

Avaliação do resíduo de óleo vegetal como agente rejuvenecedor de ligantes a partir de análises reológicas e de morfologia de superfície

Patrícia Hennig Osmari¹ e Francisco Thiago Sacramento Aragão²

Resumo: Este trabalho avalia o uso de um resíduo de óleo vegetal como agente rejuvenecedor de ligantes asfálticos. Para tal, características de um ligante nos estados virgem, envelhecido e rejuvenescido são avaliadas com base em resultados de viscosidade, módulo de cisalhamento dinâmico e ângulo de fase. Adicionalmente, ensaios de caracterização de morfologia superficial são realizados em um microscópio de força atômica para identificar alterações microscópicas nas diferentes frações constituintes do ligante. Um procedimento de quantificação destes constituintes é apresentado e empregado no trabalho. Espera-se que os resultados do estudo sirvam para promover práticas de engenharia sustentáveis a partir do uso de resíduos que possibilitem o rejuvenescimento de ligantes asfálticos envelhecidos, além de incentivar o desenvolvimento de técnicas avançadas de caracterização dos comportamentos destes materiais em diferentes escalas e de identificação de correlações entre eles.

Palavras-chave: ligantes asfálticos, rejuvenescimento, óleo vegetal, reologia, morfologia de superfície.

Abstract: This study evaluates the use of a waste vegetable oil as a rejuvenator of asphalt binders. For that, characteristics of a binder in the stages unaged, aged, and rejuvenated are evaluated based on results of viscosity, dynamic shear modulus and phase angle. In addition, tests to characterize the surface morphology are conducted in an atomic force microscope to identify microscopic changes on the different components of the binder. A procedure to quantify these constituents is presented and employed in the research work. It is expected that the results presented in this paper can promote sustainable engineering practices with the use of waste products that are able to rejuvenate aged asphalt binders, as well as stimulate the development of advanced techniques to characterize the material behavior in different scales and to identify links between them.

Keywords: asphalt binders, rejuvenation, vegetable oil, rheology, surface morphology.

1. INTRODUÇÃO

Ligantes asfálticos são materiais que influenciam significativamente o comportamento de pavimentos flexíveis. Além de serem responsáveis pela manutenção da estabilidade estrutural de misturas asfálticas a partir da união entre as partículas de agregados, a presença dos ligantes asfálticos também resulta em um comportamento complexo das misturas, que é função da temperatura e velocidade do carregamento. Além disso, com o passar do tempo e com a exposição a agentes ambientais, esses materiais são submetidos a processos de envelhecimento, tanto nas etapas construtivas quanto ao longo da sua vida de serviço, que resultam na alteração das suas propriedades e podem comprometer a capacidade de suporte ao carregamento das misturas.

O envelhecimento dos ligantes asfálticos está associado a diversos fatores, tais como o contato com o oxigênio, a incidência de radiação UV, as variações da temperatura do revestimento, entre outros. A ação desses agentes envelhedores provoca modificações na composição química resultando na fragilização do ligante e na redução da vida útil das misturas asfálticas que contêm o ligante envelhecido.

O crescente emprego de técnicas de reciclagem de revestimentos asfálticos vem incentivando o desenvolvimento de tecnologias que promovam o rejuvenescimento dos ligantes a partir da recomposição de frações perdidas após o envelhecimento (SILVA, 2005; NAHAR *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2014). Especial atenção tem sido dada na literatura a produtos que são provenientes do reaproveitamento de resíduos de processos industriais ou comerciais, tais como resíduo de óleo de motor e resíduo da produção do papel (ZARGAR *et al.*, 2012 e ZAUMANIS *et al.*, 2014). Alguns estudos mostram inclusive que óleos de origem vegetal podem ser mais eficientes do que os tradicionais produtos derivados do petróleo, pois com menores doses possibilitam níveis de recuperação das características do ligante envelhecido compatíveis com os dos derivados de petróleo (ZAUMANIS *et al.*, 2014). Entre estes produtos, diversos trabalhos têm indicado que o resíduo de óleo vegetal parece ser uma boa alternativa para a promoção do rejuvenescimento de ligantes asfálticos (DEDENE, 2011; ASLI *et al.*, 2012; ZARGAR *et al.*, 2012; DEDENE *et al.*, 2014).

Para investigar os efeitos de diferentes agentes rejuvenecedores no comportamento macroscópico de ligantes asfálticos, ZARGAR *et al.* (2012) desenvolveram um método de dosagem de agentes rejuvenecedores, baseado na análise de propriedades empíricas, como penetração e ponto de amolecimento, e também de propriedades fundamentais do material, como viscosidade cinemática, módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$) e ângulo de fase (δ). ZAUMANIS *et al.* (2014), por outro lado, propuseram outra metodologia em que a dosagem é feita a partir da análise de modificação no grau PG (*performance grade*) dos ligantes.

