

Procedimentos de extração e recuperação de ligantes asfálticos: uma revisão da literatura

Extraction and recovery procedures of asphalt binders: a literature review

Gustavo S. Pinheiro¹, Kamilla Vasconcelos²

¹Universidade de São Paulo, São Paulo – Brasil, gustavopnhr@usp.br

²Universidade de São Paulo, São Paulo – Brasil, kamilla.vasconcelos@usp.br

Recebido:

14 de março de 2021

Aceito para publicação:

28 de novembro de 2021

Publicado:

28 de março de 2022

Editor de área:

Fernando Silva Albuquerque

Palavras-chave:

Extração. Recuperação.

Ligante asfáltico.

Revisão de literatura.

Keywords:

Extraction.

Recovery.

Asphalt binder.

Literature review.

DOI:10.14295/transportes.v30i1.2580



RESUMO

São diversas as técnicas utilizadas para obtenção do ligante de misturas asfálticas, sejam produzidas em laboratório, usina, ou envelhecidas, provenientes da fresagem dos revestimentos (RAP). Além do controle tecnológico, os procedimentos visam recuperar da maneira mais íntegra possível esse material, a fim de caracterizá-lo e avaliar suas propriedades. Há, ainda, divergências entre pesquisadores quanto às variações das características intrínsecas do ligante asfáltico, após passar por procedimentos de extração e recuperação (ER). O presente artigo abordou as distintas técnicas de extração de ligantes, bem como de recuperação, usualmente empregadas. E discutiu como os procedimentos e os tipos de solventes podem afetar as propriedades químicas, físicas e reológicas de ligantes asfálticos recuperados. Constatou-se que o brometo de n-propila (BnP) e o *blend* de solventes clorados são alternativas mais vantajosas dentre os solventes avaliados, juntamente com as extrações automatizadas (recuperação de ligante) e por ignição (definição de teor), e da recuperação pelo rotavapor.

ABSTRACT

There are several applied techniques to obtain asphalt binder from mixtures, whether produced in laboratory, plant, or aged, from milling courses (e.g. RAP). In addition to quality control/quality assurance, this procedures aim to completely recover the material, in order to characterize it and evaluate its properties. There are still disagreements among researchers regarding variations in asphalt binder intrinsic characteristics, after undergoing extraction and recovery procedures. This article approached different binder extraction techniques, and recovery techniques usually applied, and discussed how the procedures and types of solvents can affect the chemical, physical and rheological properties of recovered binders. It was found that the use of n-propyl bromide (nPB) solvent and the blend of chlorinated solvents are the most advantageous alternatives among the evaluated solvents, besides the automated extraction (binder recovery) and ignition (content definition), and the recovery by rotavapor.

1. INTRODUÇÃO

Em função das inovações tecnológicas e do apelo às questões ambientais nos últimos anos, a necessidade de se extrair e recuperar o asfalto das misturas vem crescendo com o uso dos materiais fresados (RAP). Entretanto, apesar dos seus benefícios (Zaumanis, Mallick e Frank, 2014), a variabilidade inerente do RAP, manifestada principalmente devido ao ligante asfáltico, ainda é um desafio entre pesquisadores e órgãos rodoviários. Estudos buscam avaliar o efeito do ligante envelhecido do RAP no desempenho de misturas recicladas e determinar as propriedades de ligantes combinados (novo e velho, presente no RAP), especialmente quando

elevados teores de RAP são incorporados às novas misturas (Wakefield *et al.*, 2018). Outros autores têm investigado os efeitos que diferentes métodos de extração, tipos de solventes e de recuperação têm sobre as propriedades dos ligantes recuperados.

As técnicas de extração com solvente consistem na dissolução do ligante asfáltico presente na mistura, geralmente aplicadas para fins de controle tecnológico após usinagem, para caracterização granulométrica ou determinação do teor de ligante, ou para fins de dosagem de misturas asfálticas recicladas, o que envolve a caracterização do ligante asfáltico recuperado do RAP e da nova mistura. Há ainda técnicas que partem do princípio da combustão para a determinação do teor de ligante asfáltico presente nas misturas, mas que impedem posteriormente sua caracterização devido à degradação sofrida. Já, o processo de recuperação, ou separação do solvente da solução proveniente da extração, baseia-se em técnicas de destilação. No entanto, ainda há divergências quanto às variações de características intrínsecas dos ligantes após passarem por ambos os processos. Com isso, o presente artigo visa:

- Apresentar as principais técnicas de extração do ligante de misturas asfálticas com diferentes tipos de solventes, bem como os métodos de recuperação usualmente empregados para obtenção e caracterização de ligantes asfálticos;
- Discutir sobre como ambos os procedimentos, extração e recuperação (ER), e tipos de solventes podem afetar propriedades físicas, químicas e reológicas de ligantes asfálticos;
- Sugerir, com base em uma síntese qualitativa da literatura, as técnicas e os solventes que demonstraram ser mais adequados quanto à ER dos ligantes asfálticos.

2. TRABALHOS RELACIONADOS

2.1. Seleção e avaliação dos estudos primários

A estratégia de busca aplicada na pesquisa se baseou em: busca automática, com base em palavras-chaves consultadas em plataformas e bibliotecas digitais de cunho acadêmico científico; seguida de busca manual, com base em citações presentes nos trabalhos previamente selecionados. Os termos incluídos na busca automática, traduzidos do inglês, foram: “extração”, “recuperação”, “asfalto”, “ligante” e “solvente”. É apresentada, na Tabela 1, a relação percentual do número de trabalhos selecionados em função das plataformas visitadas, com respectivos locais de publicação e fator de impacto, quando existente. A plataforma Google Scholar também foi acessada, no entanto, constatou-se um excesso de trabalhos não relacionados ao tema abordado, devido ao elevado número de documentos encontrados (2.300). A partir da adição de novas palavras-chaves na busca (“efeitos”, “Abson” e “evaporador rotativo”, traduzidas do inglês), obteve-se um resultado de 43 documentos.

A triagem dos documentos encontrados teve como base informações encontradas no: título, resumo, objetivo e, quando necessário, introdução e conclusão da pesquisa, totalizando 19 documentos. Como critério de seleção dos documentos, baseou-se nas seguintes interrogativas:

- Quais os efeitos do solvente sobre as propriedades do ligante asfáltico?
- Quais os efeitos do método sobre as propriedades do ligante asfáltico?
- Qual a eficiência dos métodos quanto à dissolução do ligante e destilação do solvente?

Artigos que respondessem pelo menos a uma das questões, foram selecionados. Duplicatas encontradas em diferentes plataformas foram desconsideradas. Manualmente, ainda foram selecionados 2 trabalhos, considerando os mesmos critérios acima e em função dos documentos já selecionados na etapa de busca automática. Foram avaliados 21 documentos,

sendo 12 artigos publicados em periódicos, 5 relatórios técnicos e 4 trabalhos publicados em congressos.

Tabela 1 – Relação percentual dos documentos selecionados e fator de impacto

Forma de busca	Resultado da busca	Selecionados	Relação dos documentos selecionados	Publicado em (JIF ¹)
Web of Science	16	5	31,25%	- Road Materials and Pavement Design ^(3,792) - Journal of Transportation Engineering ^(1,761) - Transportation Research Record ^(1,560) - Journal of Testing and Evaluation ^(1,264)
Scopus	23	4	17,39%	- Journal of Transportation Engineering ^(1,761) - Transportation Research Record ^(1,560) - Journal of Testing and Evaluation ^(1,264) - 1st Congress on Technical Advancement
Google Scholar	43	6	11,63%	- Road Materials and Pavement Design ^(3,792) - Journal of Transportation Engineering ^(1,761) - Global Journal of Research in Engineering - GeoShanghai International Conference - Relatório técnico
Semantic Scholar	119	10	8,40%	- Road Materials and Pavement Design ^(3,792) - Journal of Transportation Engineering ^(1,761) - Transportation Research Record ^(1,560) - Journal of Testing and Evaluation ^(1,264) - GeoShanghai International Conference - 4th Eurasphalt & Eurobitume Congress - 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress - Relatório técnico
Periódicos CAPES	192	3	1,56%	- Road Materials and Pavement Design ^(3,792) - Journal of Transportation Engineering ^(1,761) - Journal of Testing and Evaluation ^(1,264)
Taylor & Francis Online	269	2	0,74%	- Road Materials and Pavement Design ^(3,792)
Science Direct	144	1	0,69%	- Journal of Cleaner Production ^(7,246)
Busca manual	-	2	-	- Analytical Chemistry ^(6,986) - Talanta ^(6,057)

Nota: ¹JIF = *Journal Impact Factor*, índice métrico de impacto do periódico correspondente ao ano de 2020, conforme Relatório de Citação de Periódicos da plataforma Clarivate.

