

## بررسی مشخصات شیمیایی و ضد پیرشدگی قیرهای اصلاح شده با لیگنین و روغن موتور ضایعاتی

منصور فخری\*، استاد، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه خواجه نصیرالدین طوسی، تهران  
محمد امین نوروزی، دانش‌آموخته کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی عمران، دانشگاه خواجه  
نصیرالدین طوسی، تهران

Email: fakhri@kntu.ac.ir

دریافت: ۱۳۹۹/۰۹/۱۶ - پذیرش: ۱۳۹۹/۱۱/۱۶

### چکیده

یکی از اصلی‌ترین عواملی که باعث ایجاد ترک در روسازی آسفالتی و اضمحلال آن در گذر زمان می‌شود، پدیده پیرشدگی است. مطالعات نشان داده که استفاده از آسفالت‌های زیستی (بیوآسفالت) تأثیر مثبتی بر پدیده پیرشدگی می‌گذارد و می‌تواند به عنوان یک ماده آنتی‌اکسیدان و جوان‌ساز عمل کند. در این پژوهش، امکان استفاده از لیگنین و روغن موتور ضایعاتی در قیر جهت بهبود خواص شیمیایی و روان‌کنندگی قیر بررسی شد. هر دوی این مواد جزو بیوآسفالت هستند. لیگنین به کار رفته در پژوهش از لیکور سیاه استخراج گردید. روغن موتور ضایعاتی نیز از یک تعمیرگاه خودرو گرفته شد. نمونه‌های مورد آزمایش شامل قیر خالص PG64-22، نمونه‌های حاوی ۵ و ۱۰ درصد لیگنین، نمونه‌های حاوی ۴٪ روغن موتور ضایعاتی و همینطور نمونه‌های دارای هر دو افزودنی لیگنین و روغن موتور ضایعاتی هستند. برای بررسی بهتر تأثیر افزودنی‌ها در شیمی قیر و پیرشدگی آن، آزمایش‌های FTIR، آنالیز SEM، آنالیز ICP و آنالیز CHNS روی نمونه‌ها انجام گرفت. همچنین، سه شاخص مهم پیرشدگی که با استفاده از آزمون‌های RV، DSR و FTIR به دست می‌آید، محاسبه گردید. نتایج شاخص‌های پیرشدگی نشان داد که افزودن لیگنین تا ۲۷٪ باعث کاهش شاخص VAI و ۳۶٪ کاهش شاخص RAI می‌شود. از طرف دیگر، افزودن روغن اثری عکس دارد. همچنین، افزودن هر دو ماده به صورت همزمان باعث کاهش شاخص‌های پیرشدگی و بهبود عملکرد نمونه‌ها در برابر پیرشدگی می‌شود. علاوه بر آن، آنالیزهای ICP و CHNS نشان دادند که استفاده از روغن موتور سوخته و لیگنین در قیر می‌تواند از نظر زیست‌محیطی مفید واقع شود، چرا که تا ۱۴٪ جایگزین قیر می‌شود و از مواد ضایعاتی در روسازی استفاده می‌کند. آنالیز SEM نشان داد که اختلاط لیگنین و روغن در قیر به صورت یکنواخت و همگن انجام می‌شود.

واژه‌های کلیدی: بیوآسفالت، لیگنین، روغن موتور ضایعاتی (WEO)، پیرشدگی، جوان‌ساز

## ۱. مقدمه

اگرچه قیر و آسفالت بیش از ۷ هزار سال جزء جدایی ناپذیری از جوامع بشری بوده است، با این حال هنوز هم پیچیدگی‌های زیادی در خصوص استفاده از روسازی آسفالتی وجود دارد. دو دسته از مسائلی که در مورد قیر با آن روبرو هستیم و راه‌حل پیشنهاد شده در این پژوهش می‌تواند روی آن‌ها تأثیر بگذارد عبارتند از:

- قیر، یک ماده تجدیدناپذیر: افزایش تقاضا برای قیر از یک طرف، و کاهش روز به روز منابع نفتی از طرف دیگر، باعث افزایش چشم‌گیر قیمت قیر طی سالیان اخیر شده است (ژانگ و همکاران، ۲۰۱۷). به دلیل افزایش عملیات راهسازی و ترمیم و نگهداری راه‌ها طی سالیان اخیر و همینطور منابع محدود نفت در سرتاسر جهان، محققین در تلاش برای یافتن روش‌های مناسبی هستند که از قیر و در نتیجه نفت کمتری در روسازی استفاده شود (ژانگ و همکاران، ۲۰۱۹).

- پیرشدگی قیر: به دلیل آنکه قیر یک ماده پلیمری است، وقتی در مراحل مختلف انبار کردن، مخلوط کردن، حمل کردن، اجرا و بهره‌برداری، در معرض گرما و اکسیژن قرار می‌گیرد، پدیده پیرشدگی در آن اجتناب‌ناپذیر است (لیلی و همکاران، ۲۰۱۶؛ یو و همکاران، ۲۰۱۸). پیرشدگی قیر یکی از دلایل اصلی خرابی و اضمحلال روسازی است که به طرز قابل ملاحظه‌ای عمر خدمت‌دهی روسازی آسفالتی را کاهش می‌دهد. قیر پیر شده سخت‌تر و شکننده‌تر می‌شود (هانتر و همکاران، ۲۰۱۵). بنابراین، عمر خدمت‌دهی روسازی آسفالتی به مقاومت مخلوط در برابر پیرشدگی بستگی دارد کروچو و همکاران، ۲۰۱۹).

افزودنی‌هایی که تاکنون استفاده از آن‌ها در بهبود خواص قیر ثابت شده هنوز به طور کامل مشکلات فوق‌الذکر را برطرف نمی‌کنند و هر کدام در زمینه‌ای ضعیف هستند. لذا، بنا بر دلایل ذکر شده، این نیاز احساس می‌شود که باید به دنبال یافتن روش‌های جدیدی بود که بتوانند تا حد امکان مشکلات ذکر شده را حل نمایند. روغن موتور ضایعاتی که در این تحقیق به عنوان افزودنی استفاده شده است، یک معضل زیست-محیطی محسوب شده و با توجه به مقادیر بسیار زیادی که سالانه در کشور تولید می‌شود، اما هنوز یک روش مناسب برای دفع این ماده به‌کار نرفته و مقادیر زیادی از آن وارد رودخانه‌ها و طبیعت شده و شرایط نامساعدی را رقم می‌زند. همچنین، لیگنین به عنوان یک پلیمر طبیعی که به وفور در جنگل‌ها و درختان موجود است بلااستفاده در کارخانه‌های کاغذسازی از رزین جدا شده و به عنوان یک ماده ضایعاتی (لیکور سیاه) دور ریخته می‌شود که نه تنها از قابلیت‌های آن به درستی استفاده نمی‌شود، بلکه دفع نادرست آن به طبیعت و محیط‌زیست آسیب جدی می‌زند.

استفاده از بیوآسفالت<sup>۱</sup> در قیر برای بهبود خواص شیمیایی و ضد پیرشدگی آن، در سالیان اخیر مورد توجه محققین قرار گرفته است. بیوآسفالت به مواد جایگزین قیر گفته می‌شود که از منابع غیرنفتی به دست می‌آید و یک ماده تجدیدپذیر است. در حقیقت این مواد از زیست‌توده<sup>۲</sup> که یک منبع تجدیدپذیر است و محققین آینده سوخت را در آن می‌بینند، به دست می‌آید. منابع مختلف تولید بیوآسفالت شامل بیواویل‌ها، روغن‌های گیاهی و ضایعاتی، لیگنین، انواع کودهای حیوانی، قند، نیشکر، اسید چرب سویا و... است (مات و همکاران، ۲۰۱۵؛ ون ازاهر و همکاران، ۲۰۱۶؛ گنگ و همکاران، ۲۰۱۶). مواد زیستی به دلیل تغییر ماهیت CO<sub>2</sub> به طور

<sup>۲</sup>- Biomass

<sup>۱</sup>- Bio-Asphalt

روسازی به حداکثر چگالی نزدیک شود و پس از آن سرعت اکسیدشدگی باز هم کمتر می‌شود. پیرشدگی قیر به دو مرحله تقسیم می‌شود (لوگرن و همکاران، ۲۰۱۰):

- پیرشدگی کوتاه‌مدت: شامل تغییرات قیر پس از انجام مراحل تولید، ذخیره، ریختن و کوبیدن مخلوط آسفالتی است.
- پیرشدگی بلندمدت: شامل کلیه تغییرات قیر از زمان اجرای روسازی تا پایان یک دوره چند ساله از خدمت روسازی است.

نتایج آزمایشگاهی از قیرهای با میزان پیرشدگی متفاوت نشان می‌دهد که درجه نفوذ قیر با گذشت زمان و افزایش میزان پیرشدگی، کاهش می‌یابد و نقطه نرمی و ویسکوزیته افزایش می‌یابد (وو و همکاران، ۲۰۰۹). هنگامی که قیر اکسید می‌شود ساختار کربونیل<sup>۲</sup> تشکیل می‌دهد که باعث قطبی شدن مولکول و افزایش تمایل به جذب ترکیبات قطبی دیگر و در نتیجه افزایش آسفالتین‌ها در قیر می‌شود. در هنگام پیرشدگی، شاهد کاهش اجزای آروماتیک<sup>۳</sup> و رزین‌ها<sup>۴</sup> و افزایش مقادیر آسفالتین<sup>۵</sup> و در نتیجه افزایش وزن مولکولی قیر هستیم. مقدار ترکیبات اشباع به دلیل واکنش‌پذیری کم آن‌ها تقریباً بدون تغییر باقی می‌ماند (آیری و همکاران، ۲۰۰۳؛ زیدولین و همکاران، ۲۰۱۳). بنابراین، با پیرشدگی، نسبت وزنی آسفالتین به مالتین تغییر می‌کند (هندل و همکاران، ۲۰۱۷). این افزایش در مقدار آسفالتین‌ها، با مکانیزم‌های دیگری مانند از دست رفتن ترکیبات فرار همراه می‌شود (لوگرن و همکاران، ۲۰۱۰).

به تعویق انداختن پیرشدگی باعث حفظ خاصیت الاستیک قیر می‌شود که مزیت‌های بسیاری برای روسازی خواهد داشت. بنابراین، یک نیاز است که خصوصیات قیر پیر شده را با کمک مواد افزودنی که با نام جوان‌سازها

طبیعی یک سوخت پاک محسوب می‌شوند (هیل و همکاران، ۲۰۱۶). در سال‌های اخیر، به دلیل افزایش بی‌سابقه قیمت نفت، علاقه به استفاده از مواد زیستی در روسازی رو به افزایش است. اغلب مواد زیستی ضایعاتی احتیاج به بازیافت و صرف هزینه دارند و همینطور با افزایش هر ساله بارهای ترافیکی و نیاز به ساخت راه‌های جدید و نگهداری روسازی‌های موجود، استفاده از یک تکنولوژی پاک برای این منظور به شدت مورد استقبال قرار می‌گیرد (موسوی و همکاران، ۲۰۱۶).

به فرآیند تبخیر برخی از ترکیبات فرار قیر در مرحله تولید مخلوط آسفالتی و اکسید شدن برخی از ترکیبات قیر در محیط، با گذشت زمان، که معمولاً موجب سخت‌تر و شکننده‌تر شدن قیر می‌شود، پیرشدگی قیر گفته می‌شود. فرآیندهای پیرشدگی قیر شامل موارد زیر است که موجب تغییرات شیمیایی در ساختار قیر می‌شود (سیرین و همکاران، ۲۰۱۸):

- اکسیدشدگی<sup>۱</sup>: ترکیب اکسیژن با مولکول‌های قیر در مجاورت اکسیژن هوا
- تبخیر ترکیبات فرار: تبخیر برخی از ترکیبات قیر در اثر گرما
- تراوش: حرکت ترکیبات روغنی قیر از قیر به سمت ریزدانه‌ها

مهم‌ترین فرآیند پیرشدگی قیر، تغییر شیمیایی ترکیبات قیر در اثر واکنش با اکسیژن هوا (اکسیدشدگی) می‌باشد. در ابتدا، اکسیدشدگی در زمان مخلوط کردن آسفالت اتفاق می‌افتد. این فرآیند با سرعت کمتر در مراحل انبار و ذخیره در سیلو، حمل، ریختن و کوبیدن آسفالت نیز به وقوع می‌پیوندد. پس از سرد شدن آسفالت و عبور ترافیک از روی آن، فرآیند اکسیدشدگی با سرعت کمتری تا دو الی سه سال اول ادامه می‌یابد، تا زمانی که

<sup>۴</sup>- Resin

<sup>۵</sup>- Asphaltene

<sup>۱</sup>- Oxidation

<sup>۲</sup>- Carbonyl

<sup>۳</sup>- Aromatic

خصوصیات رئولوژیک و پیرشدگی قیر به دست آمده از آسفالت بازیافتی (RAB) را که با روغن اصلاح شده بود آزمایش کرد و به این نتیجه رسید که روغن موتور ضایعاتی سختی قیر را کاهش می‌دهد و خصوصیات دمایی کم قیر را بهبود می‌بخشد. لی و همکاران (۲۰۱۷) خواص رئولوژیک قیر اصلاح شده با روغن موتور را مورد بررسی قرار دادند و به این نتیجه رسیدند که مقاومت در برابر شیارشدگی، که یک نگرانی در زمینه استفاده از روغن در قیر بود، تفاوت چندانی با قیر معمولی ندارد. لیو و همکاران (۲۰۱۸) افزودن مقادیر ۴ و ۸ درصد وزنی به قیر را مورد مطالعه قرار دادند. آن‌ها آزمایش‌های شیمیایی و رئولوژیک مختلفی روی نمونه‌ها انجام دادند. نتایج آزمایش GC-MS نشان داد که WEO اساساً شامل حلال‌های آروماتیک، روغن پارافین و روغن پلیولفین بوده و گروه‌های عاملی مشابهی با قیر دارد. نتایج آزمایش GPC نشان داد که افزودن روغن موتور، درصد مولکول‌های درشت در قیر را کاهش می‌دهد و گروه‌های عاملی کربونیل در قیر را کم می‌کند. نتایج رئولوژیک نمونه‌ها نشان داد که افزودن روغن موتور به قیر ویسکوزیته را به شدت کم می‌کند و دمای تراکم و اختلاط را پایین می‌آورد. همچنین، مقادیر مدول برشی مختلط ( $G^*$ ) را کاهش و زاویه فازی ( $\delta$ ) را افزایش می‌دهد. افزودن WEO تأثیر منفی در عملکرد آسفالت در برابر شیارشدگی و عملکرد مثبت در برابر ترک‌های خستگی دارد.

