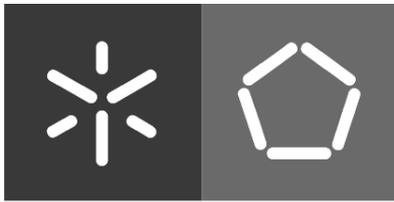




Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sara Raquel Marques Fernandes

**Desenvolvimento de Betumes Inovadores
Modificados com Resíduos**



Universidade do Minho
Escola de Engenharia

Sara Raquel Marques Fernandes

**Desenvolvimento de Betumes Inovadores
Modificados com Resíduos**

Dissertação de Mestrado
Mestrado Integrado em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação de
Professor Doutor Hugo Manuel Ribeiro Dias da
Silva
Professor Doutor Joel Ricardo Martins Oliveira

Setembro de 2013

AGRADECIMENTOS

A realização deste trabalho só foi possível devido ao apoio e meios disponibilizados por um conjunto de entidades e pessoas, a quem gostaria de expressar os meus sinceros agradecimentos.

Ao Grupo de Vias de Comunicação da Área Disciplinar de Transportes e Geotecnia, do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho, pelos meios e condições disponibilizados.

Ao Professor Doutor Hugo Silva e Professor Doutor Joel Oliveira, quero expressar o meu agradecimento por todo o conhecimento transmitido, pelo apoio, motivação e disponibilidade manifestados, bem como pela confiança que depositaram no meu trabalho.

Ao Engenheiro Carlos Palha pelos ensinamentos, ajuda e dedicação demonstrada e ao meu amigo Hélder Torres por todo o apoio, motivação, troca de ideias ao longo destes meses de trabalho no Laboratório de Engenharia Civil da Universidade do Minho.

À Doutora Ana Vera Machado, ao Doutor Loic Hilliou e ao Técnico Superior Maurício Malheiro, do Departamento de Engenharia de Polímeros, pelos conhecimentos transmitidos de outras áreas de estudo e pela disponibilidade em ajudar.

À Engenheira Liliana Costa pelos conselhos, conhecimentos partilhados e ajuda demonstrada.

Este trabalho foi financiado por Fundos FEDER através do Programa Operacional Fatores de Competitividade – COMPETE e por Fundos Nacionais através da FCT – Fundação para a Ciência e a Tecnologia no âmbito do projeto PLASTIROADS (PTDC/ECM/119179/2010) e do projeto estratégico UI 4047 – 2011-2012 do Centro do Território Ambiente e Construção. Ainda se agradece à Cepsa pelo fornecimento dos betumes utilizados neste trabalho e às empresas Gintegral, Gestão Ambiental S.A. e Betominho, Sociedade de Construções S.A., do grupo Monte Adriano, pelo fornecimento do resíduo plástico granulado, utilizado para modificar o betume, e Bezerras Lda pelo fornecimento os agregados.

Um agradecimento profundo à minha família, em especial ao meu irmão pela motivação e confiança depositada, à minha mãe por todos os sacrifícios, por todo o apoio e força demonstrada ao longo desta etapa e ao meu pai que sei que cuida sempre de mim.

Ao Renato, expresso o meu sentido agradecimento pela paciência, motivação, companheirismo e pelo apoio incansável em várias etapas da minha vida, bem como por acreditar sempre em mim.

Finalmente aos meus amigos que sempre me apoiaram e que contribuíram para o meu crescimento, obrigada pela amizade demonstrada ao longo deste percurso.

Desenvolvimento de Betumes Inovadores Modificados com Resíduos

RESUMO

Atualmente é crescente a preocupação em minimizar/conservar os recursos naturais utilizados na pavimentação rodoviária, bem como a valorização de resíduos. Como tal, vários estudos têm surgido onde estes temas são abordados. Partindo deste pressuposto, o estudo de novos ligantes asfálticos, em que a quantidade de betume é reduzida pela sua substituição por resíduos, torna-se essencial para o desenvolvimento sustentável da indústria rodoviária.

O principal objetivo deste trabalho consiste no desenvolvimento de um ligante betuminoso alternativo com um desempenho competitivo, ou seja, deverá possuir propriedades semelhantes ou superiores às de um betume convencional. Assim pretende-se estudar a adição de óleo de motor usado e de diferentes polímeros (um plastómero e um elastómero) num betume convencional, de forma a obter um ligante proveniente, em parte de resíduos, e ao mesmo tempo, diminuir a quantidade de betume utilizado nas misturas betuminosas.

Os betumes modificados foram produzidos com diferentes percentagens de cada modificador e avaliados através de vários ensaios de caracterização, de forma a selecionar os ligantes com melhores características para posterior aplicação nas misturas betuminosas. Deste modo, foram realizadas duas misturas com a mesma percentagem de óleo e de cada polímero para avaliar o seu desempenho mecânico e compará-lo com uma mistura betuminosa convencional.

De acordo com os resultados obtidos conclui-se que a introdução de óleo de motor e polímero no betume melhora várias propriedades do betume convencional. Todavia apresentam problemas de estabilidade ao armazenamento que deverão ser objeto de um estudo mais detalhado. No que concerne ao seu comportamento nas misturas, os betumes selecionados melhoraram significativamente o seu desempenho em comparação com a mistura convencional. De salientar o aumento da resistência à deformação permanente e à fadiga e a menor sensibilidade à água, apesar das misturas apresentarem um menor módulo de rigidez.

Palavras-Chave

Modificação de betumes

Resíduos

Polímeros

Óleo de motor usado

Desempenho de misturas betuminosas

Development of Innovative Modified Bitumens with Waste Materials

ABSTRACT

Nowadays, there is a growing concern about minimizing/conserving the natural resources used in road paving, as well as, the recovery of waste materials. As a result, many studies have been carried out where these subjects are approached. Based on this assumption, the study of new asphaltic binders, in which the amount of bitumen is reduced by the introduction of waste materials, is essential for the sustainable development of the road paving industry.

The main objective of this study is the development of an alternative binder, with a competitive performance, in other words, it should have similar or better properties than those of a conventional bitumen. Thus, the addition of waste motor oil and different polymers (a plastomer and an elastomer) to a conventional bitumen was studied, in order to get a binder partly made of waste materials and, at the same time, which reduces the amount of bitumen in asphalt mixtures.

The modified bitumens were produced with different percentages of each modifier, and evaluated by several characterization tests, in order to select the binders with better properties for application in asphalt mixtures. Therefore, two mixtures were made with the same percentage of waste motor oil and of each polymer so as to evaluate their mechanical performance and compare it with a conventional asphalt mixture.

According to the results obtained it was concluded that the addition of waste motor oil and polymer to the bitumen have improved several properties of the conventional bitumen. However, these modified bitumens present storage stability problems, which should be the subject of a more detailed study. In terms of their behavior in the mixtures, the selected bitumens have significantly improved their performance in comparison with the conventional mixture. It should be highlighted the greater rutting and fatigue resistance and lower water sensitivity, although the mixtures present a lower stiffness modulus.