2.2. Extração e quantificação dos dados

As pesquisas desenvolvidas, entre 1969 e 2019, contaram com uma gama variada de materiais, cujos principais aspectos abordados foram: (i) aplicação de diferentes tipos de solventes e os seus efeitos nas características de ligantes asfálticos; (ii) efeito dos métodos de extração sobre as propriedades físicas, reológicas e químicas dos ligantes convencionais, ou modificados; (iii) eficiência da remoção de solvente das amostras de ligante pelos procedimentos Abson ou rota-vapor, e possíveis influências nas características físicas, reológicas e químicas desses ligantes. Um quantitativo relacionado aos métodos de extração, de recuperação, aos tipos de solventes, e de materiais empregados, encontra-se apresentado na Figura 1. A partir dessas pesquisas, serão discutidas: as técnicas de ER de ligantes, abordando um histórico, vantagens e desvantagens de cada um dos métodos; a influência dos solventes sobre as características dos ligantes asfálticos; e a influência dos métodos de ER sobre as propriedades químicas, reológicas e físicas dos ligantes.

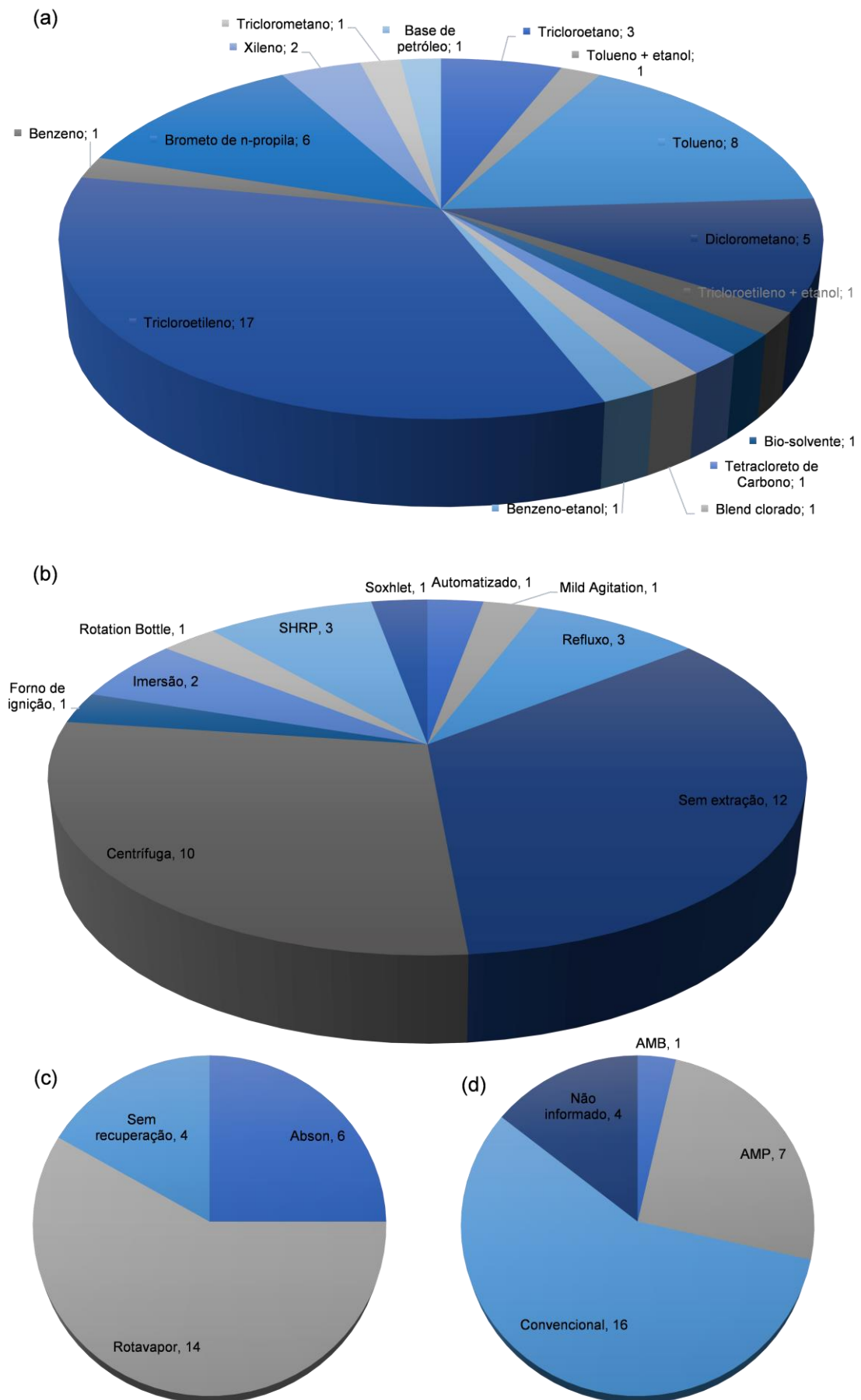


Figura 1. Quantitativo dos respectivos (a) tipos de solvente, (b) métodos de extração, (c) de recuperação e (d) ligandos empregados nas pesquisas

3. AS DIFERENTES TÉCNICAS DE EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO (ER)

3.1. Métodos de extração de ligantes asfálticos

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

A necessidade de explorar novos tipos de solventes surgiu devido à elevada volatilidade e inflamabilidade do CS_2 (Davidson *et al.*, 1989). Com isso, em 1933, o químico Gene Abson introduziu um novo método de recuperação, que fazia uso do benzeno como solvente para extração, em substituição ao CS_2 (Abson, 1933). Durante os anos de 1927 e 1969, Davidson *et al.* (1989) citam que, de 14 estudos que empregaram algum tipo de solvente em métodos de extração de ligantes, 9 utilizaram o benzeno. No entanto, na década de 1960, já eram relatadas evidências do caráter carcinogênico do mesmo (Cronkite, 1961; Vigliani and Saita, 1964; Forni and Moreo, 1969).

Solventes a base de cloro passaram a ser comercializados, como o tricloroetileno (C_2HCl_3), tricloroetano ($C_2H_3Cl_3$) e cloreto de metileno (CH_2Cl_2), e se mostraram tão eficazes quanto o benzeno na remoção do ligante asfáltico das misturas (Davidson *et al.*, 1989). O tricloroetileno se tornou popular por ser uma alternativa mais vantajosa que o benzeno, que progressivamente foi abolido dos procedimentos de extração, quando comprovado seu efeito cancerígeno (Burr *et al.*, 1991). Durante esse período, foi aprovada, em 1963, a normativa com diferentes métodos de extração com uso de reagentes, como o tricloroetileno ou cloreto de metileno, atual ASTM D2172 (2017). Entre esses, estão os métodos por centrifugação, por refluxo, e de extração a vácuo, menos utilizado dos três (Mikhailenko, Webber e Baaj, 2019).

No método da centrífuga, Método A (ASTM D2172, 2017), a amostra é imersa em solvente e a solução residual é drenada durante um processo de centrifugação. Esse processo é repetido e concluído de maneira visual, até que a solução da extração passe a apresentar a coloração do solvente original, indicando que não é possível extrair mais, ou não há mais ligante a ser removido. Dentre todas as pesquisas avaliadas, foi o método mais utilizado, corroborando com uma enquête conduzida por Mikhailenko e Baaj (2017), que dentre 38 laboratórios entrevistados, 32 afirmaram fazer uso da centrifugação como procedimento principal de extração de ligantes. Amplamente difundido, por se tratar de um equipamento relativamente barato e de simples execução, a extração por meio da centrifugação pode gerar resultados não confiáveis e de variação insatisfatória quanto à determinação do teor de ligante. Tais efeitos podem se dar devido à ineficiência da remoção do ligante asfáltico, provocando um acúmulo de finos junto ao ligante não extraído, além da possibilidade da não retenção pelo papel filtro dos finos, esses que, posteriormente, podem alterar propriedades do ligante recuperado (McDaniel *et al.*, 2000; Gonçalves *et al.*, 2020).