همچنین، لیو و همکاران (۲۰۱۹) تأثیر روغن موتور ضایعاتی را به عنوان یک ماده جوان‌کننده و مشخصات رئولوژیک و میکروسکوپی قیر پیر شده حاوی روغن را بعد از RTFO و PAV مطالعه کردند. نتایج نشان داد که افزودن روغن موتور به طور قابل ملاحظه‌ای مقاومت در برابر ترک خستگی را بهبود بخشد. همچنین، نتایج

شناخته می‌شوند، بازگرداند. جوان‌سازها، آنتی‌اکسیدان‌هایی هستند که معمولاً شامل روغن‌های با ویسکوزیته کم می‌باشند که می‌تواند به قیر پیر شده اضافه شود تا خصوصیات شیمیایی خود را بازگرداند و مانند قیر پیر نشده به عملکرد خود ادامه دهد (اونگل و هاگنر، ۲۰۱۵؛ آشوری تازیانی و همکاران، ۲۰۱۷). آنتی‌اکسیدان‌های شیمیایی زیادی در روسازی آسفالتی مورد مطالعه قرار گرفته است. مواد شیمیایی مانند <sup>۱</sup>LDADC، <sup>۲</sup>ZDDP، <sup>۳</sup>ZDBC و روغن‌های نفتتیک در آسفالت آزمایش شده‌اند و اثربخشی آن‌ها ثابت شده است. به این صورت که این مواد شیمیایی توانایی رادیکال‌های آزاد را برای اکسیداسیون قیر کاهش می‌دهند. اما هیچکدام از آن‌ها در صنعت روسازی وارد نشدند. LDADC مقادیری سرب در خود دارد که برای محیط‌زیست مضر است. ZDDP و ZDBC نیز مقرون به صرفه نیستند و در ابعاد مورد نیاز روسازی نمی‌توان از آن‌ها استفاده کرد (اویانگ و همکاران، ۲۰۰۶). در بازارهای جهانی، توجه خاصی برای رسیدن به قیرها و افزودنی‌های جوان‌ساز مبتنی بر مواد زیستی یا اصطلاحاً بیوآسفالت شده است تا با این روش نیاز و وابستگی به قیرهای بر پایه نفت کاهش یابد (پارک و همکاران، ۲۰۱۰).

## ۲. پیشینه پژوهش

به دلیل مناسب بودن خصوصیات لیگنین و روغن موتور ضایعاتی<sup>۴</sup> و پتانسیل بالای آن‌ها جهت بهبود خصوصیات شیمیایی و ضد پیرشدگی قیر، مطالعات خوبی طی سالیان اخیر روی آنها انجام گرفته است.

### ۱-۲. روغن موتور ضایعاتی

ددن در سال ۲۰۱۲ استفاده از روغن موتور ضایعاتی را در آسفالت بازیافتی مورد بررسی قرار داد. وی

<sup>۳</sup>- Zinc dibutyl dithiocarbamate

<sup>۴</sup>- Waste engine oil (WEO)

<sup>۱</sup>- Lead diamyl dithiocarbamate

<sup>۲</sup>- Zinc dialkyl dithiophosphate

به قیر باعث کاهش نفوذ و شکل‌پذیری و افزایش نقطه نرمی می‌شود. همچنین، با افزایش مقدار لیگنین، اثر سخت‌شدگی قیر نیز افزایش می‌یابد. شو و همکاران (۲۰۱۷) خصوصیات رئولوژیک و ضد پیرشدگی قیر اصلاح شده با لیگنین به دست آمده از چوب‌های ضایعاتی را مورد بررسی قرار دادند. آن‌ها از لیگنین به مقدار ۵ و ۱۰ درصد وزنی قیر استفاده کردند. آزمایش طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) برای ارزیابی عملکرد ضد پیرشدگی لیگنین در قیر انجام شد. نتایج ویسکوزیته نشان داد که اضافه کردن لیگنین چوب در قیر باعث سخت‌شدگی قیر می‌شود. نتایج FTIR هم نشان داد که حضور لیگنین در قیر می‌تواند تشکیل ساختار کربونیل در فرآیند پیرشدگی را کاهش دهد و بنابراین مقاومت در برابر پیرشدگی قیر را افزایش می‌دهد.

باتیستا و همکاران (۲۰۱۸) با افزودن مقادیر وزنی ۱، ۴ و ۶ درصد لیگنین به قیر به این نتیجه رسیدند که ویسکوزیته قیرها در دمای ۱۳۵ درجه سلسیوس افزایش یافته است. همچنین، قیر اصلاح شده با لیگنین مقاومت بهتری در برابر هوازدگی و پیرشدگی از خود نشان داد؛ البته به غیر از نمونه حاوی ۴ درصد لیگنین و تحت شرایط ۲۰۰ ساعت هوازدگی. افزودن مقدار ۴ درصد وزنی به قیر پایداری دمایی قیر را پس از RTFO افزایش داد. عرفات و همکاران (۲۰۱۹) از سه نوع لیگنین با منشأهای متفاوت و در درصدهای مختلف در قیر استفاده کردند. لیگنین درجه عملکردی قیر در دمای زیاد را بهبود بخشید. لیگنین به دست آمده از لیکور سیاه شاخص پیرشدگی بلند مدت را بهبود داد. آسفالت تولید شده با درصد وزنی لیگنین، مقاومت بهتری در برابر شیارشدگی از خود نشان داد، بدون آنکه حساسیت رطوبتی را به خطر بیاندازد. جایگزین کردن ۶ درصد لیگنین به جای قیر در آسفالت گرم کاملاً مناسب ارزیابی شد که امکان کاهش

آزمایش FTIR و AFM نشان داد که روغن موتور می‌تواند اثر اکسیداسیون را کاهش دهد و به عنوان یک جوان‌کننده مؤثر عمل کند. لی و همکاران (۲۰۱۹) روغن موتور و روغن سرخ‌کردنی ضایعاتی را مورد آزمایش قرار دادند. آن‌ها به این نتیجه رسیدند که این روغن‌ها می‌توانند باعث روان‌کنندگی و بازگشت کارایی قیر پیر شده شوند. ویلانوا و همکاران (۲۰۰۸) نیز دریافتند که افزودن روغن باعث نرم شدن قیر و افزایش بازه درجه عملکردی قیر می‌شود. کیو و همکاران (۲۰۱۸) به بررسی قیرهای پیر شده که با روغن اصلاح شده پرداختند و به این نتیجه رسیدند که افزودن روغن موتور ضایعاتی می‌تواند عملکرد آن‌ها را به طور قابل ملاحظه‌ای بهبود ببخشد. ددن و یو (۲۰۱۴) نشان دادند که افزودن روغن به RAP می‌تواند سختی قیر را متعادل کند و به عنوان یک جوان‌ساز عمل نماید. همچنین، فرناندز و همکاران (۲۰۱۹) گزارش دادند که افزودن روغن موتور ضایعاتی در قیر می‌تواند عمر خستگی مخلوط آسفالتی را افزایش دهد.

## ۲-۲. لیگنین<sup>۱</sup>

ویلیامز و مک‌کریدی (۲۰۰۸) در پژوهشی، از لیگنین به عنوان آنتی‌اکسیدان در قیر استفاده کردند. آن‌ها در این راستا، مقادیر ۳، ۶، ۹ و ۱۲ درصد لیگنین را به قیر اضافه کردند و خواص رئولوژیک نمونه‌ها را بر اساس آزمایش‌های شارپ مورد ارزیابی قرار دادند. با افزایش مقدار لیگنین، عملکرد حرارتی قیر در دماهای زیاد بهبود یافت. از دیگر نتایج این پژوهش می‌توان به افزایش ویسکوزیته، کاهش شکل‌پذیری، افزایش عمر خستگی و افزایش چسبندگی قیر اشاره کرد. آن‌ها بیان داشتند که مقدار بهینه برای اختلاط لیگنین با قیر ۶ تا ۹ درصد وزن قیر است. آسوکار و همکاران (۲۰۱۶) نشان دادند که افزودن لیگنین

<sup>۱</sup>- Lignin

مختلف تا کنون در مطالعات مرتبط با لیگنین و روغن به صورت کامل بررسی نشده‌اند.

### ۳. روش آزمایش

#### ۳-۱. مواد و مصالح

در این پژوهش، از قیر PG64-22 استفاده شده است که از پالایشگاه نفت پاسارگاد تهیه شد. مشخصات قیر مصرفی در جدول آورده شده است. لیگنین استفاده شده، لیگنین کرافت استخراج شده از لیکور سیاه<sup>۱</sup> است. لیکور سیاه از پساب کارخانجات صنایع چوب و کاغذ ایران (چوکا) تهیه گردیده است. برای استخراج لیگنین، از روش رسوب‌سازی با اسید که روش مرسوم است، استفاده شد. مراحل این جداسازی شامل موارد زیر است:

- ۱- حرارت‌دهی و افزایش دمای لیکور سیاه رقیق شده تا دمای ۹۰-۹۵ درجه سلسیوس در حمام آب تحت شرایط همزنی شدید. ۲- کاهش قلیابیت لیکور داغ با اسید سولفوریک ۲۰ درصد تا pH برابر با ۱۱ و سپس سرد کردن آن تا دمای ۴۰ درجه سلسیوس. ۳- صاف کردن لیکور اسیدی با کاغذ صافی تا مرحله تشکیل کیک. ۴- رقیق نمودن کیک حاصله با آب مقطر و سپس رسوب‌دهی آن از طریق اسیدی کردن آن تحت شرایط همزنی با اسید سولفوریک ۲۰ درصد تا pH=۲. ۵- صاف کردن محلول حاصل و شستشوی کامل رسوب (لیگنین) به دست آمده با آب اسیدی (pH=۲). ۶- خشک کردن لیگنین حاصل در دمای ۴۰ درجه سلسیوس. بازدهی این روش حدود ۱۰ درصد بوده است. لیگنین حاصل پودری به رنگ قهوه‌ای تیره است (شکل ۱). این پودر از الک شماره ۱۰۰ رد شد تا اختلاط آن با قیر بهتر صورت گیرد.

دمای اختلاط را به ارمغان می‌آورد. گائو و همکاران (۲۰۲۰) مقادیر ۲، ۴، ۶ و ۸ درصد وزنی قیر را با لیگنین جایگزین کردند و آزمایش‌های سوپریو را انجام دادند. نتایج نشان داد که افزودن لیگنین باعث افزایش ویسکوزیته در سرعت‌های دورانی مختلف می‌شود. افزودن لیگنین، خاصیت الاستیک قیر را افزایش می‌دهد و مقاومت در برابر تغییرشکل دائمی را زیاد می‌کند. همچنین، لیگنین می‌تواند فرآیند اکسیداسیون را به عقب بیاورد و عمر خستگی آسفالت را کاهش دهد. پرز و همکاران (۲۰۱۹) پسماند حاوی لیگنین، که از صنعت کاغذسازی به دست آمده، را به مقدار ۵، ۱۰، ۲۰ و ۴۰ درصد در قیر امتحان کردند و نشان دادند که قیر حاوی ۲۰ درصد پسماند صنعتی می‌تواند استفاده شود.

