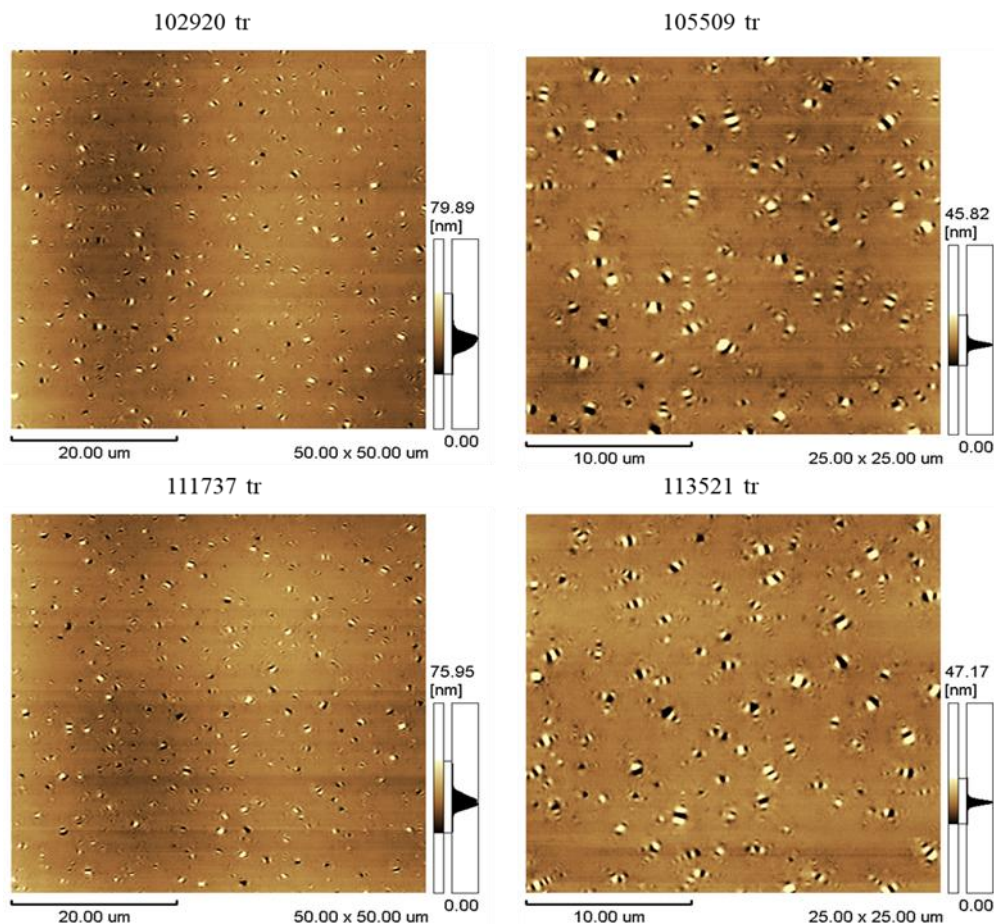


Figura 4.15: Micrografias de força atômica da amostra do agente de reciclagem.

Tal comportamento pode ser explicado devido o material do agente de reciclagem possuir uma grande quantidade de óleo neutro decorrente da sua própria composição, cuja origem é oriunda de óleo de xisto.

Na Figura 4.16 constam evidenciadas as dimensões das *bees* da amostra de agente de reciclagem, e nas Tabelas 4.11 e 4.12 estão descritos os valores de largura e altura das *bees* brancas e pretas.

Em análise a Figura 4.16 é possível notar por meio dos perfis de linha que o comportamento de picos e vales definidos, se fez presente assim como na amostra de ligante virgem, existindo então uma diferença de elasticidade nos componentes do material. No que refere-se ao tamanho das *bees*, descrito na Tabela 4.11, nota-se que as dimensões são similares ao encontrado na amostra de CAP 50-70 em estado virgem. Tal explicação pode ser assumida em decorrência dos agentes de reciclagem serem materiais que são incorporados em mistura com ligantes oxidados com a pretensão de recuperar as características iniciais do material, ou seja, trabalhabilidade aferida pela coesão e adesão do material, propriedades essas existentes

no material virgem.

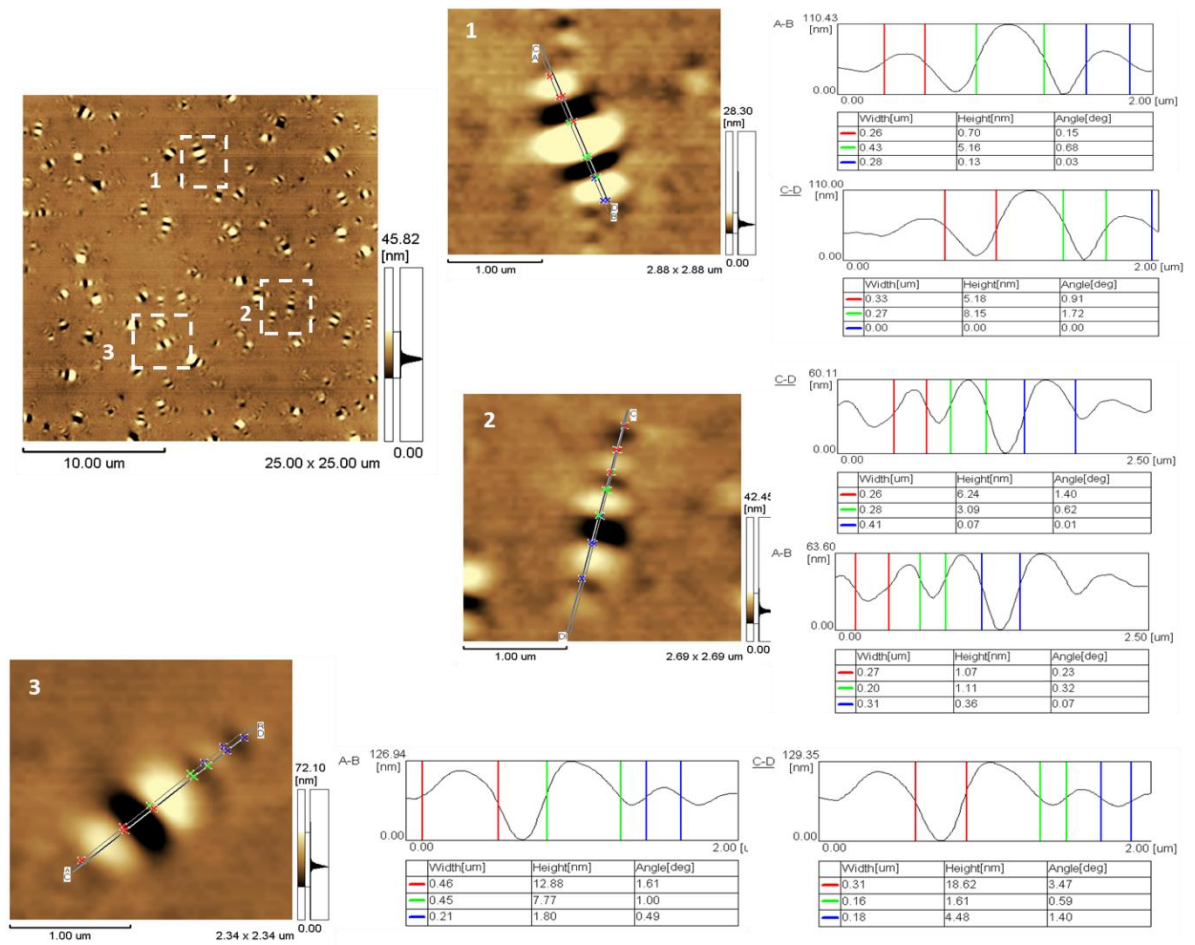


Figura 4.16: Micrografias ampliadas para mensuração da fase *bee* do agente de reciclagem.

Tabela 4.11 – Dimensão das listras da fase *bee* mensuradas no AFM do AR.

| Sub-região | Listra clara (um) | Listra escura (um) |
|------------|-------------------|--------------------|
| 1          | 0,26              | 0,33               |
|            | 0,43              | 0,27               |
|            | 0,28              | -                  |
| 2          | 0,26              | 0,27               |
|            | 0,28              | 0,20               |
|            | 0,41              | 0,31               |
| 3          | 0,46              | 0,31               |
|            | 0,45              | 0,16               |
|            | 0,21              | 0,18               |
| Média      | 0,34              | 0,25               |
| D. Padrão  | 0,10              | 0,07               |

Tabela 4.12 – Alturas das listras da fase *bee* mensuradas no AFM do AR.

| Sub-região | Listra clara (nm) | Listra escura (nm) |
|------------|-------------------|--------------------|
| 1          | 0,70              | 5,18               |
|            | 5,16              | 8,15               |
| 2          | 6,24              | 1,07               |

|   |       |       |
|---|-------|-------|
|   | 3,09  | 1,11  |
|   | 0,07  | 0,36  |
| 3 | 12,88 | 18,62 |
|   | 7,77  | 1,61  |
|   | 1,60  | 4,48  |

Ainda em análise a Tabela 4.11, pode-se observar que as larguras das listras de tonalidade clara variaram no intervalo de 0,21-0,46  $\mu\text{m}$ , apresentando média de 0,34  $\mu\text{m}$  e um desvio padrão de 0,10, enquanto as listras escuras variaram entre 0,16-0,33  $\mu\text{m}$ , com média de 0,25  $\mu\text{m}$  e um desvio padrão de 0,07. Indicando apesar de reduzido, um certo aumento nas larguras das faixas da fase catana.

Pauli *et al.* (2014) relatam que relacionarem o aumento no tamanho das *bees* ao aumento da quantidade de maltenos e óleos na amostra, observaram que em condições de menor viscosidade, há a susceptibilidade de uma maior concentração de material cristalizado (materiais cerosos componentes tais como os asfaltenos) que pode acarretar na variação dos tamanho das *bees*. Ou seja, os asfaltenos se apresentam em cristais maiores quando estão em maiores concentrações num meio de menor viscosidade, que é um meio com elevada quantidade de maltenos, justificando a quantidade de aparições de *bees* na amostra de AR, que possui menor viscosidade.

Estudos desenvolvidos por McCarron *et al.* (2012), indicaram que a porção de cera (asfaltenos) componente dos ligantes asfálticos é a responsável pela formação das *bees*. Intrigado com tal constatação Zhang *et al.* (2012) separaram os asfaltenos dos maltenos e obtiveram a topografia das amostras, e somente a amostra de ligante com os asfaltenos apresentou estruturas do tipo *bee*.

Contudo ao analisar amostras que possuem em sua composição a mistura de ligante virgem, ligante recuperado do RAP e agente de reciclagem, observa que as tendências de comportamento não são as mesmas. As Figuras 4.17, 4.18 e 4.19 descrevem as micrografias das amostras de ligante remanescente com RAP acrescido de ligante virgem e agente de reciclagem, que costumam ser a composição dos ligantes presente em uma mistura asfáltica reciclada.

A Figura 4.17 corresponde a topografia da amostra de ligante RAP-100, o material se trata da mistura ao equivalente a 80% de ligante recuperado do RAP e 20% de AR. Nota-se que decorrente da grande quantidade de ligante oxidado, a matriz da superfície apresenta uma similaridade com a descrita na amostra de ligante recuperado, apresentando uma heterogeneidade e presença de poros. Porém mesmo existindo uma fração pequena de agente de reciclagem da composição do ligante RAP-100, o AR proporcionou uma modificação

microestrutural no material possibilitando uma certa diminuição no tamanho dos poros e, a partir de uma análise mais ampliada, foi possível observar a presença isolada de *bee* na amostra.

Já em observância da topografia do ligante RAP-45 evidenciada na Figura 4.18, decorrente do material possuir uma menor quantidade de ligante oxidado, ou seja sua composição apresenta 45% de ligante recuperado do RAP, 20% de AR e 35% de ligante virgem CAP 50-70, foi notado também a presença isolada de *bees*, decorrente do meio contínuo da amostra apresentar uma quantidade de óleos neutros superiores ao da amostra RAP-100. Ocasionalmente numa matriz de superfície mais uniforme, sem a existência de poros e com um baixo quantitativo de materiais minerais, configurando ainda assim, como material de rigidez elevada.

E no que se refere ao material com menor quantidade de ligante oxidado, o ligante RAP-25, listado na Figura 4.19, ao analisar a topografia do material e os quantitativos de materiais componentes, já era de se esperar que a amostra apresentasse um meio de menor viscosidade devido a composição de ligante virgem somado com AR ser superior à de ligante recuperado do RAP, proporcionando então a aparição de uma quantidade considerável de *bees* e a topografia de uma superfície mais plana.

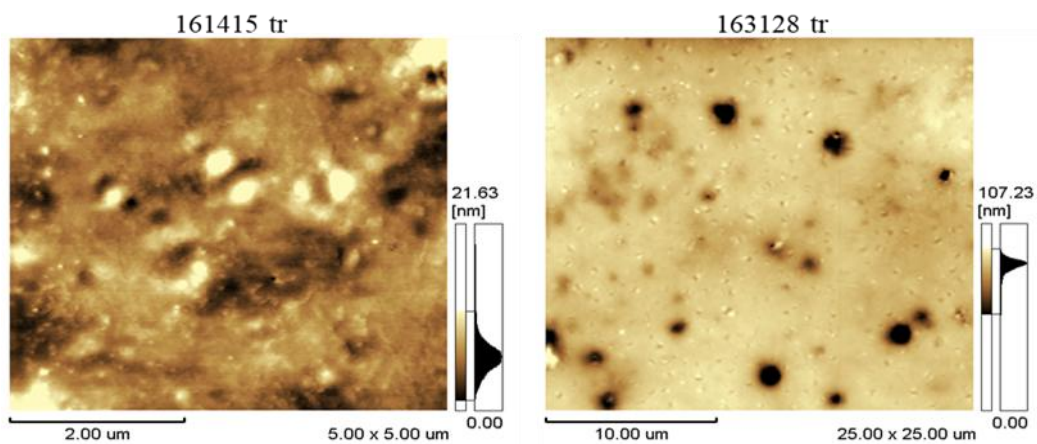


Figura 4.17: Micrografias de força atômica da amostra RAP 100.

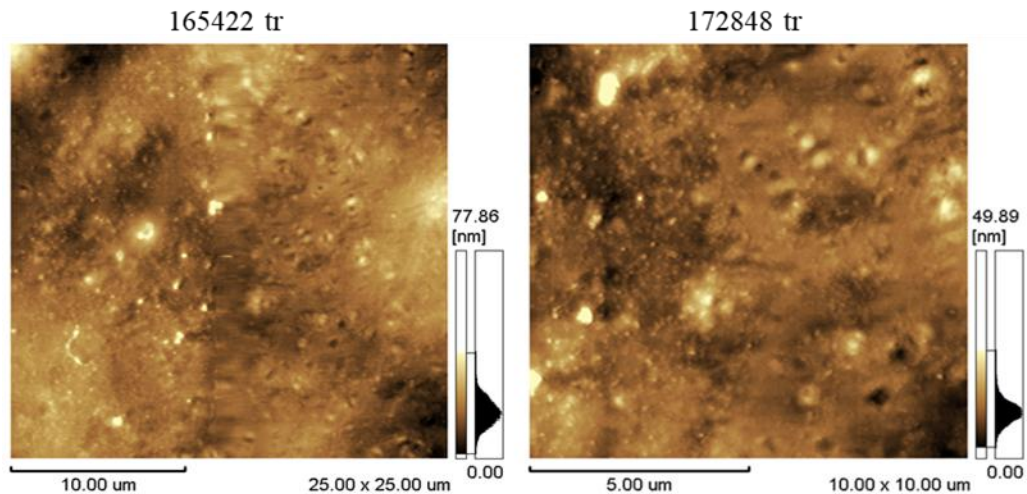


Figura 4.18: Micrografias de força atômica da amostra RAP 45.

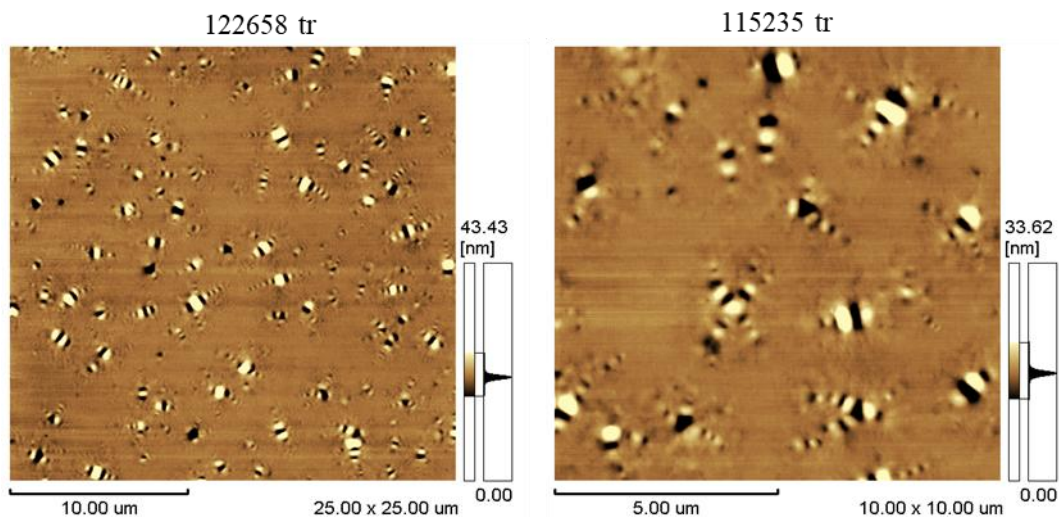


Figura 4.19: Micrografias de força atômica da amostra RAP 25.

Logo, é possível observar analisando as imagens topográficas dos 6 tipos de ligantes estudados, que a presença da estrutura *bee* se fez presente em praticamente todos os tipos de ligantes excetos no ligante recuperado do RAP. Tal explicação pode estar relacionada aos diversos fatores que influenciam na aparência e presença das *bees*, e principalmente a condição do material (puro, envelhecido e ou com incorporação de agentes de reciclagem).

PAULI *et al.* (2011) e ALLEN *et al.* (2013) defendem que a formação das *bees* não pode ser atribuída a apenas um fator, mas sim a uma combinação destes, e pode ser descrito também como a resposta da incompatibilidade de diferentes espécies moleculares de materiais distintos interagindo entre si.

Dentre os fatores envolvidos, pode-se inferir que, a espessura do filme de material depositado sobre a placa de vidro pode influenciar na aparição da catanafase dos ligantes.

Macedo (2018) assume que quanto maior a massa de ligante, e mais espessa fica a superfície da amostra, mais lento será o seu resfriamento, consequentemente isso possibilitará a formação de estruturas mais próximas à catanafase.

Contudo é interessante associar a espessura do filme e o resfriamento com a viscosidade do material, pois para ligantes mais duros há uma tendência de o filme de material ser mais espesso, e mesmo assim não obter estruturas próximas da catanafase. Pois mesmo que se aqueça os ligantes mais rígidos em temperaturas superiores, e erroneamente presumir que o resfriamento destes seriam mais lentos, tal comportamento não se aplica, devido o gradiente térmico do material ser de certa forma elevado, ocasionando numa perda brusca de temperatura já nos primeiros minutos fora do aquecimento, que é o que ocorreu nas amostras de ligante recuperado do RAP e o ligante RAP-100.

Logo, considerando o fator temperatura, MORAES *et al.* (2009) observaram ao realizar uma análise pelo AFM em amostras condicionadas termicamente, que a estrutura *bee* se desagrega e se agrega em função da temperatura, e que estas temperaturas coincidem com a fusão e recristalização da parcela de asfalto presente nos ligantes.

Nesse contexto, DAS *et al.* (2015) chama esse processo como sendo um mecanismo de separação de fases, ao observarem que a mobilidade das diferentes fases encontradas no ligante se correlacionava bem com os resultados da calorimetria diferencial. Levando-os a concluir que a separação de fases ocorre dentro de uma variação de temperatura de cristalização para cada amostra de ligante analisado, e que a separação de fases está relacionada às frações cristalizáveis. –

#### **4.1.2 Caracterização Reológica**

No que diz respeito à caracterização reológica, foram realizadas análises nos ligantes CAP 50-70, AR-5, ligante recuperado do RAP, ligantes RAP-100, RAP-45 e RAP-25. Para a obtenção dos valores de módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ) utilizados no ajuste sigmoidal, e para o cálculo da compilância não recuperável foram realizadas três repetições (amostras) para cada condição experimental. Para determinação do PG de baixa e  $\Delta T_c$  foram realizadas análises em duas amostras de cada tipologia de material.