¹ Patrícia Hennig Osmari, Programa de Engenharia Civil, COPPE/UFRJ. (patriciaosmari@gmail.com)

² Francisco Thiago Sacramento Aragão, Programa de Engenharia Civil, COPPE/UFRJ. (fthiago@coc.ufrj.br)

Manuscrito recebido em 30/04/2016 e aprovado para publicação em 14/10/2016.

Este artigo é parte de TRANSPORTES v. 24, n. 3, 2016. ISSN: 2237-1346 (online). DOI:10.4237/transportes.v24i3.1147

Apesar da evolução das metodologias de avaliação do potencial de rejuvenescimento de ligantes asfálticos possibilitada pela adição de diferentes produtos ao ligante envelhecido, acredita-se que estudos adicionais são necessários para o entendimento mais aprofundado sobre os efeitos do envelhecimento e do rejuvenescimento na composição e no comportamento microscópico do material e sobre possíveis correlações com o seu comportamento macroscópico. Para isso, algumas técnicas disponíveis na literatura podem ser adotadas, entre as quais destacam-se aquelas baseadas em espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), calorimetria de varredura diferencial (DSC), separação de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) e cromatografia de permeação em gel (GPC) (LU *et al.*, 2002; ZARGAR *et al.*, 2012; GUERN *et al.*, 2010).

Além destes ensaios, a técnica de microscopia de força atômica (AFM) tem sido empregada recentemente para a avaliação da composição química e do arranjo microestrutural de filmes de ligantes asfálticos (LOEBER *et al.*, 1998; JÄGER, *et al.*, 2004; MASSON *et al.*, 2006, PAULI, *et al.*, 2011). Dentre essas análises, a avaliação qualitativa de modificações nas proporções dos diferentes constituintes dos ligantes em decorrência do envelhecimento também vem sendo considerada (ZHANG *et al.*, 2011; DANTAS *et al.*, 2014; REBELO *et al.*, 2014; DANTAS, 2015).

Essa técnica se baseia na realização de uma varredura do material por um dispositivo conhecido como *cantilever*, composto por uma haste e uma ponta posicionada em uma das extremidades desta haste. A partir desta varredura, são identificadas variações na topografia das imagens. Acredita-se que estas variações resultem da presença de diferentes materiais na composição dos ligantes, que incluem estruturas semelhantes a abelhas, tipicamente designadas pelo termo em inglês *bee* ou ainda por *catanaphase*, além da *periphase*, que circunda a *catanaphase* e aparece como fase escurecida nas imagens de AFM e a *paraphase*, que aparece como fase mais clara nas imagens em algumas regiões da *periphase* (DAVIS e CASTORENA, 2015; MENAPACE *et al.*, 2015; VEYTSKIN *et al.*, 2015).

A definição dos prefixos gregos usados na nomenclatura destes componentes do ligante ajuda a identificá-los nas imagens obtidas do AFM. *Cata* significa "de cima para baixo" e *ana* significa "inversão". Nas imagens do AFM, as *bees* representam sequências de picos e vales na topografia do ligante, o que é bem definido pelo termo *catana*. Já *peri* e *para* significam, respectivamente, ao redor (ou na periferia) e próximo, o que corresponde à descrição apresentada acima para a *periphase* e a *paraphase*, respectivamente.

Este trabalho avalia o potencial do resíduo de um óleo vegetal como agente rejuvenescedor de um ligante asfáltico. Para tal, propriedades fundamentais do ligante como a viscosidade, o módulo de cisalhamento dinâmico e o ângulo de fase são caracterizadas nos viscosímetro rotacional e no DSR (Reômetro de Cisalhamento Dinâmico), em três condições: virgem, envelhecido no RTFOT (Estufa de Película Delgada Rotacional) e PAV (Vaso de Pressão de Envelhecimento) e rejuvenescido pela adição do resíduo de óleo vegetal. Além da caracterização de propriedades físicas do ligante avaliado, análises de morfologia superficial também são conduzidas em um AFM para a identificação das alterações microscópicas resultantes dos processos de

envelhecimento e rejuvenescimento. Uma técnica de quantificação das diferentes frações constituintes do ligante é apresentada e usada para a avaliação das variações nas proporções das frações.

Espera-se que este trabalho contribua para o avanço do conhecimento sobre o processo de envelhecimento de ligantes asfálticos a partir de análises baseadas em propriedades fundamentais e características microscópicas do material, além de estimular o reaproveitamento de resíduos com potencial para promover o rejuvenescimento de ligantes envelhecidos a partir da recuperação das suas características originais.