مطالعات انجام شده در مورد تأثیر لیگنین در مشخصات قیر نشان داده که افزودن لیگنین می‌تواند خواص رئولوژیک قیر را بهبود داده و پیرشدگی قیر را کاهش دهد. همچنین، روغن موتور ضایعاتی می‌تواند باعث نرم شدن قیر پیر شده شود و از سختی بیش از حد آن می‌کاهد. علاوه بر آن، لیگنین و روغن موتور سوخته از مواد ضایعاتی به دست آمده است و استفاده از آن‌ها می‌تواند از مشکلات زیست‌محیطی ناشی از دور ریختن این مواد جلوگیری کند. تا کنون در مورد تأثیر استفاده همزمان از لیگنین و روغن موتور ضایعاتی در شیمی قیر و پدیده پیرشدگی، مطالعات قابل توجهی انجام نشده است. استفاده همزمان از لیگنین و روغن، پتانسیل آن را دارد که در پدیده پیرشدگی و سخت شدن قیر عملکرد بسیار مناسبی داشته باشد، چرا که روغن می‌تواند باعث نرم شدن قیر پیر شده شود و لیگنین هم پیر شدن قیر را به تأخیر می‌اندازد. همچنین، شاخص‌های پیرشدگی

<sup>۱</sup>- Black liquor

جدول ۱. مشخصات قیر مصرفی در این پژوهش

نتایج		حد مجاز	استاندارد	واحد	پارامتر		
۰/۳۴۰		کمتر از ۳	AASHTO T316	Pa.s	ویسکوزیته دورانی در ۱۳۵ °C		
۲/۴۲	۱/۱۰۵	بیشتر از ۲/۲	بیشتر از ۱	AASHTO T315	kPa	G*/sinδ در ۶۴ °C	
						قبل از پیرشدگی	بعد از RTFO
۰/۳۱۳	۱۴۲	بیشتر از ۰/۳	کمتر از ۳۰۰	AASHTOT313	MPa	دمای ۱۲- درجه سلسیوس	
						م-value	سختی
۰/۰۳		کمتر از ۱	AASHTO T240	درصد	افت وزنی		
۲۹۵		بیشتر از ۲۳۰	AASHTO T48	°C	درجه اشتعال		
۱/۰۱۵		-	ASTM D2024	gr/cm <sup>3</sup>	وزن مخصوص		
۶۵		-	ASTM D5	۰/۱ mm	درجه نفوذ		
۵۰		-	ASTM D36	°C	نقطه نرمی		

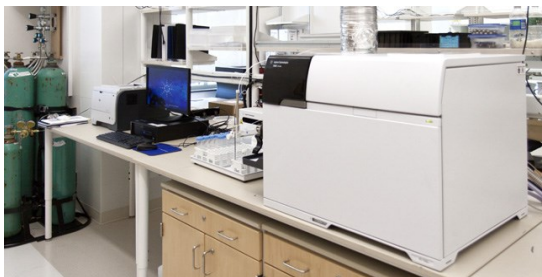


شکل ۱. لیگنین حاصل عبوری از الک شماره ۱۰۰

روغن‌های موتور به طور مختلط استفاده شده است. همچنین، از جنبه مسائل زیست‌محیطی، نگرانی‌هایی بابت استفاده از روغن موتور در قیر در دمای زیاد به دلیل داشتن برخی فلزات سنگین وجود دارد. به منظور برطرف کردن این نگرانی‌ها، فلزات سنگین موجود در این روغن موتور ضایعاتی به کمک آنالیز اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) اندازه‌گیری شد که نتایج آن در ادامه ارائه شده است.

روغن مورد استفاده در این تحقیق، مستقیماً از یکی از مراکز تعویض روغن در شهر تهران تهیه شد. سپس خصوصیات فیزیکی و شیمیایی آن اندازه‌گیری گردید. ذکر این نکته لازم است که خصوصیات روغن‌های موتور با توجه به شرکت‌های تولید کننده و یا وسایل نقلیه استفاده کننده و مدت زمان تعویض آن‌ها، ممکن است متغیر باشد. اما به دلیل آن که جدا کردن این روغن‌های ضایعاتی از همدیگر بسیار دشوار است و برای استفاده در مقیاس بزرگ مناسب نمی‌باشد، در این پژوهش نیز از

را در محدوده وسیعی از غلظت با حد تشخیص ppb به طور همزمان را دارد. از جنبه مسائل زیست‌محیطی، نگرانی‌هایی بابت استفاده از روغن موتور در قیر در دمای زیاد به دلیل داشتن برخی فلزات سنگین وجود دارد. به منظور برطرف کردن این نگرانی‌ها، فلزات سنگین موجود در این روغن موتور ضایعاتی به کمک آنالیز ICP-OES اندازه‌گیری شد. مدل دستگاه استفاده شده در این پژوهش ICP-OES5110 از شرکت Agilent بوده است (شکل ۲).



شکل ۲. دستگاه ICP-OES

#### ۳-۴. آماده‌سازی نمونه‌های پیر شده

به منظور انجام آنالیزها و آزمایش‌های شیمیایی و پیرشدگی، در ابتدا می‌بایست نمونه‌ها مطابق استانداردهای موجود پیر شوند. تمامی نمونه‌ها طبق استانداردهای آزمایش‌های شارپ و به روش‌های RTFO و PAV در معرض پیرشدگی کوتاه‌مدت و بلندمدت قرار گرفتند. این پیرشدگی طبق روش‌های زیر انجام پذیرفت: پیرشدگی کوتاه‌مدت (روش RTFO<sup>۴</sup>): آزمایش لعاب نازک چرخشی طبق استاندارد AASHTO T240 انجام شد. پس از گرم کردن دستگاه تا رسیدن به دمای آزمایش، مقدار  $35 \pm 0.5$  گرم از نمونه‌ها داخل هشت بطری مخصوص این دستگاه ریخته شد. این بطری‌های شیشه‌ای حاوی نمونه‌ها به مدت ۸۵ دقیقه با دمای ۱۶۳ درجه سلسیوس با سرعت ۱۵ دور بر دقیقه شروع به گردش کرده و در همین زمان هوا با شدت به داخل استوانه‌ها دمیده می‌شود. نمونه‌های باقی مانده از هر

نمونه‌های مورد آزمایش شامل قیر خالص PG64-22، نمونه حاوی ۵ درصد وزنی لیگنین (L5)، نمونه حاوی ۱۰ درصد لیگنین (L10)، نمونه حاوی ۴ درصد روغن موتور (W4)، نمونه حاوی ۵ درصد لیگنین و ۴ درصد روغن موتور (L5W4) و نمونه حاوی ۱۰ درصد لیگنین و ۴ درصد روغن موتور (L10W4) است. اختلاط به وسیله دستگاه مخلوط‌کن برش بالا<sup>۱</sup> L5M-A محصول شرکت سیلورسون انجام گرفت.

#### ۲-۳. آنالیز عنصری<sup>۲</sup> CHNS

با استفاده از آنالیز CHNS می‌توان عناصر کربن (C)، نیتروژن (N) و هیدروژن (H) را شناسایی و مقدار آن‌ها را در نمونه تعیین نمود. پاسخ نهایی بر اساس درصد عناصر موجود می‌باشد. هر دو افزودنی لیگنین و روغن موتور ضایعاتی طبق این روش آنالیز شدند تا عناصر موجود در آن‌ها شناسایی شوند و ملاحظه شود که لیگنین کرافت استخراج شده تا چه اندازه به لیگنین مورد استفاده در سایر پژوهش‌ها و یا فروشگاه‌های معتبر جهانی شباهت دارد. مدل دستگاه استفاده شده در این پژوهش TruSpec از شرکت LECO بوده است.

#### ۳-۳. آنالیز اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت

#### شده القایی (ICP-OES<sup>۳</sup>)

اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) یکی از مهمترین روش‌های دستگاهی آنالیز عنصری است. یکی از مزایای مهم این روش، تکرارپذیری زیاد و نیز امکان اندازه‌گیری همزمان چند عنصر با هم می‌باشد. ICP-OES قابلیت شناسایی عناصر شامل فلزات سنگین از قبیل Hg, Pb, Zn, Cu, Cd, Cr و عناصر قلیایی و قلیایی خاکی مانند Li, Na, K, Ca, Mg

spectroscopy

<sup>۴</sup>- Rolling Thin Film Oven

<sup>۱</sup>- High-shear

<sup>۲</sup>- CHNS Analyzer

<sup>۳</sup>- Inductively coupled plasma atomic emission



آنالیز FTIR ابزار بسیار مؤثری برای تعیین گروه‌های عاملی موجود در قیر است و می‌تواند هم نتایج کیفی و هم نتایج کمی را برای بررسی مشخصات شیمیایی و گروه‌های عاملی موجود در قیر ارائه کند. لیستی از گروه‌های عاملی رایج در قیر به همراه طول موج آن‌ها در جدول ۲ قابل مشاهده است (ددن، ۲۰۱۱).

جدول ۲. ترکیب‌ها و گروه‌های عاملی موجود در قیر (ددن، ۲۰۱۱)

بازه طیفی (cm <sup>-1</sup> )	گروه عاملی	ترکیب
۹۱۰-۶۵۰	C-H	آلکین‌ها
۹۶۵	HC=CH	بوتادین
۱۰۳۰	S=O	سولفوکسید
۱۵۳۰-۱۳۷۵	C-H, CH <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub>	هیدروکربن‌های آروماتیک
۱۶۰۰	C=C	آروماتیک‌ها
۱۷۰۰	C=O	کربونیل
۳۰۰۰-۲۸۵۰	C-H	هیدروکربن‌های اشباع

تحقیقات نشان داده که دو ترکیب سولفوکسید و کربونیل با حدود پیک طول موج به ترتیب  $1030\text{ cm}^{-1}$  و  $1700\text{ cm}^{-1}$  بیشترین تأثیر را در پیرشدگی و اکسیداسیون قیر دارند. در این پژوهش، نمونه‌ها در حالت‌های پیرشدگی مختلف (پیرنشده، پیر شده کوتاه-مدت، پیر شده بلندمدت) با استفاده از روش FTIR آنالیز شدند و ترکیبات و گروه‌های عاملی موجود در آن‌ها به طور کامل اندازه‌گیری شد. در این پژوهش، از دستگاه Thermo مدل AVATAR استفاده شد (شکل ۳).

بطری جمع‌آوری شده و به عنوان قیر پیر شده RTFO نگهداری شده تا در آزمایش‌های مورد نظر استفاده گردند. پیرشدگی بلندمدت (روش PAV<sup>۱</sup>): آزمایش محفظه تسریع پیری مطابق استاندارد AASHTO R28 برای شبیه‌سازی پیرشدگی بلندمدت نمونه‌ها انجام شد. در این آزمایش، نمونه به دست آمده از RTFO در مقابل هوای فشرده و دمای ۱۰۰ درجه سلسیوس قرار گرفت. هر نمونه PAV که از باقی‌مانده چند بطری آزمایش RTFO به دست می‌آید، بایستی حدود ۵۰ گرم وزن داشته باشد. ابتدا محفظه گرم شد تا اختلاف دما با دمای آزمایش به حدود ۷ الی ۱۰ درجه سلسیوس برسد. سپس نمونه‌ها را روی طبقات محفظه قرار داده تا مدت ۲۰ ساعت در فشار ۲/۱ مگاپاسکال قرار گیرند. نمونه‌های باقی مانده از هر بطری جمع‌آوری شده و به عنوان قیر پیر شده PAV نگهداری شده تا در آزمایش‌های مورد نظر استفاده گردند. در این پژوهش، از دستگاه مدل PAV3 شرکت ATS استفاده شده است.

### ۳-۵. آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR<sup>۲</sup>)

طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز، روشی برای شناسایی مولکول‌ها و گروه عاملی آن‌هاست. دستگاهی که طیف جذبی یک ترکیب را حاصل می‌کند، دستگاه طیف‌سنج مادون قرمز است. اساس این آنالیز بر این پایه استوار است که پرتوی نور مادون قرمز از چندین طول موج مختلف تشکیل شده است و هر ترکیب شیمیایی، تنها یک بازه مشخص از طول موج‌ها را جذب می‌کند. به این ترتیب، با اندازه‌گیری این طول‌موج‌های جذب شده، می‌توان تعیین کرد که این ماده از چه ترکیب‌ها و گروه‌های عاملی تشکیل شده است (ددن، ۲۰۱۱).

<sup>۲</sup>- Fourier-transform infrared spectroscopy

<sup>۱</sup>- Pressure Ageing Vessel

روان شدن نمونه، نزدیک به ۱۰ گرم آن را در درون محفظه مخصوص دستگاه ریخته و برای رسیدن به حالت تعادل دما در دمای مورد نظر، حدود ۱۵ دقیقه صبر کردیم. پس از آنکه دما به حالت ثابت رسید، تعداد ۳ مشاهده برای ویسکوزیته در فواصل یک دقیقه‌ای انجام شد و میانگین آن‌ها ثبت شد. در این پژوهش از دستگاه ویسکومتر بروکفیلد مدل DV2T استفاده شد.



شکل ۳. دستگاه FTIR

### ۳-۶. شاخص‌های پیرشدگی

به منظور بررسی دقیق‌تر اثر لیگنین و روغن موتور بر پیرشدگی قیر، تعدادی شاخص در گذشته توسط محققین توصیه شده‌اند، که به خوبی از ابعاد مختلف اثر پیرشدگی را می‌سنجند. با کمک این شاخص‌ها می‌توان به صورت کمی اثر افزودنی‌های مختلف را در نمونه قیری مشاهده کرد و به راحتی آن‌ها را با یکدیگر مقایسه نمود. در زیر، سه شاخص اصلی که در بسیاری از مطالعات مورد استفاده قرار گرفته‌اند، ارائه شده‌اند.