Keywords

Bitumen modification

Waste materials

Polymers

Waste motor oil

Asphalt mixture performance

ÍNDICE

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	Enquadramento temático	1
1.2	Objetivos.....	2
1.3	Conteúdo da dissertação	3
2	ESTADO DA ARTE SOBRE O DESENVOLVIMENTO DE BETUMES INOVADORES MODIFICADOS COM RESÍDUOS.....	5
2.1	Introdução	5
2.2	Produção de misturas betuminosas	8
2.2.1	Constituição e características das misturas betuminosas	9
2.2.2	Misturas betuminosas com betume modificado.....	13
2.3	Polímeros utilizados na modificação de betumes	14
2.3.1	Classificação dos polímeros.....	15
2.3.2	Polietileno	18
2.3.3	Estireno-butadieno-estireno	21
2.4	Modificação de betume com polímeros reciclados	23
2.5	Modificação de betume com óleos usados	27
3	MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS	29
3.1	Introdução	29
3.2	Materiais	30
3.3	Caracterização dos materiais utilizados na modificação de betume.....	31
3.3.1	Polímeros	31
3.3.2	Óleo de motor usado	33
3.4	Preparação e caracterização dos betumes modificados	33
3.4.1	Ensaio de Penetração a 25 °C	35
3.4.2	Ensaio de Temperatura de Amolecimento.....	37
3.4.3	Ensaio de Resiliência (penetração e recuperação).....	37
3.4.4	Ensaio de Viscosidade Dinâmica.....	38
3.4.5	Ensaio de Reologia	39
3.4.6	Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento.....	40
3.4.7	Ensaio de Fluência e Relaxamento (<i>Creep-Recovery</i>).....	41

3.4.8	Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial	42
3.4.9	Ensaio de Microscopia de Fluorescência	42
3.5	Produção e caracterização das misturas betuminosas	43
3.5.1	Características volumétricas	46
3.5.2	Ensaio de Sensibilidade à Água	47
3.5.3	Ensaio de Determinação do Módulo de Rigidez por flexão em quatro pontos	48
3.5.4	Ensaio de Fadiga por flexão em quatro pontos	49
3.5.5	Ensaio de Deformação Permanente	50
4	ANÁLISE DE RESULTADOS	51
4.1	Introdução.....	51
4.2	Caracterização dos materiais utilizados na modificação do betume	51
4.3	Caracterização e seleção dos betumes modificados	56
4.3.1	Caracterização Básica dos Betumes	56
4.3.2	Estabilidade ao Armazenamento	64
4.3.3	Reologia.....	69
4.3.4	Fluência e Relaxamento (<i>Creep-Recovery</i>).....	76
4.3.5	Microscopia de Fluorescência	80
4.3.6	Calorimetria Exploratória Diferencial.....	82
4.4	Comparação do desempenho das misturas betuminosas.....	84
4.4.1	Sensibilidade à Água	84
4.4.2	Módulos de Rigidez.....	89
4.4.3	Resistência ao Fendilhamento por Fadiga.....	90
4.4.4	Resistência à Deformação Permanente	92
4.5	Análise económica das misturas em estudo	94
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPETIVAS FUTURAS	99
5.1	Conclusões	99
5.2	Trabalhos futuros.....	101
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	103

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Diferentes aplicações e consumos de plásticos na Europa em 2011 (adaptado de PlasticsEurope <i>et al.</i> (2012)).....	5
Figura 2.2 – Produção de misturas betuminosas a quente e temperada na Europa, desde 2005 a 2011 (adaptado de EAPA (2011))	9
Figura 2.3 – Exemplo de homopolímero e de copolímeros (adaptado de Mano (1985)).....	15
Figura 2.4 – Representação da estrutura molecular: (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada (adaptado de Bower (2004)).....	16
Figura 2.5 – Representação em a) do monómero de etileno e em b) da molécula de polietileno (adaptado de Crawford (1992)).....	19
Figura 2.6 – Representação da estrutura molecular do polietileno de baixa densidade (adaptado de Osswald e Menges (1996))	20
Figura 2.7 – Representação da estrutura molecular do polietileno de alta densidade (adaptado de Osswald e Menges (1996))	21
Figura 2.8 – Representação da estrutura molecular do polietileno linear de baixa densidade (adaptado de Osswald e Menges (1996))	21
Figura 2.9 – Representação da estrutura molecular do estireno-butadieno-estireno (adaptado de Harper (1975))	22
Figura 3.1 – Polímeros moídos utilizados no estudo de modificação de betumes: a) Polietileno de alta densidade (HDPE) e b) Estireno-Butadieno-Estireno (SBS).....	30
Figura 3.2 – Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial: a) Equipamento e b) recipiente com amostra de ensaio.....	32
Figura 3.3 – Misturador de baixa rotação.....	34
Figura 3.4 – Ensaio de Penetração a 25 °C com agulha.....	36
Figura 3.5 – Ensaio de Penetração a 25 °C com cone	36
Figura 3.6 – Ensaio de determinação da Temperatura de Amolecimento.....	37
Figura 3.7 – Ensaio de Resiliência	38
Figura 3.8 – Ensaio de Viscosidade Dinâmica	39
Figura 3.9 – Equipamento AR-G2 utilizado no Ensaio de Reologia.....	40
Figura 3.10 – Amostra utilizada no Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento devidamente selada dentro do tubo onde ficou armazenada verticalmente	41
Figura 3.11 – Equipamento StressTech utilizado no Ensaio de Fluência e Relaxamento	42

Figura 3.12 – Ensaio de Microscopia de Fluorescência: a) amostra de betume modificado; b) microscópio de fluorescência.....	43
Figura 3.13 – Curva granulométrica da mistura de agregados das misturas estudadas e respectivo fuso para misturas AC 14 Surf.....	44
Figura 3.14 – Misturador de alta velocidade IKA T 65 D ULTRA-TURRAX.....	45
Figura 3.15 – Picnómetro e mesa vibratória utilizados na determinação da BMT.....	47
Figura 3.16 – Etapas do Ensaio de Sensibilidade à Água: a) provetes secos; b) provetes imersos; c) ensaio de tração indireta.....	48
Figura 3.17 – Equipamento do Ensaio de Determinação de Módulo e Ensaio de Fadiga por flexão em quatro pontos.....	49
Figura 3.18 – Ensaio de Deformação Permanente.....	50
Figura 4.1 – Polímeros: a) HDPE moído; b) HDPE granular; c) SBS moído; d) SBS granular.....	52
Figura 4.2 – Curva DSC do polímero HDPE reciclado.....	54
Figura 4.3 – Curva DSC do polímero SBS.....	54
Figura 4.4 – Viscosidade do óleo de motor usado.....	55
Figura 4.5 – Penetração a 25 °C do betume base e dos betumes modificados.....	57
Figura 4.6 – Temperatura de Amolecimento do betume base e dos betumes modificados.....	58
Figura 4.7 – Variação da penetração e temperatura de amolecimento em função da percentagem de HDPE e SBS, em betumes com 10 % de óleo.....	59
Figura 4.8 – Variação da penetração e temperatura de amolecimento em função da percentagem de HDPE e SBS, em betumes com 20 % de óleo.....	60
Figura 4.9 – Resiliência do betume base e dos betumes modificados.....	61
Figura 4.10 – Viscosidade dinâmica dos betumes convencional, comercial e modificados com 10 % de óleo e polímeros.....	62
Figura 4.11 – Viscosidade dinâmica dos betumes convencional, comercial e modificados com 20 % de óleo e polímeros.....	63
Figura 4.12 – Consistência do topo do ligante BO10E5 após o ensaio de estabilidade ao armazenamento.....	65
Figura 4.13 – Penetração a 25 °C e respetiva variação dos topos e bases provenientes do Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento.....	66
Figura 4.14 – Temperatura de Amolecimento e respetiva variação dos topos e bases provenientes do Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento.....	67
Figura 4.15 – Resiliência e respetiva variação dos topos e bases provenientes do Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento.....	68