##### **4.1.2.1 Curvas mestras de $|G^*|$ e $\delta$**

As propriedades reológicas dos ligantes foram avaliadas a partir do ensaio de varredura de frequência e temperatura (ASTM D7175/25). As curvas mestras do módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) e ângulo de fase ( $\phi$ ) dos ligantes, foram plotadas para temperatura de referência

de 28°C, utilizando o modelo de ajuste sigmoidal para ligantes asfálticos, temperatura essa também adotada como sendo a de referência por Ferreira (2022) que analisou o mesmo CAP 50-70. As curvas mestras são apresentadas na Figura 4.20, sendo que para o ligante CAP 50-70, foram considerados dois cenários, estando este na condição virgem e envelhecido a curto prazo pelo RTFOT.

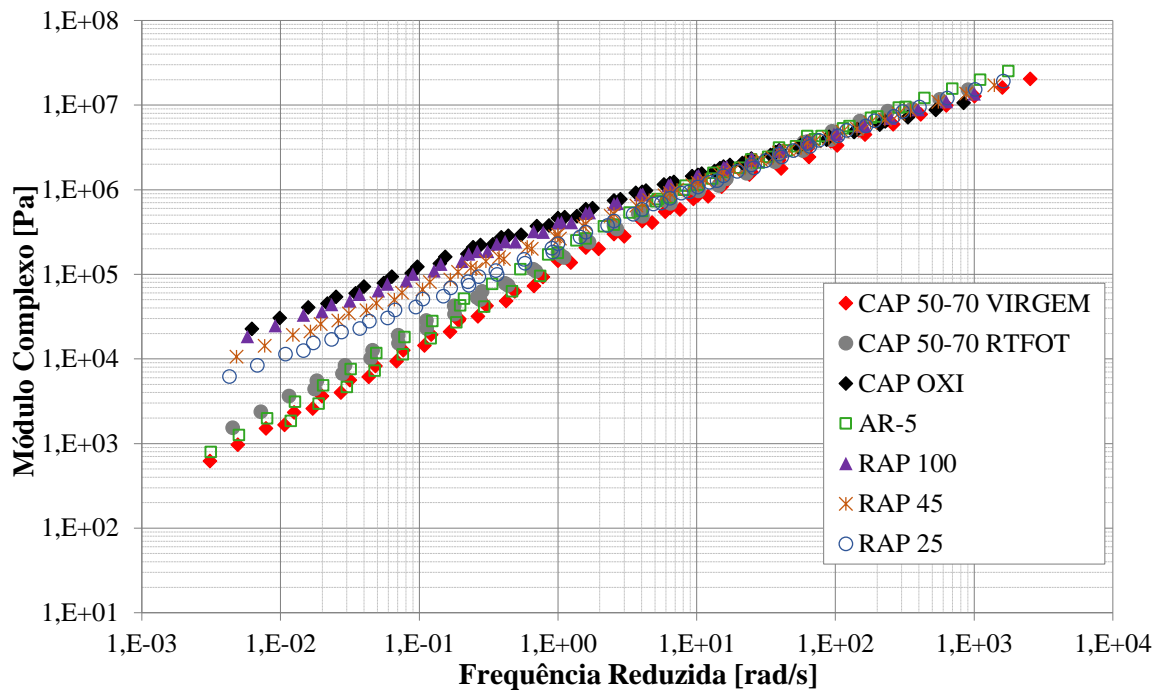


Figura 4.20 –Curva mestra dos ligantes na TR de 28°C |G\*|.

Em análise a Figura 4.20 avaliando as curvas mestra do ligante CAP 50-70 na condição virgem e na condição envelhecida a curto prazo, por se tratar do mesmo material avaliado por Ferreira (2022) o comportamento ocorreu de modo similar ao descrito na pesquisa, com ambas apresentando um crescimento do módulo de cisalhamento dinâmico |G\*| gradativo ao aumento das frequências. Tal comportamento foi justificado por Ferreira (2022) como sendo característico ao comportamento do material quando este está em baixas temperaturas, tendendo a se comportar como um sólido elástico. Neste cenário o ligante CAP 50-70 RTFOT não apresentou discrepância exagerada, pois o envelhecimento a curto prazo não ocasionou em grandes alterações na resposta viscoelástica do material, o que difere quando se avalia um cenário para baixas frequências e altas temperaturas.

A curva do AR-50 ficou entre o gap do CAP 50-70 na condição virgem e envelhecido, tal comportamento de se aproximar do ligante virgem era esperado em razão do material possuir uma grande quantidade de aromáticos em sua composição, que tende a ser perdida quando se

tem eventos de envelhecimento do material. Contudo este ainda apresentou módulos de cisalhamento ainda superiores ao do CAP 50-70 virgem de maneira que a frequência se convergia. Avaliando para situações de maiores frequências, que corresponde a baixas temperaturas, o material apresentou  $|G^*|$  superiores que todos os demais materiais analisados. Isso demonstra a sua boa aplicabilidade na manutenção da trabalhabilidade dos materiais mais rígidos.

Referente ao ligante, oxidado este apresentou os maiores valores de  $|G^*|$  para baixas frequências, que corresponde a elevadas temperaturas, e isso pode conferir em uma maior resistência à deformação permanente. Mas em contrapartida, para altas frequências apesar da proximidade das curvas, é notório a existência de um incremento de rigidez que pode ser prejudicial a fadiga, exclusivamente quando se tem ligantes com elevados teores de material remanescente do RAP, que é o caso do ligante oxidado e também do ligante RAP 100 e RAP 45, que apresentaram comportamento semelhante. Komidi *et al.* (2020) e Mazzoni *et al.* (2020) relatam que o processo de oxidação e envelhecimento ocasionam em ganhos de rigidez que podem ser inversamente proporcionais ao desempenho de trincamento térmico.

Já o RAP 25 por possuir mais material virgem do que oxidado na composição, apresentou um comportamento intermediário no cenário de materiais com ligante remanescente do RAP e materiais com ligantes virgens, isso pode configurar em bom desempenho tanto para altas quanto para baixas temperaturas, o que resultaria em desempenho a fadiga e a deformação permanente.

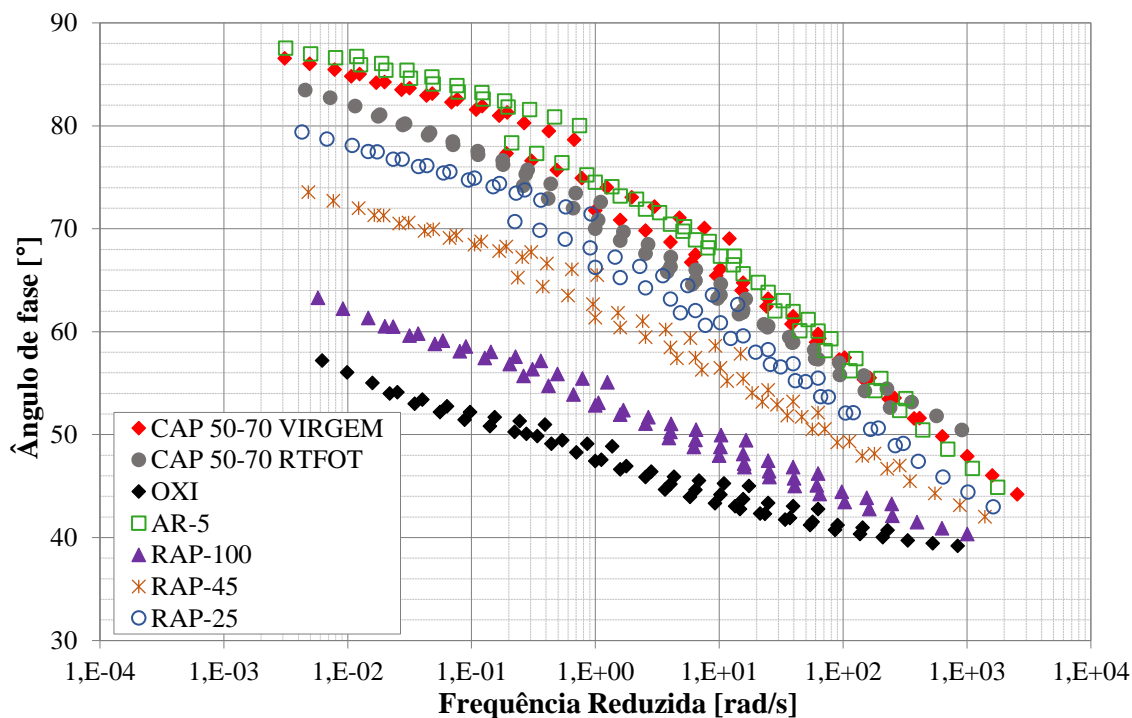


Figura 4.21 –Curva mestra dos ligantes na TR de 28°C-  $\delta$ .

Tendo em vista que o ângulo de fase mede a proporção relativa da resposta elástica recuperável, ou viscosa não recuperável a uma carga aplicada, as mesmas análises realizadas para o módulo de cisalhamento dinâmico podem ser aplicadas ao visualizado no ângulo de fase dos ligantes.

De acordo com a Figura 4.21, os materiais com maior percentual de ligante recuperado do RAP apresentaram menores ângulos de fase, e isso representa que o material se encontra com um comportamento mais elástico, ao passo que materiais com ângulos de fase próximos de 90° indicam um comportamento puramente viscoso.

Tal comportamento para os materiais com elevado teor de ligante oxidado é de certo modo questionável, uma vez que os ligantes do RAP tendem a tornar o material mais rígido, e era então esperado que o ligante oxidado e os ligantes do *blending* apresentassem uma certa dificuldade em descrever uma resposta elástica e recuperável, decorrente da viscosidade. Porém o comportamento foi o inverso.

Tal inversão leva a consideração, que é necessário avaliar o comportamento mecânico por outros métodos também, pois a metodologia pode apresentar eficácia em descrever e orientar a tendência de desempenho do material, mas ela pode não ser determinística.

Além das curvas, foram obtidos por meio do ajuste do modelo sigmoidal e com auxílio da função solver do software Excel, as variáveis do modelo e os coeficientes de translação para cada ligante estudado, cujos dados encontram-se detalhados na Tabela 4.13. Cumpre destacar

que os valores de módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ) dos ligantes, foram determinados por meio da média da tríplice de amostras ensaiadas de cada material.

Tabela 4.13 – Variáveis do modelo sigmoidal aplicada nos ligantes do estudo.

| Ligante          | delta ( $\delta$ ) | alfa ( $\alpha$ ) | beta ( $\beta$ ) | gama ( $\gamma$ ) | a         | b         | c     |
|------------------|--------------------|-------------------|------------------|-------------------|-----------|-----------|-------|
| CAP 50-70 virgem | -0,247             | 8,526             | -0,493           | 0,434             | 8,18E-04  | -1,71E-01 | 4,119 |
| CAP 50-70 RTFOT  | -0,264             | 8,192             | -0,432           | 0,429             | -2,80E-05 | -9,54E-02 | 2,693 |
| Oxidado          | -0,241             | 9,029             | -0,626           | 0,268             | 5,78E-05  | -9,60E-02 | 2,657 |
| AR-5             | 0,08               | 8,160             | -0,532           | 0,474             | 4,60E-04  | -1,41E-01 | 3,588 |
| RAP-100          | -0,245             | 9,619             | -0,434           | 0,251             | 1,94E-04  | -1,08E-01 | 2,895 |
| RAP-45           | -0,246             | 10,286            | -0,219           | 0,244             | 4,37E-04  | -1,32E-01 | 3,341 |
| RAP-25           | 1,865              | 6,867             | -0,0247          | 0,402             | 5,29E-04  | -1,41E-01 | 3,534 |

Conforme dados da literatura, a oxidação e o envelhecimento dos ligantes, acarretam em um material menos sensível aos efeitos de variação de temperatura quando comparado aos materiais virgens, como é o caso do ligante CAP 50-70 virgem e do agente de reciclagem (Ferreira 2022, Takahashi 2020, Espinosa *et al.*, 2021).

Uma vez que os resultados tendem a se sobrepor, ainda que, por efeito do envelhecimento experienciado no RTFOT, resulte em um ligante menos sensível aos efeitos de variação da temperatura, originando resposta mais elástica quando comparado ao ligante virgem, tendência essa corroborada pela literatura (Espinosa *et al.*, 2021; Lopes *et al.*, 2020; Xin *et al.*, 2020).

#### 4.1.2.2 Multiple Stress Creep Recovery -MSCR

O ensaio de fluência e recuperação sob tensão múltipla-MSCR (ASTM D7405-24), que também integra os ensaios da especificação Superpave, teve a finalidade de caracterizar os ligantes asfálticos com base no seu comportamento à deformação permanente.

Tendo em vista a aplicabilidade do MSCR na classificação por desempenho de ligantes asfálticos dado o nível de tráfego. No presente trabalho não foram estabelecidos critérios para dosagem de misturas asfálticas, assim, o ensaio foi realizado com vistas avaliar a influência que o grau de oxidação do ligante e a adição de agentes de reciclagem podem exercer na resistência à deformação permanente do material. Desse modo, o ensaio foi conduzido na faixa de temperatura de 22 a 76 °C, variando a cada 6°C, tendo sido avaliada a compilância na temperatura de 58°C, utilizando amostras com geometria de 25mm de diâmetro e gap de 1mm. Os resultados para o parâmetro de compilância não recuperável ( $J_{nr}$ ) ponderado para a tensão de 100 Pa e de 3200 Pa, constam apresentados nas Figuras 4.22 a 4.24, e os referente a temperatura de 58°C constam detalhados na Figura 4.25.

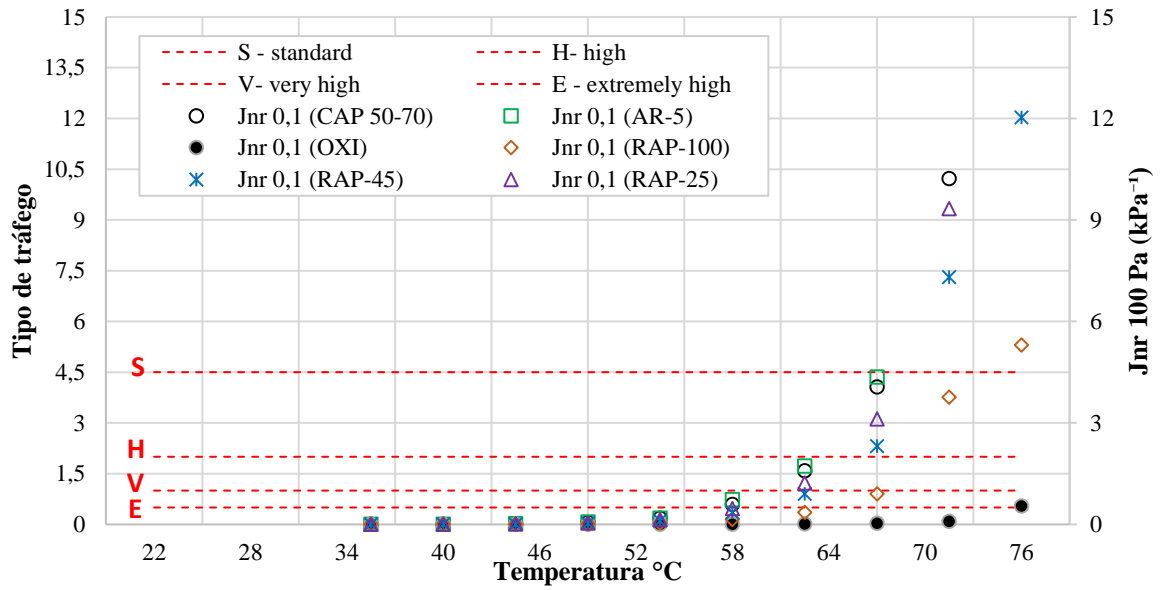


Figura 4.22 - Compilâncias não recuperáveis à 100 Pa.

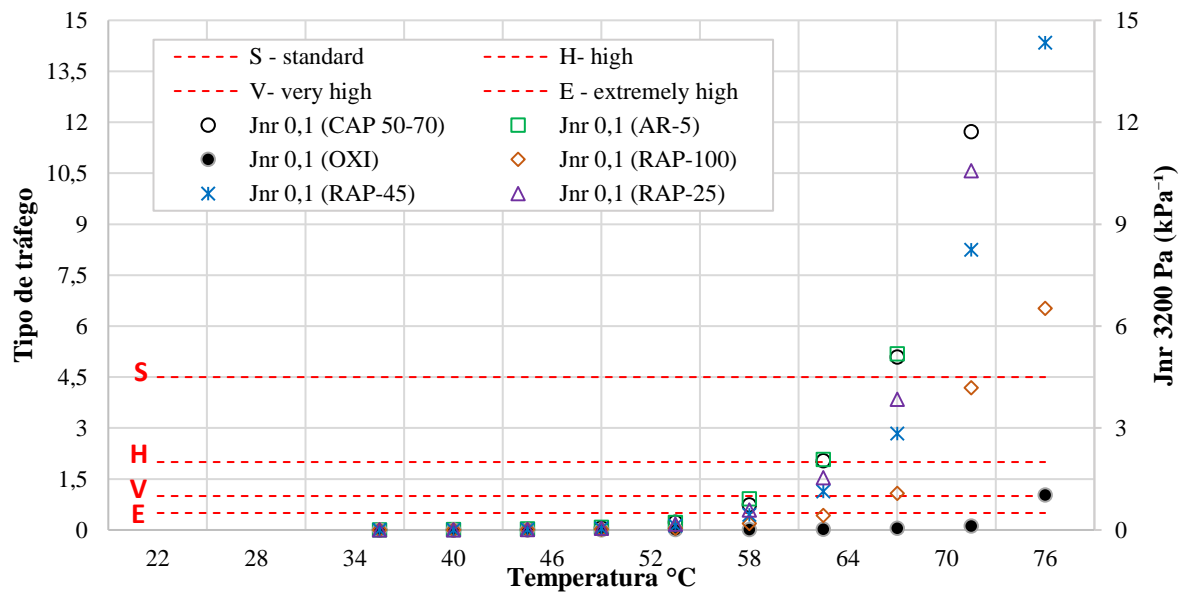


Figura 4.23 - Compilâncias não recuperáveis à 3200 Pa.

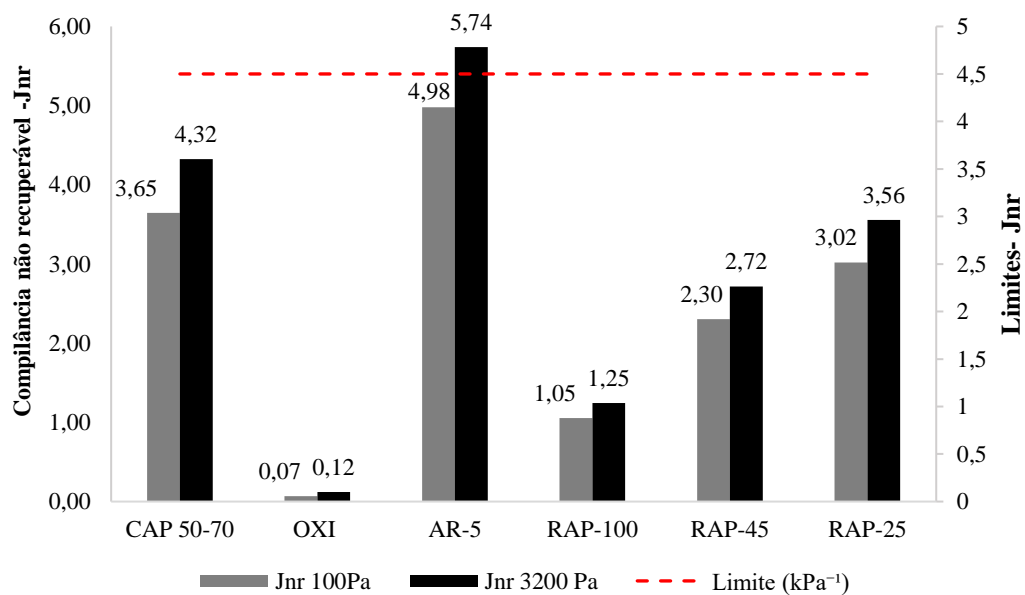


Figura 4.24 - Complâncias não recuperáveis à 100 e 3200 Pa.

Analisando as Figura 4.22 a 4.24, que correspondem as complâncias ponderadas a tensão de 100 Pa e 3200Pa dos ligantes do estudo, nota-se que o AR-5, quando avaliado isoladamente não atende o critério definido pela AASHTO M 332, configurando como um material de baixa resistência a deformação permanente, e que não suportaria o carregamento de um tráfego do tipo padrão (S). No entanto não se aplica analisar o agente de reciclagem isoladamente pois ele se trata de um componente utilizado para melhorar as propriedades do ligantes em mistura.

No entanto ainda em análise a mesma figura, pelos dados é possível observar que o restante dos materiais atendem ao volume de tráfego padrão, estando o CAP 50-70 na classificação padrão (S), o OXI na classificação para tráfego extremamente pesado (E), o RAP-100 na classificação para tráfego pesado (V), e o RAP-45 e RAP-25 na classificação para tráfego padrão (S).