O método por refluxo, Método B (ASTM D2172, 2017), consiste em chapas metálicas que esquentam o solvente até que ele evapore e passe sobre a amostra de mistura asfáltica, inserida em cones de malha aramada revestidos com papel filtro. Em seguida, o solvente condensado permeia a mistura até que saia do cone mais inferior com a coloração mais próxima do solvente

original. Estudos afirmam que o método deve ser evitado quando o objetivo é avaliar as propriedades do ligante asfáltico recuperado, devido às temperaturas elevadas do processo (Burr *et al.*, 1991). Além de demandar um tempo maior de execução quando comparado a outros métodos, principalmente para RAP ou misturas recicladas, e apresentar maior variabilidade de resultados em relação ao método automatizado de extração e por centrifugação (Mehta *et al.*, 2012; Rodezno e Julian, 2018).

Já, no método a vácuo, Método C (ASTM D2172, 2017), a dissolução do ligante ocorre em um recipiente cuja mistura asfáltica passa por um extrator a vácuo, que usa da sucção para puxar a solução que transpassará uma série de filtros. Adiciona-se mais solvente à mistura para que o processo seja repetido, até que a solução extraída apresente uma coloração mais parecida à do solvente original e que o agregado esteja limpo visualmente. Nenhum dos trabalhos analisados nessa pesquisa fez uso desse método.

No final de década de 1990, um aparelho composto de um sistema cíclico automatizado para extração de ligantes foi desenvolvido, com o objetivo de reduzir a influência do operador e a variabilidade na determinação do teor de ligante asfáltico das misturas (Mikhailenko, Ataeian e Baaj, 2019). Baseado no método de extração por refluxo, o procedimento faz a injeção do solvente em temperatura controlada diretamente na mistura, através de uma bomba com controle de fluxo e, a partir de uma malha, ocorre a separação dos agregados da solução (ligante mais solvente). Posteriormente, essa solução passa por uma breve destilação, onde o solvente é separado parcialmente do ligante e pode assim ser recuperado. Estudos relatam que, além da maior praticidade na execução do ensaio, menor exposição do operador ao solvente e aos demais materiais aquecidos, o método garante menores valores de desvio padrão quando comparados aos de outros procedimentos de extração de ligantes (Mikhailenko e Baaj, 2017; Rodezno e Julian, 2018).

Outros procedimentos menos usuais, como SHRP, *Mild agitation*, *Rotation bottle*, Soxhlet e técnicas simples de dissolução por imersão também são abordados na literatura. O método SHRP consiste na combinação da extração a frio por meio de um cilindro rotacional, responsável pela dissolução da mistura asfáltica, seguido da recuperação do ligante pelo evaporador rotativo, conforme AASHTO T 319-15 (2019). O procedimento demonstrou ser satisfatório para remoção e recuperação do ligante de misturas asfálticas recicladas (McDaniel *et al.*, 2000). Porém, devido à falta de praticidade, alto custo e por demandar um elevado tempo de execução, poucos laboratórios o aplicam. A técnica *Mild agitation* consiste na dissolução da mistura asfáltica sob agitação em um recipiente fechado por tempo determinado (Piérard, Vansteenkiste and Vanelstraete, 2010). Os métodos *Rotation bottle* e Soxhlet seguem a norma EN 12697-1 (2007), o primeiro se dá por meio de cilindros rotativos preenchidos com solvente especificado e a mistura asfáltica, ambos conduzidos à temperatura ambiente. O método Soxhlet segue a mesma premissa da extração por refluxo, por meio de um aparato de ensaio diferente.

Dentre todos os estudos avaliados, apenas um fez uso do forno de ignição para determinação do teor de ligante (Rodezno and Julian, 2018), que indicou menor diferença média entre teor de projeto e medido (0,05%), considerando fatores de correção pré-estabelecidos, quando comparado aos métodos por centrifugação, automatizado e por refluxo. Segundo Behrens, Dvorak e Woldt (1999), análises de custos considerando aspectos de segurança, saúde e ambiental, indicaram o método por ignição como a opção mais vantajosa, comparado a técnicas com aplicação de solventes. No entanto, o método impossibilita a análise do ligante asfáltico

presente na mistura, em função da combustão do material asfáltico. Na Tabela 2, consta um resumo dos métodos de extração empregados nas pesquisas, apontando vantagens e desvantagens.

Tabela 2 – Vantagens e desvantagens dos métodos de extração de ligantes

Método de extração	Especificação	Temperatura	Vantagens	Desvantagens
Centrifugação	ASTM D2172-17 (2017) DNER ME 053 (1994)	Ambiente	Simples e rápida execução, muito utilizado, barato	Extração insuficiente e perda de material fino
Refluxo	ASTM D2172-17 (2017)	Quente	Simples execução, muito utilizado	Pode afetar propriedades do ligante, risco ao usuário – elevada temperatura – e tempo de execução
À vácuo		Ambiente	Precisão para agregados de alta absorção	Pouco utilizado, difícil limpeza
Automatizado	ASTM D8159 (2019)	Variada	Baixa variabilidade, mais seguro, sem interferência do usuário	Pouco utilizado e alto custo
SHRP	AASHTO T 319 (2019)	Ambiente	Menor impacto na propriedade do ligante	Pouco utilizado, alto custo e tempo de execução
Rotation bottle	EN 12697-1 (2020)		Simples e rápida execução, barato	Extração insuficiente, pode afetar propriedades do ligante
Mild agitation	Não especificado	Ambiente		Pouco utilizado, alto tempo de execução e temperatura podem afetar propriedades do ligante
Soxhlet	DNIT ME 158 (2011) EN 12697-1 (2020)	Quente	Simples execução, barato	
Ignição	ASTM D6307 (2019)	Quente	Precisão, simples e rápida execução, barato, não faz uso de solventes	Combustão do ligante asfáltico impede a análise do material

3.2. Métodos de recuperação de ligantes asfálticos

O método Abson de recuperação, além de substituir o CS_2 , modificou o processo de destilação através da injeção de dióxido de carbono (CO_2), a fim de reduzir a pressão do vácuo aplicada e a agitação mecânica, facilitando a remoção do solvente em temperaturas mais baixas, entre 149 a 163°C. A partir de asfaltos com diferentes consistências, observou-se uma variação de até 3% nos valores de penetração para os ligantes recuperados quando comparados aos originais (Abson, 1933). Em 1961, foi então aprovada uma normativa para recuperação de ligantes asfálticos, a atual ASTM D1856-09 (Davidson *et al.*, 1989).

Em meados da década de 1970, o uso do evaporador rotativo (rotavapor), se tornou comum nos laboratórios de pavimentação. Nesse, a solução de solvente e ligante é colocada em um frasco de destilação aquecido por um banho de óleo quente. Aplica-se parcialmente um vácuo no sistema, juntamente de um fluxo de nitrogênio (N_2) ou CO_2 , como preconiza norma ASTM D5404-12 (2012), a fim de remover o solvente da amostra e minimizar o envelhecimento durante o processo, devido à suscetível oxidação dos hidrocarbonetos do asfalto. Diferentemente, a norma europeia EN 12697-3 (2018) dispensa o uso do fluxo de gás, mas exerce uma pressão de vácuo maior no sistema, suficiente para mitigar a presença do gás oxigênio (O_2).

Apesar de mais caro, o rotavapor apresenta vantagens sobre o método Abson, como: maior praticidade de execução; garantia de uma consistência uniforme do ligante asfáltico devido à rotação; necessidade de menos aquecimento da amostra; melhor desempenho quanto à remoção do solvente; e dispensa destilação primária da solução da extração (Mehta *et al.*, 2012;

Wakefield *et al.*, 2018; Mikhailenko, Webber e Baaj, 2019). Ainda assim, vale ressaltar que ambos os métodos de recuperação têm dependência direta do operador, condição que pode ser crucial nas características do produto final da recuperação.

4. AÇÃO DOS SOLVENTES UTILIZADOS NA EXTRAÇÃO SOBRE AS PROPRIEDADES DOS LIGANTES

Desde a popularização de solventes a base de cloro, estudos buscam compreender seus efeitos sobre as propriedades dos ligantes (Abu-Elgheit, Hancock e Traxler, 1969; Carey e Paul, 1982; Burr *et al.*, 1994; Stroup-Gardiner e Nelson, 2000; Mikhailenko, Webber e Baaj, 2019). Entretanto, avaliar esses efeitos se torna uma tarefa difícil, a partir do momento em que muitos fatores podem interferir nas características do material recuperado. Além de diferentes tipos de solventes e ligantes, condições de temperatura, ar, iluminação, e tempos de exposição do soluto ao solvente, também são condicionantes (Burr *et al.*, 1991).