Figura 4.16 – Viscosidade a 135 °C e respetiva variação dos topos e bases provenientes do Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento	69
Figura 4.17 – Módulo complexo dos betumes convencional, comercial e modificados com 10 % de óleo e polímeros	72
Figura 4.18 – Módulo complexo dos betumes convencional, comercial e modificados com 20 % de óleo e polímeros	72
Figura 4.19 – Ângulo de fase dos betumes convencional, comercial e modificados com 10 % de óleo e polímeros	73
Figura 4.20 – Ângulo de fase dos betumes convencional, comercial e modificados com 20 % de óleo e polímeros	74
Figura 4.21 – Energia de ativação dos ligantes em estudo.....	76
Figura 4.22 – Representação de um ciclo de Fluência e Relaxamento do betume BO10: a) tensão de 25 Pa; b) tensão de 3200 Pa	77
Figura 4.23 – Representação de um ciclo de Fluência e Relaxamento do betume BO10E5: a) tensão de 25 Pa; b) tensão de 3200 Pa	77
Figura 4.24 – Valores do indicador da resistência à deformação permanente a várias tensões para os betumes convencional, comercial e modificados com 10 % de óleo e polímeros	78
Figura 4.25 – Valores do indicador da resistência à deformação permanente a várias tensões para os betumes convencional, comercial e modificados com 20 % de óleo e polímeros	79
Figura 4.26 – Imagens da microscopia de fluorescência: a) betume BO10; b) betume BO10P5; c) betume BO10E5	80
Figura 4.27 – Imagens da microscopia de fluorescência: a) betume BO10E5 com misturador convencional; b) betume BO10E5 com misturador de alta rotação	81
Figura 4.28 – Curvas DSC dos betumes convencional, com 10 % de óleo e modificados com ambos os polímeros utilizados nas misturas.....	83
Figura 4.29 – Valores de ITS e deformação dos provetes secos das misturas em estudo.....	86
Figura 4.30 – Valores de ITS e volume de vazios das misturas em estudo.....	87
Figura 4.31 – Tipos de rotura dos provetes após ensaio de tração indireta: a) tração direta evidente; b) deformação; c) combinação (EN 12697-12).....	87
Figura 4.32 – Tipos de rutura da mistura AM-BO10P5 com HDPE: a) provetes secos, rutura de combinação; b) provetes imersos, rutura de deformação.....	88
Figura 4.33 – Tipos de rutura da mistura AM-BO10E5 com SBS: a) provetes secos, rutura de deformação; b) provetes imersos, rutura de combinação.....	88
Figura 4.34 – Módulo complexo das misturas em estudo, à temperatura de 20 °C	89

Figura 4.35 – Ângulo de fase das misturas em estudo, à temperatura de 20 °C.....	90
Figura 4.36 – Leis de fadiga das misturas em estudo	91
Figura 4.37 – Deformação em função do número de ciclos de carga obtida no ensaio de pista.....	93

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 – Tipo e percentagem de modificador e respetiva nomenclatura	34
Tabela 3.2 – Quantidade de material usado nas misturas betuminosas.....	44
Tabela 4.1 – Temperaturas de transição vítrea e/ou de fusão dos betumes convencional, com 10 % de óleo e modificados com ambos os polímeros utilizados nas misturas	83
Tabela 4.2 – Resultados do ensaio de sensibilidade à água da mistura convencional AM-B	85
Tabela 4.3 – Resultados do ensaio de sensibilidade à água da mistura AM-BO10P5	85
Tabela 4.4 – Resultados do ensaio de sensibilidade à água da mistura AM-BO10E5	85
Tabela 4.5 – Parâmetros obtidos através das leis de fadiga.....	92
Tabela 4.6 – Resultados de ensaio de pista para avaliação da deformação permanente	93
Tabela 4.7 – Custo dos materiais em função do preço do betume convencional	95
Tabela 4.8 – Custos dos betumes modificados em estudo e respetiva variação comparativamente ao betume convencional	96
Tabela 4.9 – Custo dos materiais em função do preço do betume modificado comercial	96
Tabela 4.10 – Custos dos betumes modificados em estudo e respetiva variação comparativamente ao betume modificado comercial.....	97
Tabela 4.11 – Variação dos custos das misturas betuminosas em estudo provocadas pela variação dos custos dos ligantes.....	98

1 INTRODUÇÃO

1.1 Enquadramento temático

A crescente consciencialização com a valorização de resíduos, aliada à diminuição gradual das reservas de petróleo, faz com que aumente a preocupação em encontrar ligantes inovadores que substituam o betume (parcialmente ou na totalidade), ou até mesmo ligantes que utilizem elevadas taxas de resíduos. Vários estudos têm sido realizados tendo estes objetivos ou parte deles em mente, tal como se poderá constatar em seguida.

Metwally e Williams (2010) apresentam o estudo de um ligante, não oriundo do petróleo, mas proveniente de óleos vegetais, denominado bio-ligante. Estes bio-ligantes podem ser usados como modificadores do betume (quando menos de 10 % do betume é substituído), como substituto parcial quando corresponde a 25 % a 75 % do betume, ou até mesmo como substituto total do betume. Contudo estes bio-ligantes ainda apresentam características inferiores aos betumes convencionais e necessitam de tratamentos antes da sua utilização para esse fim.

Outros autores, Fuentes-Audén *et al.* (2007), referem um estudo acerca da formulação de ligantes sintéticos obtidos pela mistura de polímeros, resinas e óleos. O óleo utilizado neste estudo é um óleo nafténico, ou seja, um óleo proveniente da destilação do petróleo. Todavia este ligante apresenta um comportamento característico de um gel, a baixas e intermédias temperaturas, pois o óleo atua como lubrificante nas cadeias poliméricas.

Contudo, diferentes estudos, tais como sugere García-Morales *et al.* (2006) e Vasudevan *et al.* (2012), referem a utilização de resíduos plásticos (que teriam como fim o aterro) na modificação de betumes como uma forma ecológica de reutilizá-los. Para além de ser uma forma de valorização deste material, estes resíduos melhoram significativamente o comportamento das misturas betuminosas. A modificação com polímeros aumenta a rigidez do betume e reduz a suscetibilidade térmica, para além de aumentar a resistência à deformação permanente (Ahmadinia *et al.*, 2011).

Outro resíduo também utilizado na pavimentação rodoviária, ainda que em pequena escala, mas que melhora as características do betume, é o óleo de motor usado (Romera *et al.*, 2006). O óleo de motor usado tem como objetivo rejuvenescer o betume envelhecido ou mesmo prevenir o envelhecimento do betume (Lesueur, 2009, Zargar *et al.*, 2012).

Conhecidas as melhorias provocadas pelos resíduos poliméricos no betume, assim como a necessidade de reduzir a quantidade de betume utilizado nas misturas betuminosas, surgiu o tema desta dissertação. Assim, optou-se por reduzir a quantidade de betume ao introduzir óleo de motor usado e adicionar polímeros para melhorar as propriedades mecânicas do ligante. De salientar que como o óleo de motor tem a mesma proveniência do betume a sua compatibilidade deverá garantir-se. Os polímeros utilizados serão de tipologias diferentes, nomeadamente um plastómero e um elastómero, para verificar as diferentes modificações que estes provocam quando adicionados ao óleo e betume.

Estes ligantes inovadores para além de possuírem características adequadas ao seu uso nas misturas betuminosas, também deverão melhorar o seu desempenho. Portanto, estes novos ligantes deverão procurar maximizar as taxas de reciclagem utilizadas, reduzindo os custos com o betume, sem comprometer o desempenho do pavimento rodoviário.

1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho consiste na obtenção de um ligante com características semelhantes, ou até mesmo superiores, a um betume convencional ou a um betume modificado. Este novo ligante deverá permitir diminuir a quantidade de betume usado nas misturas através da introdução de resíduos. Sendo o betume o componente mais dispendioso de uma mistura betuminosa, uma vez que se trata de um material de origem petrolífera, qualquer redução na sua quantidade acarreta benefícios económicos significativos. Para além disso, como as reservas de petróleo têm vindo a diminuir, esta é uma forma de minimizar o seu consumo. Este novo ligante apresenta ainda benefícios ambientais, pois estes resíduos teriam como destino final a deposição em aterro, ou processos de reciclagem mais complexos, e desta forma são introduzidos nos pavimentos com custo reduzido e reduzindo o seu impacto ambiental.

Nesse sentido, pretende-se estudar a introdução de óleo de motor usado e diferentes polímeros (polietileno de alta densidade e estireno-butadieno-estireno) num betume comercial, de forma a minimizar a quantidade de betume utilizado nas misturas. As propriedades dos diferentes ligantes deverão ser comparadas com o betume convencional usado na modificação e com um betume modificado comercial, cujo comportamento já é conhecido e reconhecido. Para além disso, e se possível, deverá proceder-se à classificação destes novos ligantes tendo em conta os requisitos impostos pelos Cadernos de Encargos de pavimentação (EP, 2009).