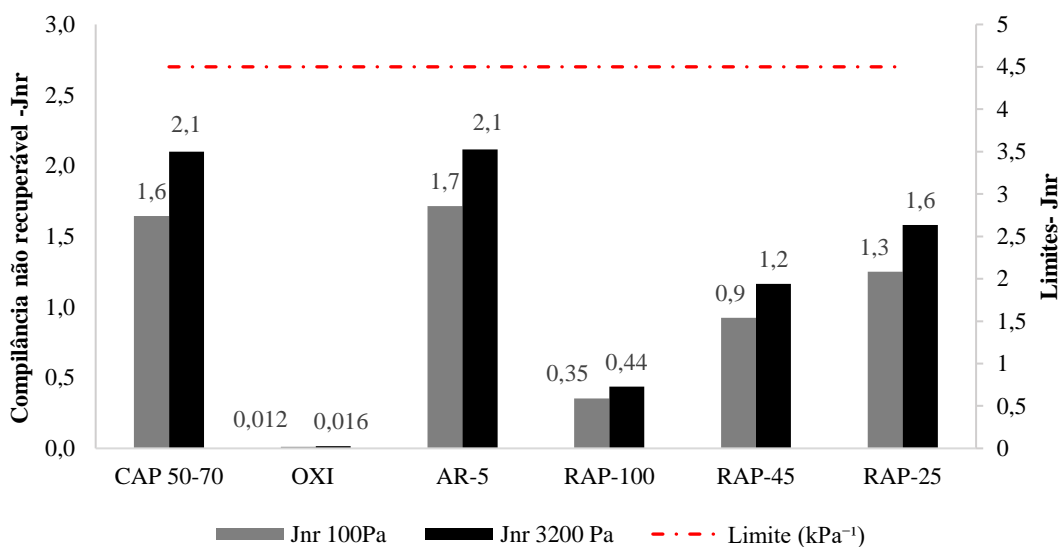


Figura 4.25 - Compilâncias não recuperáveis à 100 e 3200 Pa à 58°C.

No que se refere a Figura 4.25, que corresponde as compilâncias não recuperáveis na temperatura de 58°C, que seria a temperatura do PG de alta para o referido estudo, situação essa descrita como mais crítica, decorrente do material apresentar dificuldades de detectar o retorno elástico, devido a viscosidade que o material nessa condição (Santos, 2017).

Nota-se então que todos os materiais atenderam ao limite estabelecido na AASHTO M332, com mudança do comportamento do CAP 50-70 com uma redução considerável do Jnr, e do AR-5 que passa a ser classificado para um tráfego padrão (S), enquanto o RAP 25 está classificado para um tráfego pesado (H), RAP-45 para muito pesado (V), e RAP 100 e OXI para um tráfego extremamente pesado (E).

É possível associar por meio dos resultados que o teor de material envelhecido na amostra ocasiona na redução do Jnr o que conseqüentemente infere em maior resistência a deformação permanente. Situação similar que ocorre em ligantes modificados com polímeros elastoméricos ou com borracha, que também apresentam redução da compilância, conforme estudos de Domingos (2011).

Com vistas a comprovar que o material não esteja muito sensível as alterações dos níveis de tensões aplicadas, e nem propensos ao surgimento de deformação permanente, foi realizado o cálculo das diferenças das compilâncias não recuperáveis. Cujo critério para confirmação da não sensibilidade do material, é que este não ultrapasse o limite de 75%. Os valores do Jnr, diff calculados estão detalhados na Figura 4.26, e na Figura 4.27 consta o Jnr diff para temperatura de 58°C.

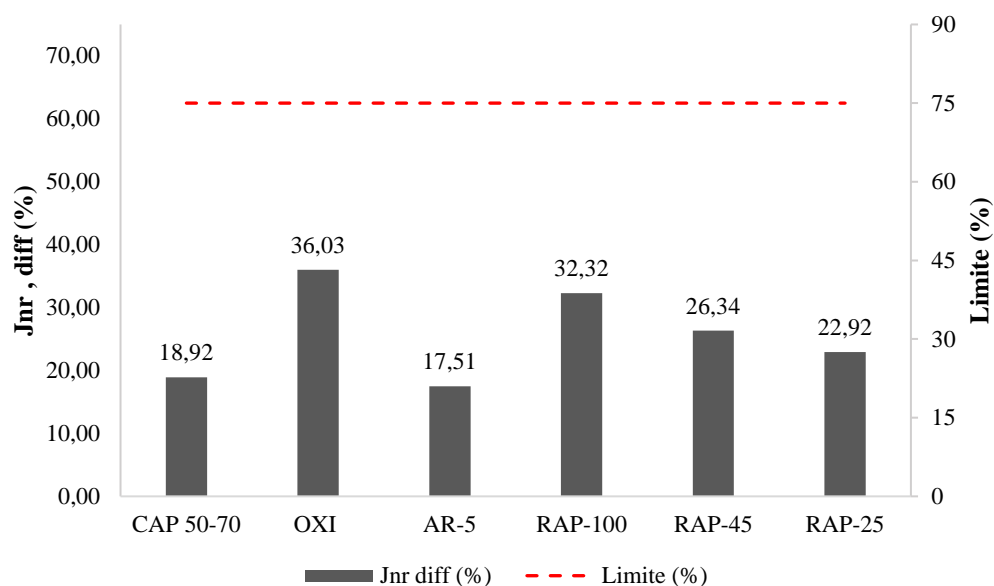


Figura 4.26 – Diferença percentual – Jnr diff.

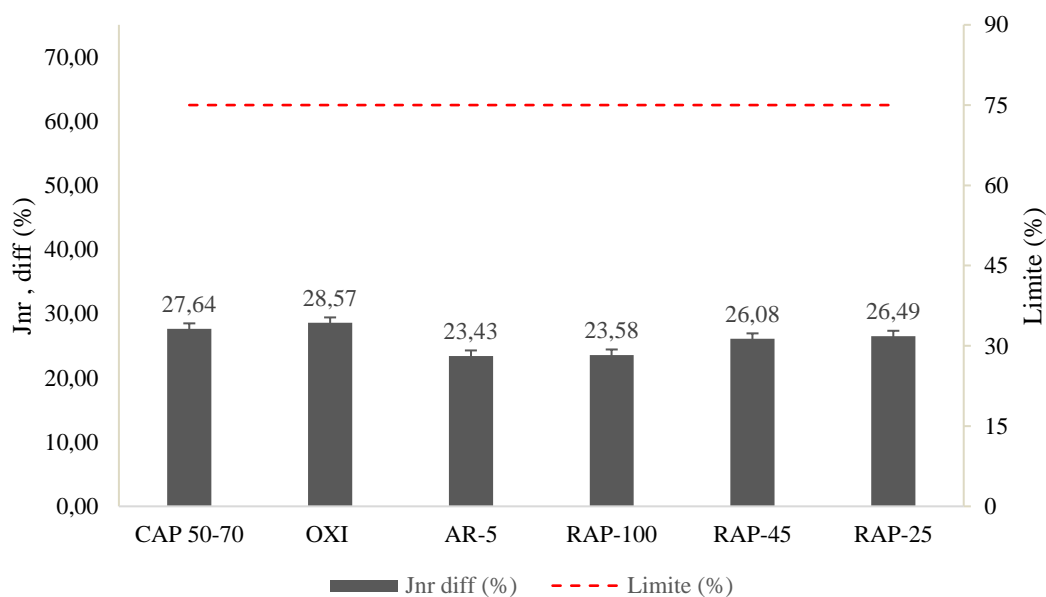


Figura 4.27 – Diferença percentual – Jnr diff à 58°C.

Em consulta as Figuras 4.26 e 4.27, é possível observar que tanto para análise das faixas de temperatura de 22 a 76°C, quanto para avaliação na temperatura de PG de alta (58°C), os valores de Jnr diff ficaram bem menores que o limite de 75% , o que configura um bom comportamento do material avaliado em meio a sensibilidade de variação de tensão. Isso induz que os ligantes se apresentam cada vez mais resistentes à medida que se tem um ganho de rigidez e também uma melhora na coesão, conferida pelo agente de reciclagem.

Além das compilações não recuperáveis e das diferenças em percentuais entre elas,

outro parâmetro avaliado foi a percentagem de recuperação da amostra durante o tempo de 9 segundos após a aplicação de carga para os ciclos de tensão de 100Pa e 3200 Pa, que indica a capacidade de retorno elástico que a amostra de material apresenta após ter sido submetida aos eventos de tensão e relaxação. As Figura 4.28 e 4.29 apresenta os resultados de recuperação para os ligantes estudados nas condições de análise variando a temperatura na faixa de 22 a 76°C, e para o PG de alta de 58°C.

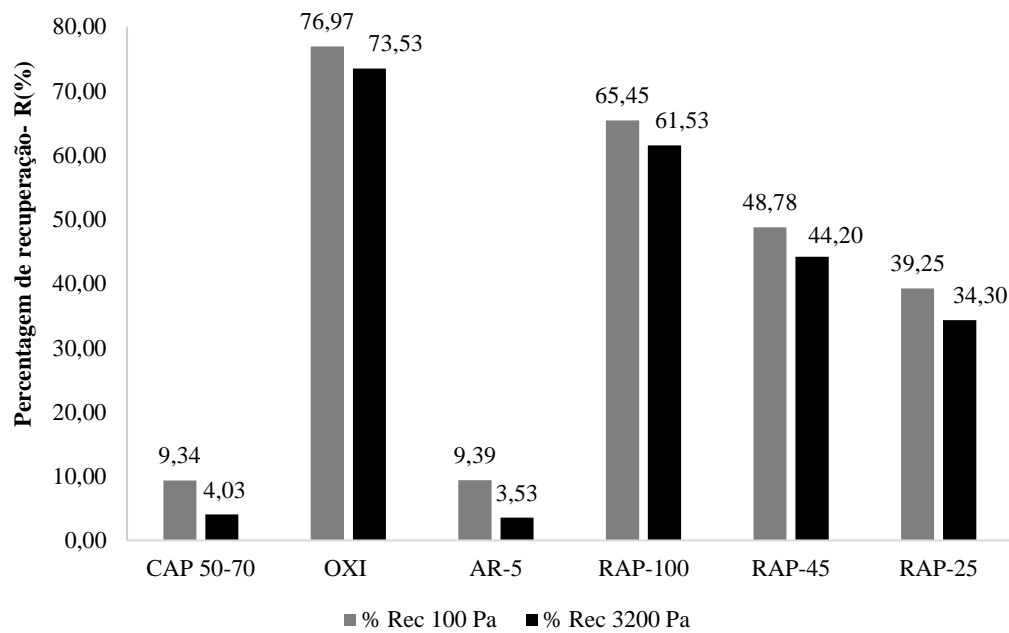


Figura 4.28 – Percentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa em 58°C.

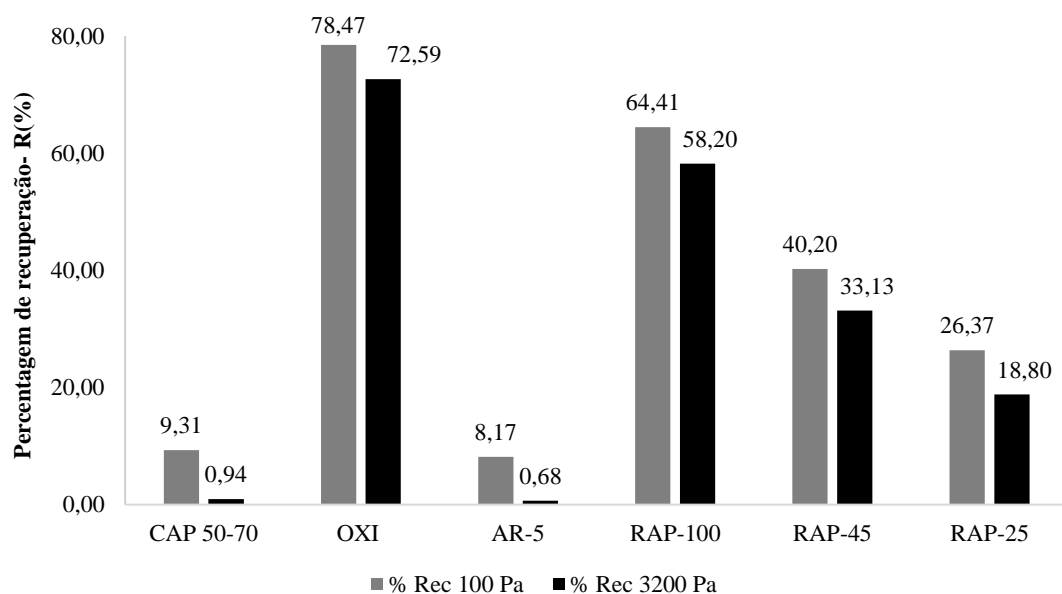


Figura 4.29 – Percentagem de recuperação à 100 e 3200 Pa em 58°C.

Cumprir destacar que apesar dos ligantes do estudo não serem ligantes modificados por polímeros elastoméricos e ou por borracha, estes apresentaram percentuais de recuperação. Avaliando as Figuras, é possível observar que para as duas condições o comportamento foi similar, estando os materiais de maior rigidez com valores elevados de recuperação. Tal comportamento passa a ser curioso quando listado que os ligantes não são de origem modificada, mas pode-se considerar que a mistura entre o ligante virgem convencional com o ligante recuperado do RAP e o agente de reciclagem melhoraram as propriedades do material conferindo bons valores de recuperação.

O que se apresenta de acordo com os limites estabelecidos pela FHWA (2010) e AASHTO TP 70, que associam o valor mínimo de recuperação do ligante em função da compilância apresentada (Jnr 3,2 KPa), cujos valores mínimos foram detalhados no item 3.4.2 da metodologia e Tabela 3.1. Tal recomendação integra o objetivo de alcançar os requisitos de bom desempenho do material em serviço.

Para o CAP 50-70 e AR-5, verificou-se que em função das suas compilâncias recuperáveis serem superiores a  $2 \text{ kPa}^{-1}$ , não há uma recuperação mínima, uma vez que estes apresentam característica de material não modificado. Já para o ligante oxidado como sua compilância foi menor que  $0,25 \text{ kPa}^{-1}$  este atendeu ao recomendado apresentando recuperação superior a 50%, correspondente a 74%. Para o RAP-100 a compilância foi menor que  $0,50 \text{ kPa}^{-1}$ , logo a recuperação requerida era de superior a 45% e o material apresentou valores acima de 61%. E para o RAP 45 e RAP-25 as compilâncias ficaram no intervalo de  $1,01$  a  $2 \text{ kPa}^{-1}$ , estes materiais deveriam apresentar recuperação superior a 30%, e apresentaram percentuais acima de 33%.

Alguns pesquisadores relatam que maiores porcentagens de recuperação são indicadores de que o ligante pode recuperar uma parcela maior de sua deformação total ao final de cada ciclo de carga e descarga, favorecendo a resistência do material a deformação permanente (Domingos, 2011; Faxina, 2015; Luz, 2019; Takahashi, 2020).

#### **4.1.2.3 Linear amplitude sweep (LAS)**

A avaliação da resistência ao dano por fadiga dos ligantes asfálticos, foi conduzida por meio do ensaio de Varredura de Amplitude Linear (LAS) no DSR à uma temperatura intermediária de  $19^\circ\text{C}$  (de  $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$ ), com amostras em geometria de placas paralelas de 8 mm de diâmetro e gap de 2 mm, compreendida por duas etapas, sendo a primeira pela varredura de frequência para conhecimento das propriedades viscoelásticas dos ligantes e a segunda pela

varredura de amplitude com aplicação de um cisalhamento a frequência de 10 Hz com vistas a determinar o dano no material, realizadas sucessivamente (ASTHO T 391).

Cumprido destacar que para o ligante virgem e o agente de reciclagem, antes da realização das varreduras para fins de determinação do dano por fadiga, os mesmos passaram pelo processo de envelhecimento a curto prazo em estufa RTFOT (ASTM D 2872/22).

Durante a realização do ensaio foi aplicado um esquema de carregamento composto por uma série de ciclos de carga oscilatória, com frequência constante e amplitudes linearmente crescentes (varredura de deformação oscilante contínua), aumentando linearmente a frequência de 0,2% a 30%, até 3100 ciclos de carregamento, buscando promover o dano acelerado por fadiga. Os picos de tensão de cisalhamento e deformação foram registrados a cada 10 ciclos de carga (um segundo) juntamente com um módulo de cisalhamento dinâmico ( $|G^*|$ ) e ângulo de fase ( $\delta$ ), com vistas a aplicar a Mecânica do Dano Contínuo Viscoelástico para calcular a resistência à fadiga do ligante asfáltico.

Como parâmetro para determinação do número de ciclos até o dano, considerando que existem cinco critérios possíveis, quer sejam: 35% de redução em  $|G^*| \sin \delta$ ; o pico de tensão máxima ( $\sigma \text{ máx}$ ); pico na curva de integridade ( $C \times N$ ); pico no ângulo de fase, e a máxima pseudoenergia.

Por meio desses critérios, é possível calcular o Fator de Fadiga do Ligante (FFL), parâmetro esse de extrema importância na análise e que de acordo com estudos realizados tem demonstrado relação com o Fator de Fadiga das Misturas Asfálticas (FFM) (Bessa et al., 2019; Osmari et al., 2023).

Na análise realizada no presente trabalho foi adotado como critério de avaliação a máxima pseudoenergia ( $W_S^R \text{ máximo}$ ), tal escolha ocorreu devido em análises destinadas a distinção de ligantes modificados de não modificados, o respectivo critério apresenta uma maior confiabilidade (Maia et al., 2023; Chen et al., 2021; Wang et al., 2018). E o FFL foi calculado com base na metodologia da pseudo-deformação (DNIT 439/2022-ME).

Logo, com vistas a estimar a vida de fadiga do ligante sob carregamento repetido, é apresentado na Tabela 4.14 parâmetros do ensaio LAS usuais na determinação do dano nos ligantes, sendo evidenciados os itens  $m$ ,  $\alpha$ , C1, C2, Df, coeficientes A e B, e FFL, ambos obtidos e calculados de acordo com a metodologia de ensaio, para os 6 tipos de ligantes avaliados na pesquisa.

Tabela 4.14 – Coeficientes obtidos nos ensaios LAS para os ligantes estudados.

| Ligante          | Parâmetro |          | Coeficientes de regressão |       | Falha por dano | Coef da curva de fadiga |        | Fator de fadiga |
|------------------|-----------|----------|---------------------------|-------|----------------|-------------------------|--------|-----------------|
|                  | m         | $\alpha$ | C1                        | C2    | Df             | A                       | B      | FFL             |
| <b>CAP 50-70</b> | 0,597     | 1,676    | 0,165                     | 0,357 | 142,53         | 2,43 E+06               | -3,352 | 1,36            |
| <b>AR-5</b>      | 0,902     | 1,108    | 0,212                     | 0,351 | 76,2           | 5,02 E+04               | -2,216 | 1,24            |
| <b>OXI</b>       | 0,434     | 2,306    | 0,408                     | 0,179 | 127,68         | 1,29 E+08               | -4,611 | 1,04            |
| <b>RAP-100</b>   | 0,444     | 2,510    | 0,402                     | 0,183 | 123,8          | 8,42 E+07               | -4,503 | 1,07            |
| <b>RAP-45</b>    | 0,520     | 1,925    | 0,259                     | 0,271 | 139            | 1,10 E+07               | -3,849 | 1,18            |
| <b>RAP-25</b>    | 0,558     | 1,793    | 0,214                     | 0,308 | 69,63          | 1,02 E+06               | -3,586 | 1,22            |

Em análise a Tabela 4.14, é possível notar que o parâmetro B depende do valor de  $\alpha$ , que é calculado a partir da inclinação reta (m). E analisando os valores de m, nota-se que os menores valores se referem aos materiais com maior teor de ligante remanescente do RAP (OXI) na composição.

Ainda em relação a tabela é possível observar que os ligantes que contém uma percentagem de elevada de material remanescente do RAP e o ligante oxidado, apresentam uma menor sensibilidade à amplitude de deformação se comparado ao ligante convencional, ao agente de reciclagem e ao ligante RAP-25. A Figura 4.30 mostra as curvas de tensão versus deformação de cisalhamento para os ligantes avaliados no presente estudo.