Entre as décadas de 1960 e meados de 1990, as técnicas mais comuns utilizadas na análise de ligantes recuperados tomavam como base: propriedades físicas, por meio dos ensaios de resistência à penetração e ponto de amolecimento; reológicas, com ensaios de viscosidade; e químicas, com uso da espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, usando o método de refletância total atenuada (ATR-FTIR), e da técnica de cromatografia por permeação em gel (GPC).

Abu-Elgheit, Hancock e Traxler (1969) avaliaram os efeitos do benzeno, benzeno-etanol, tricloroetileno e tricloroetano em uma série de ligantes, e observaram aumento da viscosidade para todos os casos, sendo esse aumento superior para os solventes clorados. Mudanças microestruturais de ligantes tratados com tricloroetileno e triclorometano, responsáveis por tornar o asfalto mais duro e viscoso, são interpretadas em termos de ciclização dos saturados (conversão dos saturados em estruturas de anel mais condensadas); aromatização de naftenos; e ligação de radicais livres a elementos neutros em virtude do alto teor de asfaltenos. Quando comparados os dois tipos de solventes, o material recuperado do tricloroetano mostrou maior consistência que o recuperado do tricloroetileno (Abu-Elgheit e Ijam, 1982). Para Hagen *et al.* (1984), componentes não voláteis remanescentes do tetracloroetano, como o *p*-dioxano, podem ser os causadores desse endurecimento do ligante asfáltico após sua recuperação. Burr *et al.* (1991) relataram aumento da viscosidade de ligantes submetidos aos solventes tolueno, tricloroetano, tetracloroeto de carbono, diclorometano, triclorometano e tricloroetileno. Em alguns casos, tempos de 15 minutos podem elevar de 7,99 a 17,70% a viscosidade do material recuperado, por exemplo.

Nos anos 2000, o brometo de *n*-propila (BnP) passou a ser objeto de estudo como uma alternativa aos solventes clorados. Considerado menos prejudicial à saúde, análises da sua influência no comportamento de diferentes ligantes asfálticos foram realizadas e comparadas ao tricloroetileno. Não foram encontradas diferenças significativas entre solventes, quanto à solubilidade, viscosidade, penetração e aos métodos de extração por refluxo e recuperação por rotavapor (Collins-Garcia *et al.*, 2000). Outros autores evidenciaram um potencial limitado de envelhecimento pelo BnP, dependendo mais das variáveis da mistura. Para Stroup-Gardiner e Nelson (2000), os ensaios de propriedades reológicas de três ligantes distintos, recuperados de diferentes tipos de solvente, indicam, na maioria dos casos, diferenças estatisticamente pouco expressivas, quando comparados aos originais sem recuperação. Observou-se também certa de-

pendência do tipo de ligante, fator importante quando consideramos processos de ER realizados em amostras de RAP, em que muitas vezes a composição da mistura é desconhecida.

A presença do solvente tricloroetileno em ligantes recuperados gera um nível significativo de amolecimento, o que pode levar à subestimação da rigidez real do material e, conseqüentemente, da extensão de envelhecimento do ligante (Burr *et al.*, 1994; AbuHassan, 2016; Ge *et al.*, 2017, 2019; AbuHassan *et al.*, 2019). Sua presença pode ser identificada a partir de variações nos comprimentos de onda $834-848\text{ cm}^{-1}$ e $918-938\text{ cm}^{-1}$, pela espectroscopia ATR-FTIR (Ge *et al.*, 2019). Já, o solvente tetracloroetileno pode ser detectado a partir da presença dos picos em duas bandas características, de 909 cm^{-1} e 777 cm^{-1} (Mouillet *et al.*, 2013), correspondentes, respectivamente, aos dois modos de vibração das ligações covalentes de CCl_2 presentes no tetracloroetileno, os estiramentos assimétrico e simétrico, cujo valor pode variar de 3 a 6 cm^{-1} (Ferreira, Escalante e Tucceri, 2015; Lemmon, McLinden e Friend, 2017). Hospodka, Hofko e Blab (2018) afirmam que as alterações reológicas são pouco significativas em função do tetracloroetileno, desde que o dispersante seja removido suficientemente até uma taxa de solvente residual inferior a 1%.

O tolueno demonstra menor efeito sobre o comportamento reológico de ligantes recuperados, porém possui menor capacidade de dissolução que solventes clorados, como tricloroetileno e diclorometano, provavelmente devido à sua menor compatibilidade em termos de solubilidade (Mikhailenko, Webber e Baaj, 2019). Por esse motivo, são necessárias grandes quantidades para extrair completamente o ligante envelhecido das misturas (AbuHassan, 2016; McDaniel *et al.*, 2000; Mikhailenko, Webber e Baaj, 2019). A Tabela 3 descreve os diferentes solventes conforme: formulação química, ponto de ebulição, densidade, vantagens e desvantagens (Stenens e Eisenmann, 1997; Hugener e Pittet, 2016; Ziyani *et al.*, 2017; Mikhailenko, Ataeian e Baaj, 2019).

Tabela 3 – Tipos de solventes utilizados no processo de ER

Solvente	Fórmula	Ebulição	Densidade	Vantagem	Desvantagem
Benzeno	C_6H_6	$80,1^\circ\text{C}$	0,879		Carcinógeno, mutagênico, risco à saúde e inflamável
Dissulfeto de carbono	CS_2	$46,2^\circ\text{C}$	1,263	Baixo custo	Risco à saúde e inflamável
Brometo de n-propila	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}$	71°C	1,354	Bom para RAP, evapora rápido, reutilizável	Risco ao usuário e ambiente, corrosivo
Bio-solvente (d-limoneno)	-	151°C a 189°C	0,860	Material “verde”	Alto custo, alto ponto de ebulição, alta quantidade necessária
Tricloroetano	CH_3-CCl_3	$74,1^\circ\text{C}$	1,339		Risco ao usuário e ambiente, pode afetar o ligante
Diclorometano	CH_2Cl_2	$40,0^\circ\text{C}$	1,327		Provável carcinógeno, risco ao usuário e ambiente, pode afetar o ligante
Tricloroetileno	$\text{CCl}_2=\text{CHCl}$	$87,0^\circ\text{C}$	1,464	Mais usado, evapora rápido e reutilizável	Provável carcinógeno, risco ambiental e pouco utilizado
Tetracloroetileno	C_2Cl_4	$121,0^\circ\text{C}$	1,623	Boa capacidade de dissolução	Inflamável
Tolueno	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_3$	$110,6^\circ\text{C}$	0,867		Pouco utilizado, risco à saúde, alto ponto de ebulição
Xileno	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2$	$140,0^\circ\text{C}$	0,864	Mais seguro, bom para polímeros	

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

De forma geral, solventes clorados têm melhor efeito em termos de dissolução do ligante, com ou sem modificação por polímero, acarretando em menos tempo e maior eficiência nas extrações. Entretanto, podem trazer riscos à saúde e afetar propriedades químicas e

reológicas dos ligantes. Por isso, é importante: evitar tempos excessivos de exposição do ligante aos solventes, principalmente clorados, para mitigar quaisquer efeitos sobre suas propriedades; remover ao máximo o solvente presente no ligante; e buscar alternativas menos prejudiciais ao ambiente e ao usuário, como é o caso dos bio-solventes.

5. INFLUÊNCIA DOS PROCEDIMENTOS DE EXTRAÇÃO E RECUPERAÇÃO (ER) NAS PROPRIEDADES DOS LIGANTES ASFÁLTICOS

5.1. Efeitos da extração nas características dos ligantes asfálticos

Quando comparados os métodos de extração a frio ao método a quente por refluxo, Burr *et al.* (1990) observaram que os ligantes expostos a elevadas temperaturas podem ter um ganho de 20 a 40% na viscosidade. McDaniel *et al.* (2000), a partir de ensaios reológicos, obtiveram valores superiores do parâmetro de deformação permanente, $G^*/\sin\delta$, para ligantes provenientes do processo de centrifugação, ao comparar à extração SHRP. Essa diferença pode estar relacionada à deficiência da centrifugação em filtrar os finos, que são carregados e recuperados junto à solução da extração (Gonçalves *et al.*, 2020).