2. MATERIAIS

2.1. Ligante asfáltico

O ligante asfáltico selecionado para esse trabalho foi um CAP 50/70 proveniente da Refinaria Duque de Caxias (Reduc). O material foi classificado segundo a metodologia *Superpave* como um PG 64-22 S. A Tabela 1 apresenta os resultados para cada critério avaliado de acordo com a metodologia *Superpave*, bem como as normas que especificam cada medição e as temperaturas de realização dos testes.

2.2. Agente rejuvenescedor

Para promover o rejuvenescimento dos ligantes asfálticos envelhecidos, foi empregado como agente rejuvenescedor um resíduo de óleo de cozinha cedido pelo Instituto Virtual Internacional de Mudanças (IVIG) da Universidade Federal do Rio de Janeiro. A viscosidade desse resíduo é de 31,50 cP quando medida a uma temperatura de 40°C e sua densidade é de 0,92, na temperatura de 20°C, quando comparada à temperatura da água destilada a 4°C.

3. METODOLOGIA

3.1. Envelhecimento do CAP 50/70

O ligante foi envelhecido em laboratório no RTFOT e, em seguida, no PAV, seguindo especificações das normas AASHTO T 240 e AASHTO R 28, respectivamente.

3.2. Dosagem do resíduo de óleo vegetal

Diferentes teores do resíduo de óleo vegetal (5%, 6%, 7% e 8%) foram inicialmente adicionados ao ligante envelhecido. Em seguida, testes de determinação da viscosidade do ligante foram realizados no viscosímetro rotacional nas temperaturas de 135°C, 150°C e 177°C e as curvas correspondentes a cada teor de resíduo foram comparadas à curva de viscosidade do ligante original.

Considerando o teor de resíduo determinado nos testes de viscosidade, foram realizados ensaios de varredura de frequência em um DSR para a avaliação da recuperação do módulo de cisalhamento dinâmico e do ângulo de fase do ligante envelhecido. As varreduras foram realizadas para frequências variando entre 0,01 Hz e 25,00 Hz, nas temperaturas de 10°C, 25°C, 45°C e 60°C. Considerando o princípio de superposição frequência- (ou tempo-) temperatura do ligante, curvas mestras representativas do $|G^*|$ e do δ na temperatura de referência de 25°C foram fabricadas.

Tabela 1. Classificação pela metodologia *Superpave* do CAP 50/70 usado neste estudo

Propriedade	Norma AASHTO	Temperatura de Teste (°C)	Critério	Medida
Ligante Original				
Ponto de Fulgor (°C)	T 48	-	> 230 °C	> 235
Viscosímetro Rotacional				
Viscosidade Brookfield (cP)	T 316	135	< 3.000 cP	402
DRS				
G* /sen(δ) (kPa)	T 315	58	> 1,00 kPa	3,76
		64		1,83
		70		0,86
Ligante Envelhecido no RTFOT - AASHTO T 240				
DSR				
G* /sen(δ) (kPa)	T 315	58	> 2,20 kPa	-
		64		2,89
		70		1,30
Varição de massa (%)	T 240	-	< 1,0%	
MSCR - Jnr 3,2	TP 70	64	S [2,0 < Jnr 3,2 < 4,0]	3,49
			H [1,0 < Jnr 3,2 < 2,0]	
			V [0,5 < Jnr 3,2 < 1,0]	
			E [0,0 < Jnr 3,2 < 0,5]	
MSCR - Jnr diff (%)	TP 70	64	< 75,00%	1,26
Ligante Envelhecido no RTFOT + PAV - AASHTO R 28				
DSR				
G* /sen(δ) (kPa)	T 315	28	< 5000 kPa	5663
		31		3648
		34		2210
Reômetro de Fluência em Viga (BBR)				
Módulo de rigidez (MPa)	T 313	-6	S < 300 Mpa	55,0
		-12		145,0
		-18		261,0
Coeficiente angular	T 313	-6	m > 0,300	0,451
		-12		0,349
		-18		0,209

3.3. Caracterização da morfologia superficial do ligante no AFM

3.3.1. Preparação de amostras

Para as análises de morfologia superficial, amostras foram preparadas no equipamento de *spin coating*, que tem por finalidade espalhar o material sobre placas de vidro para a obtenção dos filmes de ligante. Durante a fabricação das amostras, o ligante foi aquecido e algumas gotas foram despejadas sobre as placas. Em seguida, as placas foram rotacionadas para a regularização da superfície. A Figura 1 ilustra amostras típicas produzidas com ligante asfáltico para serem analisadas no AFM.