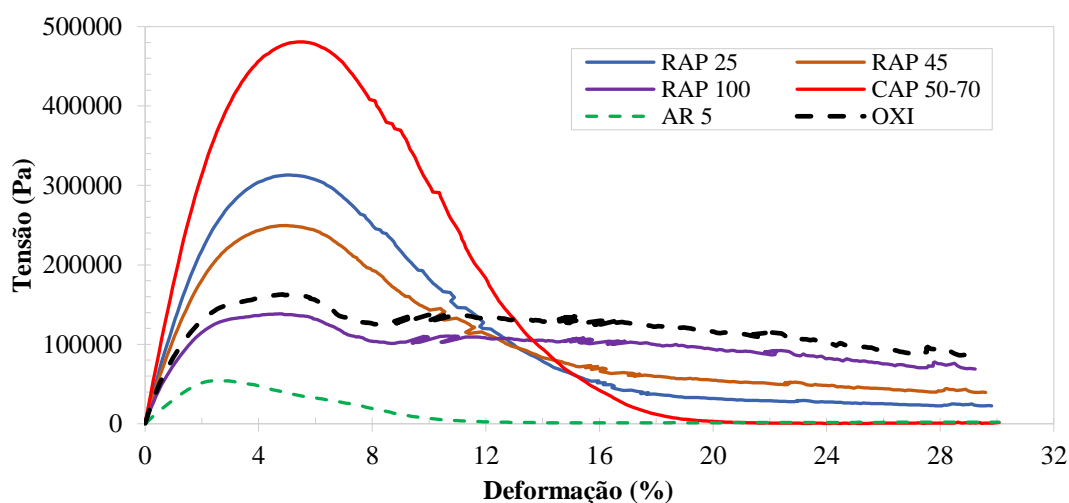


Figura 4.30 – Curva de tensão vs deformação dos ligantes.

É possível observar por meio das curvas que na fase inicial, a tensão de cisalhamento aumenta linearmente com a deformação adicionada no geral. Quando entram na região não linear, picos de tensão são alcançados em diferentes níveis de deformação. Nota-se que a tensão

de cisalhamento aplicada ao CAP 50-70 foi a maior e esta aumentou na medida que a amplitude de deformação foi aumentada até próximo de 6%, tendo então um decréscimo da tensão de cisalhamento após o respectivo pico.

Observa-se também que ligantes com maiores quantidades de material remanescente do RAP apresentaram um pico de tensão menores em amplitudes de deformação também um pouco menores do que o ligante convencional, indicando uma resistência inferior a danos.

Quanto ao comportamento do agente de reciclagem, este não acompanhou a tendência que lhe era presumida, tendo este apresentado o menor valor de tensão de cisalhamento para uma deformação também pequena, tal fato pode ser explicado devido a composição do material e sua viscosidade.

Pode-se observar que dentre os ligantes avaliados no estudo, aqueles que possuem menor quantidade de ligante oxidado, tais como o RAP-25 e RAP-45, apresentaram picos de tensão mais elevados, para amplitudes de deformação semelhantes à do CAP 50-70, se comparado com o ligante oxidado e ao RAP 100.

No que se refere ao RAP-100, mesmo tendo esse recebido um percentual de incorporação de 20% de AR, o comportamento que apresentou foi bastante similar ao do ligante remanescente extraído do RAP, com uma aproximação e quase sobreposição das curvas.

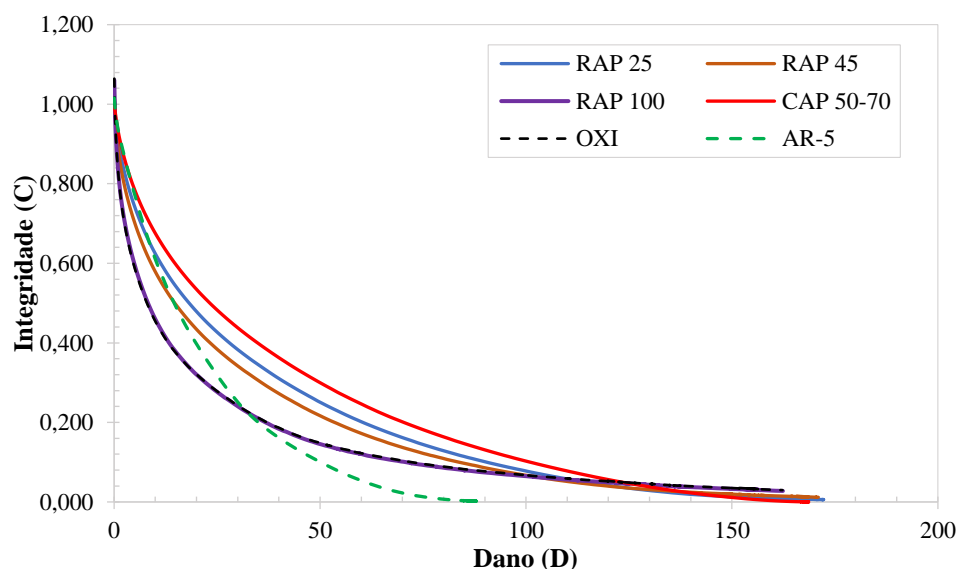


Figura 4.31 –Curva de dano característico pelo ensaio LAS.

Em referência a Figura 4.31, é apresentado a curva característica de dano dos ligantes avaliados, obtida pela análise da integridade do material com aplicação de um dano. É notório, e bastante compreensível que a que a integridade dos materiais diminuiu com o aumento da intensidade do dano. Dentre os ligantes estudados, o CAP 50-70 e o RAP-25 foram os que apresentaram um menor dano, e o AR o que obteve um amento integridade para o dano

aplicado.

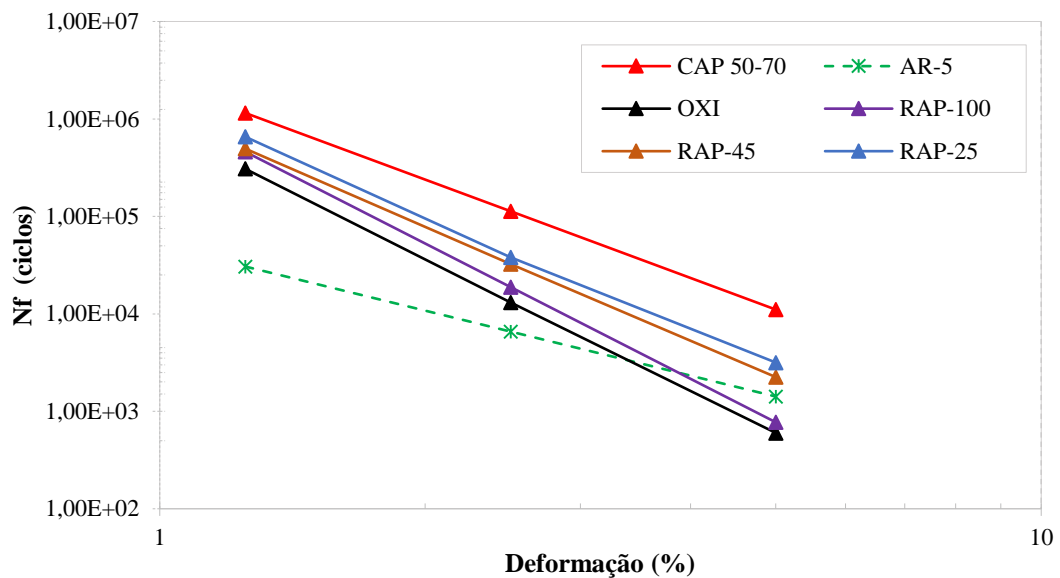


Figura 4.32 – Vida de fadiga em função da deformação por cisalhamento dos ligantes.

A Figura 4.32 mostra o comportamento à fadiga dos ligantes asfáltico, dependendo de três níveis de deformação (1,25%, 2,5% e 5,0%) na faixa viscoelástica linear. Por meio do cálculo do fator de fadiga do ligante (FFL) foi possível observar que a deformação é diretamente proporcional a vida de fadiga do material, e que com base no módulo inicial,  $|G^*|_{ini}$ , pode-se afirmar que tal parâmetro de análise não apresenta boa confiabilidade, decorrente da rigidez inicial do ligante avaliada isoladamente não ser um bom preditor do desempenho do material à fadiga.

Era-se esperado, conforme no estudo de Oliveira et al., (2022) que o percentual de adição de RAP fosse proporcional a redução da vida de fadiga. Isso se fez presente na análise isolada dos ligantes, estando o ligante oxidado com a menor vida de fadiga porém no estudo de Oliveira et al., (2022) não houve esta linearidade ao se avaliar a fadiga das misturas asfálticas recicladas tendo a mistura de RAP com 100% de material fresado em massa obtido um desempenho mais satisfatório se comparada com a de 45%, confirmando que condições de contorno podem influenciar no desempenho dos materiais.

Buscando uma correlação entre o FFL (fator de fadiga dos ligantes) do presente estudo e o FFM (fator de fadiga das misturas) do estudo de Oliveira et al., (2022), o mesmo observou que dentre as misturas avaliadas, com 100%, 45% e 25% de RAP, a mistura com 45% de RAP apresentou um desempenho a fadiga pior que a mistura com 100% de RAP. E apesar da tendência de associação de baixa vida de fadiga com a rigidez elevada da mistura e dos ligantes, observa-se que é possível uma mistura mais rígida apresentar melhor comportamento a fadiga.

No presente estudo, os ligantes com percentuais maiores de ligante remanescente do RAP demonstraram uma resistência inferior para um número de ciclos maior, entretanto é necessário avaliar além, e não ater apenas ao valor numérico do FFL, mas sim buscar interpretar o comportamento do material em suas distintas faixas de deformação dentro da faixa viscoelástica linear.

Para isso outros índices derivados do LAS, podem ser propostos para quantificar diferentes aspectos da resistência à fadiga do material, como a redução média da integridade ( $I^R$ ), tolerância à deformação ( $\epsilon T$ ), tolerância à energia de deformação ( $E_f$ ), Índice de Energia de Resistência à Fadiga (FREI) e a redução do módulo de pico ( $\Delta|G^*|_{\text{pico}} \tau$ ) (García Mainieri et al., 2021; Zhang et al., 2022; Gulzar et al., 2024). Essas análises não foram realizadas por decorrência de prazo, mas serão compreendidas como objeto de estudos futuros.

Logo observando as curvas, nota-se que apesar do ligante RAP 100 ter apresentado baixa resistência a fadiga, pela inclinação da reta e pela proximidade aos resultados de materiais com menor quantidade de ligante remanescente do RAP, é notório que o rearranjos podem ser realizados para melhorar o desempenho do material, tais como alterações da quantidade tipo e modo de incorporação dos agentes de reciclagem e mudanças de temperatura e tempo de mistura.

Assim, a busca pela associação dos resultados de fadiga obtidos nos ligante e na mistura, reforça a importância da aplicabilidade de parâmetros como o FFL no processo de seleção de ligantes, principalmente nos cenários em que se trabalha com novos materiais, e se busca maior confiabilidade e previsibilidade da vida de fadiga.

#### **4.1.2.4 Delta TC ( $\Delta T_c$ )**

As temperaturas críticas encontradas por meio do ensaio BBR, baseadas nos valores de S ( $T_c,300$ ) e no valor m ( $T_c,0,3$ ), foram calculadas (média) e os resultados constam detalhados na Figura 4.19. Cumpre destacar que na presente pesquisa, determinou-se  $\Delta T_c$  por meio de valores médios encontrados entre duas amostras ensaiadas nas mesmas condições no BBR e, também, para cada amostra individualmente, os  $\Delta T_c$  calculados encontram-se na Figura 4.33.

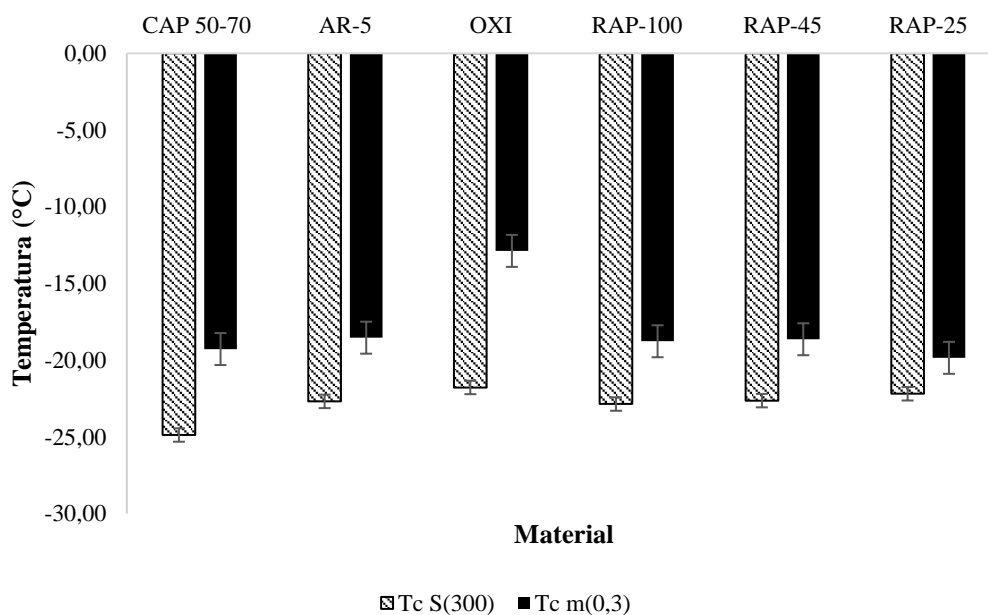


Figura 4.33 – Temperaturas críticas encontradas por meio do ensaio BBR.

Como pode observar na Figura 4.33, a temperatura em que se obteve a rigidez em 300 MPa nos ligantes foi bem próxima uma da outra, existindo uma variação de 4,7% para um desvio padrão de 1,07 do número de amostras ensaiadas. Isso denota que os materiais iniciam o processo de perda da relaxação em temperaturas semelhantes, apresentando isoladamente o ligante oxidado um comportamento distinto com a perda da relaxação em temperaturas mais elevadas se comprado com os demais ligantes do estudo.

Tal justificativa pode ser atribuída a elevada rigidez e viscosidade do ligante oxidado, e em decorrência do material não possuir em sua composição uma lubrificidade.

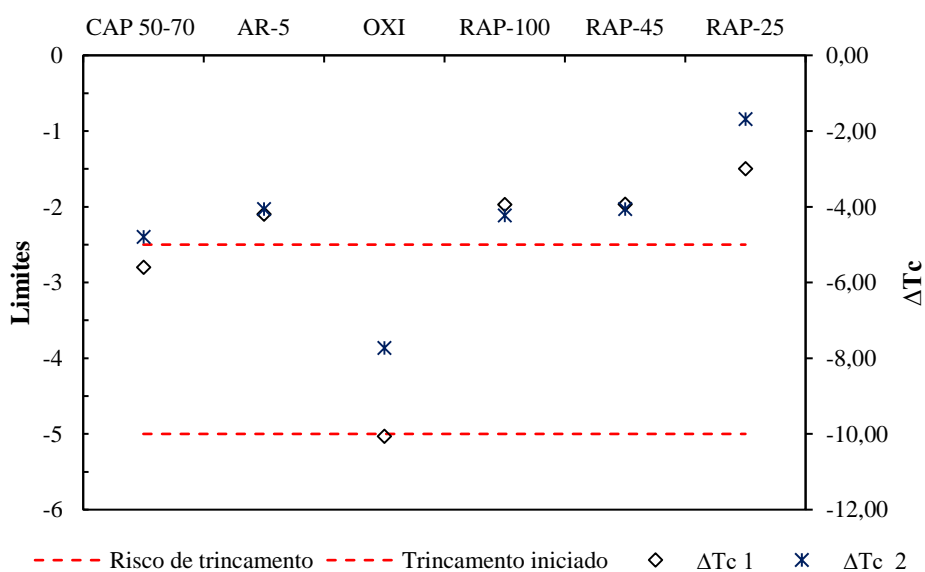


Figura 4.34–  $\Delta T_c$  dos ligantes.

Já em análise a Figura 4.34, que corresponde a variação das temperaturas em que se obtém a máxima rigidez e na mínima relaxação dos materiais, nota-se que o ligante oxidado dispõe da menor durabilidade. Com variação de -10 graus negativos, já é constatado que o material tenha iniciado seu trincamento, o que indica que conforme se aumenta o envelhecimento e a taxa de oxidação do material o desempenho em baixas temperaturas cai, pois o valor de  $\Delta T_c$  torna mais negativo (Corrigan e Golalipour, 2016), o que é confirmado pelo PG de baixa, que indicou a temperatura de -10 °C como sendo a crítica do referido ligante.

Referente aos demais materiais, estes apresentaram um risco de trincamento, estando o ligante RAP-25 caracterizado como o material com o melhor desempenho em baixas temperaturas.

Decorrente dos materiais do estudo não terem apresentado um valor positivo de  $\Delta T_c$ , infere-se que as propriedades de relaxamento dos ligantes asfálticos não estão em bom estado e as chances de fissuração térmica são consideráveis, pois pra o ligante CAP 50-70, AR-5, RAP-100 e RAP-45, o  $\Delta T_c$  apresentou-se próximo do limite de alerta, enquanto o ligante oxidado já ultrapassou o limite de início da fissuração.

Uma tendência é observada, ao notar que o aumento da quantidade de ligante remanescente do RAP presente na amostra, leva à diminuição numérica dos valores de  $\Delta T_c$ , e conseqüentemente na perda nas propriedades de relaxamento dos ligantes. Conforme previsto no estudo de Margaritis et al. (2020) ao avaliar os materiais de uma mistura de concreto asfáltico reciclado observou que a redução de  $\Delta T_c$  pode incorrer em trincamentos de origem térmica de maneira precoce.

#### 4.1.2.5 Classificação por desempenho (PG) e PG verdadeiro

Os ligantes analisados neste estudo foram classificados de acordo com a metodologia ASTM D6648, AASHTO M 332. A Tabela 4.15 evidencia os resultados médios encontrados para o PG de alta a partir de duas amostras, tendo em vista os parâmetros avaliados e os critérios especificados para cada material, bem como as temperaturas em que foram ensaiadas as amostras.

Tabela 4.15 – Resultados quanto a análise dos ligantes no DSR.

| Material          | Parâmetro ASTM D7175                        | °C | Kpa         |
|-------------------|---|----|-------------|
| Ligante CAP 50-70 | $ G^* /\text{sen}(\delta)$ (kPa) > 1,00 KPa | 46 | -           |
|                   |   | 52 | 5,65        |
|                   |   | 58 | 3,06        |
|                   |   | 64 | <b>1,42</b> |
|                   |   | 70 | 0,81        |

|                         |   |    |             |
|-------------------------|---|----|-------------|
| Ligante CAP 50-70 RTFOT | $ G^* /\text{sen}(\delta)$ (kPa) > 2,20 kPa | 46 | -           |
|                         |   | 52 | 8,18        |
|                         |   | 58 | 4,76        |
|                         |   | 64 | <b>2,39</b> |
|                         |   | 70 | 1,19        |
| AR-5                    | $ G^* /\text{sen}(\delta)$ (kPa) > 1,00 kPa | 46 | -           |
|                         |   | 52 | 5,02        |
|                         |   | 58 | 2,93        |
|                         |   | 64 | <b>1,19</b> |
|                         |   | 70 | 0,64        |
| Ligante OXI             | $ G^* /\text{sen}(\delta)$ (kPa) > 2,20 kPa | 52 | 16,63       |
|                         |   | 58 | 10,37       |
|                         |   | 64 | 6,19        |
|                         |   | 70 | 3,41        |
|                         |   | 76 | <b>2,64</b> |
| Ligante RAP-100         | $ G^* /\text{sen}(\delta)$ (kPa) > 2,20 kPa | 52 | 14,87       |
|                         |   | 58 | 8,16        |
|                         |   | 64 | 5,95        |
|                         |   | 70 | 3,08        |
|                         |   | 76 | <b>2,29</b> |
| Ligante RAP-45          | $ G^* /\text{sen}(\delta)$ (kPa) > 2,20 kPa | 52 | 11,13       |
|                         |   | 58 | 7,13        |
|                         |   | 64 | 4,74        |
|                         |   | 70 | <b>2,36</b> |
|                         |   | 76 | 1,14        |
| Ligante RAP-25          | $ G^* /\text{sen}(\delta)$ (kPa) > 2,20 kPa | 52 | 8,93        |
|                         |   | 58 | 5,37        |
|                         |   | 64 | <b>3,98</b> |
|                         |   | 70 | 2,24        |
|                         |   | 76 | 1,01        |

Em análise a Tabela 4.15 é possível observar que apenas para o ligante CAP 50-70 e AR-5 foi adotado o critério de  $|G^*|/\text{sen}(\delta)$  ser maior que 1,00 KPa, para os demais materiais foi adotado o critério de serem superiores a 2,20 KPa, devido os materiais possuírem na sua composição ligante remanescente do RAP (oxidado). Destaca-se também que foi realizada a análise isolada no agente de reciclagem, porém o material é enquadrado no grupo dos materiais classificados como aditivos na mistura dos ligantes, ou seja, como um melhorador, para aplicabilidade em misturas recicladas com RAP.

Observa-se ainda que as temperaturas do PG de alta para os materiais analisados foram distintas entre si, apresentado o CAP 50-70 tanto para condição virgem quanto envelhecido a curto prazo o valor de 64, ligante oxidado e o RAP-100 para um valor de 76 e o RAP-45 e RAP-25 para valor de 70.