#### ۳-۶-۱. شاخص پیرشدگی ویسکوزیته (VAI)

در اثر پیرشدگی، قیر سخت شده و ویسکوزیته آن به طور چشمگیری افزایش می‌یابد. به منظور اندازه‌گیری این تأثیر و کمی کردن آن، شاخص VAI تعریف شده است که نسبت تغییرات ویسکوزیته در اثر پیرشدگی تقسیم بر ویسکوزیته پیر نشده تعریف می‌شود (حسین‌نژاد و همکاران، ۲۰۱۸).

$$VAI = \frac{\text{ویسکوزیته قیر پیر نشده} - \text{ویسکوزیته قیر پیر شده}}{\text{ویسکوزیته قیر پیر نشده}} \times 100 \quad (1)$$

به منظور محاسبه این شاخص، آزمایش ویسکومتر چرخشی (RV) طبق استاندارد ASTM D4402، برای اندازه‌گیری ویسکوزیته نمونه‌ها در ۵ دمای ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۵، ۱۵۰ و ۱۶۵ درجه سلسیوس و در دو حالت پیر نشده و پیر شده RTFO انجام گرفت. برای این آزمایش، هر نمونه به قدری حرارت داده شد تا روان شود. پس از

۳-۶-۲. شاخص پیرشدگی رئولوژیک (RAI)<sup>۲</sup>

شاخص پیرشدگی دیگری که مورد استفاده گسترده محققین قرار گرفته است، شاخص پیرشدگی رئولوژیک با کمک دستگاه DSR می‌باشد. همانطور که گفته شد، در اثر پیر شدن قیر، مقادیر  $G^*$  زیاد شده و  $\delta$  نیز کاهش می‌یابد. لذا با وقوع پیرشدگی، مقدار  $G^*/\sin\delta$  افزایش می‌یابد. هر چقدر میزان پیرشدگی بیشتر باشد، این افزایش نیز بیشتر است. لذا شاخص پیرشدگی رئولوژیک به صورت زیر تعریف می‌شود (فینی و همکاران، ۲۰۱۵ و ۲۰۱۶؛ حسین‌نژاد و همکاران، ۲۰۱۸):

$$RAI = \frac{\left(\frac{G^*}{\sin\delta}\right)_{\text{پیر نشده}}}{\left(\frac{G^*}{\sin\delta}\right)_{\text{پیر شده}}} \quad (2)$$

مقدار  $G^*/\sin\delta$  با استفاده از آزمایش DSR طبق استاندارد AASHTO T315 که در دماهای مختلف و شرایط پیرشدگی مختلف انجام شد، به دست می‌آید. در این پژوهش، از دستگاه آنتون پار مدل SmartPave 102 استفاده شد. آزمایش DSR در دماهای ۴۶، ۵۲، ۵۸، ۶۴، ۷۰ و ۷۶ درجه برای نمونه‌های پیر نشده و پیر شده RTFO انجام شد تا بتوان به خوبی آن‌ها را با یکدیگر مقایسه کرد. سرعت زاویه‌ای طبق استاندارد سوپرپیو ۱۰ رادیان بر ثانیه و درصد کرنش برای نمونه‌های پیر نشده ۱۲ درصد و برای نمونه‌های پیر شده RTFO، ۱۰ درصد انتخاب شد.

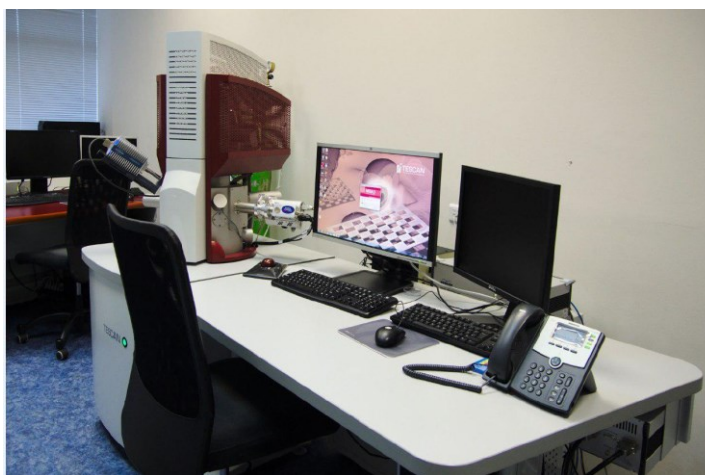
<sup>۲</sup>- Rheological Ageing Index

<sup>۱</sup>- Viscosity Ageing Index

دو گروه اتفاق افتاده و پیرشدگی بیشتری در قیر رخ داده است (ژانگ و همکاران، ۲۰۱۹).

### ۳-۷ آنالیز SEM<sup>۲</sup>

میکروسکوپ الکترونی روبشی یا SEM نوعی میکروسکوپ الکترونی است که قابلیت عکس برداری از سطوح با بزرگنمایی ۱۰ تا ۵۰۰۰۰۰ برابر با قدرت تفکیکی کمتر از ۱ تا ۲۰ نانومتر (بسته به نوع نمونه) را دارد. آنالیز SEM یکی از خدمات آنالیز بسیار پُرکاربرد در خانواده روش‌های میکروسکوپی است. در این پژوهش، تصویربرداری با بزرگنمایی ۵۰۰ نانومتر تا ۵۰ میکرومتر از نمونه‌های مختلف در حالت‌های پیر نشده و پیر شده PAV انجام شده است. در این پژوهش، از دستگاه FESEM مدل MIRA3 استفاده شده است (شکل ۴).



شکل ۴. دستگاه SEM

استخراج شده و اطمینان از خلوص آن، درصد عناصر کربن، هیدروژن، نیتروژن، گوگرد و اکسیژن به کمک آزمون CHNS اندازه‌گیری شد که نتایج آن در جدول ۳ مشاهده می‌گردد. همچنین، pH و درصد رطوبت لیگنین نیز اندازه‌گیری شد.

### ۳-۶-۳. شاخص پیرشدگی شیمیایی (CAI)

شاخص پیرشدگی شیمیایی با استفاده از نتایج آزمون FTIR به دست می‌آید (لامونتان و همکاران، ۲۰۰۱؛ شو و همکاران، ۲۰۱۷؛ باتیستا و همکاران، ۲۰۱۸). این شاخص‌ها از طریق محاسبه مساحت زیر نمودار در پیک‌های مرتبط با گروه‌های عاملی کربونیل و سولفوکسید به دست می‌آیند. روابط محاسبه شاخص شیمیایی کربونیل و سولفوکسید به ترتیب زیر می‌باشند:

$$I_{C=O} = \frac{\text{مساحت زیر نمودار در پیک بین 1670 تا 1730}}{\text{مساحت زیر نمودار بین 600 تا 2000}} \quad (۳)$$

$$I_{S=O} = \frac{\text{مساحت زیر نمودار در پیک بین 980 تا 1050}}{\text{مساحت زیر نمودار بین 600 تا 2000}} \quad (۴)$$

به این ترتیب، هر چقدر مقدار  $I_{C=O}$  و  $I_{S=O}$  بیشتر باشد، نشان‌دهنده آن است که پیک بزرگ‌تری در محدوده این

### ۴. نتایج و بحث

#### ۴-۱. آنالیز عنصری CHNS

به منظور بررسی مواد افزودنی به کار رفته در این پژوهش، لیگنین و WEO مورد آزمایش‌های آنالیز عنصری (CHNS) قرار گرفتند. برای شناخت بهتر لیگنین

<sup>۲</sup>- Scanning Electron Microscope

<sup>۱</sup>- Chemical Ageing Index

جدول ۳. درصد عناصر و رطوبت و pH لیگنین به کار رفته در این پژوهش

پارامتر	کربن (%)	هیدروژن (%)	نیتروژن (%)	گوگرد (%)	اکسیژن (%)	خاکستر (%)	رطوبت (%)	pH
نتایج	۶۰/۱۵	۵/۵۲	۱/۰۳	۰/۸۴	۲۸/۶۱	۳/۸۵	۵/۵	۸/۵

## ۲-۴. آنالیز اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت

### شده القایی (ICP-OES)

از جنبه مسائل زیست‌محیطی، نگرانی‌هایی بابت استفاده از روغن موتور در قیر در دمای زیاد، به دلیل داشتن برخی فلزات سنگین، وجود دارد. به منظور برطرف کردن این نگرانی‌ها، فلزات سنگین موجود در این روغن موتور ضایعاتی به کمک آنالیز اسپکترومتری نشری پلاسمای جفت شده القایی (ICP-OES) اندازه‌گیری شد.

در این پژوهش، مقادیر چهار فلز سنگین آرسنیک، کادمیم، کروم و سرب موجود در روغن موتور که طبق مطالعات گذشته، ممکن بود حد مجازهای تعریف شده توسط استاندارد<sup>۱</sup> EPA پارت ۲۶۱ با نام "شناسایی و لیست پسماندهای خطرناک" (CFR) را برآورده نکنند، اندازه‌گیری شد. در جدول ۵، مقادیر موجود در روغن موتور به کار رفته در این پژوهش و حد مجاز هر کدام نمایش داده شده است.

### جدول ۵. مقادیر فلزات سنگین در روغن موتور ضایعاتی

پارامتر	حد مجاز	نتایج
آرسنیک (ppm)	۵/۵۶	کمتر از ۱
کادمیم (ppm)	۱/۱۱	۰/۳۳
کروم (ppm)	۵/۵۶	۵
سرب (ppm)	۵/۵۶	۱۵

همانطور که ملاحظه می‌شود، تمامی فلزات سنگین، به استثنای سرب، در محدوده مورد تأیید استاندارد EPA قرار دارد و استفاده مجدد از آن به عنوان یک پسماند هیچ

با مقایسه این نتایج با لیگنین‌های کرافت دیگر مطالعات، می‌توان به این اطمینان رسید که لیگنین استخراجی دارای خلوص زیاد و مشابه لیگنین‌های کرافت موجود در مطالعات دیگر و فروشگاه‌های معتبر جهان می‌باشد.

روغن موتور ضایعاتی مورد استفاده در این پژوهش نیز مورد آنالیز CHNS قرار گرفت که نتایج آن در جدول ۴ قابل مشاهده می‌باشد. همچنین، وزن مخصوص، ویسکوزیته و درجه اشتعال WEO نیز اندازه‌گیری شد. از آنجایی که قیر در دمای زیاد حرارت داده می‌شود این پارامتر مهم و تأثیرگذار است. درجه اشتعال روغن به کار رفته ۲۰۰ درجه سلسیوس بود که مقدار مناسبی برای استفاده در قیر است.

### جدول ۴. درصد عناصر و سایر ویژگی‌های WEO

#### به کار رفته در این پژوهش

پارامتر	نتایج
کربن (%)	۱۵/۹
هیدروژن (%)	۰
نیتروژن (%)	۲۸/۷
گوگرد (%)	۰/۳
اکسیژن (%)	۵۵/۱
وزن مخصوص (gr/cm <sup>3</sup> )	۰/۸۶
درجه اشتعال (°C)	۲۰۰
ویسکوزیته کینماتیک (cp) در ۴۰ درجه	۹۵

<sup>۱</sup> - Environmental Protection Agency


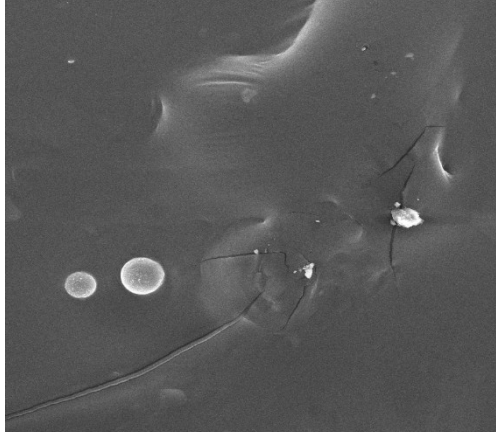
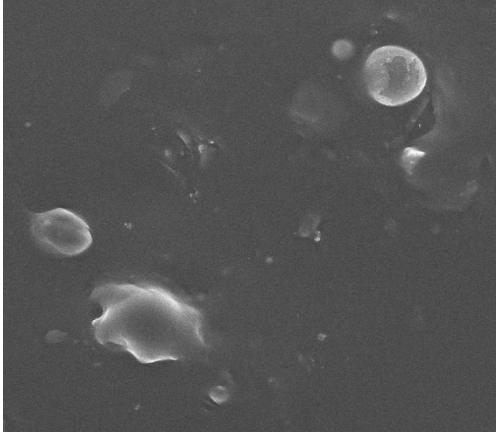
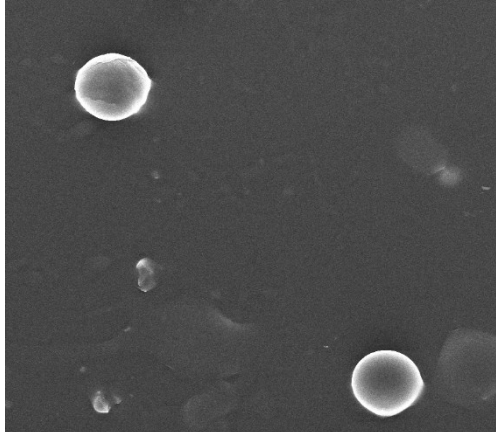
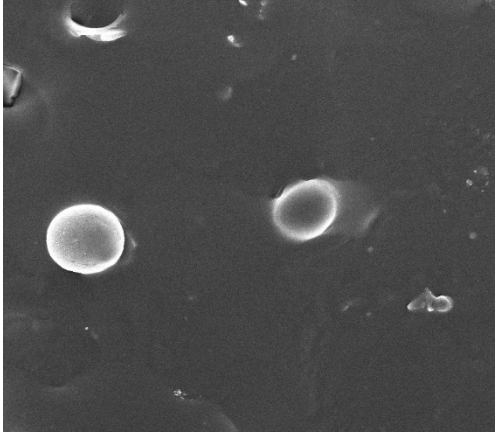
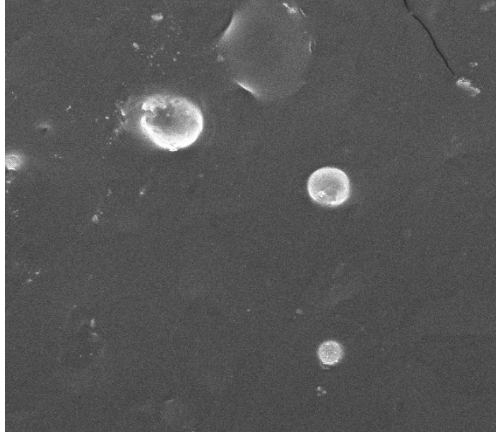
شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، نمونه قیر خالص PG64-22 در حالت پیر شده PAV دارای ترک‌های ریز به هم چسبیده روی سطح آن است. در حالی که این ترک‌ها در نمونه پیر نشده وجود ندارد. این ترک‌ها به دلیل سخت شدن قیر در اثر پیرشدگی اتفاق افتاده است. اما در خصوص نمونه‌های دیگری که حاوی افزودنی هستند، این ترک‌ها در نمونه پیر شده آن‌ها مشاهده نمی‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که با افزودن لیگنین و روغن موتور ضایعاتی، پدیده پیرشدگی در قیر کمتر رخ می‌دهد و روند پیرشدگی را کند می‌کند. همچنین، این موضوع با نتایج بخش‌های بعدی کاملاً هماهنگ است و تکمیل کننده آن‌ها به حساب می‌آید.