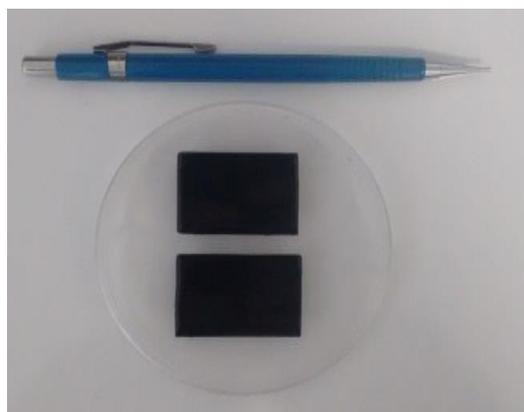


Figura 1. Amostras de ligante asfáltico prontas para serem analisadas no AFM

3.3.2. Identificação das frações constituintes do ligante

Como mencionado anteriormente, análises de morfologia superficial de ligantes asfálticos geralmente evidenciam a existência de algumas frações constituintes do material. Entre estas frações, destacam-se a *catanaphase* (*bees*), a *periphase* e a *paraphase*. A Figura 2 ilustra estas frações a partir do tratamento de uma imagem obtida no AFM para o CAP 50/70 avaliado. Alguns estudos indicam ainda a existência de outras fases em imagens de microscopia de ligantes asfálticos, como a *salphase*, que aparece nas imagens como pequenas dispersões na *paraphase*. Neste trabalho, a *salphase* foi considerada como constituinte da *paraphase*. Estudos posteriores avaliarão a necessidade da distinção entre estas duas fases durante o processo de quantificação.

3.3.3. Quantificação das frações constituintes do ligante

Diversos estudos têm indicado que variações nas proporções das diferentes frações constituintes dos ligantes resultam em alterações no seu comportamento mecânico (NAZZAL e QTAISH, 2013; YU *et al.*, 2014). Apesar disso, estas análises de correlação entre os comportamentos microscópico e macroscópico dos ligantes têm tipicamente se limitado a avaliações qualitativas. Portanto, torna-se necessária a proposição de metodologias para a quantificação das proporções destas frações e para a posterior observação de correlações entre as suas variações e o comportamento global do ligante.

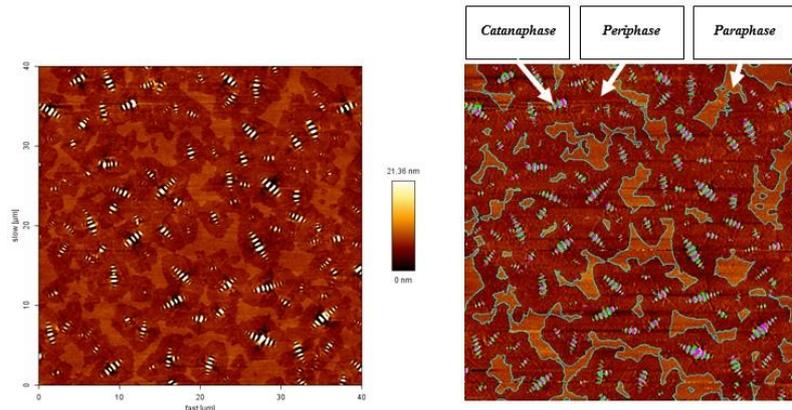


Figura 2. Imagem obtida a partir da análise de morfologia superficial do CAP 50/70 no AFM e identificação das suas frações constituintes

No processo de quantificação das diferentes frações constituintes do CAP 50/70 apresentado neste trabalho, o primeiro passo foi a delimitação dos contornos das diferentes frações usando um software de processamento digital de imagens de domínio público conhecido como GIMP, como mostrado na Figura 2. Como mencionado anteriormente, as frações consideradas nesta análise foram a *catanaphase* (*bees*), a *periphase* e a *paraphase*. Adicionalmente, os domínios internos das *bees* foram separados em duas partes, ou seja, uma branca e uma preta. Em seguida, foi usado um outro programa de domínio público conhecido como ImageJ para a quantificação de cada uma das três frações. Para isso, o ImageJ faz uma contagem do número de pixels contido dentro do perímetro de cada fração e divide cada valor encontrado pelo número total de pixels da imagem. Esta razão entre o número de pixels de cada componente e o número de pixels total da amostra será chamada de fração de área neste trabalho, já que as imagens avaliadas são bidimensionais.

4. RESULTADOS

4.1. Dosagem dos agentes rejuvenescedores

A Figura 3 mostra os resultados de viscosidade obtidos para o CAP 50/70 em seus diferentes estágios de envelhecimento para as três temperaturas avaliadas. Dos resultados da Figura 3, observa-se que o teor de 7% do resíduo de óleo vegetal ao ligante envelhecido foi o que resultou em valores de viscosidade mais próximos aos do ligante virgem para as três temperaturas avaliadas. O teor de 7% foi, então, adotado para a fabricação de amostras usadas nas caracterizações reológicas realizadas no DSR.