No que se refere ao CAP 50-70, os valores obtidos apresentam-se condizentes com

a bibliografia para o tipo de material. Já para os ligantes que possuem material remanescente do RAP, os valores tenderam a ser similares a de materiais modificados como os dados dos estudos de Flengler (2018) Osmari et al. (2021).

Com a realização do ensaio BBR (reologia de fluência em viga), foi possível determinar os valores de S(60) e m(60) nas temperaturas negativas, e assim obter em graus a temperatura em que S(60) fosse no máximo 300 MPa e m(60) no mínimo 0,3 , seguindo a metodologia de ensaio descrita na ASTM D 6648/2025 e ASTM 6816/2021.

Os resultados da análise constam detalhados na Tabela 4.16, bem como a definição do grau de desempenho nas temperaturas baixas (PG de baixa) que corresponde a classe do ligante asfáltico na qual se enquadra a maior temperatura (menos negativa), onde ao medir rigidez do ligante, ainda são encontradas de relaxação do material.

Tabela 4.16 – Resultados quanto a análise dos ligantes no BBR.

| Amostra (material)   |             | CAP 50-70   | AR-5        | OXI         | RAP-100     | RAP-45     | RAP-25     |
|----------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|------------|------------|
| <b>PG</b>            | (°C)        | <b>-10</b>  | <b>-10</b>  | <b>-10</b>  | <b>-10</b>  | <b>-10</b> | <b>-10</b> |
| S(60)                | máx 300 MPa | -           | -           | 102/94,2    | -           | -          | -          |
| m(60)                | mín 0,300   | -           | -           | 0,324/0,329 | -           | -          | -          |
| <b>PG</b>            | (°C)        | <b>-16</b>  | <b>-16</b>  | <b>-16</b>  | <b>-16</b>  | <b>-16</b> | <b>-16</b> |
| S(60)                | máx 300 MPa | 111/120     | 104/117     | 160/176     | 132/131     | 131/130    | 123/135    |
| m(60)                | mín 0,300   | 0,312/0,325 | 0,309/0,318 | 0,264/0,267 | 0,323/0,324 | 0,328/0,33 | 0,335/0,34 |
| <b>PG</b>            | (°C)        | <b>-22</b>  | <b>-22</b>  | <b>-22</b>  | <b>-22</b>  | <b>-22</b> | <b>-22</b> |
| S(60)                | máx 300 MPa | 204/249     | 198/227     | 296/332     | 286/280     | 287/291    | 282/309    |
| m(60)                | mín 0,300   | 0,274/0,283 | 0,263/0,281 | 0,232/0,233 | 0,266/0,270 | 0,240/0,28 | 0,278/0,27 |
| <b>Classificação</b> |             | -16         | -16         | -10         | -16         | -16        | -16        |

Em análise a Tabela 4.16, é possível notar que o ligante oxidado apresentou uma maior temperatura de baixa se comparada com os demais, sendo ele classificado com um PG de baixa em -10 , enquanto os demais materiais foi classificado com um PG de baixa de -16, tal fato pode estar associado a elevada rigidez do material, onde em baixas temperaturas não apresentaria propriedades de relaxação suficientes para um bom desempenho.

De posse dos dados reológicos e de cálculos realizados, foi possível classificar o PG dos ligantes do estudo, a Tabela 4.17 mostra o grau de desempenho PG encontrado e o PG verdadeiro calculado para cada material. Na tabela consta também a classificação dos materiais quanto ao tráfego que estão aptos a resistir, de acordo com o ensaio de MSCR e prescrito na normativa AASHTO M 332, que associa a velocidade e o volume de tráfego com a resposta do ligante asfáltico em relação à deformação permanente. No presente estudo não foram realizadas análises de velocidade, por não ser o foco da pesquisa.

Tabela 4.17 – Classificação PG e PG verdadeiro dos ligantes.

| <b>Material</b> | <b>Grau de desempenho (PG)</b> | <b>Continuos grade (PG verdadeiro)</b> |
|-----------------|--------------------------------|--|
| CAP 50-70       | 64-16 S                        | 66,7-19,3 S                            |
| AR-5            | 64-16 S                        | 65,2-18,5 S                            |
| OXI             | 76-10 E                        | 80,3-12,2 E                            |
| RAP 100         | 76-16 V                        | 76,8-18,8 V                            |
| RAP 45          | 70-16 S                        | 70,6-18,6 S                            |
| RAP 25          | 70-16 S                        | 70,2-19,8 S                            |

Em análise a Tabela 4.17, tem-se que os ligantes CAP 50-70 e AR-5 foram classificados como materiais de grau PG 64-16 S, respectivamente. Enquanto o ligante oxidado foi classificado com PG 76-10 E, ligante RAP-100 PG 76-16 V, ligantes RAP 45 e RAP-25 com PG 70-16 S.

Ainda em relação a Tabela 4.5, é possível observar os valores do continuos grade ou PG verdadeiro. Tendo em vista que a classificação PG tem suas temperaturas altas e baixas variando de seis em seis graus, no presente estudo optou-se também por realizar o cálculo do PG verdadeiro para identificar dentre os ligantes que possuem material remanescente do RAP, aquele que teria um melhor desempenho, avaliado pelo conhecimento exato temperaturas que influenciam a sua rigidez e relaxação.

#### 4.1.3 Caracterização convencional empírica

Nas Tabelas 4.18 e 4.19 são apresentadas a caracterizações dos ligantes de acordo com os métodos de caracterização por meio de ensaios convencionais empíricos já estabelecidos no Brasil, destinados à aplicação em serviços pavimentação asfáltica. Ressalta-se que a caracterização do agente de reciclagem seguiu ao preconizado pelo fabricante, conforme os requisitos estabelecidos na especificação brasileira regulamentada pela Portaria nº 44 de 29/09/1997 (DNC nº 04/97).

Tabela 4.18 – Caracterização tradicional dos ligantes.

| <b>Ensaio</b>                          | <b>Limites 095/06 DNIT</b> | <b>CAP 50-70</b> | <b>Ligante RAP</b> | <b>RAP 100</b> | <b>RAP 45</b> | <b>RAP 25</b> |
|--|----------------------------|------------------|--------------------|----------------|---------------|---------------|
| Penetração (mm)                        | 50-70                      | 53,7             | 29,4               | 34,8           | 43,3          | 48,2          |
| Ponto de amolecimento (°C)             | mín. 46 °C                 | 48,3             | 64,1               | 60,7           | 55,2          | 52,1          |
| Ponto de Fulgor (°C)                   | mín. 235 °C                | 302,4            | 194,6              | 219,4          | 257,13        | 278,69        |
| Viscosidade rotacional Brookfield (cP) | mín. 274 cP                | 342              | 600                | 488,39         | 398,23        | 346,71        |
|  | mín. 112 cP                | 171              | 528                | 426,38         | 301,43        | 230,03        |
|  | mín. 57 cP                 | 58               | 417                | 335,7          | 210,05        | 138,25        |
| Índice de susceptibilidade             | (-1,5) a 0,7               | -1,47            | 0,59               | 0,33           | -0,31         | -0,77         |

|   |            |                  |        |      |        |        |
|---|------------|------------------|--------|------|--------|--------|
| Densidade (g/cm <sup>3</sup> )              | –          | 1,0117           | 1,1417 | 1,15 | 1,1044 | 1,0784 |
| Ductilidade (cm)                            | mín. 60 cm | > 100            | 18,6   | 35,8 | 64,8   | 81,6   |
| Recuperação elástica (%)                    | –          | 10               | 19,3   | 17,4 | 14,2   | 11,8   |
| RTFOT à 163°C e 85 minutos<br>ASTM D2872/22 | máx. 0,5   | 0,287%           |        |      |        |        |
|   | mín. 55    | 59,96% (32,2 mm) | –      | –    | –      | –      |
|   | máx. 8     | 2,6 °C (50,9 °C) |        |      |        |        |

Tabela 4.19 – Caracterização do agente de reciclagem.

| Ensaio                                    | Método          | Limites     | AR-5                     |
|---|-----------------|-------------|--------------------------|
| Ponto de Fulgor (°C)                      | NBR 11341       | mín. 218 °C | 318,6 °C                 |
| Viscosidade rotacional<br>Brookfield (cP) | ASTM D 4402M/23 | 135°C       | 41,96 cP                 |
|   |                 | 150°C       | 19,92 cP                 |
|   |                 | 177°C       | 10,5 cP                  |
|   | ASTM D 2171M/22 | 60°C        | 176-900 cP               |
| Densidade 20/4°C (g/cm <sup>3</sup> )     | NBR 6296        | -           | 1,1826 g/cm <sup>3</sup> |

Ao analisar as Tabelas 4.18 e 4.19 e comparar os valores obtidos em todos os ligantes analisados, percebe-se que o material recuperado apresentou um elevado enrijecimento devido à sua taxa de oxidação, resultando em uma baixa penetração. Tendo os ligantes do estudo apresentado atendimento aos limites estabelecidos pela norma DNIT 095/2006, exceto os ligantes CAP oxi e RAP-100 que apresentaram penetração e ductilidade inferior ao mínimo estabelecido por normativa, o que impactará nos resultados de viscosidade rotacional desses materiais, conforme evidenciado na Figura 4.35.

Tal redução da penetração pode estar associada a quantidade de material particulado presente no ligante remanescente do RAP, constatado pelo ensaio de microscopia ótica. Uma vez que decorrente dos ligantes CAP oxi e RAP-100 possuírem um elevado teor de ligante oxidado na composição, estes, apresentam tendem a estar com maiores frações de particulados no *blending*.

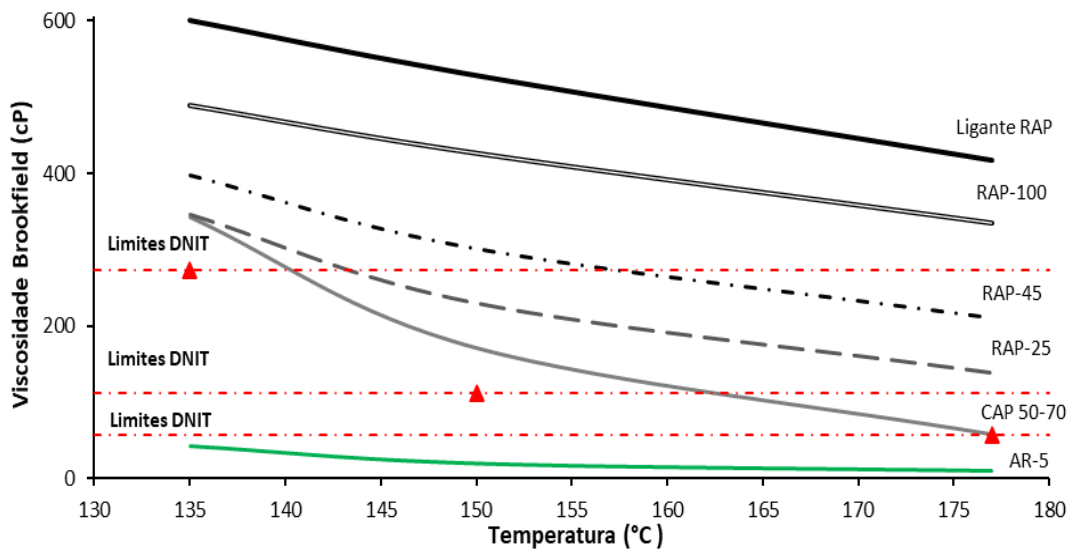


Figura 4.35 – Faixas de temperaturas em função da viscosidade dos ligantes.

Em análise a Figura 4.35, é possível observar que a viscosidade dos ligantes, está diretamente relacionada ao envelhecimento do material, o que pode resultar na redução do percentual de óleos neutros na amostra devido seu grau de oxidação envelhecimento. Dentre os ligantes analisados é possível notar que os materiais com maiores teores de CAP oxidado tendem a apresentar viscosidades elevadas, o que afetará na demanda de mais temperatura e tempo de mistura para que haja a difusão entre os materiais.

No contexto das dosagens de misturas asfálticas, que adota como análise da temperatura de usinagem as viscosidades obtidas na caracterização convencional, é possível observar por consulta a Figura 4.36 que a temperatura de usinagem e de compactação para o ligante RAP-25 se enquadra dentro das faixas de um ligante convencional.

Enquanto que, para o RAP-45 e RAP-100 necessitaria de uma nova metodologia para determinação, tendo em vista que aplicar os critérios de um asfalto modificado por polímero ou por borracha não seria o mais recomendável devido do material não ser modificado, e utilizar faixas de temperatura de usinagem e compactação tomando por análise aspectos apenas do ligante virgem pode não ser representativo, o que justifica a dificuldade de mistura do ligante do RAP com o ligante virgem.

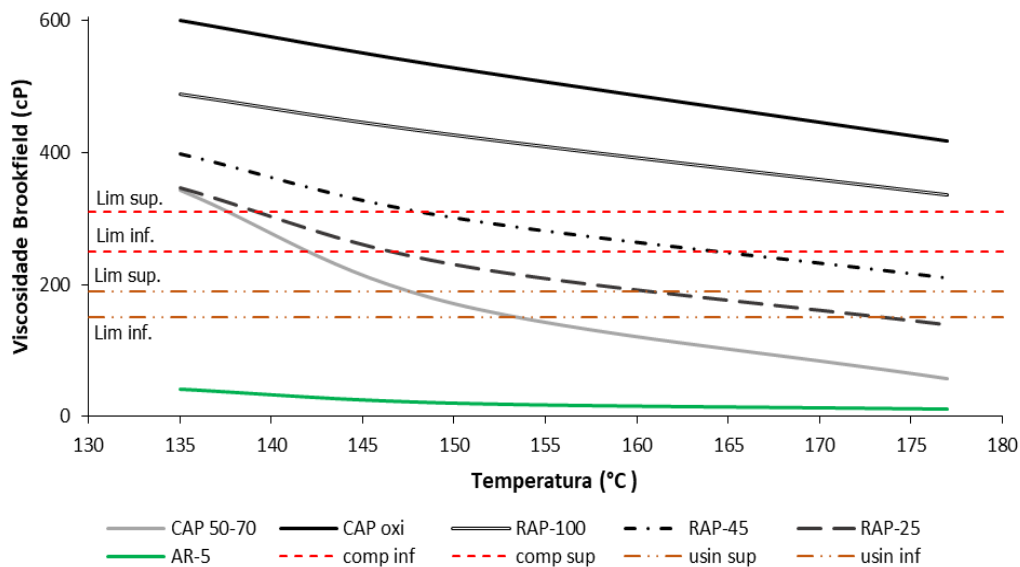


Figura 4.36 – Temperaturas de usinagem em relação a viscosidade dos ligantes do estudo.

Assim, poderia ser aplicável realizar a determinação das temperaturas avaliando não somente a viscosidade, mas também a temperatura do  $T_c, s$  e  $T_c, m$ ; trazendo para análise dados de rigidez e relaxação desses ligantes.

No que se refere ao agente de reciclagem (AR-5), quando analisado isoladamente, é possível observar uma viscosidade bastante baixa sob as mesmas condições de cisalhamento aplicadas nos ligantes asfálticos durante o ensaio. Em prática isso implica no aumento da fluidez do material, facilitando seu escoamento e melhorando a trabalhabilidade e a lubrificidade da mistura.

Ao passo que para o CAP 50-70, este apresenta a menor viscosidade, além também do menor ponto de amolecimento mostrado na Figura 4.37, e a menor densidade evidenciado na Figura 4.38.

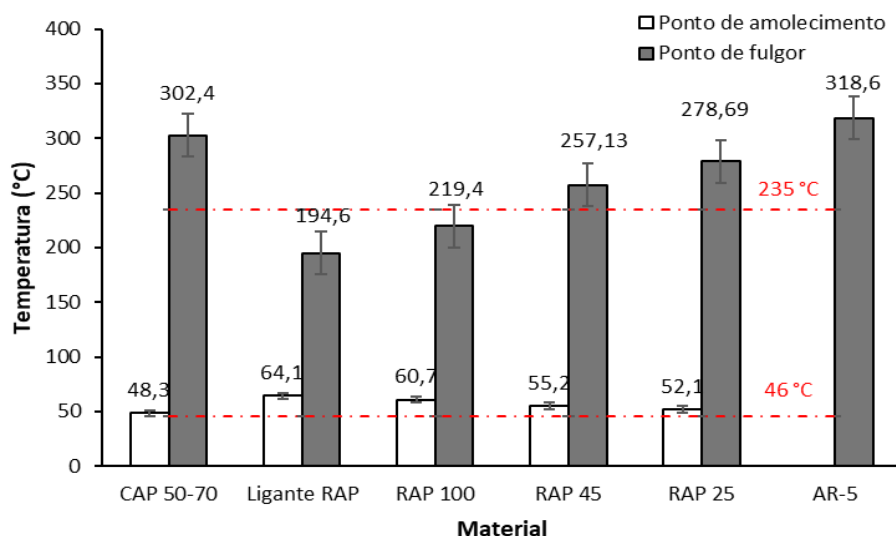


Figura 4.37 – Ponto de amolecimento e de fulgor dos ligantes.

Analisando a Figura 4.37, nota-se que os materiais com maiores teores de CAP oxigênio apresentaram a necessidade de uma maior temperatura para o amolecimento, enquanto estes apresentaram as menores temperaturas do ponto de fulgor. Tal fato pode ser explicado pela ocorrência do solvente utilizado para a extração e recuperação do ligante, não sendo um material inflamável neste tocante, os aromáticos existentes na amostra seriam apenas do AR e do CAP virgem, que em questão para os referidos ligantes CAP oxigênio e RAP-100, estão em menores quantidades.

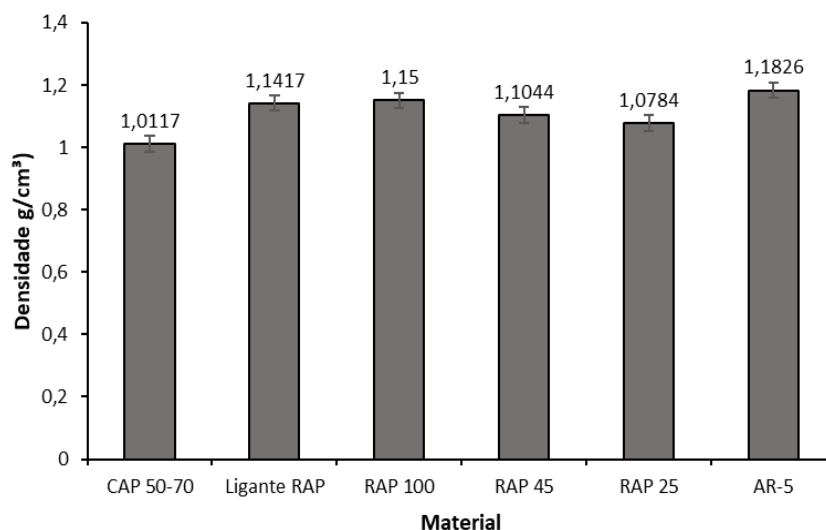


Figura 4.38 – Densidade dos ligantes.

No que se refere à densidade dos ligantes mostrada na Figura 4.38, essas foram bem próximas, apresentando o AR como a maior. Vale ressaltar também que devido ao AR analisado na pesquisa não ser um material derivado do petróleo, o mesmo apresenta densidade superior

aos demais ligantes e também exige uma temperatura mais elevada para eliminar os gases voláteis oclusos na amostra.

Já em análise ao material remanescente e aos materiais combinados (CAP 50-70 + AR+ ligante do RAP), o aumento da densidade ligante do RAP remanescente e dos ligantes RAP-100, RAP-45 e RAP-25 assim como a temperatura necessária para a combustão desses materiais, estão relacionados ao processo de recuperação e mistura dos ligantes.

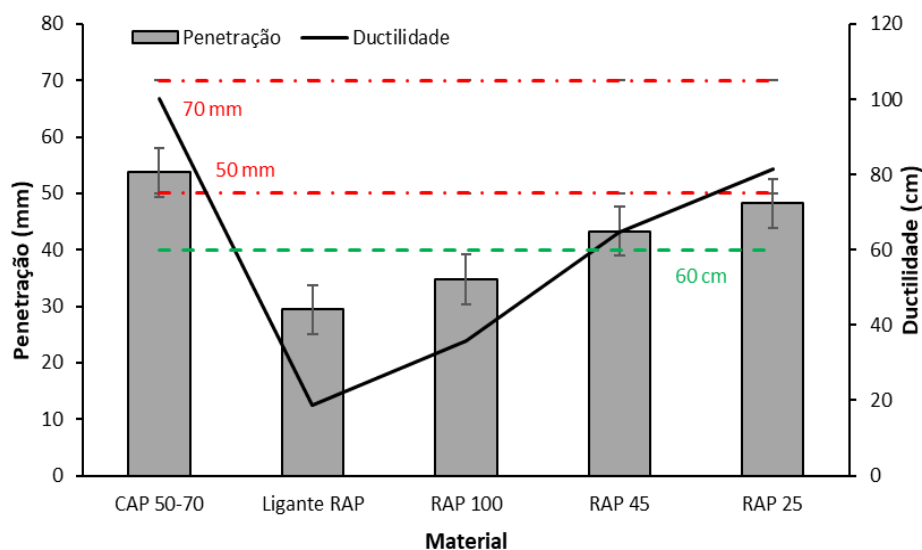


Figura 4.39 – Dados de penetração e ductilidade ligantes.