Recentemente, o projeto WHRP 0092-16-02 (Rodezno e Julian, 2018) comparou os métodos de extração por centrifugação, automatizado e refluxo, quanto ao teor de ligante e à variabilidade do grau de desempenho (PG) dos ligantes provenientes de misturas recicladas e diferentes tipos de RAP. Os testes foram conduzidos em duas etapas, a fim de avaliar os procedimentos em termos de variabilidade, sendo a primeira etapa conduzida no *National Center for Asphalt Technology* (NCAT), e em seguida, comparou-se os resultados aos de outros 5 laboratórios. Segundo os autores, independentemente do método de extração ou solvente empregados, não houve mudanças significativas no PG dos ligantes recuperados.

Nota-se a importância em se considerar procedimentos e materiais iguais, mas diferentes operadores, permitindo uma avaliação estatística dos métodos de ER. Além disso, quando se busca avaliar as propriedades do ligante recuperado, a escolha do método deve levar em conta condições que garantam a integridade da amostra, evitando temperaturas de elevadas (e.g.: refluxo ou Soxhlet) e perda de material/contaminação por finos (e.g.: centrifugação).

5.2. Efeitos da recuperação nas características dos ligantes asfálticos

Quanto à separação entre solvente e ligante das soluções provenientes da extração, condições de pressão, temperatura e tipo de ligante, afetam a eficiência dos procedimentos. Temperaturas mais elevadas tendem a melhor desassociar solvente e ligante asfáltico (Burr *et al.*, 1990; McDaniel *et al.*, 2000; Hospodka, Hofko and Blab, 2018). Entretanto, à medida que o solvente é removido, sua mobilidade é reduzida devido ao aumento da viscosidade, aumentando a resistência à difusão (Burr *et al.*, 1990). Em função disso, atingir uma taxa de solvente residual nula, sem exceder a temperatura da amostra, acaba se tornando dificultoso.

McDaniel *et al.* (2000), comparou o comportamento reológico de ligantes recuperados de RAP de diferentes origens, a partir das técnicas de recuperação por rotavapor e Abson. O comparativo demonstrou que amostras recuperadas pelo método Abson resultaram em menor repetibilidade e valores mais baixos do parâmetro $G^*/\sin\delta$, quando comparado ao rotavapor. Tal fato pode estar relacionado à insuficiência da remoção do solvente, como já havia sido reportado em Burr *et al.* (1990). No entanto, Burr *et al.* (1990) relatam que, apesar da vantagem do rotavapor quanto à remoção do solvente, o método parece ser menos consistente e de menor reprodutibilidade. McDaniel *et al.* (2000) ainda citam que pesquisadores do *Strategic Highway*

Research Program (SHRP) observaram variações significativas da viscosidade dos ligantes recuperados, utilizando ambos os procedimentos de recuperação, com coeficientes de variação de 25 a 42%. Em contrapartida, Diefenderfer (2014), ao comparar as propriedades reológicas de um mesmo ligante, observou aumento da rigidez após a recuperação por ambos os métodos, e concluiu que o rotavapor gerou ligantes asfálticos com características similares aos recuperados pelo método de Abson.

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

5.3. Extração e recuperação (ER) de ligantes modificados

A demanda por pavimentos com melhor desempenho e maior vida útil, devido ao acréscimo de cargas pelo tráfego pesado e ao número crescente de solicitações nas rodovias, fez com que a indústria de asfalto adaptasse seus materiais. Como uma das soluções, optou-se pelo uso de asfaltos modificados por polímero (AMP) e por borracha (AMB), a fim de melhorar suas propriedades elásticas e aumentar a resistência do concreto asfáltico ao trincamento e à deformação permanente. Entretanto, as técnicas de ER foram desenvolvidas com base em experimentos conduzidos em materiais não modificados. Cresce, então, o interesse pela compreensão dos efeitos desses procedimentos sobre os asfaltos modificados (Wakefield *et al.*, 2018).

Nösler *et al.* (2008) avaliaram o efeito da recuperação sobre as propriedades de ligantes altamente modificados (HiMA), compostos por polímeros estireno-butadieno-estireno (SBS) lineares e radiais, extraídos pelos métodos de centrifugação e Soxhlet, com uso dos solventes tricloroetileno, cloreto de metileno e tolueno. Para todos os casos, os resultados indicaram que parcela de solvente ainda permanecia nas amostras após a recuperação, fato recorrente em outros estudos, o que acarreta na menor consistência do ligante recuperado (Hospodka *et al.*, 2018; Hugener e Pittet, 2016). Verificou-se ainda uma diminuição significativa do comportamento elástico – acréscimo do ângulo de fase (δ) – de dois dos três ligantes estudados, após mistura, extração e recuperação. Essa diminuição corrobora com as tendências de redução observada nos resultados dos ensaios de ductilidade, penetração e recuperação elástica, bem como dos testes químicos de GPC, que indicaram degradação das cadeias poliméricas devido à diminuição do seu peso molecular em função do tempo de retenção.

Ao avaliar o fenômeno de envelhecimento de ligantes modificados por etileno acetato de vinila (EVA) e polietileno de alta densidade (PEAD), através da técnica de calorimetria exploratória diferencial (DSC), Ashqar (2015) constatou ausência dos polímeros, provavelmente devido à ineficiência do solvente utilizado (tolueno) em extrair integralmente o ligante da mistura por meio da centrifugação. Piérard *et al.* (2010) e Hugener e Pittet (2016), que enfatizaram a dependência do tipo de solvente utilizado durante a extração, concordam que – comparado aos solventes tolueno, xileno, tricloroetileno e tetracloroetileno – o solvente diclorometano demonstrou ser menos eficiente quanto à remoção do ligante e que, para alguns casos, deve ser evitado a depender do tipo de polímero. No caso do EVA, o uso do diclorometano acarretou na precipitação do polímero durante a extração por centrifugação (Piérard *et al.*, 2010). Um estudo da micromorfologia dos AMP, por meio de microscopia de fluorescência, reportou poucos efeitos na distribuição e reestruturação dos polímeros, à exceção de um dos ligantes

avaliados (Hugener e Pittet, 2016). No entanto, não foram encontradas correlações entre as dispersões poliméricas e propriedades reológicas.

Dos trabalhos que avaliaram os efeitos do solvente, apenas um fez uso do AMB. Collins-Garcia *et al.* (2000) conduziram testes de solubilidade, tempo e determinação do teor de ligante (por refluxo) de diferentes misturas asfálticas recicladas e uma mistura com borracha, com uso de tricloroetileno e BnP. Além disso, foram avaliadas as propriedades dos ligantes recuperados pelo rotavapor com ensaios de viscosidade e penetração. Segundo os autores, existem diferenças significativas apenas no tempo de dissolução das misturas com borracha, e no tempo de recuperação desse ligante. Demais características, como viscosidade e penetração, não foram afetadas pelo tipo de solvente. No entanto, foram mencionadas particularidades ao se trabalhar com refluxo e AMB, como: acúmulo de solvente no cone, causando retenção da borracha no papel filtro; lançamento da borracha para fora do cone, quando o solvente pinga do condensador, que acabava caindo na solução da extração, incorporando-se ao ligante recuperado. Uma medida para reverter essa situação, seria a utilização de equipamentos que permitam a separação controlada das partículas de borracha presentes nas misturas (Radenberg e Manke, 2011).

Fica evidente a necessidade de maiores investigações, que avaliem as implicações dos processos de ER com ligantes modificados, principalmente do AMB, que foi objeto de estudo em apenas 1 das 21 pesquisas citadas no presente trabalho. Além disso, reforça-se que apenas a caracterização reológica dos ligantes não é suficiente para explicar certas mudanças das propriedades dos ligantes modificados. Para isso, recomenda-se a complementação das análises com testes químicos, como ATR-FTIR, DSC e GPC.

6. SÍNTESE E ANÁLISE BIBLIOGRÁFICA

Consta, na Tabela 4, uma síntese de todos os documentos relacionados na presente pesquisa bibliográfica. O foco dado por cada pesquisa, sobre como o solvente, a extração e/ou a recuperação se desempenham ou podem afetar propriedades dos ligantes asfálticos, foi destacado (preenchido). As principais conclusões foram pontuadas e categorizadas em duas condições: de “risco”, para fatores que confirmam desvantagens e cenários insatisfatórios quanto ao bom desempenho, baixa variabilidade e pouca/nenhuma influência dos métodos sobre as propriedades dos ligantes; e de “benefício”, para fatores que confirmam vantagens e cenários satisfatórios quanto ao bom desempenho, baixa variabilidade e pouca/nenhuma influência dos métodos sobre as propriedades dos ligantes.