A Figura 4 mostra os resultados de $|G^*|$ do ligante asfáltico virgem, envelhecido no RTFOT + PAV e rejuvenescido pela adição de 7% do resíduo de óleo vegetal. Como observado na figura, o envelhecimento promoveu o enrijecimento do material, especialmente para frequências baixas e intermediárias. Por outro lado, o resíduo de óleo vegetal reverteu este enrijecimento em todo o intervalo de frequências avaliado e valores de $|G^*|$ ligeiramente menores do que os determinados para o ligante virgem foram obtidos para o ligante rejuvenescido. O uso de menores quantidades do resíduo poderia resultar em valores de $|G^*|$ do ligante rejuvenescido ainda mais parecidos com os valores de rigidez do ligante virgem. No entanto, como mostrado na Figura 3, isto levaria à obtenção de viscosidades maiores do

que as do ligante virgem, o que poderia influenciar negativamente na trabalhabilidade da mistura contendo o ligante rejuvenescido. Assim, optou-se pela seleção do teor de 7% para a fabricação de amostras usadas nas análises do AFM.

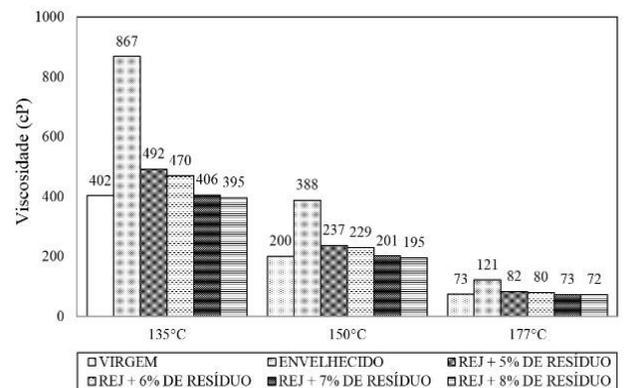


Figura 3. Viscosidades do CAP 50/70 nas diferentes condições avaliadas neste estudo

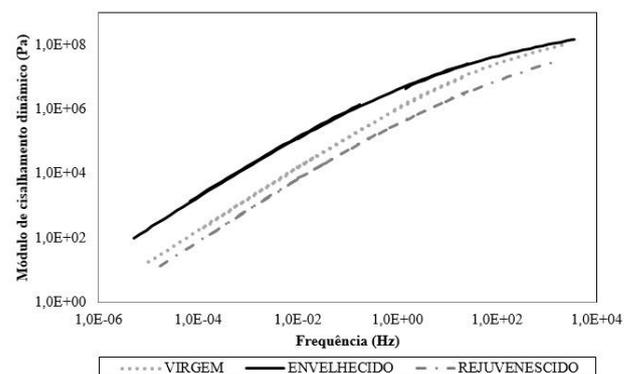


Figura 4. Módulo de cisalhamento dinâmico do CAP 50/70 nas diferentes condições avaliadas neste estudo

A Figura 5 apresenta os resultados de δ dos materiais nas diferentes condições avaliadas neste estudo. Nas frequências baixas, todos os materiais apresentaram δ semelhantes. Já nas frequências intermediárias e altas, o material envelhecido apresentou δ menores do que a amostra virgem enquanto que após a adição do resíduo de óleo de cozinha, houve uma recuperação dos valores de δ em todo o intervalo de frequências avaliado.

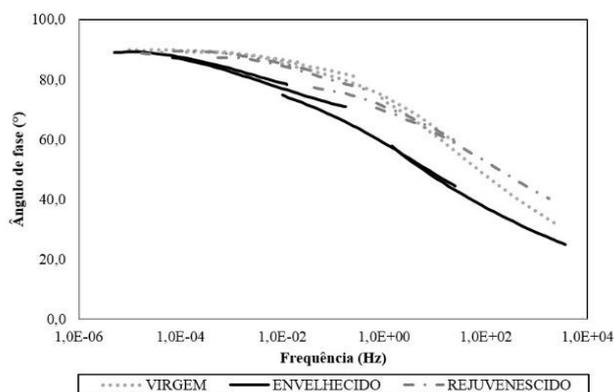


Figura 5. Ângulo de fase do CAP 50/70 nas diferentes condições avaliadas neste estudo

4.2. Quantificação das frações constituintes do ligante a partir de imagens do AFM

A Figura 6 mostra as proporções das frações constituintes do ligante asfáltico, avaliado nas condições virgem, envelhecido no RTFOT e PAV e rejuvenescido. Na figura, são identificadas as três frações mencionadas anteriormente, ou seja, *catanaphases* (*bees*), *periphase* e *paraphase*. Como observado, o envelhecimento promoveu o aumento das quantidades da *catanaphase* e da *periphase* e a redução da quantidade de *paraphase* em relação ao material original. Já o rejuvenescimento resultou na diminuição significativa nas proporções de *catanaphase* e de *periphase*, enquanto que a proporção de *paraphase* apresentou um aumento considerável com relação à quantidade observada no material virgem.