Conforme observado na Tabela 18 e Figura 4.39, houve uma redução da penetração e da ductilidade dos ligantes com maiores teores de RAP, tal comportamento pode estar associado a quantidade de material particulado presente no ligante remanescente do RAP, constatado pelo ensaio de microscopia ótica. Uma vez que decorrente dos ligantes CAP oxi e RAP-100 possuem um elevado teor de ligante oxidado na composição, estes, apresentam tendem a estar com maiores frações de particulados no *blending*.

Quanto à ductilidade, os resultados apresentaram dentro do esperado, conforme analisados nos trabalhos de Oliveira (2020) e Carizzio Monteiro *et al.* (2023), aumentos na densidade e viscosidade resultam em menor trabalhabilidade do material, por tratar de ligantes convencionais não modificado, os valores de recuperação elástica foram desconsiderados, uma vez que a recuperação foi muito inferior ao percentual considerado eficaz. Além disso, a recuperação pode ser considerada em parte não representativa, pois o ensaio submete a amostra à uma deformação muito maior do que a realmente sofrida pelo ligante no pavimento, ou seja, há um dano na amostra durante o teste.

Neste contexto com vistas a avaliar essa recuperação, o ensaio de fluência e recuperação

sob tensão múltipla, conhecido como MSCR, é o que melhor representa a recuperação elástica e não elástica, permitindo avaliar a recuperação dos ligantes após a aplicação de uma carga em condições predefinidas (ASTM D 7405/2024, DNIT 423/2020 – ME).

Portanto, na caracterização física dos ligantes realizada por meio de ensaios convencionais empíricos, os índices obtidos mantiveram-se dentro dos limites definidos para o CAP 50-70 na Resolução nº 897 da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2022), tanto para a condição virgem quanto envelhecido a curto prazo (RTFOT). O agente de reciclagem apresentou atendimentos aos índices preconizados pela DNC nº 04/97. E para os ligantes do *blending*, foi adotado como índices limites os mesmos aplicados aos ligantes asfálticos convencionais listado na resolução nº 897/2022 da ANP, o que enquadrou em atendimento.

E destaca-se que a oxidação de um ligante asfáltico e ou ligantes que possuem material remanescente do RAP na composição, apresentam aumento na viscosidade associado à uma redução da penetração e aumento do ponto de amolecimento, com possível perda de suas características aglutinantes, acompanhados de um ganho de rigidez, que por seguinte impacta também no aumento da rigidez de misturas dosadas com estes materiais.

Ademais, avaliando dados da caracterização convencional e buscando associá-los com as análises químicas, e conseqüentemente prover de informações que subsidiem o entendimento do processo de ativação e grau de mistura dos ligantes. Pode-se atribuir que a redução da penetração em 42% e aumento da viscosidade em 43% e o aumento da temperatura necessária para o amolecimento em 4,48%, listados na Figura 4.40 estão diretamente integradas com as mudanças estruturais observadas nos ensaios de RMN.

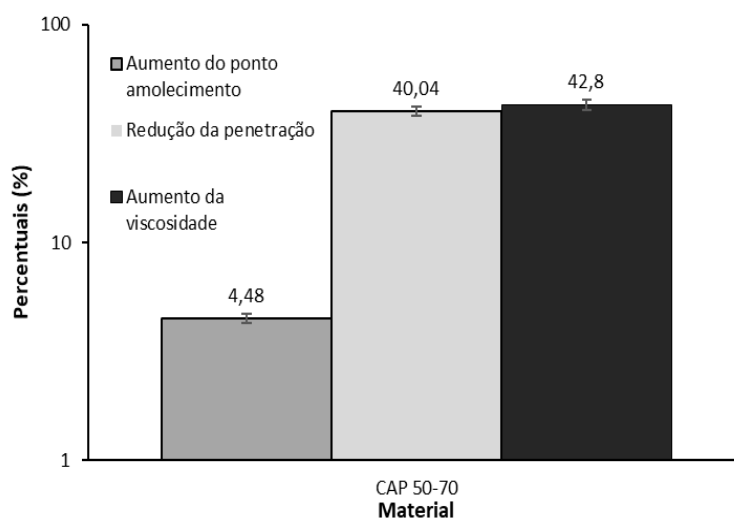


Figura 4.40 –Percentuais de decréscimo e aumento em função do CAP 50-70.

Onde no RMN foi observado a ocorrência de um processo de migração dos hidrogênios aromáticos para preencher a massa molar dos carbonos, descrito também como mudança de fração não polar para polar. Ou seja, quanto mais rígido estiver o material maior será a quantidade de asfaleno na amostra, tendo em vista que os aromáticos transformaram em resinas e as resinas em asfaltenos.

Assim o ensaio de penetração pode ser associado com o RMN, tomando por consideração que quanto menor for a penetração, maior será a quantidade de asfaleno na amostra, originários das transformações estruturais.

Observam-se que as mudanças de estado e químicas que ocorrem durante o aumento do percentual de material oxidado numa amostra de ligante, assim como o processo envelhecimento, resultam no aumento da fração de asfaltenos, tornando o ligante mais rígido e reduzindo sua elasticidade, logo o ensaio AFM e RMN podem ser associados aos ensaios de varredura de frequência e com ensaio de penetração e ductilidade.

## 5 CONCLUSÕES

A partir do programa experimental conduzido, concentrado nos processos e métodos de caracterização para ligantes utilizados nas dosagens de misturas asfálticas recicladas, sejam estas caracterizações convencionais (empíricas), reológicas, e químicas pode-se concluir que:

- O teor de ligante oxidado e de agente de reciclagem na amostra influenciam na sua resistência a fadiga. Ao passo que o ganho de rigidez de misturas asfálticas dosadas com elevada quantidade de RAP se deve não apenas a matriz mineral (agregados), mas principalmente aos ligantes da composição, existindo então uma relação entre o FFL e FFM.
- Ligantes com maiores quantidades de material recuperado do RAP apresentam tendência de um crescimento do módulo de cisalhamento dinâmico  $|G^*|$  para baixas frequências (altas temperaturas) conferindo em uma maior resistência à deformação permanente.
- A técnica de microscopia de força atômica (AFM) possibilitou visualizar as mudanças na microestrutura dos ligantes a medida em que se faziam as alterações dos percentuais de ligante remanescente do RAP incorporado no material. E também concluir que a presença das fases catana e *paraphase* remete a condições e com efeitos de superfície, que correlacionam bem com a viscosidade do material.
- Considerando o processamento de imagens a partir da microscopia óptica, a rigidez do material influencia sua capacidade de coesão e de mistura, e o ganho de viscosidade dos materiais recuperados do RAP pode estar diretamente relacionado a presença de particulados no ligante, oriundo do processo de extração e recuperação, e não apenas a ausência de um meio contínuo.
- Pelas análises químicas e térmicas realizadas pode se concluir que a temperatura e o tempo de homogeneização influenciam no processo de mistura e de difusão do *blending* dos ligantes, e a presença de outros tipos de materiais na amostra pode tornar um fator interveniente.
- O uso do AR não assegura em uma mudança da estrutura química do material, pelas análises do *blending*, todos os ligantes apresentam características de materiais amorfos com picos cristalinos oriundos das cadeias de carbono. Demonstrando que o AR não atuou de forma a diminuir as cadeias de carbono do material, mas sim aumentando a quantidade de óleos neutros e parafinas no meio contínuo.

- A quantidade de hidrogênios aromáticos presente no ligante é um ótimo indicador da taxa de oxidação do mesmo, quanto maior a quantidade, menos envelhecido este material está. Em contrapartida o teor de hidrogênios saturados no material aumenta após decorrido o processo de envelhecimento do ligante.
- Por meio da caracterização química realizadas, pode-se concluir que os ligantes com maiores quantidades de material oxidado, possuem maiores quantidades de asfaltenos, e isso pode ser associado as transformações frações não polares para polares, ou seja, aromáticas transformam em resinas, e de resinas em asfaltenos com maior peso molecular.
- As análises químicas e reológicas são essenciais para o melhor entendimento do processo de envelhecimento, equilíbrio químico e interação dos ligantes asfálticos.

### **5.1 RECOMENDAÇÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Ao passo que se seguia o planejamento experimental da presente pesquisa, acompanhado da realização dos ensaios e da análise dos dados, novas lacunas foram surgindo. Logo, decorrente da ausência de recursos, disponibilidade de equipamentos, limitação de cronograma, e ampliação do nicho de análise, foram denotados novos objetivos e questionamentos para serem realizados.

Em virtude disso, estabelece como sugestões para trabalhos futuros, que queiram dar prosseguimento ao entendimento do processo de ativação dos ligantes recuperados do RAP e da caracterização avançada dos ligantes:

- Avaliar distintos cenários de envelhecimento dos ligantes, mesmos para aqueles que contém material já oxidado, a fim de complementar a análise e melhor entender o processo de oxidação;
- Avaliar o envelhecimento dos materiais em laboratório e sob radiação UV, com finalidade de descrever as distinções químicas que podem ocorrer no material nesses dois tipos de envelhecimento;
- Realizar análise de fracionamento SARA para conhecimento dos componentes e também de transições e transformações das frações não polares para polares;
- Realizar a dosagem de misturas adotando como faixas de temperaturas para usinagem, as temperaturas em que se tem máxima a rigidez e mínima relaxação

dos ligante, e não apenas em relação a viscosidade;

- Estudar a aplicabilidade de distintos agentes de reciclagem, sejam estes de origem vegetal, mineralógica, residual e variar os percentuais de incorporação;
- Estudar índices derivados do LAS para determinação da fadiga em ligantes tais como, a redução média da integridade ( $I^R$ ), a tolerância à deformação ( $\epsilon_T$ ), a tolerância à energia de deformação ( $E_f$ ), Índice de Energia de Resistência à Fadiga (FREI) e a redução do módulo de pico ( $\Delta|G^*|_{\text{pico } \tau}$ ).

## REFERÊNCIAS

- AASHTO (2013) AASHTO TP70 – Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, DC.
- AASHTO (2014) AASHTO T350 – Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). American Association of State Highway and Transportation Officials, Washington, DC.
- AASHTO T 240. (2013). Standard Method of Test for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt Binder (Rolling Thin-Film Oven Test). *American Association of State Highway and Transportation Officials*, 1–11.
- AASHTO T 319 (2019) Quantitative Extraction and Recovery of Asphalt Binder from Asphalt Mixtures. Washington, D.C.: American Association of State Highway and Transportation Officials.
- AASHTO TP 101. (2014). Standard Method of Test for Estimating Damage Tolerance of Asphalt Binders Using the Linear Amplitude Sweep. *American Association of State Highway and Transportation Officials*, 1–8.
- ABD, D.M., AL-KHALID, H., AKHTAR, R., (2018). Novel methodology to investigate and obtain a complete blend between RAP and virgin materials. *J. Mater. Civ. Eng.* 30 (5).
- ABDALHAMEED, A. M., & ABD, D. M. (2021). Rutting Performance of Asphalt Layers Mixtures with Inclusion RAP Materials. *Anbar Journal of Engineering Sciences*, 12(2), 203-210.
- ABNT NBR 11341. (2014). Derivados de Petróleo - Determinação dos Pontos de Fulgor e de Combustão em Vaso Aberto Cleveland. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*, 1–22.
- ABNT NBR 6296. (2012). Derivados de Petróleo - Produtos betuminosos semissólidos- Determinação da massa específica e densidade relativa. *Associação Brasileira de Normas Técnicas*.
- ABU-ELGHEIT, M. A.; IJAM, M. J. (1982) Change in consistency and composition of trichloroethylene and trichloroethane treated asphalts. *Talanta*, 29(12), pp. 1131–1134. DOI: 10.1016/0039-9140(82)80232-4.
- ABUHASSAN, Y. et al. (2019) Effect of extraction solvents on rheological properties of recovered asphalt binders. *Journal of Transportation Engineering*, 145(1), pp. 1–10. DOI: 10.1061/JPEODX.0000096.
- ABUQTAISH, L., NAZZAL, M.D., KAYA, S., KIM, S.-S., ABBAS, A., ABU HASSAN, Y., (2018). AFM based approach to study blending between RAP and virgin asphalt binders. *J. Mater. Civ. Eng.* 30 (3), 04017300.
- AIREY, G. D.; RAHIMZADEH, B.; COLLOP, A. (2003) Linear viscoelastic performance of asphaltic materials. *Road Materials and Pavement Design*, v. 4, n. 3, p. 269-292. DOI: 10.1080/14680629.2003.9689949
- AL-QADI, IMAD I. L.; ELSEIFI, Mostafa M.; CARPENTER, Samuel S. H. (2007) Reclaimed Asphalt Pavement—A Literature Review. 2007.
- AL-QADI, IMAD I.L. (et al. (2015). Testing protocols to ensure performance of high asphalt binder replacement mixes using RAP and RAS. Illinois Center for Transportation, 2015.
- ALVES, MARCELO M. KRAJNC. (2007). et al. Análise viscoelástica não-linear de componentes poliméricos com elementos finitos. 2007.

- AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. AASHTO M 320: standard specification for performance-graded asphalt binder. Washington: AASHTO, 2023a.
- AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. AASHTO M 323: standard specification for superpave volumetric mix design. Washington: AASHTO, 2022.
- AMERICAN ASSOCIATION OF STATE HIGHWAY AND TRANSPORTATION OFFICIALS. AASHTO M 332: specification for performance-graded asphalt binder using multiple stress creep recovery (MSCR) test. Washington: AASHTO, 2023b.
- ANDERSON, D. A., CHRISTENSEN, D. W., BAHIA, H. U., DONGRE, R., SHARMA, M. G., ANTLE, C. E., BUTTON, J. (1994) Binder characterization and evaluation, volume 3: Physical characterization. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Report No. SHRP-A-369.
- ANP. (2005). ANP 19. *Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis*, 1–16.
- ANTUNES, Vítor V., José NEVES J, and., FREIRE Ana A. Cristina Freire. (2021). "Performance Assessment of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) in Road Surface Mixtures." *Recycling* 6, no. 2: 32. <https://doi.org/10.3390/recycling6020032>
- ASPHALT INSTITUTE. Use of the delta Tc parameter to characterize asphalt binder behavior. Asphalt Institute Technical Advisory Committee, IS-240, ISBN: 978- 1934154-77-9, 2019.
- ASTM 7175. (2025). Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. *American Society for Testing Materials*, 1–16.
- ASTM D 4402. (2023). Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures using a Rotational Viscometer. *American Society for Testing Materials*, 1–4.
- ASTM D 6307. (2019). Standard Test Method for Asphalt Content of Asphalt Mixture by Ignition Method. American Society for Testing Materials.
- ASTM D 6648. (2015). Standard Test Method for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR)
- ASTM D1856-09 (2025) Standard Test Method For Recovery Of Asphalt From Solution By Abson Method. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials
- ASTM D2171/ D2171M (2022). Standard Test Method for Viscosity of Asphalts by Vacuum Capillary Viscometer. American Society for Testing and Materials.
- ASTM D2172/ D2172M (2022) Standard Test Methods for Quantitative Extraction of Asphalt Binder from Asphalt Mixtures, American Society for Testing and Materials. Montgomery, Pennsylvania, United States: American Society for Testing and Materials. DOI: 10.1520/D2172.
- ASTM D5404/ D5404M (2024) Standard Practice for Recovery of Asphalt from Solution Using the Rotary Evaporator. West Conshohocken, PA American Society for Testing and Materials, 12(Reapproved 2017), pp. 6–8. DOI: 10.1520/D5404.
- ASTM D7405. (2024) – Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. American Society for Testing and Materials, West Conshohocken. DOI: 10.1520/D7405-10<sup>a</sup>.
- AZEREDO, Soraia S. Rodrigues. (2011) Estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos

- usando a técnica de espalhamento coerente de raios X. Programa de Pós-graduação em Engenharia Nuclear, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2011.
- BAHIA, H. U., HANSON D. I., ZENG M., ZHAI H., KHATRI M. A., ANDERSON R. M. (2001) Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design. NCHRP Report 459, Transportation Research Board, Washington, DC.
- BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G.; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B. (2022) Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros. 2ª edição, 2022.: Petrobras: ABEDA, 2022. 750 p. Rio de Janeiro.
- BESSA, Iuri Sidney et al. Fatigue resistance of asphalt binders and the correlation with asphalt mixture behaviour. *Road Materials and Pavement Design*, p. 15, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1080/14680629.2019.1633741>. Acesso em: 09 fev. 2026.
- BLOM, J., SOENEN, H., KATSIKI, A., VAN DEN BRANDE, N., RAHIER, H., VAN DEN BRANDE, W. (2018) Investigation of the bulk and surface microstructure of bitumen by atomic force microscopy. *Constr. Build. Mater.* 177, 158–169, 2018.
- BOHN, K. A. (2017) Avaliação das Misturas Asfálticas Mornas com uso de Ligantes Convencionais e Modificados por Polímero. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, Brasil, 2017.
- BOHN, K. A.A., SPECHT, L.P., Brondani, C. (2020), *et al*, “Avaliação de misturas asfálticas recicladas mornas com uso de ligantes convencional e modificado por polímero”, *Transportes*, v. 28, n. 1, pp. 18–32, 2020. doi: <http://dx.doi.org/10.14295/transportes.v27i4.1740>.
- BOHN, K.A.; THIVES, L.P.; SPECHT, L.P. (2015) Physical, Rheological, and Permanent Deformation Behaviors of WMA-RAP Asphalt Binders. *Sustainability* 2023, 15, 13737. <https://doi.org/10.3390/su151813737>
- BOWERS, B.F., HUANG, B., HE, Q., SHU, X., JIA, X., MILLER, B.C. (2015). Investigation of sequential dissolution of asphalt binder in common solvents by FTIR and binder fractionation. *J. Mater. Civ. Eng.* 27 (8), 04014233.
- Brasil. Ministério do Meio Ambiente e Mudança do Clima. Plano Clima Mitigação [recurso eletrônico]: plano setorial de transportes. – Brasília, DF: MMA; MCTI; MT; MPor; CC/PR, 2026. 110 p.: il. color. ISBN 978-85-7738-582-9 (online). Disponível em : <chrome-extension://efaidnbmnnnibpcajpcglclefindmkaj/https://www.gov.br/mma/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/mudanca-do-clima/plano-setorial-transportes.pdf>. Acesso em: 02 mar 2026.
- BROWN, E. R.; KANDHAL, P. S.; ROBERTS, F. L.; KIM, Y. R.; LEE, D. Y.; KENNEDY, T. W. Hot mix asphalt materials, mixture design, and construction. NAPA Research and Education Foundation, 2009.
- BRYCE, J. et al. Detailing an improved heat transfer model for pavements. *Transportation Research Record*, Washington, v. 2675, n. 7, p. 153-165, 2021. <https://doi.org/10.1177/0361198121994847>
- BULATOVIC, V. O.; REK, V.; MARKOVIC, J. Rheological Properties of Bitumen Modified with Ethylene Butylacrylate Glycidylmethacrylate. *Polymer Engineering & Science*, v. 54, n. 5, p. 1056–1065, 2014.
- BURR, B. L. *et al.* (1991) ‘Asphält Härdening in Exträction Solvents’, *Transportation Research Record*, 1323, pp. 70–76. Avãilãble ãt: <internãl-pdf:/Asphãlt hãrdening in extrãction solvents.pdf>.