Para complementar o estudo destes ligantes, e verificar a sua aplicabilidade na pavimentação rodoviária, pretende-se avaliar o seu desempenho quando introduzidos nas misturas betuminosas. Para isso tenciona-se realizar duas misturas com dois dos ligantes mais promissores (ligantes com diferentes polímeros e com a mesma percentagem de óleo) e compará-las com uma mistura betuminosa convencional. De forma a validar o comportamento destas misturas modificadas, o seu desempenho deverá ser equivalente ou superior à mistura betuminosa convencional. Para além disso, o seu custo deverá ser inferior ao de uma mistura convencional ou com betume modificado comercial, de forma a tornar-se uma alternativa competitiva.

1.3 Conteúdo da dissertação

Esta dissertação encontra-se dividida em cinco capítulos, do qual se inclui o presente capítulo, que tem como finalidade enquadrar o tema, definir os principais objetivos e descrever o conteúdo da dissertação.

Por sua vez, o Capítulo 2 apresenta a situação atual do desenvolvimento de betumes inovadores modificados com resíduos, referindo a importância da utilização de resíduos na pavimentação, as vantagens e desvantagens dos diferentes modificadores nas misturas betuminosas e no betume, e de forma detalhada, salienta-se as principais características dos polímeros utilizados nesta dissertação. Ao longo deste capítulo expõem-se dados relativos à utilização das misturas betuminosas, do betume e betume modificado na Europa e em Portugal, assim como, dados relativos à utilização de plásticos e de óleo de motor usado.

No Capítulo 3, Materiais e Métodos, são referidos os materiais utilizados neste trabalho de Mestrado, bem como todos os procedimentos de produção dos ligantes e das misturas

betuminosas. De referir que neste capítulo estão descritos todos os ensaios de caracterização dos betumes modificados e das misturas betuminosas.

No quarto capítulo, e tal como o próprio nome indica, são apresentados os resultados dos ensaios de caracterização dos betumes modificados e das misturas betuminosas e a respetiva análise, bem como a estimativa dos custos dos ligantes selecionados para realização das misturas. De salientar que ao longo deste capítulo justificam-se algumas alterações efetuadas, nomeadamente no procedimento utilizado para a produção dos ligantes para as misturas, através de ensaios realizados a alguns ligantes.

No último capítulo apresentam-se as principais conclusões obtidas por este estudo, assim como alguns aspetos que poderiam ser mais aprofundados e objeto de estudos futuros, que poderão contribuir para enriquecer este trabalho.

2 ESTADO DA ARTE SOBRE O DESENVOLVIMENTO DE BETUMES INOVADORES MODIFICADOS COM RESÍDUOS

2.1 Introdução

A diminuição das reservas de petróleo faz com que o custo do petróleo aumente significativamente, e consequentemente aumente o custo do betume. Como tal, torna-se crucial minimizar a sua utilização na pavimentação rodoviária, através da sua substituição parcial ou total. Esta substituição parcial pode ser obtida com a introdução de resíduos, alguns deles já utilizados na modificação ou no rejuvenescimento de betumes, que teriam como fim o aterro ou que exigem tratamentos com elevados custos.

Segundo a *PlasticsEurope et al.* (2012), a produção de plástico a nível Mundial, em 2011, atingiu os 280 milhões de toneladas, dos quais 58 milhões são produzidos na Europa. No continente europeu, 47 milhões de toneladas de plásticos são usados nas diferentes aplicações, sendo estas, as embalagens, a construção, a indústria automóvel, os equipamentos elétricos e eletrónicos e outras aplicações (onde se inclui o desporto, saúde e segurança, lazer, agricultura, máquinas de engenharia, aparelhos domésticos e mobiliário). Através da Figura 2.1, pode verificar-se que dos diferentes sectores, as embalagens apresentam a maior percentagem de uso de plásticos (39,4 %), seguindo-se as outras aplicações (26,4 %), a construção (20,5 %) e a indústria automóvel (8,3 %) e, por último, os equipamentos elétricos e eletrónicos (5,4 %).

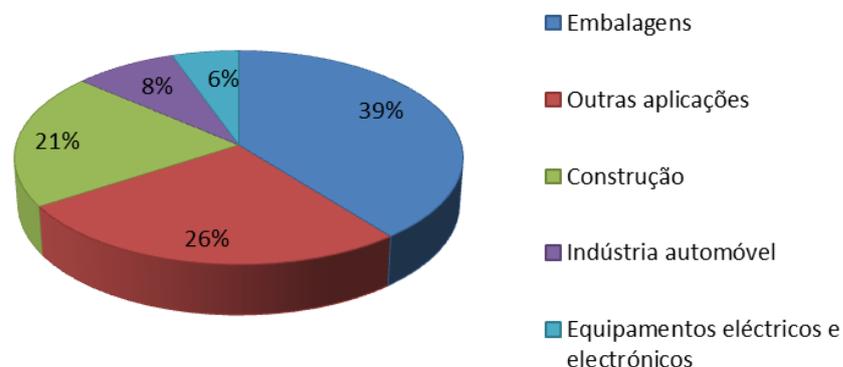


Figura 2.1 – Diferentes aplicações e consumos de plásticos na Europa em 2011
(adaptado de *PlasticsEurope et al.* (2012))

Dependendo das características exigidas por cada sector de aplicação, existem diferentes tipos de plásticos que podem ser utilizados. O polietileno (usado no sector das embalagens) corresponde a 29 % do total de plásticos utilizados na Europa. Destes 29 %, o polietileno de alta densidade (HDPE) apresenta uma percentagem de 12 %, o polietileno de baixa densidade (LDPE) e o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) representam 17 %, ou seja, cerca de 8 milhões de toneladas. Os restantes plásticos mais utilizados são o polipropileno (PP) com 19 % e o policloreto de vinilo (PVC) a atingir os 11 %. O PP é muito utilizado na indústria automóvel e nos equipamentos elétricos e eletrónicos, enquanto o PVC é mais empregue na construção.

Estes 47 milhões de toneladas de plásticos usados pelos sectores de aplicação culminam em 25,1 milhões de toneladas de resíduos. Parte destes resíduos (59,1 %) são recuperados através de reciclagem e de valorização energética. Sendo que a valorização energética é a forma de recuperação mais utilizada, uma vez que 8,6 milhões de toneladas são recuperadas por este método e apenas 6,3 milhões são reciclados. Contudo, e ainda em número elevado 10,2 milhões de toneladas têm como fim o desperdício (aterro), isto é, sem qualquer tipo de valorização e/ou recuperação. Os países da Europa que apresentam a maior taxa de recuperação, nos quais quase a totalidade dos plásticos são recuperados são a Suíça e a Alemanha. Em Portugal, a taxa de recuperação de plásticos não chega a atingir os 40 % (PlasticsEurope *et al.*, 2012).

Devido ao aumento acentuado do volume de resíduos poliméricos provenientes da atividade humana, tais como, plásticos e borrachas, estes têm sido considerados como alternativas para utilizar na modificação de betumes (García-Morales *et al.*, 2006).

Outro dos resíduos utilizado na pavimentação rodoviária e que poderia substituir parcialmente o betume é o óleo de motor usado. Em Portugal, a gestão de óleos usados é realizada pela Sociedade de Gestão Integrada de Óleos Lubrificantes Usados (SOGILUB) cujo principal objetivo é a recolha, transporte para unidades de armazenamento, ou diretamente para o tratamento e a valorização (regeneração, reciclagem ou valorização energética) dos óleos usados.

Em 2011, foram colocados no mercado 84010 toneladas de óleos e massas lubrificantes, dos quais 64416 toneladas geram óleos usados. As massas lubrificantes e alguns óleos devido às

suas características e equipamentos onde se utilizam, não geram óleos usados e, como tal, não são contabilizados.