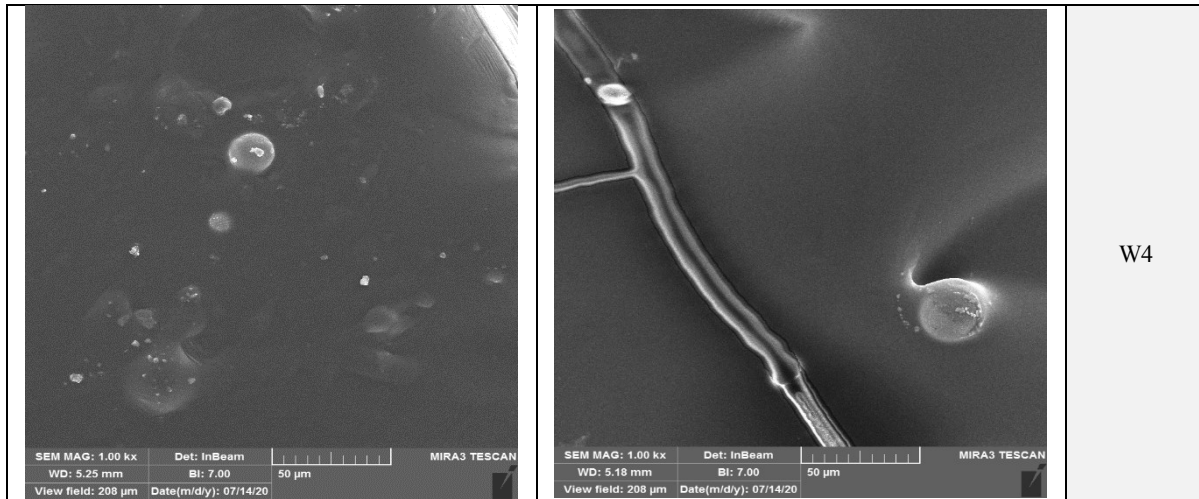
علاوه بر این، مشاهده می‌شود که لیگنین به صورت کاملاً یکنواخت در قیر پخش شده است. این موضوع از اهمیت بالایی برخوردار است چرا که لیگنین به صورت پودر به قیر اضافه شده است و این نگرانی وجود داشت که در این زمینه مشکل وجود داشته باشد. اما تصاویر SEM نشان می‌دهد که اختلاط لیگنین در قیر به خوبی انجام شده است. روغن نیز به دلیل ماهیت سیالیت خود مشکلی از نظر اختلاط در قیر ندارد و این موضوع از تصاویر SEM نیز مشخص است.

مانعی ندارد. سرب، با توجه به وضعیت و کیفیت پایین بنزین تولیدی در داخل کشور، از حد مجاز استاندارد تجاوز کرده است. اما این نکته وجود دارد که به دلیل محبوس بودن روغن در داخل روسازی، امکان تراوش آن به بیرون و به محیط زیست بسیار ناچیز است. در همین راستا، هرینگتون و همکاران (۱۹۹۳) مطالعه‌ای انجام دادند و امکان تراوایی روغن آلوده به بیرون از روسازی و مخلوط آسفالتی را مورد بررسی قرار دادند. در آن مطالعه، مقدار سرب  $29000 \text{ mg/kg}$  بود و به مقدار  $0/05 \text{ mg/kg}$  درصد با قیر ترکیب شده بود که تنها مقدار  $0/05 \text{ mg/kg}$  سرب تراوش کرده بود. ذکر این نکته لازم است که مقدار سرب موجود در روغن موتور مورد استفاده بسیار کمتر از مطالعه هرینگتون و همکاران (۱۹۹۳) بوده است. لذا، نگرانی از بابت تراوش سرب از روغن مورد استفاده به بیرون وجود نخواهد داشت و اتفاقاً استفاده از آن در روسازی، راهکار بسیار مناسبی برای حل کردن معضل دفع روغن‌های سوخته می‌باشد.

### ۳-۴. آنالیز SEM

در این مرحله، عکس‌برداری SEM از نمونه‌ها صورت گرفت. این تصاویر در شکل ۵ برای نمونه‌های قیر خالص، L10، L10W4 و W4 در هر دو حالت پیر نشده و پیر شده PAV و با بزرگ‌نمایی ۵۰ میکرومتر آورده

پیر شده PAV	پیر نشده	نمونه
 <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: InBeam WD: 5.08 mm BI: 7.00 50 µm View field: 208 µm Date(m/d/y): 07/14/20 MIRA3 TESCAN</p>	 <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: InBeam WD: 5.00 mm BI: 7.00 50 µm View field: 208 µm Date(m/d/y): 07/14/20 MIRA3 TESCAN</p>	<p>قیر خالص PG 64-22</p>
 <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: InBeam WD: 5.05 mm BI: 7.00 50 µm View field: 208 µm Date(m/d/y): 07/14/20 MIRA3 TESCAN</p>	 <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: InBeam WD: 5.18 mm BI: 7.00 50 µm View field: 208 µm Date(m/d/y): 07/14/20 MIRA3 TESCAN</p>	<p>L10</p>
 <p>SEM MAG: 1000 x Det: InBeam WD: 5.07 mm BI: 7.00 50 µm View field: 208 µm Date(m/d/y): 07/14/20 MIRA3 TESCAN</p>	 <p>SEM MAG: 1.00 kx Det: InBeam WD: 5.14 mm BI: 7.00 50 µm View field: 208 µm Date(m/d/y): 07/14/20 MIRA3 TESCAN</p>	<p>L10W4</p>



W4

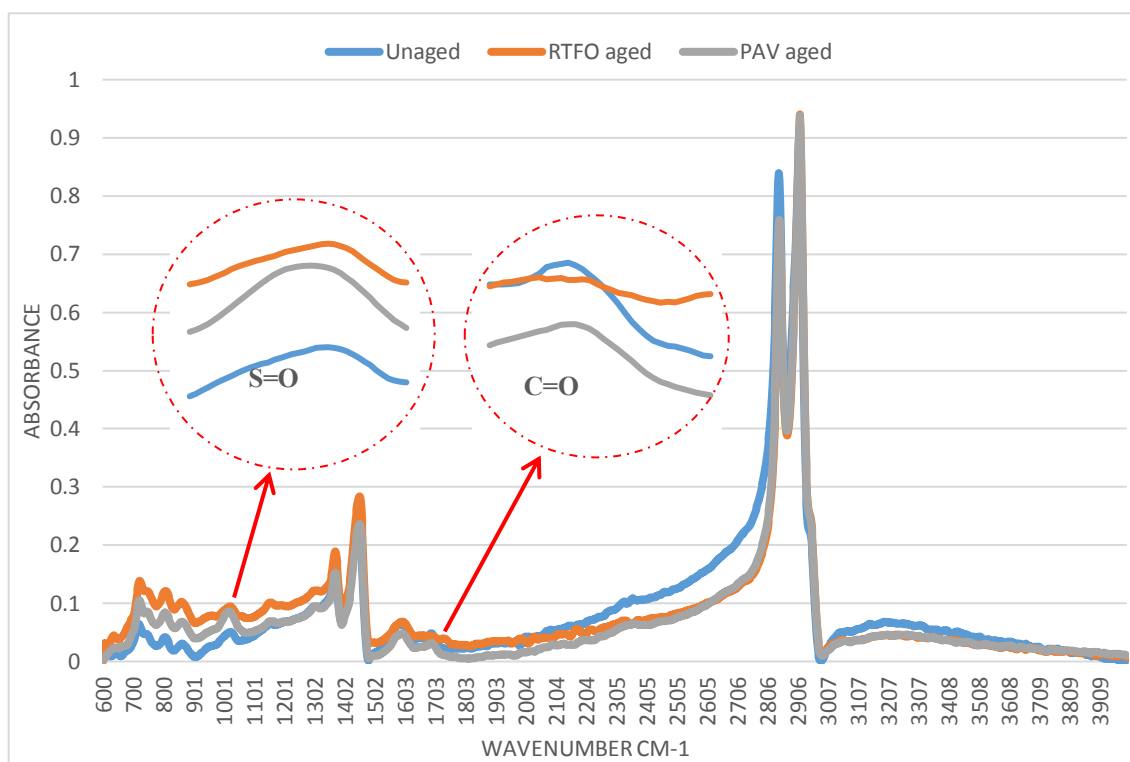
شکل ۵. تصاویر SEM از نمونه‌های مختلف در شرایط پیر نشده و پیر شده PAV

#### ۴-۴. آنالیز FTIR و گروه‌های عاملی

تحقیقات نشان داده که ترکیب‌های سولفوکسید و کربونیل با حدود پیک طول موج به ترتیب  $1030 \text{ cm}^{-1}$  و  $1700 \text{ cm}^{-1}$  بیشترین تأثیر را در پیرشدگی و اکسیداسیون قیر دارند. به این معنا که با پیر شدن قیر، مقدار سولفوکسیدها و کربونیل‌های موجود در قیر افزایش می‌یابد. یک پیوند کربونیل دارای یک اتم کربن است که با یک پیوند دوگانه به یک اتم اکسیژن متصل شده است. لذا، نمونه‌هایی که بیشتر دچار پیرشدگی شده‌اند، دارای گروه عاملی کربونیل بیشتری هستند. این موضوع در مورد سولفوکسیدها نیز صدق می‌کند (لوسنا و همکاران، ۲۰۰۴). بنابراین، در صورتی که در طول موج‌های کربونیل و سولفوکسید، شاهد پیک بزرگ‌تری باشیم، نشان‌دهنده این موضوع است که این دو گروه در نمونه قیر آزمایش شده بیشتر تشکیل شده‌اند و لذا پیرشدگی نیز شدیدتر رخ داده است.

طیف مادون قرمز نمونه PG64-22 در سه حالت پیر نشده، پیر شده RTFO و پیر شده PAV در شکل ۶

نمایش داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، در اثر پیرشدگی، محل پیک‌های اتفاق افتاده تغییری نمی‌کند. این موضوع نشان می‌دهد که در اثر پیرشدگی، ترکیبات شیمیایی کاملاً جدیدی شکل نمی‌گیرد؛ اما در اثر عواملی مانند اکسیداسیون، مقدار برخی از این پیک‌ها تغییر می‌کند. محققین در مطالعات خود به این نتیجه رسیده‌اند که دو گروه عاملی در پیرشدگی قیر، بیشترین تأثیر را می‌گذارند: سولفوکسید (S=O) و کربونیل (C=O) که طول موج این دو ترکیب بر حسب  $\text{cm}^{-1}$  به ترتیب حدود  $1030$  و  $1700$  می‌باشد. همانطور که ملاحظه می‌شود، در پیک مربوط به گروه سولفوکسید، نمونه‌های پیر شده نسبت به نمونه‌های پیر نشده دارای پیک بزرگ‌تری هستند. این موضوع نشان می‌دهد که در اثر پیرشدگی و رخ دادن اکسیداسیون، ترکیب‌های سولفوکسید بیشتری در نمونه تشکیل می‌شود. در خصوص ترکیب کربونیل (C=O)، در نمونه PG-64-22 روند مشخصی دیده نشد. اما در مورد نمونه‌های آزمایش شده دیگر، با رخ دادن پدیده پیرشدگی، پیک مرتبط با کربونیل نیز افزایش پیدا می‌کند.



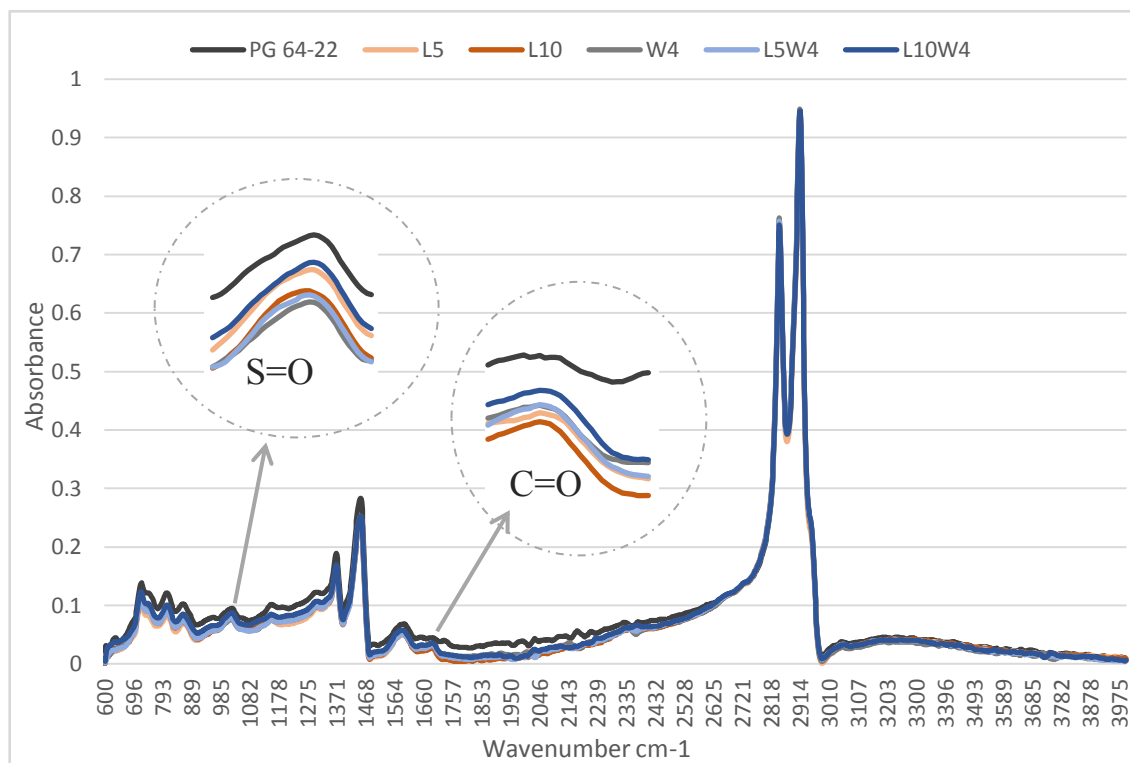
شکل ۶. طیف مادون قرمز نمونه PG64-22 در حالت‌های مختلف پیرشدگی

نمونه PG64-22 در حالت پیر شده بزرگتر است. لذا، می‌توان نتیجه گرفت که افزودن هر کدام از این افزودنی‌ها عملکرد قیر را در حالت پیر شده بهبود می‌بخشد. در میان نمونه‌های مختلف به کار رفته، تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود و مقادیر پیک اتفاق افتاده برای آن‌ها در هر دو گروه عاملی  $C=O$  و  $S=O$  نزدیک به هم است. به عنوان مثال، در مورد ترکیب  $S=O$ ، به ترتیب نمونه‌های W4، L5، L10، L5W4 و L10W4 عملکرد بهتری داشتند و در ترکیب  $C=O$ ، به ترتیب نمونه‌های L5، L10، L5W4 و L10W4 از نظر عملکرد در برابر پیرشدگی، شرایط مناسب‌تری را رقم زدند.