Dos 56 pontos relacionados, obtiveram-se 32 conclusões de “risco” e 24 de “benefício”. Um comparativo do número de conclusões, de “risco” e “benefício”, em função dos fatores (solventes, métodos de extração e de recuperação) é demonstrado na Figura 2(a), bem como a relação percentual dessas conclusões, na Figura 2(b). Pode-se observar que o maior número de conclusões se refere ao solvente tricloroetileno (usado em 17 trabalhos) e às técnicas de centrifugação (usada em 10 trabalhos) e recuperação pelo rotavapor (usado em 14 trabalhos), corroborando ao quantitativo dos métodos e materiais utilizados nas pesquisas, conforme Figura 1. No entanto, o tricloroetileno apresentou diversas condições de risco que podem afetar o comportamento final do ligante asfáltico recuperado (e.g.: aumento da viscosidade e dos asfaltenos), bem como a extração por centrifugação (e.g.: presença de finos e menor repetibilidade), que indicam não serem alternativas vantajosas de extração com fins para a caracterização de ligantes recuperados.

Tabela 4 – Estudos das propriedades de ligantes recuperados por diferentes métodos

Autor	Solvente	Extração	Recuperação	Tipo de ligante	Conclusões (categoria ¹)
Abu-Elgehit, Hancock e Traxler (1969)	- Benzeno - Benzeno-etanol - Tricloroetileno - Tricloroetano	Sem extração	Rotavapor	Ligantes convencionais	- Solventes geram acréscimo na viscosidade ⊗
Carey e Paul (1982)	- Tricloroetileno	- Refluxo - Centrífuga	Abson	Ligantes convencionais	- Solvente pode gerar “amolecimento” do material, a depender do ligante ⊗ - Tempos de ER maiores aumentam a viscosidade ⊗ - Abson não apresentou diferenças significativas entre operadores ⊕
Abu-Elgehit e Ijam (1982)	- Tricloroetileno - Tricloroetano	- Sem extração	Rotavapor	Ligante convencional	- Tricloroetano gera maior acréscimo do ponto de amolecimento e redução da penetração ⊗ - Solventes diminuem saturados, aumentam aromáticos polares e asfaltenos, e geram incorporação de cloro na amostra ⊗
Burr <i>et al.</i> (1990)	Tricloroetileno	- Sem extração Imersão	Abson Rotavapor	Ligantes convencionais	- Abson e rotavapor podem não remover solvente adequadamente quanto maior a viscosidade do ligante ⊗ - Temperaturas altas aumentam a taxa de recuperação ⊕ - Temperaturas altas enrijecem o ligante ⊗ - Rotavapor tem maior eficiência quanto à remoção do solvente ⊕
Burr <i>et al.</i> (1991)	- Tricloroetileno - Triclorometano - Diclorometano - Tricloroetano - Tolueno - Tetracloroeto de Carbono	- Sem extração	Rotavapor	Ligantes convencionais	- Tempo e temperaturas menores de recuperação minimizam envelhecimento ⊕ - Solventes causam envelhecimento em diferentes níveis ⊗
Burr <i>et al.</i> (1994)	- Tricloroetileno - Tolueno - Tricloroetileno com etanol - Tolueno com etanol	- Sem extração Centrífuga SHRP1	Rotavapor	Ligantes convencionais	- Taxas de amolecimento crescem com concentração de solvente ⊗ - Tricloroetileno e tricloroetileno com etanol têm maior potencial de dissolução ⊕ - Taxas de amolecimento crescem com solventes de maior potencial de dissolução ⊗
Stroup-Gardiner e Nelson (2000)	- Tricloroetileno Brometos de n-propila (BnP)	- Centrífuga	Rotavapor	- Ligantes convencionais - AMP ³	- Solventes geraram alta variabilidade intralaboratorial e interlaboratorial ⊗ - Solventes não geram diferenças reológicas significativas, dependendo do tipo de ligante, agregado e solvente utilizado ⊕ - BnP pode gerar separação de fases no AMP ⊗
Collins-Garcia <i>et al.</i> (2000)	- Tricloroetileno BnP	- Refluxo	Rotavapor	- Ligantes convencionais - AMB ⁴	- BnP tem maior potencial de dissolução ⊕ - BnP pode ser recuperado mais rapidamente ⊕ - Extração por refluxo não é adequada para o AMB ⊗
McDaniel <i>et al.</i> (2000)	- Tolueno - Tricloroetileno	- Centrífuga - SHRP	Abson Rotavapor	Não informado ⁵	- Centrífuga deixa mais finos que método SHRP ⊗ - Abson gera ligante mais susceptível ao “amolecimento” ⊗ - Menor repetibilidade ao combinar centrifugação, tricloroetileno e Abson ⊗ - Maior remoção de finos ao combinar SHRP, tolueno e rotavapor ⊕ - Rotavapor, pelo método SHRP, parece minimizar enrijecimento do ligante ⊕
Nöslér, Tanghe e Soenen (2008)	- Diclorometano - Tricloroetileno - Tolueno	- Sem extração - Soxhlet - Centrífuga	Rotavapor	AMP	- Solventes não foram completamente removidos ⊗ - Extração e solventes diferentes têm resultados comparáveis ⊕ - Usinagem e extração alteram propriedade do AMP ⊗
Shirodkar <i>et al.</i> (2010)	- BnP - BnP (usado)	- Centrífuga - SHRP	Rotavapor	Não informado	- BnP usado, combinado a ambas as extrações e ao rotavapor, gerou menor variação da granulometria e do teor de ligante ⊕
Piérard, Vansteenkiste e Vanelstraete (2010)	- Tolueno - Diclorometano - Tricloroetileno	- Centrífuga - <i>Rotation Bottle</i> - <i>Mild Agitation</i>	Rotavapor	AMP	- Ocorre separação de fases do EVA6 na centrifugação com diclorometano ⊗ - <i>Rotation bottle</i> e <i>Mild agitation</i> impactam mais o AMP com EVA do que a centrifugação ⊗ - Solventes impactam o AMP com SBS7 em função do agregado ⊗
Diefenderfer (2014)	- BnP	- Sem extração	Abson Rotavapor	Ligantes convencionais	- Abson e rotavapor geram resultados similares ⊕ - Abson e rotavapor enrijecem os ligantes ⊗ - Sem alteração da classificação reológica por desempenho do ligante por meio da recuperação ⊕
Hugener e Pittet (2016)	- Tolueno - Xileno - Diclorometano - Tetracloroetileno	- Sem extração - Imersão	Rotavapor	AMP	- Diclorometano tem potencial de dissolução limitado ⊗ - Tetracloroetileno e xileno apresentaram maior dificuldade quanto à recuperação ⊗

Tabela 4 – Estudos das propriedades de ligantes recuperados por diferentes métodos (continuação)

Autor	Solvente	Extração	Recuperação	Tipo de ligante	Conclusões (categoria ¹)
Ge <i>et al.</i> (2017)	- Tricloroetileno	- Sem extração	Sem recuperação	Ligantes convencionais	- Tricloroetileno reduz a rigidez com o aumento de concentração ⊗ - Tricloroetileno pode não ser rastreado por meio dos grupos funcionais, conforme o ligante ⊗
Bouraima <i>et al.</i> (2017)	- Tricloroetileno	- Sem extração	Sem recuperação	- Ligante convencional - AMP	- Tricloroetileno influencia mais comportamento do ligante do que <i>filler</i> ⊗ - Tricloroetileno tem menor influência no AMP e em ligantes envelhecidos ⊕
Rodezno e Julian (2018)	- Tricloroetileno - Tolueno - BnP	- Centrífuga - Automatizado - Refluxo - Forno de ignição	Abson	- Ligantes convencionais - Não informado	- Sem alteração da classificação reológica por desempenho dos ligantes em função do tipo de solvente e de extração ⊕ - Refluxo tem maior variação ⊗ - Extração automatizada tem menor variabilidade ⊕ - Ignição tem menor diferença na determinação do teor ⊕
Hospodka, Hofko e Blab (2018)	- Tetracloroetileno	- Sem extração	Rotavapor	- Ligantes convencionais - AMP	- Tetracloroetileno não afeta significativamente o ligante em concentrações abaixo de 1% em massa ⊕ - Temperaturas altas aumentam a taxa de recuperação ⊕
Ge <i>et al.</i> (2019)	- Tricloroetileno	- Sem extração	Sem recuperação	Ligante convencional	- Tricloroetileno reduz a rigidez do ligante com o aumento de sua concentração ⊗
AbuHassan <i>et al.</i> (2019)	- Tricloroetileno - BnP - Tolueno	- Centrífuga	Abson	Ligantes convencionais	- Tolueno tem menor potencial de dissolução ⊗ - Tricloroetileno tem maior potencial de dissolução ⊕ - Tricloroetileno gera maior alteração no ligante ⊗
Mikhailenko, Webber e Baaj (2019)	- Tricloroetileno - Diclorometano - Tolueno - Xileno - Solventes a base de petróleo - Blend de solventes clorados - Solventes a base de biomateriais	- Centrífuga	Sem recuperação	- Ligante convencional - AMP - Não informado	- Tricloroetileno tem maior potencial de dissolução ⊕ - Blend de solventes clorados tem potencial de dissolução similar ao Tricloroetileno ⊕ - Blend de solventes clorados gera menor risco ao usuário ⊕ - Bio-solventes e a base de petróleo não apresentaram bom potencial de dissolução ⊗