Na gestão dos óleos usados é necessário um controlo da caracterização dos óleos, quer na fase de recolha, quer na fase de tratamento. Desta forma, deve realizar-se uma caracterização qualitativa e quantitativa do óleo usado junto aos seus produtores, de acordo com a Tabela n.º 1 do Despacho Conjunto n.º 662/2005. Devem ainda ser retiradas amostras e realizadas análises dos óleos usados antes do tratamento, uma vez que há misturas de óleos usados provenientes de vários produtores. Quando não são verificados os requisitos impostos pelo Despacho Conjunto n.º 662/2005, o operador de gestão deve notificar a Autoridade Nacional de Resíduos (Sogilub, 2011).

No mesmo ano, foram recolhidas 28024 toneladas de óleos usados e enviados para tratamento, onde se removem a água e sedimentos da sua composição. Após o tratamento foram valorizadas 14821 toneladas através da reciclagem (que de acordo com o Decreto-Lei 73/2011 de 17 de Junho é reprocessamento de materiais orgânicos, através do qual os materiais constituintes dos resíduos são novamente transformados em produtos, materiais ou substâncias para o seu fim original ou para outros fins) e 9923 toneladas através de regeneração (operação de reciclagem que permite produzir óleos de base mediante a refinação de óleos usados, designadamente mediante a remoção dos contaminantes, produtos de oxidação e aditivos que os referidos óleos contenham, segundo o Decreto-Lei 73/2011 de 17 de Junho). Nenhuma quantidade de óleo usado foi encaminhada para valorização energética (Sogilub, 2011).

Deste modo, a utilização destes óleos na pavimentação poderia ser uma solução vantajosa, uma vez que, para além da valorização dos óleos que não cumprem os requisitos, era uma forma diferente de reciclagem do óleo tratado.

Estes dados estatísticos acerca da quantidade de resíduos plásticos e óleo usado permitem justificar a escolha de alguns materiais utilizados para o estudo efetuado nesta dissertação.

No presente capítulo serão abordadas as principais características das misturas betuminosas convencionais e modificadas, os materiais mais utilizados na modificação de betumes e as propriedades que estes alteram.

Assim, no Subcapítulo 2.2, refere-se a importância das misturas betuminosas, os materiais que as constituem, bem como as características que devem garantir para assegurar um correto comportamento durante a sua vida útil. Para além disso, também consta a justificação da necessidade de produzir misturas betuminosas modificadas, quais os materiais e os processos de modificação.

No que concerne ao Subcapítulo 2.3, Polímeros, apresenta-se a sua definição, as diferentes classificações de acordo com as principais características e, por último, uma descrição mais detalhada dos diferentes tipos de polietileno (apesar de neste trabalho apenas se utilizar o polietileno de alta densidade) e do estireno-butadieno-estireno.

Nos Subcapítulos 2.4 e 2.5 descreve-se as principais características, vantagens e desvantagens dos diferentes modificadores e as alterações que estes provocam no betume, e consequentemente nas misturas betuminosas. De salientar que foi dada maior relevância aos materiais a utilizar nesta dissertação.

2.2 Produção de misturas betuminosas

A rede viária assume uma elevada importância para o desenvolvimento de um país, uma vez que garante a adequada acessibilidade a qualquer ponto do território (Branco *et al.*, 2006). Com este princípio em mente, a EAPA (*European Asphalt Pavement Association*) tem como principal objetivo fomentar a utilização correta de misturas betuminosa de forma a construir e manter a sustentabilidade da rede viária Europeia.

Anualmente a EAPA fornece dados referentes à produção, aplicação e utilização das misturas betuminosas e de betume, na Europa (EAPA, 2011). Através da Figura 2.2 verifica-se um decréscimo da produção de misturas betuminosas a quente e temperadas desde do ano 2007 até 2010, sofrendo em 2011 um aumento de 309,3 para 324,3 milhões de toneladas. Da análise dos restantes dados da EAPA pode concluir-se que, em 2011, das 324,3 milhões de toneladas de misturas betuminosas a quente e temperadas, a Alemanha apresenta a maior produção com 50 milhões de toneladas, enquanto Portugal produz 6,4 milhões de toneladas anualmente (EAPA, 2011).

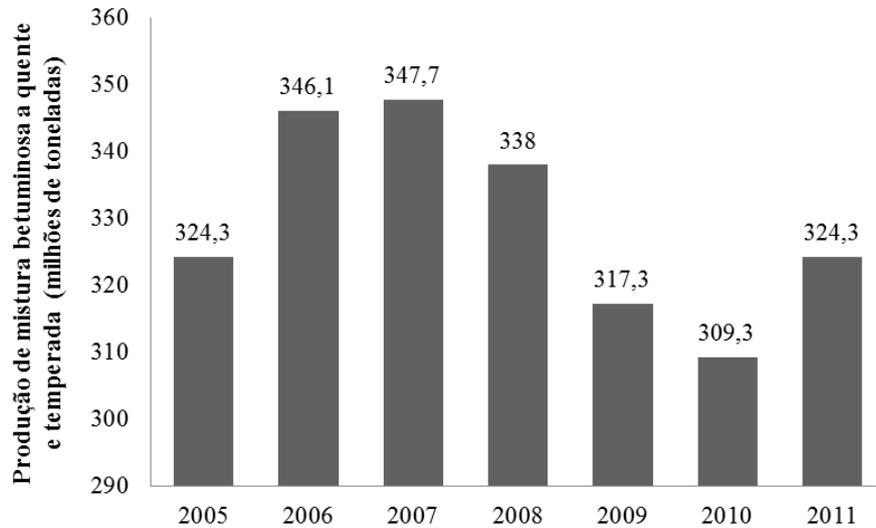


Figura 2.2 – Produção de misturas betuminosas a quente e temperada na Europa, desde 2005 a 2011 (adaptado de EAPA (2011))

Em seguida, será apresentado a constituição das misturas betuminosas, assim como as suas principais características.

2.2.1 Constituição e características das misturas betuminosas

Segundo Branco *et al.* (2006), devido à sua elevada utilização em praticamente todo o mundo, as misturas betuminosas (constituídas por materiais granulares e um ligante) são o material mais frequente na realização das camadas superiores dos pavimentos rodoviários.

Os materiais granulares (agregados) constituem aproximadamente 90 % a 95 % do peso da mistura betuminosa e têm como principal objetivo a criação de um esqueleto pétreo que resista às ações provocadas pelo tráfego.

Relativamente ao ligante, existem diversos materiais betuminosos que apresentam aptidão para serem usados na pavimentação rodoviária. Contudo atualmente são os produtos derivados da destilação do petróleo bruto (betumes asfálticos) os mais utilizados porque apresentam características termoplásticas e à temperatura ambiente possuem elevada viscosidade. Estes ligantes também podem ser encontrados em depósitos naturais ou em rochas asfálticas, tal como refere Widyatmoko e Elliott (2008).

Segundo Lesueur (2009) e Widyatmoko e Elliott (2008), o betume é um material adesivo e impermeável derivado do crude, parcialmente ou completamente solúvel em tolueno e muito viscoso ou praticamente sólido à temperatura ambiente. Este ligante é bastante adequado na pavimentação, uma vez que apresenta propriedades muito interessantes (algumas já referidas na sua definição) como a impermeabilidade, adesividade e elasticidade (García-Morales *et al.*, 2006).

Para além da definição anteriormente referida, o betume pode ser considerado um sistema coloidal, onde os componentes com maior peso molecular, os asfaltenos, estão dispersos nos componentes com baixo peso molecular, os maltenos (Fuentes-Audén *et al.*, 2008, Widyatmoko e Elliott, 2008). Por sua vez, os maltenos podem ser divididos em saturados (constituem cerca de 5 % a 15 % do peso do betume e apresenta-se como um líquido incolor ou levemente colorido e solúvel em heptano normal), aromáticos (fração mais abundante dos constituintes do betume e define-se como um líquido viscoso cuja cor varia de amarela a vermelha à temperatura ambiente) e resinas (à temperatura ambiente tratam-se de um sólido de cor preta polarizado bastante importante na estabilidade do betume, uma vez que funciona como estabilizador dos asfaltenos) (Lesueur, 2009). Para além disso é importante salientar que o betume é um material viscoelástico, ou seja, parte do seu comportamento é elástico e outra parte é viscoso. Como tal, após aplicação da carga, se a deformação é recuperada este apresenta comportamento elástico. Por sua vez, se após o carregamento a deformação não é recuperável, e como tal torna-se numa deformação permanente, o betume assume um comportamento viscoso (Interactive, 2011).