- CABRAL, S. M. (2021) Estudo de misturas asfálticas recicladas a quente com incorporação de material fresado. Dissertação de Mestrado em Geotecnia, EECA/UFG, Goiânia, p. 54.
- CAMPHER, L., (2012. ) Herwonne Asphalt: Hoe Effectief Is Verouderde Bitumen in Bitumen Stabiliseerde Materials. University of Stellenbosch, South Africa.
- CARIZZIO MONTEIRO, A. M., SOUZA SILVA, J. P., & RIBEIRO DE REZENDE, L. (2023) Estudo laboratorial de misturas asfálticas recicladas à quente com diferentes teores de asfalto fresado. *TRANSPORTES*, 31(1), 2771. <https://doi.org/10.58922/transportes.v31i1.2771>
- CAVALCANTE, F. P. (2016) Efeito Da Adição Dos Óleos De Ricinus Communis E Linus Asfáltico De Petróleo Puro E Modificado. Tese (Doutorado), Centro De Ciências e Tecnologia Programa De Pós-Graduação Em Ciência E Engenharia Dos Materiais Campus I – Campina Grande. 2016.
- CAVALLI, M. C., M. ZAUMANIS; ., E. MAZZA; ., M. N. PARTL., & L. D. POULIKAKOS (2018) Effect of ageing on the mechanical and chemical properties of binder from RAP treated with bio-based rejuvenators. *Composites Part B*. v. 141, p. 174-181. DOI: 10.1016/j.compositesb.2017.12.060
- CAVALLI, M., GRIFFA, M., BRESSI, S., PARTL, M., TEBALDI, G., POULIKAKOS, L. (, 2016). Multiscale imaging and characterization of the effect of mixing temperature on asphalt concrete containing recycled components. *J. Microsc.* 264 (1), 22–33.
- CENTOFANTE, R. (2016) Estudo laboratorial da utilização de material fresado em misturas asfálticas recicladas a quente. 2016. 162 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil) – Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, RS, 2016.
- CENTOFANTE, R., L. P. SPECHT; P. O. B. D., ALMEIDA; R. J. B. PINHEIRO & D. D. S. PEREIRA (2018). Avaliação do comportamento de misturas asfálticas recicladas a quente com inserção de material fresado. *Matéria*. v. 23, n. 03. Brasil. DOI: 10.1590/S1517-707620180003.0512
- CENTOFANTE, R., SPECHT, L.P., ALMEIDA JUNIOR, P.O.B. , *et al.*, “(2018) Avaliação do comportamento de mis-turas asfálticas recicladas a quente com inserção de material fresado”, *Matéria*, v. 23, n. 3, pp. 1–19, 2018. doi: <http://dx.doi.org/10.1590/s1517-707620180003.0512>.
- Chao Wang, Wei Cao (2018). A new comprehensive analysis framework for fatigue characterization of asphalt binder using the Linear Amplitude Sweep test, *Construction and Building Materials*, Volume 171, 2018, Pages 1-12, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.03.125>.
- CHAO YANGY., JUN XIEX., SHAOPENG WUW., SERJI AMIRKHANIANA., ZHIHU WANGW., JIANGKAI SONGS., XINXING ZHOUZ., FUSONG WANGW., LEI ZHANG,. (2021). Enhancement mechanism of induction heating on blending efficiency of RAP - virgin asphalt in steel slag recycled asphalt mixtures, *Construction and Building Materials*, Volume 269, 2021, 121318, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121318>.
- CHAVES, Andressa Cristina Borges. Análise da interação entre ligantes de mistura asfáltica com RAP, com e sem uso de agentes rejuvenescedores. 2023. 118 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transporte) - Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2023
- Chen, H.; Y. Zhang and H.U. Bahia (2021) Estimating asphalt binder fatigue at multiple temperatures using a simplified pseudo-strain energy analysis approach in the LAS Test,

- Construction & Building Materials, v. 266, p. 120911. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2020.120911.  
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120911>
- CHEN, J.; WANG, H.; XIE, P. Pavement temperature prediction: Theoretical models and critical affecting factors. *Applied Thermal Engineering*, Oxford, v. 158, jul. 2019. <https://doi.org/10.1016/J.APPLTHERMALENG.2019.113755>
- CHENGWEI XingX., MINGCHEN LiL., LIYUAN LiuL., RONG LuL., NING LiuL., WANGJIE WuW., DONG YuanY. , (2023) A comprehensive review on the blending condition between virgin and RAP asphalt binders in hot recycled asphalt mixtures: Mechanisms, evaluation methods, and influencing factors, *Journal of Cleaner Production*, Volume 398, 2023, 136515, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2023.136515>.
- CNT. (20212023). *Pesquisa CNT de Rodovias 2021*. Confederação Nacional do Transporte (CNT). Brasília: CNT: SEST SENAT. Pesquisa CNT de rodovias 2023. – Brasília : Confederação Nacional do Transporte - CNT : SEST SENAT : ITL, 2023. Disponível em: <<https://pesquisarodovias.cnt.org.br/conteudo>>. Acesso em 14 de outubro de 2023.
- CORRIGAN, M., GOLALIPOUR, A., Long Term Aging & Rheological Parameters. *Presentation from the Asphalt Binder ETG Meeting*, Salt Lake City, UT, April 25-28, 2016.
- COSTA D.B.; NETO O. M. M.; LUCENA L. C. F. L.; LUCENA A. E. F. L.; LUZ P. M. S. G.;(2023). Effects of the addition of fatty acid from soybean oil sludge in recycled asphalt mixtures. *Environ Sci Pollut Res* (2023). <https://doi.org/10.1007/s11356-023-25808-w>.
- COSTA, D.B., de Medeiros Melo Neto, O., Luz, P.M.S.G. *et al.* (2023)Effects of recycling agents and methods on the fracture and moisture resistance of asphalt mixtures with high RAP contents, *Construction and Building Materials*, Volume 367, 2023, 130312, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.130312>.
- COSTA, D.B., de Medeiros Melo Neto, O., Luz, P.M.S.G. *et al.* (2024) Influence of aging, RAP content, and recycling agent on the performance of asphalt mixtures. *Environ Sci Pollut Res* 31, 1419–1441 (2024).
- CRAVO, M. C. C. (2016) Efeitos Do Envelhecimento Térmico E Fotoquímico De Ligantes Asfálticos, Mástique E Matriz De Agregados Finos. Tese (Doutorado). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. F. 251. 2016.
- CREUS G. J. “Lectures Notes in Engineering: Viscoelasticity – Basic Theory and Applications to Concrete Structures”, Ed. Springer Verlag, 1987.
- D’ANGELO, J.; R. KLUTTZ; R. DONGRÉ; K. STEPHENS., L. ZANZOTTO. (2007) Revision of the Superpave High Temperature Binder Specification: The Multiple Stress Creep Recovery Test. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, v. 76, p. 123-162.
- DANNING LiL., ZHEN LengL., SHAOWEI ZhangZ., JIWANG JiangJ., HUAYANG YuY., FROHMUT WellnerW., SABINE LeischnerL. (2022), Blending efficiency of reclaimed asphalt rubber pavement mixture and its correlation with cracking resistance, *Resources, Conservation and Recycling*, Volume 185, 2022, 106506, ISSN 0921-3449, <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2022.106506>.
- DAVANZO LOPES, A. F.; VASCONCELOS SAVASINI, K.; DE SOUZA ALMEIDA, M. S.; LEGI BARIANI BERNUCCI, L. GERAÇÃO E UTILIZAÇÃO DO RAP NO BRASIL. *Revista ENINFRA*, Brasília, Brasil, v. 3, n. 3, p. 201-217, 2024. DOI:

10.70859/2764-9539.v3. n3.126. Disponível em:  
<https://revistaeninfra.dnit.gov.br/index.php/inicio/article/view/126>. Acesso em: 19 mar. 2025.

- Davide Lo Presti, Kamilla Vasconcelos, Marko Orešković, Gustavo Menegusso Pires & Sara Bressi (2019): On the degree of binder activity of reclaimed asphalt and degree of blending with recycling agents, *Road Materials and Pavement Design*, DOI: 10.1080/14680629.2019.1607537.
- DE MOURA, Bárbara Luiza Riz et al. Avaliação da adesividade ligante-escória de alto-forno resfriada ao ar (ACBFS) e de aciaria (LD) usando técnicas de análise de superfícies. In: *Anais do 33 Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes*. 2019. p. 1799-1811.
- MARINHO FILHO, Paulo Germano Tavares. Análise do comportamento reológico e de envelhecimento de ligantes asfálticos contendo nanofibras de celulose. 2023. 231 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil e Ambiental, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2023.
- DELGADILLO, R.; D. W. CHO., H. BAHIA. (2006a) Nonlinearity of Repeated Creep and Recovery Binder Test and Relationship with Mixture Permanent Deformation. *Transportation Research Record*, n. 1962, p. 3-11. DOI: 10.3141/1962-01.
- DI BENEDETTO, H.; GABET, T.; GRENFELL, J.; PERRATON, D.; SAUZEAT, C.; BODIN, D. (2013) Teste Mecânico de Misturas Betuminosas. Em *Avanços em Testes Interlaboratoriais e Avaliação de Materiais Betuminosos ; Relatórios de Estado da Arte da RILEM*; Partl, MN, Bahia, HU, Canestrari, F., Roche, C., Benedetto, H., Piber, H., Sybilski, D., Eds.; Springer: Nova York, NY, EUA, 2013; Volume 9,
- DIAB, A.; YOU, Z. (2017) Small and large strain rheological characterizations of polymer-and crumb rubber-modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, v. 144, p. 168-177. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.03.175
- DING, Y., HUANG, B., SHU, X., ZHANG, Y., WOODS, M.E.. (2016b.) Use of molecular dynamics to investigate diffusion between virgin and aged asphalt binders. *Fuel* 174, 267–273.
- DNER ME 163. (1998). Materiais Betuminosos - Determinação da ductilidade. *Departamento Nacional de Estradas de Rodagem*.
- DNER ME 193. (1996). Materiais Betuminosos Líquidos e Semi-sólidos - Determinação da Densidade e Massa Específica. *Departamento Nacional de Estradas de Rodagem*, 1–6.
- DNIT 131. (2010). Materiais Asfálticos – Determinação do Ponto de Amolecimento – Método do Anel e Bola - Método de ensaio. *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes*, 1–6.
- DNIT 155. (2010). Material Asfáltico – Determinação da Penetração - Método de Ensaio. *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes*, 1–7.
- DNIT 423. (2020). Pavimentação – Ligante asfáltico – Fluência e recuperação de ligante asfáltico determinados sob tensões múltiplas (MSCR) – Método de ensaio. *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes*.
- DOMINGOS, M. D. I. Caracterização do Comportamento Fluência-recuperação de Ligantes Asfálticos Modificados Virgens e Envelhecidos. 2011. 300f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Civil). Universidade de São Paulo, São Paulo. 2011.
- DONG, C.; FENG, L.; XU, Y. Performance zoning of asphalt pavement and Performance

- Grade (PG) of asphalt binder in karamay: a case study of Xinjiang, China. *Sustainability*, Basel, v. 15, n. 12, 2023. <https://doi.org/10.3390/SU15129742>
- DUBOIS, E., Y. MEHTA., A. NOLAN (2014) Correlation Between Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Results and Polymer Modification of Binder. *Construction and Building Materials*, v. 65, p. 184-190. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.04.111.
- EAPA (20212022) Asphalt in Figures 20212022. European Asphalt Pavement Association. Disponível em: < <https://eapa.org/asphalt-in-figures-2022-view/> [https://164.wpcdnnode.com/eapa.org/wp-content/uploads/2023/02/asphalt\\_in\\_figures\\_2021\\_.pdf/](https://164.wpcdnnode.com/eapa.org/wp-content/uploads/2023/02/asphalt_in_figures_2021_.pdf/)>. Acesso em: 15 novembro de 2023.
- ELSEIFI, M. A., ASCE, M., ALVERGUE, A., MOHAMMAD, L. N., ASCE, M., SALARI, S. RICA, C. (2016) Rutting and Fatigue Behaviors of Shingle-Modified Asphalt Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28(2), 1–7. 2016.
- ELSEIFI, MOSTAFA A et al.(2010) Relationship between Molecular Compositions and Rheological Properties of Neat Asphalt Binder at Low and Intermediate Temperatures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 22, n. December, p. 1288– 1294, 2010.
- ELSEIFI. M. A.; SALARI, S.; MOHAMMAD, L. N.; HASSAN, M.; DALY, W. H.; DESSOUKY, S. (2012) New Approach to Recycling Asphalt Shingles in Hot Mix Asphalt. *Journal of Materials in Civil Engineering*. V. 24. 1303-1411. 2012.
- EN 12697-1 (2020) Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt - Part 1: Soluble binder content. Brussels: Comite Europe en de Normalisation
- EN 12697-3 (2018) Mélanges Bitumineux - Méthodes d'essai - Partie 3: extraction des bitumes à l'évaporateur rotatif. Brussels: Comite Europe en de Normalisation.
- ESPINOSA, L. V., Gadler, F., Mota, R. V., Vasconcelos, K., & Bernucci, L. L. B. (2021). Comparison of the rheological and the thermal behaviour of a neat asphalt binder and a wood-based binder for pavement surface layer. *Road Materials and Pavement Design*, v. 22, n. sup1, p. S702-S717. DOI: 10.1080/14680629.2021.1906734
- FACCIN, C. et al. Desenvolvimento de um modelo de previsão do perfil de temperatura de pavimento flexíveis. *Transportes*, Porto Alegre, v. 32, n. 2, p. 1-18, 2024. <https://doi.org/10.58922/transportes.v32i2.2984>
- FACCIN, C. et al. Mapas de Grau de Desempenho (PG) de ligantes asfálticos para o Brasil. In: CONGRESSO DE PESQUISA E ENSINO EM TRANSPORTES, 35., 2021, [S. l.]. Anais [...]. [S. l.]: ANPET, 2021b.
- G. GUDURU, T.L. TAVVA, K. KUNA. (2022) Estimation of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) characteristics using simple indicative tests *Road Mater. Pavement Des.*, 23 (4) (2022), pp. 822-848, 10.1080/14680629.2020.1845785
- GASPAR, M. S. (2019). *Mecanismos de ativação e interação entre ligantes na reciclagem asfáltica a quente e morna*. Dissertação de Mestrado, Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo. doi:10.11606/D.3.2019.tde-22082019-141237. Recuperado em 2023-03-30, de [www.teses.usp.br](http://www.teses.usp.br)
- GENNESSEAU, M. M. L. (2015) Avaliação da durabilidade de misturas asfálticas a quente e mornas contendo material asfáltico fresado. 2015. 195 f. Tese (Doutorado em Engenharia) – Departamento de Engenharia dos Transportes, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2015.
- GOLALIPOUR, A. (2011) Modification of Multiple Stress Creep and Recovery Test Procedure

- and Usage in Specification. Thesis (Master of Science) - Department of Civil and Environmental Engineering, University of Wisconsin-Madison, Madison.
- GOMES, M.; MARCHESE, Tiago. (2013) Ajuste de modelos reológicos mecânicos no creep de polipropileno, poliestireno e policarbonato: comparação com o mef. *Iberoamericana de polímeros*, v. 14, n. 2, p. 65-82, 2013.
- GOTTUMUKKALA, B., KUSAM, S.R., TANDON, V., MUPPIREDDY, A.R., (2018). Estimation of blending of rap binder in a recycled asphalt pavement mix. *J. Mater. Civ. Eng.* 30 (8), 04018181.
- GRILLI, A.; GNISCI, M. I.; BOCCI, M. (2017) Effect of ageing process on bitumen and rejuvenated bitumen. *Construction and Building Materials*, v. 136, p. 474-481. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2017.01.027
- HESAMADDIN NABIZADEH H., HAMZEH F. HAGHSHENAS H. F., YONG-RAK KIM., FRANCISCO THIAGO SACRAMENTO ARAGÃO F. T. S. (2017) Effects of rejuvenators on high-RAP mixtures based on laboratory tests of asphalt concrete (AC) mixtures and fine aggregate matrix (FAM) mixtures, *Construction and Building Materials*, Volume 152, 2017, Pages 65-73,ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.06.101>.
- HETTIARACHCHI, C., HOU, X., XIANG, Q., YONG, D., XIAO, F., (2020). A blending efficiency model for virgin and aged binders in recycled asphalt mixtures based on blending temperature and duration. *Resour. Conserv. Recycl.* 161, 104957.
- HOSPODKA, M., HOFKO, B., BLAB, R. (2018). Impact of distillation temperature on the solvent residue and viscoelastic properties of asphalt binders. *Road Materials and Pavement Design*, 19(6), pp. 1275–1287. doi: 10.1080/14680629.2017.1304234.
- HOU, X., HETTIARACHCHI, C., XIAO, F., ZHAO, Z., XIANG, Q., YONG, D., (2021). Blending efficiency improvement and energy investigation of recycled asphalt mixture involved warm mix technology. *J. Clean. Prod.* 279, 123732.
- HUANG, F., XIA, C., CHEN, M. , (2007. ) Film-penetration method to determining the convective mass transfer coefficient. *J. Nanjing Normal Univer. Eng. Technol.* Ed (3), 26–29.
- HUNG, A. M., and FINI, E. H. , (2015) AFM study of asphalt binder “bee” structures: Origin, mechanical fracture, topological evolution, and experimental artifacts. *RSC Adv.* 5, 96972-96982,2015.
- IM, S.; ZHOU, F.; LEE, R.; SCULLION, T. Impacts of Rejuvenators on Performance and Engineering Properties of Asphalt Mixtures Containing Recycled Materials. *Construction and Building Materials*, Vol. 53, p. 596–603, 2014.
- INOCENTE D. M. D.; FAXINA, A. L. (2016) Ensaios MSCR segundo as normas ASTM D7405-10a e AASHTO T350-14: um estudo de caso envolvendo ligantes asfálticos modificados. *TRANSPORTES, [S. l.]*, v. 24, n. 3, p. 38–47, 2016. DOI: 10.14295/transportes.v24i3.1115.
- JIANG, Y., GU, X., ZHOU, Z., NI, F., DONG, Q., (2018. ) Laboratory observation and evaluation of asphalt blends of reclaimed asphalt pavement binder with virgin binder using SEM/EDS. *Transport. Res. Rec.* 2672 (28), 69–78.
- KARLSSON, R., ISACSSON, U., & EKBLAD, J. (2007) Rheological characterisation of bitumen diffusion. *J Mater Sci* 42, 101–108 (2007). <https://doi.org/10.1007/s10853-006-1047-y>

- KENNEDY, T. W. et al. Superior performing asphalt pavements (Superpave): the product of the SHRP asphalt research program. Report SHRP-A-410. Washington: Strategic Highway Research Program, National Research Council, 1994.
- KOMMIDI, S. R., KIM, Y. R., & DE REZENDE, L. R. (2020). Fatigue characterization of binder with aging in two length scales: sand asphalt mortar and parallel plate binder film. *Construction and Building Materials*, 237, 117588.
- LEE, J., DENNEMAN, E., CHOI, Y., (2015. ) Maximising the re-use of reclaimed asphalt pavement: outcomes of year two: RAP mix design. *Anesthesiol. Clin.* 33 (4), 753–770.
- LEITE, L. F. M. *Esse Prear e Carac er a e As al s M ca s r P lí er s*. Tese (Doutorado em Ciências) – Univerisdade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 1999.
- LEITE, L. F. M.; TONIAL, I. A. Qualidade dos cimentos asfálticos brasileiros segundo as especificações SHRP. In: ENCONTRO DO ASFALTO DO INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 12, 1994, Rio de Janeiro. Anais [...]. Rio de Janeiro, 1994. p. 94-119.
- LI, D., LENG, Z., ZHANG, S., JIANG, J., YU, H., WELLNER, F., LEISCHNER, S., . (2022) Blending efficiency of reclaimed asphalt rubber pavement mixture and its correlation with cracking resistance. *Resour. Conserv. Recycl.* 185, 106506.
- LI, M., XING, C., LIU, L., HUANG, W., MENG, Y., (2022) Gel permeation chromatography based method for assessing the properties of binders in reclaimed asphalt pavement mixtures. *Construct. Build. Mater.* 316, 126005.
- LI, N., TANG, W., YU, X., ZHAN, H., WANG, X., WANG, Z., (2022) Laboratory investigation on blending process of reclaimed asphalt mixture. *Construct. Build. Mater.* 325, 126793.
- LIPHARDT, A., RADZISZEWSKI, P., KROL, ´ J., (2015) Binder blending estimation method in hot mix asphalt with reclaimed asphalt. *Procedia Eng.* 111, 502–509.
- LO PRESTI, Davide et al. (2020) On the degree of binder activity of reclaimed asphalt and degree of blending with recycling agents. *Road Materials and Pavement Design*, v. 21, n. 8, p. 2071-2090, 2020.
- LOPES, Albaniza Maria da Silva. Avaliação dos efeitos da temperatura, radiação UV e umidade nas propriedades de ligantes e misturas asfálticas 2023. 233 f. Tese (Doutorado em Engenharia Civil e Ambiental) – Universidade Federal de Campina Grande, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Centro de Tecnologia e Recursos Naturais, Universidade Federal de Campina Grande, Paraíba, Brasil, 2023.
- LUBLINER J. (1996) “Plasticity Theory”, Ed. Maxwell Macmillan International Editions, 1996.
- LUCENA, M. D. C. C., SOARES, J. B., SOARES, B. J., & LEITE, L. F. M. (2004) Reologia de asfaltos brasileiros puros e modificados por SBS. In: XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transporte
- LUZ, P.M.S.G., MARTINS, S.F., COSTA, D.B. ., *et al*, (2019) “Avaliação das propriedades mecânicas de misturas asfálticas mornas modificadas com adição de óleos vegetais.”, *Transportes*, v. 27, n. 1, pp. 141–155, 2019. doi: <http://dx.doi.org/10.14295/transportes.v27i1.1594>.
- LUZZI, F.C., SPECHT, L.P., SCHUSTER, S.L. , *et al*, (2021) “Adaptação de usina para reciclagem à quente e avaliação laboratorial das misturas asfálticas produzidas”, *Revista Ibero-americana de Ciências Ambientais*, v. 12, n. 3, pp. 362–382, 2021. doi: <http://dx.doi.org/10.6008/CBPC2179-6858.2021.003.0030>.