Nota: ¹Condição de risco (⊗) e benefício (⊕). ²SHRP = Modified Strategic Highway Research Program (SHRP) Extraction and Recovery Technique (AASHTO T 319, 2019). ³AMP = Asfalto modificado por polímero. ⁴AMB = Asfalto modificado por borracha. ⁵Proveniente de RAP. ⁶EVA = Etileno acetato de vinila. ⁷SBS = Estireno-butadieno-estireno.

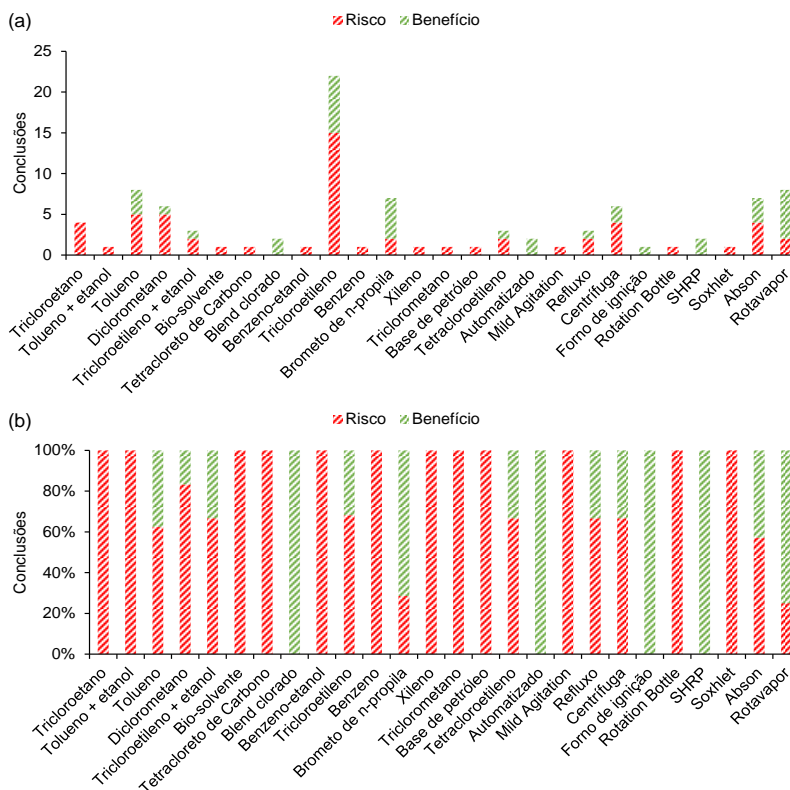


Figura 2. Número de condições de “risco” e “benefício” em função dos fatores (solvente, métodos de extração e de recuperação) (a) e relação percentual dessas condições (b)

Dentre todos os solventes, o brometo de n-propila (usado em 6 trabalhos) e o *blend* de solventes (usado em 1 trabalho) foram os que apresentaram resultados mais satisfatórios, com bom potencial de dissolução e menor risco ao usuário. Dos métodos de extração, destacam-se como mais vantajosos os métodos automatizados e por ignição (usados em 1 trabalho), que apresentam menor variabilidade e maior precisão quanto à determinação do teor de ligante, respectivamente. Além do método SHRP de extração (usado em 3 trabalhos), que, combinado a diferentes solventes e métodos de recuperação, pode apresentar pouca influência sobre o comportamento final dos ligantes asfálticos recuperados. Já, o método rotavapor demonstrou, em sua maioria, condições de recuperação mais satisfatórias quando comparado ao Abson, com maior eficiência na remoção do ligante e menor influência sobre suas propriedades.

7. CONCLUSÕES E SUGESTÕES FUTURAS

O presente artigo teve como objetivo abordar as distintas técnicas de ER de ligantes usualmente empregadas; discutir como esses procedimentos e tipos de solventes afetam as propriedades químicas, físicas e reológicas dos ligantes recuperados; e, com base na literatura, sugerir os métodos mais adequados para ER dos ligantes asfálticos. Pôde-se, então, concluir que:

- As características de ligantes asfálticos recuperados tendem a depender não somente dos métodos de ER, mas das condições de realização do ensaio (como temperatura e tempo de ER) e dos componentes da mistura (como o tipo de agregado, ligante e aditivos/modificadores). Tempos e temperaturas elevadas podem causar enrijecimento dos ligantes recuperados, no entanto, temperaturas de recuperação mais altas aumentam a taxa de remoção do solvente. Por isso, é importante definir esses limites, ao empregar tais técnicas, por meio de testes preliminares;
- Além de afetarem propriedades químicas, físicas e reológicas dos ligantes asfálticos, a maioria dos solventes empregados nos procedimentos de extração apresentam riscos ao meio ambiente e à saúde do usuário, sendo alguns deles potencialmente carcinogênicos. Dentre os solventes avaliados, BnP e *blend* de solventes clorados parecem ser as melhores alternativas para a ER, com ressalvas à segurança e à saúde do usuário;
- Os métodos recomendados para a determinação do teor e para a ER de ligantes asfálticos são, respectivamente, o forno de ignição, que dispensa o uso de solventes, e a extração automatizada, que separa o ligante dos agregados por meio de um sistema fechado, sem interação do usuário com o solvente;
- Dentre os procedimentos de recuperação, não existe um método que garanta integralmente a separação da solução solvente mais ligante, já que o operador é responsável por determinar o momento em que o teste deve ser finalizado, o que torna ambos os métodos, Abson e rotavapor, subjetivos e passíveis de erro. Ainda assim, o método do rotavapor parece ser mais vantajoso quando comparado ao método de Abson.

Ressalta-se a necessidade de investigações futuras a respeito dos AMB e RAP, já que poucos estudados fizeram uso desses materiais. Análises mais relevantes estatisticamente devem ser realizadas, por meio de intra e interlaboratoriais, em que diferentes técnicas, tipos de solvente e ligante sejam comparados, a fim de estabelecer índices de repetibilidade e reprodutibilidade. Por fim, é importante o desenvolvimento de novos solventes, que sejam eficientes e, ao mesmo tempo, menos prejudiciais aos usuários e ao meio-ambiente, ou mesmo métodos que permitam a avaliação dos ligantes asfálticos que não envolvam o uso de solventes, descartando quaisquer efeitos sobre as características finais dos ligantes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelas bolsas concedidas, vinculadas aos processos nº 2019/08415-1 e nº 2017/25708-7.