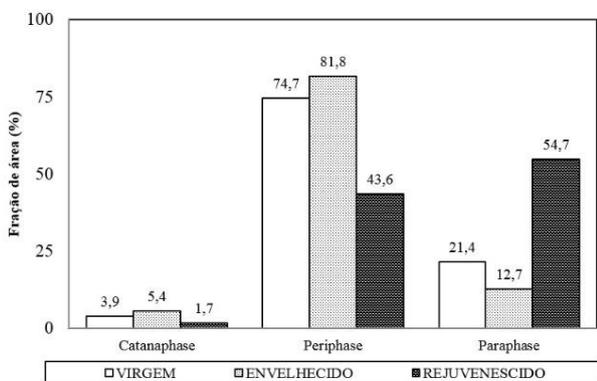


Figura 6. Frações de área dos constituintes do ligante asfáltico nas condições avaliadas neste estudo

4.3. Correlação entre resultados das escalas macroscópica e microscópica

As Figuras 7 e 8 mostram, respectivamente, resultados de $|G^*|$ e de δ do ligante asfáltico, avaliado nas condições virgem, envelhecido no RTFOT e PAV e rejuvenescido. Nas figuras, os resultados são normalizados pelos valores obtidos para o ligante envelhecido. Foram avaliadas variações no $|G^*|$ e δ para diferentes frequências de carregamento aplicadas nos testes de varredura de frequência, ou seja, 10^{-5} Hz, 10^{-1} Hz e 10^{+3} Hz. Por sua vez, a Figura 9 apresenta as frações de área dos três constituintes do ligante considerados nas análises do AFM para os três estágios de envelhecimento. Estes valores também foram normalizados pelos resultados obtidos para o ligante envelhecido. A condição envelhecida foi selecionada como parâmetro de comparação para possibilitar a avaliação mais direta dos efeitos

do resíduo de óleo vegetal durante o processo de rejuvenescimento do ligante envelhecido.

A partir da comparação entre as Figuras 7 e 9, pode-se observar que as proporções de *catanaphase* (*bees*) e de *periphase* foram diretamente proporcionais à rigidez do ligante ($|G^*|$) nas três frequências avaliadas, enquanto que a proporção de *paraphase* foi inversamente proporcional ao $|G^*|$. No entanto, as variações das quantidades de *catanaphase* e *paraphase*, 28% e 68%, respectivamente, foram bem maiores do que a variação da quantidade de *periphase*, 9%, durante o processo de envelhecimento. Portanto, este último componente parece influenciar menos o enrijecimento do material do que os outros dois.

A comparação entre os resultados do ligante envelhecido e rejuvenescido indica que a variação da quantidade de *paraphase*, em que houve redução de 330%, foi significativamente maior do que as variações das quantidades de *catanaphase* e *periphase*, para as quais foram observados aumentos de 69% e 47%, respectivamente, durante o rejuvenescimento. Além disso, observa-se que a adição do agente rejuvenecedor também resultou em alterações mais significativas nas proporções de *paraphase* e *catanaphase*, o que pode indicar novamente a menor influência da *periphase* na rigidez do material.

Por fim, a comparação entre as Figuras 7 e 9 também indica que a variação das quantidades de *catanaphase* nos três estágios de envelhecimento foi semelhante à variação da rigidez do material para a frequência mais alta avaliada. Durante o envelhecimento, houve um aumento de 28% na quantidade de *catanaphase*, enquanto a rigidez do material aumentou 26%. Durante o rejuvenescimento, estes valores foram 69% e 75%, respectivamente.

A comparação entre as Figuras 8 e 9 mostra que essas variações também foram semelhantes para a frequência de 10^{+3} Hz. O envelhecimento promoveu o aumento de 28% da fração de área de *catanaphase* enquanto que o δ também aumentou na mesma proporção. O rejuvenescimento alterou em 69% a proporção de *bees*, enquanto que o δ aumentou em 49%.

Apesar destas análises serem baseadas em resultados preliminares e estudos adicionais em andamento pelos autores serem necessários para o aperfeiçoamento da técnica de quantificação, os dados apresentados indicam que a avaliação microscópica da composição do material pode levar ao entendimento sobre o comportamento macroscópico dos ligantes. Ensaios adicionais, tais como análises químicas da composição do material também serão realizados para possibilitar o entendimento sobre as características do material nestas duas escalas e suas possíveis correlações.