- M. ZAUMANIS, R.B. MALLICK. (2015) Review of very high-content reclaimed asphalt use in plant-produced pavements: state of the art Int. J. Pavement Eng., 16 (1) (2015), pp. 39-55, [10.1080/10298436.2014.893331](https://doi.org/10.1080/10298436.2014.893331)
- MA , Y., POLACZYK , P., HU, W., ZHANG , M., HUANG , B. (, 2021). Quantifying the effective mobilized RAP content during hot in-place recycling techniques. J. Clean. Prod. 314, 127953.
- MA, Y., POLACZYK, P., PARK, H., JIANG, X., HU, W., HUANG, B., (2020). Performance evaluation of temperature effect on hot in-place recycling asphalt mixtures. J. Clean. Prod. 277, 124093.
- MAFRA, Nailton Silva Costa. Caracterização reológica de ligante asfáltico modificado com polietileno tereftalato (PET) pós-consumo despolimerizado. 2022. 156 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação Engenharia Civil, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2022.
- Maia, I. G., Motta, L. M. G. da, Leite, L. F. M. e Quental Coutinho, R. (2023) “Comportamento reológico de ligantes asfálticos modificados com asfaltos-borracha de quarta geração (pellets)”, Transportes, 31(2), p. e2692. doi: 10.58922/transportes.v31i2.2692.
- MANGIAFICO, S. (2014) Propriedades viscoelásticas lineares e fadiga de misturas betuminosas produzidas com pavimento asfáltico recuperado e misturas de ligantes correspondentes. Ph.D. Tese, L'École Nationale des Travaux Publics de L'État, Paris, França, 2014.
- MARASTEANU, M. O.; ANDERSON, D. A. (2000) Establishing linear viscoelastic conditions for asphalt binders. Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board, v. 1728, n. 1, p. 1-6. DOI: 10.3141/1728-01
- MARASTEANU, M. O.; T. CLYNE; J. MCGRAW; X. LI., R. VELASQUEZ (2005) High-Temperature Rheological Properties of Asphalt Binders. Transportation Research Record, n. 1901, p. 52-59. DOI: 10.3141/1901-07.
- MARGARITIS, A.; SOENEN, H.; FRANSEN, E.; PIPINTAKOS, G.; JACOBS, G.; BLOM, J.; VAN DER BERGH, W. Identification of ageing state clusters of reclaimed asphalt binders using principal component analysis (PCA) and hierarchical cluster analysis (HCA) based on chemo-rheological parameters. Construction and Building Materials, v. 244, 118276, 2020. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2020.118276.
- MASAD, E., HUANG, C. W., AIREY, G., MULIANA, A. (2008) Nonlinear viscoelastic analysis of unaged and aged asphalt binders. Construction and Building Materials, v. 22, n. 11, p. 2170-2179. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2007.08.012
- MAZZONI, L. N., TAKAHASHI, M. M., VASCONCELOS, K. L., & BERNUCCI, L. (2020). Avaliação da influência do envelhecimento e da temperatura nas características viscoelásticas de ligantes asfálticos. TRANSPORTES, 28(1), 135–146. <https://doi.org/10.14295/transportes.v28i1.1897>
- MCDANIEL, R. et al. (2000) Recommended Use of Reclaimed Asphalt Pavement in the Superpave Mix Design Method. Washington, D.C.: National Cooperative Highway Research Program.
- MCDANIEL, Rebecca R. S.; SOLEYMANI, HamidH.; SHAH, Ayesha. (2022) Use of reclaimed asphalt pavement (RAP) under Superpave Specifications. Washington, DC: Federal Highway Administration (FHWA/IN/JTRP-2002/6), 2002.
- MEHTA, Y. et al. (2012) High Reclaimed Asphalt Pavement in Hot Mix Asphalt. Washington, D.C.: Federal Highway Administration.

- MENG XUX., YUZHEN ZHANGZ., (2020) Study of rejuvenators dynamic diffusion behavior into aged asphalt and its effects, *Construction and Building Materials*, Volume 261, 2020, 120673, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120673>.
- MIKHAILENKO, P.; WEBBER, G.; BAAJ, H. (2019) ‘Evaluation of solvents for asphalt extraction. *Road Materials and Pavement Design* (online), 0(0), pp. 1–12. DOI: 10.1080/14680629.2019.1661277.
- MINGCHEN LIL., LIPING LIUL., CHENGWEI XINGX., LINGXIAO LIUL., HUAYU WANG., . (2021). Influence of rejuvenator preheating temperature and recycled mixture’s curing time on performance of hot recycled mixtures, *Construction and Building Materials*, Volume 295, 2021, 123616, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123616>.
- MINISTÉRIO DA INFRAESTRUTURA-ANTT. (2020). PORTARIA SUROD N° 68, de 6 de março de 2019.
- MUKUL RATHORE M.; MARTINS ZAUMANIS M.(2020) Impact of laboratory mixing procedure on the properties of reclaimed asphalt pavement mixtures, *Construction and Building Materials*, Volume 264, 2020, 120709, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.120709>.
- N. TRAN, A. TAYLOR, R. WILLIS. (2012) Effect of Rejuvenator on Performance Properties of HMA Mixtures with High RAP and RAS Contents NCAT Report 12-05. National Center for Asphalt Technology (2012)
- NAVARRO, Romulo R. FeitosaF. (2017) Modelos viscoelásticos aplicáveis a materiais reais: uma revisão. *Rev. Eletronica Mater. Processos*, v. 12, n. 1, p. 1-20, 2017.
- NC. PORTARIA DNC N°44. Departamento Nacional de Combustíveis, 1997.
- NETO, O. M. M., SILVA, I.M., DE FIGUEIREDO LOPES L. LUCENA, L.C. et al.(2023) Physical and Rheological Study of Asphalt Binders with Soybean Oil Sludge and Soybean Oil Sludge Fatty Acid. *Waste Biomass Valor* 14, 1945–1967 (2023). <https://doi.org/10.1007/s12649-022-01951-2>
- OLIVEIRA, M. S., PEREIRA, C. A. (2021). Evaluation of the PCC slabs of the bus corridors of Anapolis according to its extension. *Research, Society and Development*, [S. l.], v. 10, n. 11, p. e584101119931, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i11.19931
- OLIVEIRA, M. S; FARIAS, M. M. (2022) Hot recycled asphalt mixtures with the incorporation of milled material: analysis of the mechanical performance and economic presumption in the applicability of the technique. *Matéria* (Rio de Janeiro), v. 27, 2022. <https://doi.org/10.1590/1517-7076-RMAT-2022-0217>
- OLIVEIRA, M.S. (2020) “*Análise da fadiga em misturas asfálticas recicladas a quente*”, Tese de M.Sc., Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, 2020, 136 p.
- OLIVEIRA, M.S., FARIAS, M. M., SILVA, J.P.S. (2022), “Fatigue analysis of hot recycled asphalt mixtures with RAP incorporation”, *Case Studies in Construction Materials*, v. 16, e01132, 2022. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01132>.
- ORESCOVIK, M., PIRES, G.M., BRESSI, S. et al.,"(2020) Quantitative assessment of the parameters linked to the blending between reclaimed asphalt binder and recycling agent: A literature review. " *Construction and Building Materials*, v. 234, p. 117323, 2020.
- Osmari P. H., Leite, L. F. M., Nascimento L. A. H, Espíndola R. P., Aragão F.T.S., Characterization of the fatigue behavior of asphalt binders, FAMs, and AC mixtures based

- on multiscale approaches and the S-VECD model, *Construction and Building Materials*, Volume 394, 2023, ISSN 0950-0618, <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2023.132165>.
- PADMAREKHA, A.; KRISHNAN, J. M. (2013) Viscoelastic transition of unaged and aged asphalt. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 25, n. 12, p. 1852-1863. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000734
- PAMPLONA, T. F., MAHECHA NUÑEZ, J. Y., & FAXINA, A. L. (2014). Desenvolvimentos recentes em ensaios de fadiga em ligantes asfálticos. *TRANSPORTES*, 22(3), 12–25. <https://doi.org/10.14295/transportes.v22i3.682>
- PIRES, G. M. A new methodology for the measurement of the reclaimed asphalt degree of binder activation. Thesis (Doctor of Philosophy) – University of Nottingham, Nottingham, 2018.
- PRADYUMNA, T. A.; MITTAL, A.; JAIN, P. K. (2013) Characterization of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) for Use in Bituminous Road Construction. 2<sup>o</sup> Conference of Transportation Research Group of India – Procedia – Social and Behavioral Sciences, 2013. DOI: 10.1016/j.sbspro.2013.11.211
- PRADYUMNA, T.A., MITTAL, A., JAIN, P.K. (2013) , “Characterization of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) for use in bituminous road construction”, *Procedia: Social and Behavioral Sciences*, v. 104, pp. 1149–1157, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.sbspro.2013.11.211>.
- PRESTI, D.L., DEL BARCO CARRION, ´ A.J., AIREY, G., HAJJ, E. (, 2016). Towards 100% recycling of reclaimed asphalt in road surface courses: binder design methodology and case studies. *J. Clean. Prod.* 131, 43–51.
- R.L. TERREL, J.A. EPPS. (1993) Using Additives and Modifiers in Hot Mix Asphalt. National Asphalt Association (1993).
- RAD, F.Y., SEFIDMAZGI, N.R., BAHIA, H. (2014) Application of diffusion mechanism: degree of blending between fresh and recycled asphalt pavement binder in dynamic shear rheometer. *Transport. Res. Rec.* 2444 (1), 71–77.
- REINKE, G. The Relationship of Binder Delta Tc ( $\Delta T_c$ ) & Other Binder Properties to Mixture Fatigue and Relaxation. In: Binder ETG meeting, Fall River, Massachusetts. Anais... Fall River, Massachusetts: 2018. Disponível em: <[https://www.asphalt pavement.org/uploads/documents/Engineering\\_ETGs/Binder\\_201805/14\\_Reinke\\_TheRelationshipofBinder\\_Tc\\_and\\_other\\_parameter\\_to\\_mixture\\_properties.pdf](https://www.asphalt pavement.org/uploads/documents/Engineering_ETGs/Binder_201805/14_Reinke_TheRelationshipofBinder_Tc_and_other_parameter_to_mixture_properties.pdf)>. Acesso em: 19 outubro. 2025.
- ROBERTS, F. L.; P. S. KANDHAL., E. R. BROWN; D.-Y. LEE., T. W. KENNEDY. (1996) *Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design and Construction* (2nd ed.). National Asphalt Pavement Association Research and Education Foundation, Lanham.
- RODEZNO, C.; JULIAN, G. (2018) Asphalt Binder Extraction Protocol for Determining Amount & PG Characteristics of Binders Recovered from Asphalt Mixtures. Madison: Wisconsin Department of Transportation.
- S. PINHEIRO, G.; e VASCONCELOS, K. (2022) Procedimentos de extração e recuperação de ligantes asfálticos: uma revisão da literatura. *TRANSPORTES*. 30, 1 (mar. 2022), 2580. DOI:<https://doi.org/10.14295/transportes.v30i1.2580>
- SABOURI, Mohammedreza Met alM. (2015) Fatigue and rutting evaluation of laboratory-produced asphalt mixtures containing reclaimed asphalt pavement. *Transportation research record*, v. 2506, n. 1, p. 32-44, 2015.

- SARAVANAN, U. (2012) On the use of linear viscoelastic constitutive relations to model asphalt. *International Journal of Pavement Engineering*, v. 13, n. 4, p. 360-373. DOI: 10.1080/10298436.2011.599386
- SEGUNDO, I. G. R; BRANCO, V. T. F. C; VASCONCELOS, K. L; HOLANDA, A. S.(2016) Misturas asfálticas recicladas a quente com incorporação de elevado percentual de fresado como alternativa para camada de módulo elevado. *Transportes*, v. 24, p. 85-94, 2016.
- SHARIFI, N. P., MCKAY, Z., BLANKENSHIP, P., MAHBOUB, K. C., & ANDERSON, R. M. (2019). Assessing binder blending level in asphalt mixtures containing recycled asphalt shingles. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 31(8), 04019144.
- SHENG ZHAO, BAOSHAN HUANG, XIANG SHU, MARK E. WOODS. (2016) Quantitative evaluation of blending and diffusion in high RAP and RAS mixtures, *Materials & Design*, Volume 89, 2016, Pages 1161-1170, ISSN 0264-1275, <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.086>.
- SILVA, J. P. S. (2011) Avaliação dos efeitos de produtos rejuvenescedores em misturas asfálticas. 2011. 145 f. Tese (Doutorado em Geotecnia) – Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 2011.
- SILVA, J. P. S; Farias, M. M. (2020) Estudos laboratoriais para determinação do comportamento da vida de fadiga de misturas asfálticas rejuvenescidas. *Transportes*. v. 28, nº 01, p. 111-121, 2020. DOI: [10.14295/transportes.v27i4.1869](https://doi.org/10.14295/transportes.v27i4.1869)
- SONG, WeiminW.; HUANG, BaoshanB.; SHU, Xiang. (2018) Influence of warm-mix asphalt technology and rejuvenator on performance of asphalt mixtures containing 50% reclaimed asphalt pavement. *Journal of Cleaner Production*, v. 192, p. 191-198, 2018.
- SREERAM, A., LENG, Z., HAJJ, R., BHASIN, A. (, 2019. ) Characterization of compatibility between aged and unaged binders in bituminous mixtures through an extended HSP model of solubility. *Fuel* 254.
- SREERAM, A., LENG, Z., HAJJ, R., FERREIRA, W.L.G., TAN, Z., BHASIN, A. (, 2022. ) Fundamental investigation of the interaction mechanism between new and aged binders in binder blends. *Int. J. Pavement Eng.* 23 (5), 1317–1327.
- SREERAM, A., LENG, Z., ZHANG, Y., PADHAN, R.K., . (2018. ) Evaluation of RAP binder mobilisation and blending efficiency in bituminous mixtures: an approach using ATR-FTIR and artificial aggregate. *Construct. Build. Mater.* 179, 245–253.
- SUZUKI, K. (2019), “Avaliação do percentual de material fresado em misturas asfálticas recicladas à quente e aplicação em projetos de restauração de pavimentos.”, Tese de M.Sc., Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 72 p. 2019.
- SUZUKI, K., VASCONCELOS, K., KLINSKY, L. M., & Bessa, I. (2023). Evaluation of recycled asphalt mixtures with different RAP contents and the effect of recycling agent. *Road Materials and Pavement Design*, 1-13. <https://doi.org/10.1080/14680629.2023.2191739>
- TAKAHASHI, Marcia Midori. Avaliação do envelhecimento e rejuvenescimento de ligantes asfálticos. 2020. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Transportes) - Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2020. doi:10.11606/D.3.2020.tde-25012021-101332. Acesso em: 2026-02-09.
- TxDOT, (2023)- Texas Department of Transportation- Superpave Binder Materials Selection Procedures- Asphalt Binder Branch, Materials and Tests Division, April 2023. Acess: 12/12/2025.  
Disponível:[https://www.txdot.gov/manuals/mnt/pdm/materials\\_investigation\\_and\\_selecti](https://www.txdot.gov/manuals/mnt/pdm/materials_investigation_and_selecti)

on\_information/perform\_graded\_binders-i1013823/\_selecting\_a\_pg\_binder  
i1013858.html#:~:text=These%20conditions%20would%20typically%20require,thin%20  
ACP%20surfaces%20are%20desired.&text=computer%20program.

- VASCONCELOS, Kamilla K. L. GUATIMOSIM, FREDERICO F. V., BERNUCCI, LIEDI L.L. B., JENKINS, KIM K. J. (2016) Laboratory and field evaluation of cold recycling mixture with foamed asphalt. *Road Materials and Pavement Design*; v. 19, p. 385-399. DOI: [10.1080/14680629.2016.1261726](https://doi.org/10.1080/14680629.2016.1261726).
- VASSAUX, S., GAUDEFRY, V., BOULANGE, L., SORO, L., JEAN, Pevere. (, 2018. ) Study of remobilization phenomena at reclaimed asphalt binder/virgin binder interphases for recycled asphalt mixtures using novel microscopic methodologies. *Construct. Build. Mater.* 165 (Mar.20), 846–858.
- WAKEFIELD, A. et al. (2018). 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, pp. 476–496.
- XIAO, F., YAO, S., WANG, J., LI, X., AMIRKHANIAN, S. (, 2018. ) A literature review on cold recycling technology of asphalt pavement. *Construct. Build. Mater.* 180, 579–604.
- XIE, Z., RIZVI, H., PURDY, C., ALI, A., MEHTA, Y., 2019. Effect of rejuvenator types and mixing procedures on volumetric properties of asphalt mixtures with 50% RAP. *Construct. Build. Mater.* 218, 457–464.
- XU CAI, QIRAN ZhangZ., HUAYANG YuY., WENKE HuangH., KUANGHUAI WuW., GUOLIANG Yang Y., & XIUNING Bao B. (2023) Study on performance of recycled asphalt mixture based on blending state analysis of virgin and aged asphalt, *International Journal of Pavement Engineering*, 24:1, DOI: [10.1080/10298436.2023.2165658](https://doi.org/10.1080/10298436.2023.2165658)
- XU, J., HAO, P., ZHANG, D., YUAN, G. (, 2018. ) Investigation of reclaimed asphalt pavement blending efficiency based on micro-mechanical properties of layered asphalt binders. *Construct. Build. Mater.* 163, 390–401.
- XU, M., YI, J., FENG, D., HUANG, Y. (, 2019. ) Diffusion characteristics of asphalt rejuvenators based on molecular dynamics simulation. *Int. J. Pavement Eng.* 20 (5), 615–627.
- XU, M., ZHANG, Y. (2020) Study of rejuvenators dynamic diffusion behavior into aged asphalt and its effects. *Construct. Build. Mater.* 261, 120673.
- XU, Y., CHOU, Z., LI, Y., JI, J., XU, S.F. (, 2019. ) Effect of blending degree between virgin and aged binder on pavement performance of recycled asphalt mixture with high RAP content. *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2019, 1–15.
- YANG, ZhenZ., GUOYI Zhuang Z., XIAOSHU Wei., JINTAO WeiW., HUAYANG Yu, and .,WEI Xu. (2018). "Quantitative Analysis of the Blending Degree of Virgin and RAP Binders in Recycled Asphalt Mixtures with a High RAP Content" *Applied Sciences* 8, no. 12: 2668. <https://doi.org/10.3390/app8122668>
- Z Aid Hazim H. Al-Saffar., HARYATI YaacobY., MOHD Khairul K. Idham I. Mohd M. SatarS., MHMOOD Khleel K. SaleemS., JAU Choy C. Lai, and., RAMADHANSYAH Putra P. Jaya. (2021). A review on rejuvenating materials used with reclaimed hot mix asphalt. *Canadian Journal of Civil Engineering.* 233-249. <https://doi.org/10.1139/cjce-2019-0635>
- ZAUMANIS, M., MALLICK, R.B., & FRANK, R. (2015) Evaluation of different recycling agents for restoring aged asphalt binder and performance of 100 % recycled asphalt. *Mater*

*Struct* 48, 2475–2488 (2015). <https://doi.org/10.1617/s11527-014-0332-5>

ZHANG W., TANG J., DONG Z., MA T., AKBER M. A., HUANG X., ZHU J., LUAN Y. (2020a) Performance Characterization of Recycled-Asphalt Pavement with Stabilized Rubber–Modified Asphalt Using Balanced Mix Design Method. *Journal of Materials in Civil Engineering*. Vol. 32, Issue 12 (December 2020). [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0003486](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0003486)

ZHANG, F., & HU, C. (2015). "The Research for Structural Characteristics and Modification Mechanism of Crumb Rubber Compound Modified Asphalt". *Construction and Building Materials*, 76, 330-342.

ZHANG, H.; XU, G.; CHEN, X.; WANG, R.; SHEN, K. Effect of long-term laboratory aging on rheological properties and cracking resistance of polymer-modified asphalt binders at intermediate and low temperature range. *Construction and Building Materials*, v. 226, p. 767-777, 2019.

ZHANG, M., HAO, P., DONG, S., LI, Y., YUAN, G. (2020b) Asphalt binder micro-characterization and testing approaches: A review. *Measurement* 151, 107255, 2020.

ZHAO, S., HUANG, B., SHU, X. (2013), *et al.*, "Comparative evaluation of warm mix asphalt containing high percentages of reclaimed asphalt pavement", *Construction & Building Materials*, v. 44, pp. 92–100, 2013. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.010>.  
» <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.03.010>

ZHENG, Kunpeng; XU, Jian; WANG, Jie. (2023) Viscoelasticity of Recycled Asphalt Mixtures with High Content Reclaimed SBS Modified Asphalt Pavement. *Sustainability*, v. 15, n. 3, p. 2515, 2023.