در بخش بعدی و معرفی شاخص‌ها پیرشدگی به طور دقیق‌تر به این موضوع پرداخته خواهد شد و دلایل آن توضیح داده می‌شود.

طیف مادون قرمز نمونه‌های مختلف در حالت پیر شده RTFO در شکل ۷ نشان داده شده است. همانطور که ملاحظه می‌شود، با افزودن روغن و لیگنین به قیر، محل پیک‌های رخ داده در طول موج‌های مختلف تغییری نکرده است. این موضوع نشان می‌دهد که پیوند شیمیایی جدید و قابل توجهی با افزودن این مواد در قیر رخ نمی‌دهد. اما بزرگی این پیک‌ها با افزودن هر ماده تغییر می‌کند. همانطور که اشاره شد، در پیرشدگی قیر، گروه عاملی کربونیل و سولفوکسید مهم‌ترین نقش را ایفا می‌کنند، چرا که اکسیداسیون رخ داده در اثر پیرشدگی باعث می‌شود ترکیب‌های  $C=O$  و  $S=O$  بیشتری تشکیل شود. لذا، هرچقدر مقدار پیک اتفاق افتاده در این دو محدوده کمتر باشد، احتمال اینکه آن نمونه عملکرد مناسب‌تری در برابر پیرشدگی داشته باشد، بیشتر است. همانطور که در شکل ۷ نشان داده شده است، پیک اتفاق افتاده برای هر دو ترکیب کربونیل و سولفوکسید در





شکل ۷. طیف مادون قرمز نمونه‌های مختلف در حالت پیر شده RTFO

ساختارهای فنولی است که رادیکال‌های آزاد اکسیژن را که می‌تواند در اثر اکسیداسیون پدید آید، خنثی می‌کند. ساختار فنولی شامل حلقه‌های بنزنی همراه با گروه‌های هیدروکسیلی است. حلقه‌های بنزنی ساختاری با ۶ کربن که هر کربن یک پیوند کوالانسی یگانه و دوگانه به کربن‌های کناری خود دارند. در یک گروه فنولی، یک یا تعداد بیشتری گروه هیدروکسیلی می‌تواند به حلقه بنزن متصل باشند. به دلیل قابلیت گروه عاملی فنول در خنثی کردن رادیکال‌های آزاد، این ترکیب قابلیت آنتی‌اکسیدانی دارد. رادیکال یا رادیکال آزاد، به اتم، مولکول یا یونی گفته می‌شود که دارای مولکول‌ها یا اتم‌هایی که دارای الکترون جفت‌نشده در لایه الکترونی است. به عبارت دیگر، پوسته الکترونی آن ناقص باشد. رادیکال‌های آزاد از طریق جدا کردن ساختارهای شیمیایی، مولکول را تجزیه می‌کنند. یک گروه فنول می‌تواند با اهدا کردن یک پروتون یا یک الکترون، رادیکال‌های آزاد را خنثی کند.

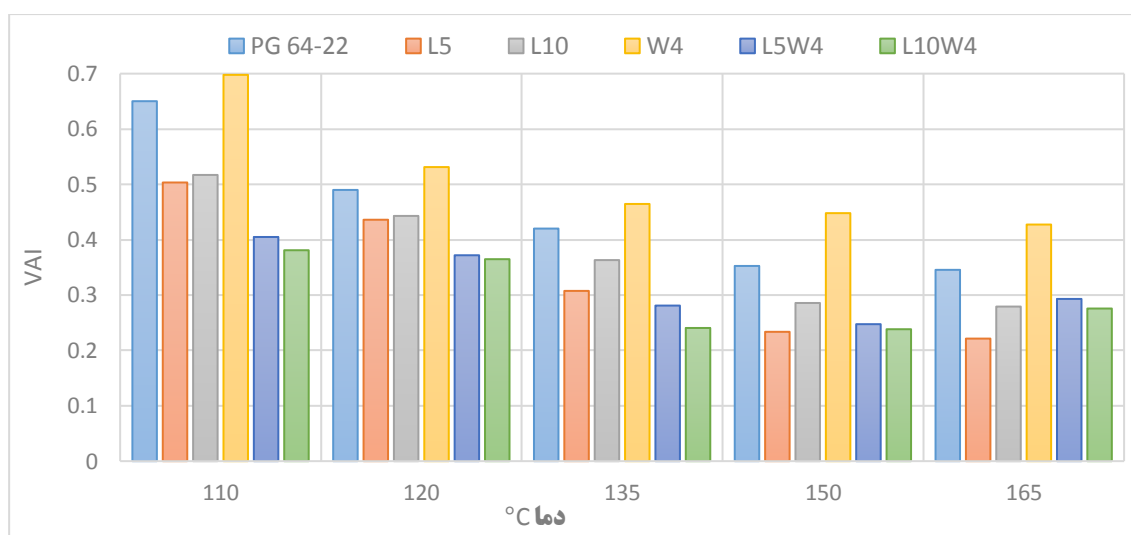
#### ۵-۴. شاخص پیرشدگی ویسکوزیته (VAI)

همانطور که می‌دانیم، بر اثر پیرشدگی، ویسکوزیته قیر افزایش پیدا می‌کند. مقدار این افزایش توسط شاخصی به نام شاخص VAI اندازه‌گیری می‌شود. این شاخص به صورت نسبت تغییرات ویسکوزیته در اثر پیرشدگی تقسیم بر ویسکوزیته پیر نشده تعریف می‌شود (رابطه ۱). هر چقدر مقدار VAI کمتر باشد نشان می‌دهد که قیر در اثر پیرشدگی، کمتر سخت شده و تأثیر پیرشدگی در آن کمتر بوده است. لذا، در برابر پدیده پیرشدگی و اکسیداسیون مقاوم‌تر است (فینی و همکاران، ۲۰۱۵).

شکل ۸، مقدار شاخص VAI را برای نمونه‌های مختلف در دماهای ۱۱۰، ۱۲۰، ۱۳۵، ۱۵۰ و ۱۶۵ درجه نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، در تمامی دماهای آزمایش، افزودن لیگنین باعث کاهش قابل توجه شاخص VAI شده است. این موضوع با مطالعات گذشته همسو می‌باشد. این قابلیت در لیگنین به دلیل وجود

شدید در دمای زیاد، خود نیز دچار پیرشدگی شده است و در نتیجه بیشتر تحت تأثیر پیرشدگی قرار گرفته است. البته این موضوع باعث نمی‌شود که از نقش روان‌کنندگی آن غافل شویم. نمونه‌های L5W4 و L10W4 نسبت به قیر خالص عملکرد بهتری در برابر پیرشدگی از خود نشان دادند. به عنوان مثال، در دمای ۱۳۵ درجه، مقدار VAI نمونه‌های L5، W4، L10، L5W4 و L10W4 نسبت به قیر خالص به ترتیب ۲۷-، ۱۴-، ۱۰+، ۳۳- و ۴۲- درصد تغییر داشته‌اند.

فنول به دلیل ساختارش این قابلیت را دارد که این کار را انجام دهد و در عین حال پایدار باقی بماند. لیگنین شامل مقدار زیادی گروه فنولی است، و به این دلیل یک آنتی‌اکسیدان مؤثر به شمار می‌رود. همچنین، نمونه L5 نسبت به L10 به مقدار جزئی عملکرد مناسب‌تری داشته است. از طرف دیگر، افزودن WEO نسبت به قیر خالص شاخص VAI بیشتری دارد، به این معنی که پیرشدگی تأثیر سخت‌کنندگی بیشتری روی روغن می‌گذارد. این موضوع با برخی مطالعات گذشته مطابقت دارد. دلیل این امر آن است که روغن موتور ضایعاتی در اثر اکسیداسیون



شکل ۸. شاخص پیرشدگی ویسکوزیته نمونه‌های مختلف در پنج دما

است و مقاومت بیشتری در برابر پیرشدگی دارد (حسین-نژاد و همکاران، ۲۰۱۸). شکل ۹، مقدار شاخص RAI را برای نمونه‌های مختلف در دماهای ۶۶، ۵۲، ۵۸، ۶۴ و ۷۰ نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است، افزودن لیگنین در تمامی دماهای آزمایش شده، باعث کاهش قابل توجه شاخص RAI می‌شود. همچنین، نمونه L10 نیز نسبت به نمونه L5 کاهش بسیار بیشتری را تجربه می‌کند. این موضوع نشان می‌دهد که افزودن لیگنین باعث می‌شود قیر در اثر پیرشدگی، کمتر دچار اکسیداسیون و

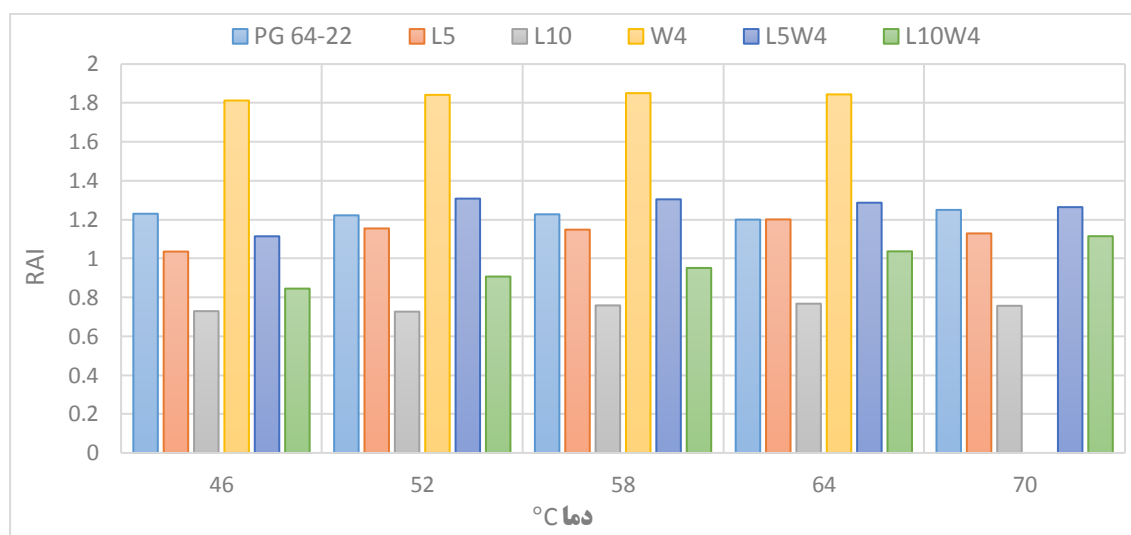
#### ۶-۴. شاخص پیرشدگی رئولوژیک (RAI)

شاخص پیرشدگی دیگری که مورد استفاده گسترده محققین قرار گرفته است، شاخص پیرشدگی رئولوژیک (RAI) با کمک نتایج آزمایش DSR می‌باشد. در اثر پیر شدن قیر، مقدار  $G^*$  زیاد شده و  $\delta$  نیز کاهش می‌یابد. لذا، با وقوع پیرشدگی، مقدار  $G^*/\sin\delta$  افزایش می‌یابد. هر چقدر میزان پیرشدگی بیشتر باشد، این افزایش نیز بیشتر است. مقادیر کمتر RAI نشان می‌دهد که قیر در اثر پیرشدگی، کمتر تحت تأثیر سخت‌شدگی قرار گرفته

اثر نرم‌کنندگی روغن باعث می‌شود که حتی با وجود این افزایش سختی، باز هم قیر پیر شده حاوی روغن نرم‌تر از قیر خالص پیر شده باشد. نمونه L5W4 نیز تقریباً عملکردی مشابه قیر خالص داشت، اما نمونه L10W4 عملکرد قیر را بهبود می‌دهد.

سخت‌شدگی شود. همچنین، این نتایج با نتایج RAI مطابقت دارد.