Após referir os constituintes típicos de uma mistura betuminosa, importa salientar quais as características que deve assegurar e quais os principais problemas que apresenta.

As misturas betuminosas devem garantir determinadas características, nomeadamente a estabilidade, a durabilidade, a flexibilidade, a resistência à fadiga, a impermeabilidade (com exceção das misturas drenantes), a trabalhabilidade e a aderência (Branco *et al.*, 2006). Estas características serão detalhadas de seguida.

A estabilidade de uma mistura baseia-se na resistência, com pequenas deformações, às cargas a que fica sujeito durante o seu tempo de serviço. De acordo com Hınıslioğlu e Ağar (2004) e Roberts *et al.* (1991), a estabilidade é a capacidade de resistir às deformações permanentes

que se apresentam críticas quando a temperatura é elevada, pois o betume reduz a sua viscosidade e as cargas são suportadas pelos agregados. Esta característica depende fundamentalmente do atrito interno dos materiais (da rugosidade e da área de contacto das partículas) e da coesão (quantidade de betume que garante a ligação entre os agregados) (Branco *et al.*, 2006).

No que concerne à durabilidade, esta caracteriza-se pela resistência à desagregação das misturas quando sujeitas às ações do tráfego. A desagregação é causada pela volatilização das frações leves do betume (maltenos) que torna o betume extremamente rígido (processo de envelhecimento do betume) e/ou pela ação do gelo/degelo que leva a danos nos agregados (Branco *et al.*, 2006). Para tal, Roberts *et al.* (1991) mencionam que a mistura betuminosa deve conter uma quantidade de betume que permita envolver através de uma fina camada todos os agregados, de forma a minimizar o seu endurecimento ou envelhecimento, aquando da sua produção e em serviço.

A flexibilidade, por sua vez é a capacidade da mistura se adaptar gradualmente aos movimentos (assentamentos), quer do seu suporte, quer de certas zonas do pavimento sujeitas à compressão devido à passagem do tráfego. Esta adaptação consiste no facto do pavimento ter que apresentar flexibilidade suficiente para que, quando sujeito a estes movimentos, não fendilhe precocemente (Branco *et al.*, 2006).

A passagem sucessiva do tráfego provoca extensões de tração nas camadas ligadas podendo levar ao seu fendilhamento e conseqüentemente a uma menor resistência às solicitações. Como tal, estas camadas devem possuir capacidade de resistir à aplicação repetida dessas extensões, denominada resistência à fadiga (Branco *et al.*, 2006). Desde modo, segundo Roberts *et al.* (1991) a mistura não deve fendilhar quando sujeita a cargas repetidas ao longo da sua vida útil.

De acordo com Branco *et al.* (2006), uma mistura deve possuir boa resistência à passagem da água (impermeabilidade), pois a água quando em contacto com as camadas granulares reduz a sua capacidade resistente. Assim esta impermeabilização é conseguida através de adequada compactação das misturas para que se reduza o número de vazios da mesma. Os mesmos autores definem a trabalhabilidade como a facilidade com que o material é colocado e compactado em obra. De acordo com Roberts *et al.* (1991), os problemas de trabalhabilidade

são normalmente descobertos durante as operações de pavimentação, mas podem ser solucionados com adequados ajustes na formulação da mistura.

Por sua vez, o pavimento deve garantir uma boa aderência aos pneus dos veículos, ou seja, deve permitir que as viragens e travagens ocorram sem que o veículo derrape. Deste modo, a camada de desgaste não deve conter betume em excesso e o agregado deve possuir uma textura rugosa e boa resistência ao desgaste (Branco *et al.*, 2006, Roberts *et al.*, 1991).

Relativamente aos principais problemas que as misturas betuminosas apresentam, estas prendem-se sobretudo com as deformações permanentes (que de acordo com Branco *et al.* (2006) são assentamentos exagerados na superfície do pavimento) e com o fendilhamento. Contudo estes problemas surgem principalmente devido à suscetibilidade térmica do betume, na medida em que as temperaturas elevadas diminuem a viscosidade do betume provocando deformações permanentes, enquanto as temperaturas baixas provocam o início e propagação das fendas devido à elevada rigidez do betume nestas condições (González *et al.*, 2012, Pérez-Lepe *et al.*, 2003).

Por outro lado, o aparecimento do fendilhamento também pode dever-se ao envelhecimento do betume, isto é, o aumento da rigidez devido a processos de oxidação e polimerização que provocam a evaporação dos componentes mais leves do betume. Esta evaporação dos componentes leves (aromáticos) faz com que a quantidade de resinas e asfaltenos aumente, explicando o aumento da rigidez do betume e conseqüente fragilidade, uma vez que quanto maior o número de asfaltenos mais duro é o betume. Este envelhecimento do betume ocorre a curto prazo, durante a mistura do betume quente com os agregados (envelhecimento químico rápido devido às temperaturas elevadas) e a longo prazo, *in situ*, durante o período de vida do pavimento. Neste último caso, as condições atmosféricas têm um papel importante, na medida em que, a radiação ultravioleta aumenta o processo de oxidação, e como tal aumenta a viscosidade do betume (Branco *et al.*, 2006, Lesueur, 2009).

Para além destes condicionantes típicos das misturas betuminosas, o aumento do tráfego nas estradas e conseqüente aumento das cargas aplicadas ao pavimento faz com que haja uma redução na durabilidade e desempenho das misturas (Arslan *et al.*, 2011, González *et al.*, 2012).

Estas condicionantes trouxeram a necessidade de se obterem ligantes que apresentassem características superiores às dos betumes convencionais, nomeadamente os betumes modificados. A EAPA (2011) refere que relativamente ao consumo de betume em 2011, a França lidera com 3,06 milhões de toneladas, enquanto Portugal apresenta um consumo de betume de 0,29 milhões de toneladas. Contudo, no que respeita ao consumo de betume modificado, a Roménia apresenta a percentagem mais elevada atingindo os 74 % do total de consumo de betume, já em Portugal, apenas 1,5 % do betume consumido é modificado. Como se pode verificar, ainda existe um longo caminho a percorrer no que respeita à utilização de betumes modificados, apesar de, segundo Yildirim (2007) estes melhorarem o comportamento do pavimento. Para além disso, trata-se de um produto que pode ser amigo do ambiente, na medida em que na sua composição se podem incluir resíduos (Vasudevan *et al.*, 2012).

2.2.2 Misturas betuminosas com betume modificado

As misturas betuminosas com betume modificado surgem da necessidade de minimizar os principais problemas das misturas betuminosas (deformação permanente, fendilhamento, suscetibilidade térmica e envelhecimento do betume) e ainda de melhorar a drenabilidade superficial, bem como a redução de ruído proveniente da superfície de rolamento (Branco *et al.*, 2006, Fuentes-Audén *et al.*, 2008).

Apesar da quantidade de betume numa mistura betuminosa ser bastante inferior, quando comparada com a quantidade de agregados, são as suas propriedades que mais condicionam o desempenho do pavimento. Por isso, utilizam-se aditivos ou modificadores que melhoram as propriedades do betume (Ahmedzade, 2013, Arslan *et al.*, 2011). De acordo com Dehouche *et al.* (2012), os aditivos mais usados na pavimentação rodoviária são os polímeros. As principais razões que levam à utilização de polímeros na modificação das misturas são as seguintes: obtenção de pavimentos mais flexíveis a temperaturas mais baixas e mais rígidas a temperaturas elevadas, aumento da estabilidade e rigidez das misturas, melhoria da resistência à abrasão e à fadiga das misturas, redução das espessuras das camadas e dos custos ao longo da vida dos pavimentos e melhoria da resistência do betume à oxidação e ao envelhecimento (Becker *et al.*, 2001). Por sua vez, para Fuentes-Audén *et al.* (2008), García-Morales *et al.* (2004) e Kalantar *et al.* (2012) a sua introdução nas misturas betuminosas diminui a suscetibilidade térmica e a deformação permanente, aumenta a resistência ao fendilhamento e a gama de temperaturas de serviço, para além do aumento da durabilidade do betume.