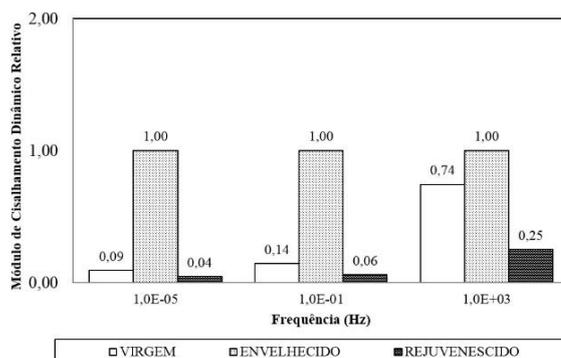


Figura 7. Módulo de cisalhamento dinâmico relativo do CAP 50/70 nas condições avaliadas neste estudo

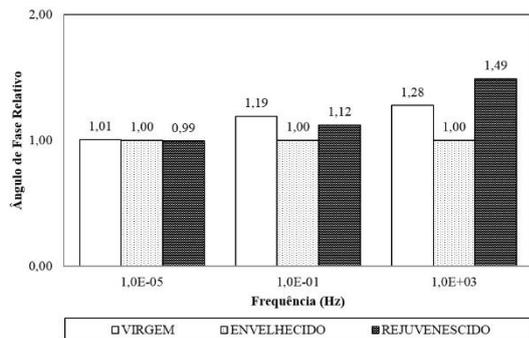


Figura 8. Ângulo de fase relativo do CAP 50/70 nas condições avaliadas neste estudo

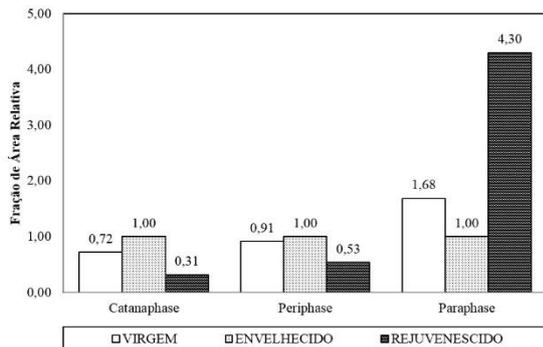


Figura 9. Frações de área relativa dos constituintes do ligante asfáltico nas condições avaliadas neste estudo

5. CONCLUSÕES

Este trabalho avaliou o potencial de rejuvenescimento de um ligante asfáltico a partir do emprego de resíduo de óleo vegetal. O ligante foi testado nos estados virgem, envelhecido e rejuvenescido em ensaios de caracterização de propriedades fundamentais do material, como viscosidade, módulo de cisalhamento dinâmico e ângulo de fase. Os resultados indicaram que o resíduo foi de fato eficiente na recuperação das características originais do ligante envelhecido, já que reduziu sua viscosidade e rigidez e aumentou o seu ângulo de fase a níveis semelhantes aos do ligante virgem.

Para permitir a observação das características microscópicas do ligante avaliado, ensaios de morfologia superficial foram realizados em um equipamento AFM para os três estágios de envelhecimento do material. Além disso, uma técnica baseada na análise de imagens obtidas no AFM foi proposta e adotada para quantificar as variações nas proporções de três componentes do ligante, ou seja, *catanaphase* (*bees*), *periphase* e *paraphase*.

As análises também indicaram uma forte correlação entre a proporção de *catanaphase* (*bee*) e os resultados de $|G^*|$ e δ do ligante, especialmente para a frequência de carregamento mais alta avaliada. As outras frações também apresentaram variações nas suas quantidades, apesar de a variação na proporção de *paraphase* ter sido bem mais sensível ao rejuvenescimento do que a variação de *periphase*.

Os resultados apresentados indicam que alterações nas características microscópicas dos ligantes asfálticos devem ser estudadas com cuidado para possibilitar o entendimento sobre as alterações macroscópicas sofridas pelos materiais durante os processos de envelhecimento e rejuvenescimento. Este tipo de entendimento aliado à compreensão

sobre as alterações nas suas composições químicas pode levar à seleção e/ou fabricação de ligantes mais resistentes aos efeitos do envelhecimento e possibilitar o uso de agentes rejuvenescedores alternativos a produtos comerciais que sejam eficientes e capazes de reverter este processo de envelhecimento.