REFERÊNCIAS

- 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.
- Abson, G. (1933) 'Method and Apparatus for the Recovery of Asphalt', *Proceedings from ASTM II*, 33, pp. 704–714.
- Abu-Elgheit, M. A., Hancock, C. K. and Traxler, R. N. (1969) 'Effect of Selected Solvents on the Viscosities and Oxygen Contents of Asphalts', *Analytical Chemistry*, 41(6), pp. 823–826. DOI: 10.1021/ac60275a030.
- Abu-Elgheit, M. A. and 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. (2016) *Effect of chemical solvents on rheological properties of recovered asphalt binders*. Akron: Thesis (Master of Science). Graduate Faculty, University of Akron. DOI: 10.1016/j.dental.2015.08.036.
- 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.
- Ashqar, H. I. (2015) *Evaluation of Polymer Modified Asphalt Binder Aging*. Master Thesis. Escola de Engenharia, Universidade do Minho.
- ASTM D2172 (2017) *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 D5404-12 (2012) 'Standard Practice for Recovery of Asphalt from Solution Using the Rotary Evaporator', *ASTM International*, West Conshohocken, PA, 12(Reapproved 2017), pp. 6–8. DOI: 10.1520/D5404.
- ASTM D6307 (2019) *Standard Test Method for Asphalt Content of Asphalt Mixture by Ignition Method*. West Conshohocken, PA: American Society for Testing and Materials. DOI: 10.1520/D6307-19.
- ASTM D8159 (2019) *Standard Test Method for Automated 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/D8159-19.
- Behrens, M. L., Dvorak, B. I. and Woldt, W. E. (1999) 'Comparison of Asphalt Extraction Procedures', *Transportation Research Record*, 1661(1), pp. 46–53. DOI: 10.3141/1661-08.
- Bouraima, M. B. et al. (2017) 'Effect of Extraction Residue on the Properties of Asphalt Binders', *Global Journal of Researches in Engineering*, 17(2).
- Burr, B. L. et al. (1990) 'Solvent Removal from Asphalt', *Transportation Research Record*, 1269.
- Burr, B. L. et al. (1991) 'Asphalt Hardening in Extraction Solvents', *Transportation Research Record*, 1323, pp. 70–76. Available at: internal-pdf:/Asphalt hardening in extraction solvents.pdf.
- Burr, B. L. et al. (1994) 'Softening of Asphalts in Dilute Solutions at Primary Distillation Conditions', *Transportation Research Record*, (1436), pp. 47–53.
- Carey, D. E. and Paul, H. R. (1982) *Evaluation of Asphalt Cement Extraction and Recovery Methods*. Louisiana Department of Transportation. DOI: 10.1520/stp24077s.
- Collins-Garcia, H. et al. (2000) 'Alternative solvent for reducing health and environmental hazards in extracting asphalt: An evaluation', *Transportation Research Record*, (1712), pp. 79–85. DOI: 10.3141/1712-10.
- Cronkite, E. P. (1961) 'Evidence for radiation and chemicals as leukemogenic agents', *Archives of environmental health*, 3(April 2015), pp. 297–303. DOI: 10.1080/00039896.1961.10663025.
- Davidson, R. R. et al. (1989) *Development of Gel Permeation Chromatography, Infrared and Other Tests to Characterize Asphalt Cements and Correlate with Field Performance*. Austin: FHWA/TX-90/458-IF.
- EN 12697-1 (2020) *Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt - Part 1: Soluble binder content*. Brussels: Comité Européen de Normalisation.
- EN 12697-3 (2018) *Mélanges Bitumineux - Méthodes d'essai - Partie 3: extraction des bitumes à l'évaporateur rotatif*. Brussels: Comité Européen de Normalisation.
- Ferreira, Escalante, M. L. and Tucceri, M. E. (2015) 'Caracterización estructural, espectroscópica y termoquímica del C2CL4 de interés medioambiental', *Reportes Científicos de la FACEN*, 6(2), pp. 22–31.
- Forni, A. and Moreo, L. (1969) 'Chromosome studies in a case of benzene-induced erythro-leukaemia', *European Journal of Cancer*, 5(5), pp. 459–463. DOI: 10.1016/0014-2964(69)90099-1.
- Ge, D. et al. (2017) 'Using DSR and FTIR to Evaluate Asphalt Binder Extracted and Recovered from Asphalt Mixtures', in *1st Congress on Technical Advancement*. Duluth: Congress on Technical Advancement, pp. 89–105.
- Ge, D. et al. (2019) 'The performance of asphalt binder with trichloroethylene: Improving the efficiency of using reclaimed asphalt pavement', *Journal of Cleaner Production*, 232, pp. 205–212. DOI: 10.1016/j.jclepro.2019.05.164.
- Gonçalves, B. C. S. et al. (2020) 'Avaliação da centrífuga rotarex na determinação do teor de ligante e granulometria de diferentes concretos asfálticos', *Transportes*, 28(3), pp. 75–90. DOI: 10.14295/transportes.v28i3.1841.
- Hagen, A. P. et al. (1984) 'Characterization of Asphalt by Solubility Profiles', in *Association of Asphalt Paving Technologists Proceedings*. Association of Asphalt Paving Technologists Proceedings, pp. 119–137.

- Hospodka, M., Hofko, B. and 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.
- Hugener, M. and Pittet, M. (2016) 'Extraction and recovery of polymer modified bitumen', in *6th Eurasphalt & Eurobitume Congress*. Prague, Czech Republic: 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress. DOI: 10.14311/ee.2016.082.
- Lehmon, E. W., McLinden, M. O. and Friend, and D. G. (2017) *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database, NIST Chemistry WebBook*. DOI: 10.18434/T4D303.
- 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.
- Mehta, Y. et al. (2012) *High Reclaimed Asphalt Pavement in Hot Mix Asphalt*. Washington, D.C.: Federal Highway Administration.
- Mikhailenko, P., Ataiean, P. and Baaj, H. (2019) 'Extraction and recovery of asphalt binder: a literature review', *International Journal of Pavement Research and Technology*, 13(1), pp. 20–31. DOI: 10.1007/s42947-019-0081-5.
- Mikhailenko, P. and Baaj, H. (2017) 'Survey of Current Asphalt Binder Extraction and Recovery Practices', in St. John's: Conference of the Transportation Association of Canada.
- Mikhailenko, P., Webber, G. and 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.
- Mouillet, V. et al. (2013) *Extraction des liants d'un enrobé bitumineux pour caractérisation du liant récupéré: Méthode d'essai n83*. Nantes: Institut Français des Sciences et Technologies des Transports, de L'aménagement et des Réseaux - IFSTTAR.
- Nösler, I., Tanghe, T. and Soenen, H. (2008) 'Evaluation of binder recovery methods and the influence on the properties of polymer modified bitumen', in *4th Eurasphalt & Eurobitume Congress*. Copenhagen: E&E Conference, pp. 1–12.
- Piérard, N., Vansteenkiste, S. and Vanelstraete, A. (2010) 'Effect of extraction and recovery procedure on the determination of PMB content and on the properties of the recovered binder', *Road Materials and Pavement Design*, 11(December 2014), pp. 251–279. DOI: 10.1080/14680629.2010.9690334.
- Radenberg, M. and Manke, R. (2011) *Ermittlung des Bindemittelgehaltes von Asphalt mit g ummimodifiziertem Bindemittel*. Edited by R.-U. Bochum. Bochum: Abschlussbericht zum FE 07.0247/2011/AGB.
- Rodezno, C. and Julian, G. (2018) *Asphalt Binder Extraction Protocol for Determining Amount & PG Characteristics of Binders Recovered from Asphalt Mixtures*. Madison: Wisconsin Department of Transportation.
- Shirodkar, P. et al. (2010) 'Impact of Different Extraction Recovery Method on Allowable Percentage of Reclaimed Asphalt Pavement (RAP)', in *GeoShanghai International Conference*. Shanghai: 2010 GeoShanghai International Conference - Paving Materials and Pavement Analysis, pp. 75–81. DOI: 10.1061/41104(377)10.
- Stenens, Y.-W. and Eisenmann, C. (1997) *Toxicological Profile for Tetrachloroethylene*. Atlanta, Georgia: Agency for Toxic Substances and Disease Registry.
- Stroup-Gardiner, M. and Nelson, J. W. (2000) *Use of Normal Propyl Bromide Solvents for Extraction and Recovery of Asphalt Cements*. Auburn: National Center for Asphalt Technology of Auburn University.
- Vigliani, E. C. and Saita, G. (1964) 'Benzene and Leukemia', *The New England Journal of Medicine*, 271(17), pp. 872–876. DOI: 10.1056/nejm196410222711703.
- 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', in Victoria: Canadian Technical Asphalt Association Conference, pp. 476–496.
- Zaumanis, M., Mallick, R. B. and Frank, R. (2014) '100% recycled hot mix asphalt: A review and analysis', *Resources, Conservation and Recycling*, 92, pp. 230–245. DOI: 10.1016/j.resconrec.2014.07.007.
- Ziyani, L. et al. (2017) 'Bitumen extraction and recovery in road industry: A global methodology in solvent substitution from a comprehensive review', *Journal of Cleaner Production*, 161, pp. 53–68. DOI: 10.1016/j.jclepro.2017.05.022.