Os polímeros podem ser adicionados às misturas através de dois processos, que se caracterizam pela adição do polímero diretamente no betume quente e só depois é misturado o agregado (*wet process*), ou pela adição do polímero ao agregado e depois finaliza-se a mistura com a junção do betume quente (*dry process*) (Celauro *et al.*, 2012, Lesueur, 2009). Contudo o processo mais utilizado é o *wet process*, pois o *dry process* apresenta piores resultados nos primeiros anos de vida do pavimento, nomeadamente falhas prematuras na superfície do pavimento (Moreno *et al.*, 2011). No estudo desta dissertação o processo a utilizar será o *wet process*, uma vez que o estudo irá incidir nas características finais do ligante modificado.

De notar que o modificador deve ser facilmente incorporado na mistura, manter-se homogéneo ao longo do armazenamento e deter uma viscosidade que permita a sua utilização nos equipamentos de produção e de pavimentação rodoviária. Para além disso, necessita de ser resistente às ações térmicas, à radiação ultravioleta, à água e, ainda, que não emita substâncias nocivas para o ambiente e que esteja disponível para utilização (García-Morales *et al.*, 2004).

2.3 Polímeros utilizados na modificação de betumes

Em termos químicos, pode dizer-se que as macromoléculas são moléculas de elevado tamanho, que possuem um elevado número de átomos encadeados (superior a cem até um valor ilimitado), com características próprias, diferentes das características dos átomos que as constituem. As macromoléculas podem ser de origem natural, como é o caso dos poli-hidrocarbonetos e do amido, ou origem sintética, como a sílica e o ácido polifosfórico (Mano, 1985).

Os polímeros inserem-se nas macromoléculas, uma vez que se definem como um conjunto de unidades químicas repetidas, ligadas entre si formando uma cadeia molecular (Bower, 2004, Mano, 1985). Estas unidades químicas, ou pequenas moléculas, denominam-se monómeros, que após reação química formam os polímeros. Se na constituição do polímero apenas existir um tipo de monómero este designa-se por homopolímero. Caso contrário, se existirem dois ou mais monómeros diferentes trata-se de um copolímero. Os copolímeros podem ainda ser caracterizados tendo em conta a distribuição dos diferentes monómeros ao longo da cadeia. Deste modo, caso os diferentes monómeros se encontrem desordenados ao longo da cadeia, o copolímero intitula-se de copolímero aleatório. Por sua vez, no copolímero alternado, os

diferentes monómeros apresentam-se intercalados. Quando um longo conjunto do mesmo monómero está contíguo a um longo conjunto de outro tipo de monómero designa-se de copolímero em bloco. Por último, no copolímero ramificado, existem ramificações de um dos monómeros, provenientes da cadeia principal constituída por outro tipo de monómero (Mano, 1985, Osswald e Menges, 1996, Rosen, 1982). Na Figura 2.3 é possível visualizar as estruturas dos homopolímeros e dos copolímeros.

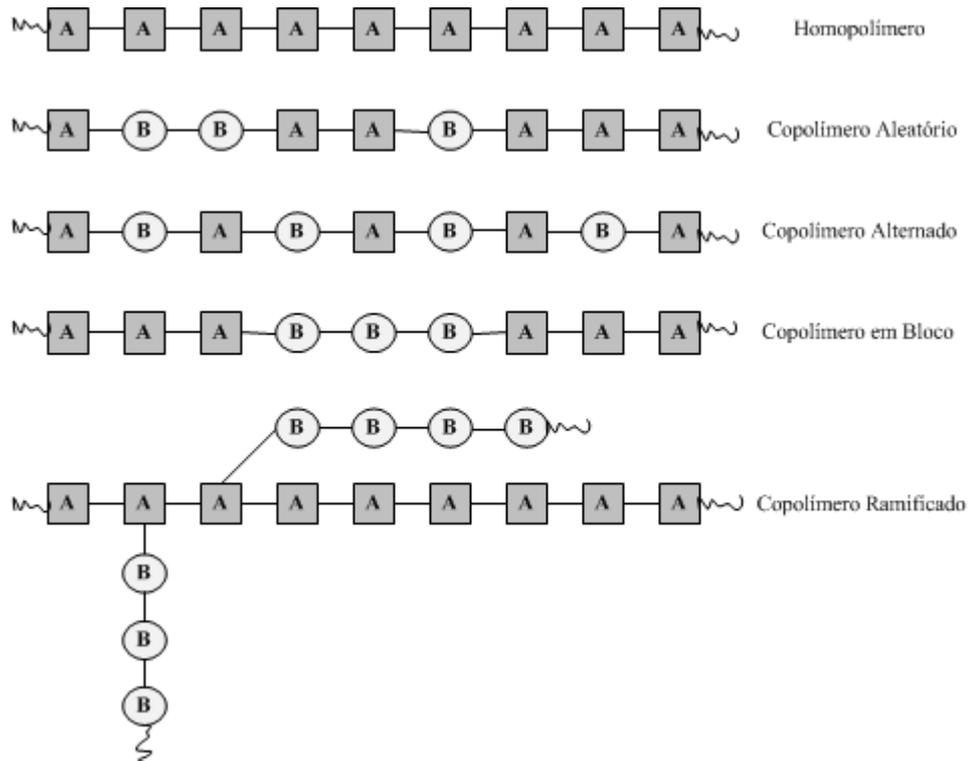


Figura 2.3 – Exemplo de homopolímero e de copolímeros (adaptado de Mano (1985))

Um exemplo de um homopolímero é o polietileno, constituído apenas por monómeros de etileno (CH_2) (Bower, 2004). A borracha de butadieno estireno (SBR) composto monómeros de butadieno e estireno é um exemplo de copolímero (Mano, 1985).

2.3.1 Classificação dos polímeros

Segundo Bower (2004) e Rosen (1982), existem várias possibilidades para classificar os polímeros. As classificações mais usuais são referentes à sua estrutura, aos processos de polimerização e às suas propriedades (características de fusão e comportamento mecânico).

Relativamente à sua estrutura molecular (Figura 2.4) esta pode ser classificada como linear (se a cadeia não possui ramificações e a sua configuração pode ser reta ou até mesmo aleatória), ramificada (sempre que pequenas ou longas cadeias estão ligadas ao longo de uma cadeia principal) e reticulada (quando a ramificação atinge outras cadeias devido à sua elevada extensão e frequência, formando uma rede tridimensional) (Garforth e Stancliffe, 1994, Rosen, 1982).



Figura 2.4 – Representação da estrutura molecular: (a) linear, (b) ramificada e (c) reticulada (adaptado de Bower (2004))

Os polímeros, em estado sólido, apresentam uma estrutura interna amorfa ou cristalina (Pouzada e Bernardo, 1983). No estado amorfo, as moléculas não apresentam nenhum tipo de ordem, enquanto no estado cristalino apresentam uma configuração ordenada e regular (Mano, 1985, Pouzada e Bernardo, 1983). Contudo, não existem polímeros cem por cento cristalinos (Mano, 1985). Deste modo, designam-se por semicristalinos os polímeros que apresentam na sua constituição zonas regulares e alinhadas (cristalinas) e zonas sem ordenação (amorfas) (Mano, 1985, Pouzada e Bernardo, 1983). O grau de cristalinidade é a relação entre o volume da parte cristalina e o volume da parte amorfa, expressa em percentagem. Quanto maior o grau de cristalinidade, maior a densidade, rigidez e resistência mecânica e térmica do polímero, por sua vez, quanto mais zonas amorfas possuir, maior a elasticidade e flexibilidade apresenta o polímero (Mano, 1985). O poliestireno é um polímero amorfo, já o polietileno é um polímero semicristalino (Pouzada e Bernardo, 1983).