REFERÊNCIAS

- AASHTO (2012) R28 Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV). American Association of State Highway and Transportation Officials.
- AASHTO (2009) T240 Standard Method of Test for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). American Association of State Highway and Transportation Officials.
- Asli, H., Ahmadiania, E., Zargar, M., Karim, M. R. (2012) Investigation On Physical Properties of Waste Cooking Oil - Rejuvenated Bitumen Binder. *Construction and Building Materials*, v. 37, p. 398-405. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2012.07.042.
- Dantas, L. N. (2015) Estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Dantas, L. N., Motta, L. M. G., Simão, R. A. (2014) O uso da microscopia de força atômica (AFM) na avaliação do envelhecimento de ligantes asfálticos, 21º Encontro de Asfalto, IBP, Rio de Janeiro, IBP335_14.
- Davis, C., Castorena, C. (2015) Implications of physico-chemical interactions in asphalt mastics on asphalt microstructure. *Construction and Building Materials*, v.94, pp. 83-89. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2015.06.026.
- Dedene, C. D. (2011) Investigation of using waste engine oil blended with reclaimed asphalt materials to improve pavement recyclability. Dissertação de mestrado, Michigan Technology University, Houghton, Michigan, USA.
- Dedene, C. D., You, Z. (2014) The Performance of Aged Materials Rejuvenated with Waste Engine Oil. *International Journal of Pavement Research & Technology*, v. 7, n. 2, p.145-152.
- Guern, M. L., Chailleux, E., Farcas, F., Dreesen, S., Mabile, I. (2010) Physico-Chemical Analysis of 5 Bitumens: Identification of Chemical Species and Molecular Organization Before After Aging. *Fuel*, v. 89, p. 3330-3339. DOI: 10.1016/j.fuel.2010.04.035.
- Jäger, A., Lackner, R., Eisenmenger-Sittner, C., Blab, R. (2004) Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy. *Road Materials and Pavement Design*, v. 5, pp. 9-24. DOI: 10.1080/14680629.2004.9689985.
- Loeber, L., Muller, G., Morel, J., Sutton, O. (1998) Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel*, v. 77, n. 13, pp. 1443-1450. DOI: 10.1016/S0016-2361(98)00054-4.
- Lu, X., Isacsson, U. (2002) Effect of Ageing On Bitumen Chemistry and Rheology. *Construction and Building Materials*, v.16, p. 15-22. DOI: 10.1016/S0950-0618(01)00033-2.

Masson, J. F., V. Leblond, V., Margeson, J. (2006) Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy, *Journal of Microscopy*, v. 221, pp. 17-29. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2006.01540.x.

Menapace, I., Masad, E., Bhasin, A., Little, D. (2015) Microstructural properties of warm mix asphalt before and after laboratory simulated long-term ageing, *Road Materials and Pavement Design*, v. 16, pp. 2-20. DOI: 10.1080/14680629.2015.1029692.

Nahar, S., Qiu, J., Schmets, A., Schlangen, E., Shirazi, M., Ven, M. V., Schitter, G., Scarpas, A. (2014) Turning Back Time: Rheological and Microstructural Assessment of Rejuvenated Bitumen, 93rd Annual Meeting of the Transportation of Research Board, TRB, Washington, D. C., USA.

Nazzal, M. D., Qtaish, L. A. (2013) The Use of Atomic Force Microscopy to Evaluate Warm Mix Asphalt. In: Report FHWA/OH-2012/19, Ohio University, Columbus, Ohio, USA.

Pauli, A. T., Grimes, R. W., Beemer, A. G., Turner, T. F., Branthaver, J. F. (2011) Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy, *International Journal of Pavement Engineering*, v. 12, pp. 291-309. DOI: 10.1080/10298436.2011.575942.

Rebelo, L. M., Sousa, J. S., Abreu, A. S., Baroni, M. P. M. A., Alencar, A. E. V., Soares, S. A., Mendes, J. F., Soares, J. B. (2014) Aging of Asphaltic Binders Investigated with Atomic Force Microscopy, *Fuel*, v. 117, p. 15-25. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.09.018.

Silva, L. S. (2005) Contribuição ao estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Influência da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil.

Veytskin, Y., Bobko, C., Castorena, C. (2015) Nanoindentation and Atomic Force Microscopy Investigations of Asphalt Binder and Mastic, *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 28, pp. 1-16. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001532.

Yu, X., Zaumanis, M., Santos, S., Poulidakos, L. D. (2014) Rheological, Microscopic, And Chemical Characterization of the Rejuvenating Effect On Asphalt Binders, *Fuel*, v. 135, p. 162-171. DOI: 10.1016/j.fuel.2014.06.038.

Zhang, H. L., Yu, J. Y., Feng, Z. G., Xue, L. H, Wu, S. P. (2011) Effect of Aging On the Morphology of Bitumen by Atomic Force Microscopy, *Journal of Microscopy*, v. 246, p. 11-19. DOI: 10.1111/j.1365-2818.2011.03578.x.

Zargar, M., Ahmadinia, E., Asli, H., Karim, M. R. (2012) Investigation of The Possibility of Using Waste Cooking Oil as A Rejuvenating Agent for Aged Bitumen, *Journal of Hazardous Materials*, v.233-234, p. 254-258. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2012.06.021.

Zaumanis M., Mallick R. B., Frank R. (2014) Determining Optimum Rejuvenator Dose for Asphalt Recycling Based On Superpave Performance Grade Specifications, *Construction and Building Materials*, v.69, p. 159-166. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.07.035