از طرف دیگر، افزودن روغن موتور اثری عکس دارد و مقدار شاخص RAI را افزایش می‌دهد. لذا، افزودن WEO به قیر باعث می‌شود که در اثر پیرشدگی، قیر بیشتر دچار سخت‌شدگی گردد. اما ذکر این نکته لازم است که



شکل ۹. شاخص پیرشدگی رئولوژیک نمونه‌های مختلف در پنج دما

دو گروه اتفاق افتاده است و پیرشدگی بیشتری در قیر رخ داده است (ژانگ و همکاران، ۲۰۱۹). به عنوان مثال، گروه عاملی کربونیل در کربوکسیلیک اسیدها، کتون‌ها و انیدریدها وجود دارد که همگی آن‌ها در اثر اکسیداسیون قیر به وجود می‌آیند.

نتایج شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید محاسبه شده به ترتیب در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ آورده شده است. با بررسی شکل ۱۰ متوجه خواهیم شد که شاخص کربونیل نمونه‌های پیر شده RTFO پس از افزودن لیگنین و روغن نسبت به قیر خالص کاهش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که لیگنین و WEO در برابر پیرشدگی کوتاه‌مدت عملکرد قیر را بهبود می‌دهند. نمونه‌های حاوی روغن مقدار شاخص کربونیل حالت پیر

به عنوان مثال، در دمای ۶۴ درجه، مقدار RAI نمونه‌های L5، L10، W4، L5W4 و L10W4 نسبت به قیر خالص به ترتیب صفر، -۳۶، +۵۳، -۷ و -۱۴ درصد تغییر داشته‌اند.

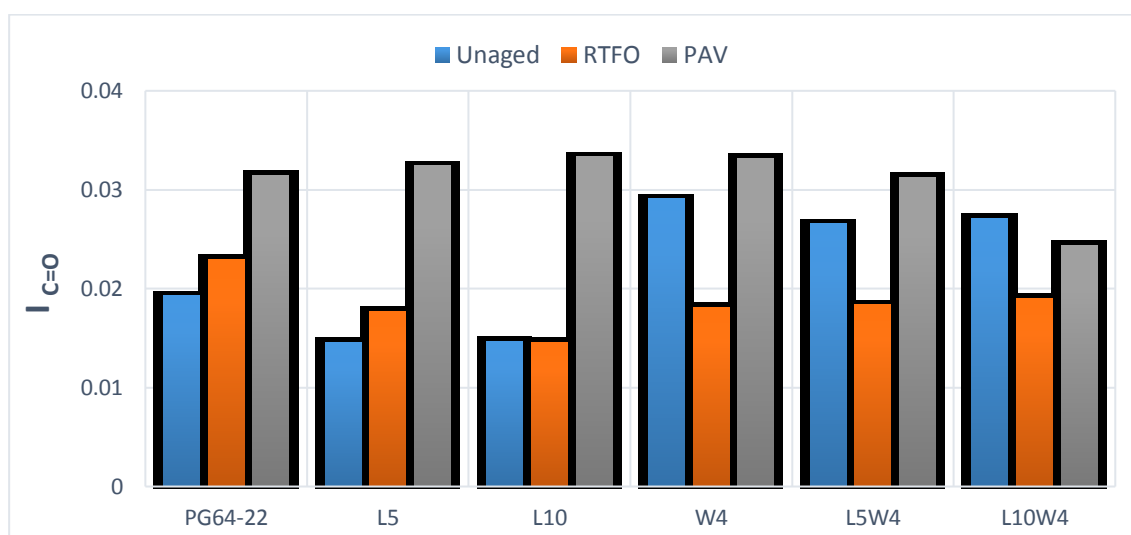
#### ۴-۷. شاخص پیرشدگی شیمیایی (CAI)

شاخص پیرشدگی شیمیایی با استفاده از نتایج آزمون FTIR به دست می‌آید. به منظور اندازه‌گیری کمی گروه‌های عاملی کربونیل و سولفوکسید که در پیرشدگی و اکسیداسیون تأثیرگذار هستند، محققین دو شاخص  $I_{S=O}$  و  $I_{C=O}$  را پیشنهاد کرده‌اند.

به این ترتیب، هر چه مقدار  $I_{S=O}$  و  $I_{C=O}$  بیشتر باشد، نشان‌دهنده آن است که پیک بزرگ‌تری در محدوده این

است که مقدار شاخص کربونیل در حالت پیر نشده نسبت به قیر خالص، کاهش چشمگیری داشته است. این موضوع به دلیل آن است که لیگنین به دلیل داشتن ساختارهای فنولی می‌تواند رادیکال‌های آزاد اکسیژن را خنثی نماید. لذا، ترکیب C=O کمتری نیز شکل می‌گیرد. از طرف دیگر، در خصوص شاخص کربونیل نمونه‌های پیر شده PAV، تغییر چشمگیری به جز در نمونه L10W4 شاهد نبودیم و مقدار شاخص برای تمامی نمونه‌ها نزدیک به هم بود.

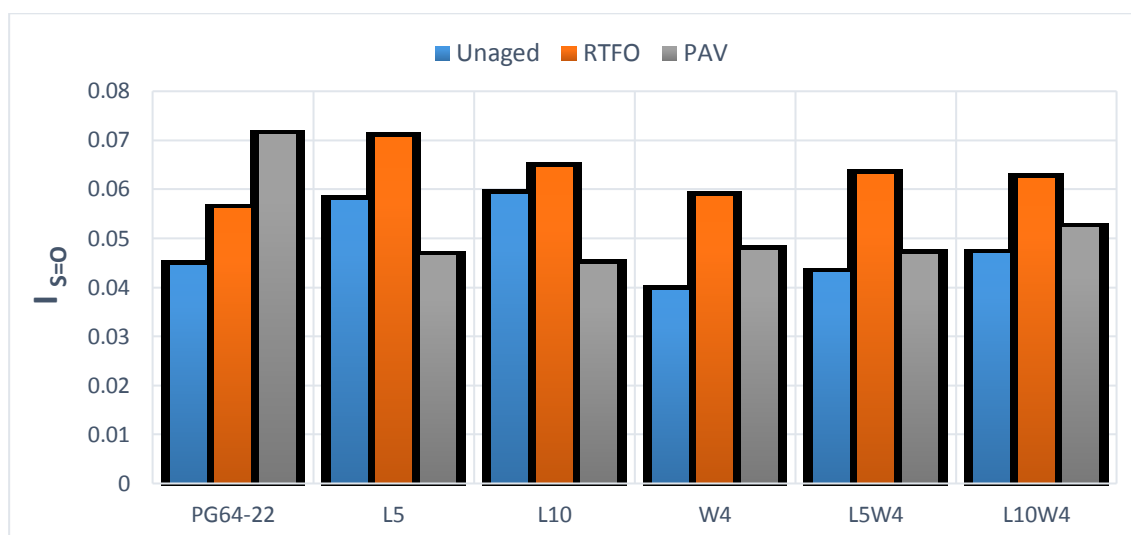
شده RTFO کمتری نسبت به حالت پیر نشده از خود نشان داده‌اند. WEO اساساً شامل حلال‌های آروماتیک، روغن پارافین و روغن پلیولفین بوده و گروه‌های عاملی مشابهی با قیر دارد و افزودن روغن موتور درصد مولکول‌های درشت در قیر را کاهش می‌دهد و گروه‌های عاملی کربونیل در قیر را کم می‌کند. لذا، نتایج حاصل شده با مطالعات گذشته در مورد روغن موتور ضایعاتی سازگاری دارد. نمونه‌های L5W4 و L10W4 نیز عملکرد مناسبی در برابر پیرشدگی کوتاه‌مدت نشان دادند. در خصوص نمونه‌های حاوی لیگنین، نکته حائز اهمیت این



شکل ۱۰. شاخص کربونیل نمونه‌ها در حالت‌های مختلف پیرشدگی

این معنی که با افزودن لیگنین و روغن و یا ترکیبی از هر دو به قیر خالص، می‌توان انتظار عملکرد بهتری در برابر پیرشدگی بلندمدت داشت. با این وجود، در خصوص نمونه‌های پیر شده RTFO افزودن لیگنین و WEO به مقدار کمی شاخص سولفوکسید را افزایش داد.

مقادیر شاخص سولفوکسید در شکل ۱۱ آورده شده است. با دقت به مقادیر به دست آمده می‌توان متوجه شد که کاهش چشمگیری در شاخص سولفوکسید برای نمونه‌های حاوی لیگنین و WEO در نمونه‌های پیر شده PAV نسبت به قیر خالص PG64-22 شاهد هستیم. به



شکل ۱۱. شاخص سولفوکسید نمونه‌ها در حالت‌های مختلف پیرشدگی

همچنین، شاخص‌های پیرشدگی با استفاده از آزمایش‌های DSR، RV و FTIR برای هر کدام از نمونه‌ها به دست آمد. نتایج زیر حاصل گردید:

- آنالیزهای ICP و CHNS: نتایج نشان داد که افزودن لیگنین و WEO به قیر از نظر زیست محیطی و فلزات سنگین نه تنها مشکلی بوجود نمی‌آورد، بلکه می‌تواند از طریق استفاده درست از دو ماده ضایعاتی در قیر، به محیط زیست نیز کمک کرد. مقادیر سرب موجود در WEO از استاندارد EPA حدود ۱۰ ppm تجاوز کرده است. اما این مقدار نگران کننده نیست، چرا که در اثر محبوس ماندن در روسازی خطر تراوش آن به بیرون از بین می‌رود.
- آنالیز FTIR: با افزودن روغن و لیگنین به قیر، پیک اتفاق افتاده برای هر دو ترکیب کربونیل و سولفوکسید در نمونه PG64-22 در حالت پیر شده بزرگ‌تر است. لذا می‌توان نتیجه گرفت که افزودن هر کدام از این افزودنی‌ها عملکرد قیر را در حالت پیر شده بهبود می‌بخشد. در میان نمونه‌های مختلف به کار رفته، تفاوت چندانی مشاهده نمی‌شود و مقادیر پیک اتفاق افتاده برای آن‌ها در هر دو گروه عاملی C=O و S=O نزدیک به هم است.

بنابراین، با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون FTIR و شاخص‌های کربونیل و سولفوکسید، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که عملکرد لیگنین و روغن در برابر پیرشدگی قابل قبول بوده و نسبت به قیر خالص عملکرد مناسب‌تری را ثبت کردند. لذا، می‌توان از لیگنین و روغن موتور ضایعاتی به عنوان ماده جوان‌ساز در قیر برای محافظت از پدیده پیرشدگی استفاده کرد. همچنین، نقش روان‌کنندگی WEO نیز در بهبود اثر این دو افزودنی قابل توجه است.

## ۵. نتیجه‌گیری

در این پژوهش، تأثیر استفاده از لیگنین و روغن موتور ضایعاتی (WEO) در شیمی قیر و پدیده پیرشدگی بررسی شد. لیگنین استفاده شده در پژوهش از لیکور سیاه استخراج شد که مستقیماً از کارخانه کاغذسازی چوکای تالش گرفته شد. روغن موتور ضایعاتی نیز از یک تعمیرگاه گرفته شد. مقادیر ۵ درصد و ۱۰ درصد لیگنین، ۴ درصد WEO و همینطور ترکیبی از هر دو افزودنی به قیر افزوده شد و آزمایش‌های FTIR، آنالیز ICP، آنالیز CHNS و آنالیز SEM روی نمونه‌ها انجام گرفت.

و WEO در نمونه‌های پیر شده PAV نسبت به قیر خالص PG64-22 شاهد هستیم. با این وجود، در خصوص نمونه‌های پیر شده RTFO، افزودن لیگنین و WEO به مقدار کمی شاخص سولفوکسید را افزایش داد.

• آنالیز SEM: نمونه قیر خالص PG64-22 در حالت پیر شده PAV دارای ترک‌های ریز به هم چسبیده روی سطح آن است. این ترک‌ها به دلیل سخت شدن قیر در اثر پیرشدگی اتفاق افتاده است. اما این ترک‌ها در نمونه‌های پیر شده حاوی لیگنین و روغن مشاهده نمی‌شود. این موضوع نشان می‌دهد که با افزودن لیگنین و روغن موتور ضایعاتی، پدیده پیرشدگی در قیر کمتر رخ می‌دهد. همچنین، مشاهده شد که لیگنین به صورت کاملاً یکنواخت در قیر پخش شده است.

• پیشنهادها: فرآیند پیرشدگی در قیر و مخلوط آسفالتی هرچند به یکدیگر وابسته هستند، اما تأثیرات محیطی با روش‌های مختلفی اتفاق می‌افتد، از جمله پیرشدگی توسط UV، طیف‌های تابشی و تناوب تغییرات دمایی، پلیمریزاسیون ناشی از تابش نور، به‌خصوص اشعه ماورای بنفش، پلیمریزاسیون تراکمی. در این مقاله، اثرات پیرشدگی ناشی از روش‌های به‌کار رفته در آزمایش‌های شارپ (RTFO) و PAV) بررسی شده است. بنابراین، پیشنهاد می‌شود روش‌های مختلف پیرشدگی روی نمونه‌ها نیز در مطالعات آتی مورد بررسی قرار گیرد.

### تشکر و قدردانی

لازم است که از شرکت "پالایش حصار مهران" به‌دلیل حمایت و پشتیبانی از این مقاله، قدردانی و تشکر به عمل آید.

• شاخص VAI: در تمامی دماهای آزمایش، افزودن لیگنین باعث کاهش قابل توجه شاخص VAI شده است. همچنین، نمونه L5 نسبت به L10 به مقدار جزئی عملکرد مناسب‌تری داشته است. از طرف دیگر، افزودن WEO نسبت به قیر خالص شاخص VAI بیشتری دارد. به این معنی که پیرشدگی تأثیر سخت‌کنندگی بیشتری روی روغن می‌گذارد. به عنوان مثال، در دمای ۱۳۵ درجه، مقدار VAI نمونه‌های L5، L10، W4، L5W4 و L10W4 نسبت به قیر خالص به ترتیب ۲۷-، ۱۴-، ۱۰+، ۳۳- و ۴۲- درصد تغییر داشته‌اند.

• شاخص RAI: افزودن لیگنین در تمامی دماهای آزمایش شده باعث کاهش قابل توجه شاخص RAI می‌شود. از طرف دیگر، افزودن روغن موتور اثری عکس دارد و مقدار شاخص RAI را افزایش می‌دهد. لذا، افزودن WEO به قیر باعث می‌شود که در اثر پیرشدگی، قیر بیشتر دچار سخت‌شدگی گردد. نمونه L5W4 نیز تقریباً عملکردی مشابه قیر خالص داشت. اما نمونه L10W4 عملکرد قیر را بهبود می‌دهد. به عنوان مثال در دمای ۶۴ درجه، مقدار RAI نمونه‌های L5، L10، W4، L5W4 و L10W4 نسبت به قیر خالص به ترتیب صفر، ۳۶-، ۵۳+، ۷- و ۱۴- درصد تغییر داشته‌اند.

• شاخص CAI: شاخص کربونیل نمونه‌های پیر شده RTFO پس از افزودن لیگنین و روغن نسبت به قیر خالص کاهش یافته است. این موضوع نشان می‌دهد که لیگنین و WEO در برابر پیرشدگی کوتاه‌مدت عملکرد قیر را بهبود می‌دهند. از طرف دیگر، در خصوص شاخص کربونیل نمونه‌های پیر شده PAV، تغییر چشمگیری به‌جز در نمونه L10W4 شاهد نبودیم و مقدار شاخص برای تمامی نمونه‌ها نزدیک به هم بود. همچنین، کاهش چشمگیری در شاخص سولفوکسید برای نمونه‌های حاوی لیگنین

- Airey, G. D. 2003. "State of the art report on ageing test methods for bituminous pavement materials". *Int. J. Pavement Eng.*, 4(3): 165-176. doi:10.1080/1029843042000198568
- Arafat, S., Kumar, N., Wasiuddin, N. M., Owhe, E. O. and Lynam, J. G. 2019. "Sustainable lignin to enhance asphalt binder oxidative aging properties and mix properties". *J. Clean. Prod.*, 217: 456-468. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.01.238>
- Ashouri Taziani, E., Toraldo, E., Crispino, M. and Giustozzi, F. 2017. "Application of rejuvenators and virgin bitumen to restore physical and rheological properties of RAP binder". *Austral. J. Civ. Eng.*, 15(2): 73-79. doi:10.1080/14488353.2017.1383580
- Asukar, S., Behl, A. and Gundaliya, P. 2016. "Utilization of lignin as an antioxidant in asphalt binder". *Int. J. Innov. Res. Technol.*, 2: 198-207.
- Batista, K. B., Padilha, R. P. L., Castro, T. O., Silva, C. F. S. C., Araújo, M. F. A. S., Leite, L. F. M., . . . and Lins, V. F. C. 2018. "High-temperature, low-temperature and weathering aging performance of lignin modified asphalt binders". *Industrial Crops Products*, 111: 107-116. doi:10.1016/j.indcrop.2017.10.010
- Boeriu, C. G., Bravo, D., Gosselink, R. J. and van Dam, J. E. 2004. "Characterisation of structure-dependent functional properties of lignin with infrared spectroscopy". *Industrial Crops Products*, 20(2): 205-218 .
- CFR, E. Part 261. 2012. "Identification and listing of hazardous waste". Title 40- Protection of Environment, Code of Federal Regulations.
- Crucho, J., Picado-Santos, L., Neves, J. and Capitão, S. 2019. "A review of nanomaterials' effect on mechanical performance and aging of asphalt mixtures". *Appl. Sci.*, 9(18). doi:10.3390/app9183657
- DeDene, C. D. 2011. "Investigation of using waste engine oil blended with reclaimed asphalt materials to improve pavement recyclability". Master's Thesis, Michigan Technological University.
- Dedene, C. D. and You, Z. 2014. "The performance of aged asphalt materials rejuvenated with waste engine oil". *Int. J. Pavement Res. Technol.*, 7: 145-152. doi:10.6135/ijprt.org.tw/2014.7(2).145
- Dizhbite, T., Telysheva, G., Jurkijane, V. and Viesturs, U. 2004. "Characterization of the radical scavenging activity of lignins- natural antioxidants". *Bioresour. Technol.*, 95(3): 309-317.
- Fernandes, S., Silva, H. M. and Oliveira, J. R. 2019. "Mechanical, surface and environmental evaluation of stone mastic asphalt mixtures with advanced asphalt binders using waste materials". *Road Mater. Pavement Design*, 20(2): 316-333.
- Fini, E. H., Buabeng, F. S., Abu-Lebdeh, T. and Awadallah, F. 2015. "Effect of introduction of furfural on asphalt binder ageing characteristics". *Road Mater. Pavement Design*, 17(3): 638-657. doi:10.1080/14680629.2015.1108219
- Fini, E., Hosseinneshad, S., Oldham, D., Chailleux, E. and Gaudefroy, V. 2016. "Source dependency of rheological and surface characteristics of bio-modified asphalts". *Road Mater. Pavement Design*, 18: 408-424. doi:10.1080/14680629.2016.1163281
- Gao, J., Wang, H., Liu, C., Ge, D., You, Z. and Yu, M. 2020. "High-temperature rheological behavior and fatigue performance of lignin modified asphalt binder". *Constr. Build. Mater.*, 230: 117063.
- Gong, M., Yang, J., Zhang, J., Zhu, H. and Tong, T. 2016. "Physical-chemical properties of aged asphalt rejuvenated by bio-oil derived from biodiesel residue". *Constr. Build. Mater.*, 105: 35-45. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.12.025
- Handle, F., Harir, M., Füssl, J., Koyun, A. N., Grosseegger, D., Hertkorn, N., . . . and Grothe, H. 2017. "Tracking aging of bitumen and its saturate, aromatic, resin, and asphaltene fractions using high-field Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry". *Energy Fuels*, 31(5): 4771-4779. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b03396
- Hayyan, M., Hashim, M. A. and AlNashef, I. M. 2016. "Superoxide ion: Generation and chemical implications". *Chem. Rev.*, 116(5): 3029-3085 .
- Herrington, P., Dravitzki, V., Wood, C. and Patrick, J. 1993. "Waste oil distillation bottoms as bitumen extenders". *Road Transport Res.*, 2(4): 56-68.
- Hill, B., Oldham, D., Behnia, B., Fini, E., Buttlar, W. and Reis, H. 2016. "Evaluation of low temperature viscoelastic properties and fracture behavior of bio-asphalt mixtures". *Int. J. Pavement Eng.*, 19(4): 362-369. doi:10.1080/10298436.2016.1175563

- Hosseinnezhad, S., Fini, E. H. and Abu-Lebdeh, T. M. 2018. "Application of bio-modified montmorillonite clay to enhance asphalt oxidation resistance". *Am. J. Eng. Appl. Sci.*, 11(2): 433-443. doi/10.3844/ajeassp.2018.433.443
- Hunter, R. N., Self, A. and Read, J. 2015. "The Shell bitumen handbook". Sixth edition.
- Karnati, S. R., Oldham, D., Fini, E. H. and Zhang, L. 2019. Surface functionalization of silica nanoparticles to enhance aging resistance of asphalt binder". *Constr. Build. Mater.*, 211: 1065-1072. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.03.257
- Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V. and Kister, J. 2001. "Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: Application to road bitumens". *Fuel*, 80(4): 483-488. doi:https://doi.org/10.1016/S0016-2361(00)00121-6
- Le Guern, M., Chailleux, E., Farcas, F., Dressen, S. and Mabilie, I. 2010. "Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging". *Fuel*, 89(11): 3330-3339. doi:https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.035
- Li, H., Dong, B., Wang, W., Zhao, G., Guo, P. and Ma, Q. 2019. "Effect of waste engine oil and waste cooking oil on performance improvement of aged asphalt". *Appl. Sci.*, 9(9): 1767. doi:10.3390/app9091767
- Li, X., Gibson, N., Andriescu, A. and S. Arnold, T. 2017. "Performance evaluation of reob-modified asphalt binders and mixtures". *Road Mater. Pavement Design*, 18: 128-153.
- Lily, D. P., Bernhard, H., Laurent, P., Xiaohu, L., Hartmut, F. and Nicole, K. 2016. Impact of temperature on short- and long-term aging of asphalt binders". *RILEM Technical Letters*, 1(0). doi:10.21809/rilemtechlett.2016.4
- Liu, S., Peng, A., Wu, J. and Zhou, S. B. 2018. "Waste engine oil influences on chemical and rheological properties of different asphalt binders". *Constr. Build. Mater.*, 191: 1210-1220. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.10.126
- Liu, S., Peng, A., Zhou, S., Wu, J., Xuan, W. and Liu, W. 2019. "Evaluation of the ageing behaviour of waste engine oil-modified asphalt binders". *Constr. Build. Mater.*, 223: 394-408. doi:10.1016/j.conbuildmat.2019.07.020
- Lucena, M., Soares, S. and Soares, J. 2004. "Characterization and thermal behavior of polymer-modified asphalt". *Mater. Res.*, 7: 529-534. doi:10.1590/S1516-14392004000400004
- Mamat, R., Hainin, M. R., Hassan, N., Rahman, N., M. Warid, M. N. and Idham, M. 2015. "A review of performance asphalt mixtures using bio-binder as alternative binder". *J. Teknol.*, 77. doi:10.11113/jt.v77.6681
- Mousavi, M., Pahlavan, F., Oldham, D., Hosseinnezhad, S. and Fini, E. H. 2016. "Multiscale investigation of oxidative aging in biomodified asphalt binder". *J. Phys. Chem. C*, 120(31): 17224-17233. doi:10.1021/acs.jpcc.6b05004
- Ongel, A. and Hugener, M. 2015. "Impact of rejuvenators on aging properties of bitumen". *Constr. Build. Mater.*, 94: 467-474. doi:10.1016/j.conbuildmat.2015.07.030
- Ouyang, C., Wang, S., Zhang, Y. and Zhang, Y. 2006. "Improving the aging resistance of asphalt by addition of zinc dialkyldithiophosphate". *Fuel*, 85(7): 1060-1066. https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.08.023
- Park, H. J., Heo, H. S., Park, Y. K., Yim, J. H., Jeon, J. K., Park, J., . . . and Kim, S. S. 2010. "Clean bio-oil production from fast pyrolysis of sewage sludge: Effects of reaction conditions and metal oxide catalysts". *Bioresour. Technol.*, 101(1): S83-S85. https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.06.103
- Pérez, I., Pasandín, A. R., Pais, J. C. and Pereira, P. A. 2019. "Feasibility of using a lignin-containing waste in asphalt binders". *Waste Biomass Valor.*, 11: 3021-3034.
- Qiu, Y., Ding, H., Rahman, A. and Wang, W. 2018. "Damage characteristics of waste engine oil bottom rejuvenated asphalt binder in the non-linear range and its microstructure". *Constr. Build. Mater.*, 174: 202-209. doi:https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.056
- Sirin, O., Paul, D. K. and Kassem, E. 2018. State of the art study on aging of asphalt mixtures and use of antioxidant additives". *Adv. Civ. Eng.*, 2018: 18. doi:10.1155/2018/3428961
- Villanueva, A., Ho, S. and Zanzotto, L. 2008. "Asphalt modification with used lubricating oil". *Can. J. Civ. Eng.*, 35: 148-157. doi:10.1139/L07-092
- Wan Azahar, W. N. A., Bujang, M., Jaya, R.P., Hainin, M. R., Mohamed, A., Ngadi, N. and Jayanti, D. S. 2016. "The potential of waste cooking oil as bio-asphalt for alternative binder– An overview". *J. Teknol.*, 78(4). doi:10.11113/jt.v78.8007
- Williams, R. C. and McCready, N. S. 2008. "The utilization of agriculturally derived lignin as an antioxidant in asphalt binder". Iowa State University, InTrans Project Reports.



- Wu, S. P., Pang, L., Mo, L. T., Chen, Y. C. and Zhu, G. J. 2009. "Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen". *Constr. Build. Mater.*, 23(2): 1005-1010. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.05.004>
- Xu, G., Wang, H. and Zhu, H. 2017. "Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin". *Constr. Build. Mater.*, 151: 801-808. doi:10.1016/j.conbuildmat.2017.06.151
- You, L., You, Z., Yang, X., Ge, D. and Lv, S. 2018. "Laboratory testing of rheological behavior of water-foamed bitumen". *J. Mater. Civ. Eng.*, 30(8): 04018153. doi:[doi:10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0002362](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0002362)
- Zaidullin, I. M., Petrova, L. M., Yakubov, M. R. and Borisov, D. N. 2013. "Variation of the composition of asphaltenes in the course of bitumen aging in the presence of antioxidants". *Rus. J. Appl. Chem.*, 86(7): 1070-1075. doi:10.1134/S1070427213070203
- Zhang, R., Wang, H., Gao, J., You, Z. and Yang, X. 2017. High temperature performance of SBS modified bio-asphalt". *Constr. Build. Mater.*, 144: 99-105. doi:<https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.03.103>
- Zhang, R., You, Z., Wang, H., Ye, M., Yap, Y. K. and Si, C. 2019. "The impact of bio-oil as rejuvenator for aged asphalt binder". *Constr. Build. Mater.*, 196: 134-143. doi:10.1016/j.conbuildmat.2018.10.168