À temperatura ambiente os polímeros apresentam-se no estado sólido, contudo com o aumento da temperatura, a energia térmica faz com que as macromoléculas de movimentem entre elas, tal como um líquido viscoso (Mano, 1985). Um polímero totalmente amorfo no estado sólido ao atingir a temperatura de transição vítrea (T_g) torna-se deformável e dúctil, apresentando um comportamento semelhante às borrachas. Com o contínuo aumento da temperatura o polímero torna-se viscoso. Porém, se o polímero for totalmente cristalino não possui transição vítrea, mas ao aproximar-se da temperatura de fusão (T_m) o polímero passa

para o estado líquido viscoso. Como referido anteriormente, não existem polímeros totalmente cristalinos, mas sim semicristalinos. Partindo desta premissa, os polímeros semicristalinos apresentam uma temperatura de transição vítrea e uma gama de temperaturas de fusão, uma vez que apresentam na sua estrutura zonas amorfas e cristalinas (Pouzada e Bernardo, 1983). Quanto ao processo de polimerização (que segundo Mano (1985) é a reação química que permite a formação dos polímeros), este divide-se em polimerização por condensação e polimerização por adição. Na polimerização por condensação, o polímero forma-se através duma típica reação orgânica de condensação, onde uma molécula pequena como a água, é eliminada, quando diferentes moléculas de pequenas dimensões se juntam (Bower, 2004). Por outro lado, na polimerização por adição, o monómero tem que possuir pelo menos uma ligação dupla que será aberta por um iniciador (radical livre), possibilitando a ligação a outros monómeros (Bower, 2004). Este processo termina quando se forma uma longa cadeia de elevado peso molecular relativo, ou quando dois radicais se juntam, ou até mesmo quando se produzem pequenos polímeros (Garforth e Stancliffe, 1994). Uma das principais diferenças destes processos prende-se no facto de na adição, apenas existir um tipo de monómero ao longo da cadeia e nenhuma molécula é eliminada, contrariamente à polimerização por condensação onde, ao longo da cadeia, existem monómeros diferentes e há a eliminação de pequenas moléculas (Rosen, 1982). Outra distinção é na duração do processo, pois na adição a polimerização é bastante rápida. Na polimerização por condensação o processo é mais demorado (horas ou até mesmo dias), uma vez que o polímero é formado gradualmente. O poliéster é um exemplo da polimerização por condensação, ao passo que a borracha é proveniente da polimerização por adição (Garforth e Stancliffe, 1994).

Nas características de fusão, isto é, no seu comportamento quando sujeito à variação de temperatura, os polímeros podem classificar-se como termoplásticos ou termoendurecíveis. Os termoplásticos quando aquecidos fundem podendo ser moldados e após arrefecimento solidificam na forma pretendida (Garforth e Stancliffe, 1994, Rosen, 1982). Este processo pode ser repetido várias vezes sem que ocorram alterações químicas significativas e, como tal, qualquer desperdício ou defeito na moldagem pode ser reaproveitado (Garforth e Stancliffe, 1994). No caso dos termoendurecíveis, após estes serem aquecidos e moldados, ou quando sujeitos a um tratamento, ocorre uma reação de cura que lhe confere ligações tridimensionais (reticulação). Esta reticulação torna-os muito rígidos e com elevada resistência ao calor. Quando novamente aquecidos, apenas se verifica uma degradação dos polímeros (Bower, 2004, Garforth e Stancliffe, 1994, Rosen, 1982).

Relativamente ao seu comportamento mecânico, os polímeros podem ser divididos em plásticos, elastómeros ou borrachas e fibras (Mano, 1985, Pouzada e Bernardo, 1983). Os plásticos são constituídos por substâncias poliméricas orgânicas (provenientes do carvão e o petróleo) de elevado peso molecular, incorporadas com aditivos, que melhoram as suas propriedades mecânicas e físico-químicas (como aumento da rigidez). A transformação dos plásticos ocorre a elevada temperatura e pressão, quando este se encontra no estado viscoso, possibilitando a sua moldagem (Saechtling, 1995). No entanto, à temperatura ambiente, apresenta-se no estado sólido. Os elastómeros, por sua vez, caracterizam-se por exibirem um comportamento elástico à temperatura ambiente quando submetido a uma deformação (Mano, 1985). Esta flexibilidade deve-se às suas longas cadeias aleatórias, que enrolam e desenrolam quando sujeitos a uma deformação. Este tipo de polímero possui elevada flexibilidade a baixas temperaturas e resistência a ácidos, bases e óleos (Crawford, 1992). As fibras são substâncias com uma elevada razão entre o comprimento e as restantes dimensões, devido à linearidade e orientação longitudinal das macromoléculas. As fibras resistem a variações de temperatura compreendidas entre os $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e os $150\text{ }^{\circ}\text{C}$, mas em muitos casos, não é possível a sua fusão.

Em seguida, apresenta-se a descrição mais detalhada de dois polímeros, nomeadamente o polietileno e o estireno-butadieno-estireno, uma vez que se tratam dos polímeros utilizados no estudo desta dissertação.

2.3.2 Polietileno

Segundo Crawford (1992), o polietileno é formado através da polimerização por adição do monómero de etileno. O monómero de etileno é obtido através do processo de fratura química a vapor da fração nafta (hidrocarbonetos resultantes da destilação do petróleo natural), ou de líquidos de gás natural (Garforth e Stancliffe, 1994). Este monómero possui uma ligação dupla de carbono, que durante este processo quebra-se, permitindo que as ligações simples de carbono se liguem a outras unidades para formar uma longa cadeia de grupos de metileno (CH_2). A representação do monómero de etileno e da molécula de polietileno podem ser visualizadas na Figura 2.5.

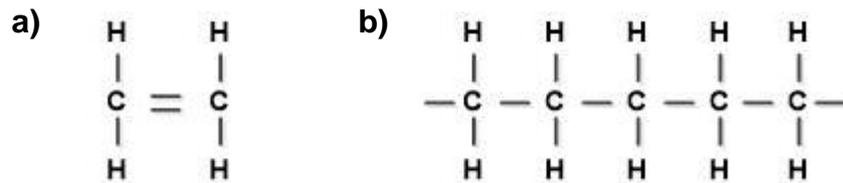


Figura 2.5 – Representação em a) do monómero de etileno e em b) da molécula de polietileno (adaptado de Crawford (1992))

As principais propriedades do polietileno são a baixa densidade relativamente aos restantes plásticos, elevada rigidez e alongamento na rutura, excelentes propriedades elétricas e dielétricas (bom isolador), baixa absorção de água, reduzida permeabilidade ao vapor de água, elevada resistência a ataques químicos, resistência à fissuração causada pelo meio ambiente e boa processabilidade e maquinabilidade (Domininghaus, 1993).

Devido às diferentes condições de fabricação, o polietileno apresenta uma grande variedade de classificações, estruturas e propriedades. Como tal, pode classificar-se como sendo homopolímero ou copolímero, ser de baixa, média e alta densidade, e até mesmo de baixo, médio, elevado ou ultra elevado peso molecular. Também existem polietilenos modificados cujo principal objetivo é melhorar as suas propriedades, ou produzir novas classificações para o polietileno. A produção de novos tipos de polietileno é obtida através de métodos físicos (reticulação) ou através de métodos químicos (copolimerização). Através destes diferentes métodos as características físicas e químicas do polietileno são melhoradas (Domininghaus, 1993).

Seguem-se alguns exemplos dos polietilenos com as características mencionadas anteriormente, tais como, o polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) que se trata de um copolímero; o polietileno de alta densidade (HDPE), classificado de acordo com a sua densidade; o polietileno de alta densidade com elevado peso molecular (HDPE-HMW), cuja nomenclatura advém da sua densidade e do seu elevado peso molecular e o polietileno reticulado (PEX) obtido através da modificação do polietileno através de reticulação (Domininghaus, 1993).

Contudo, os polietilenos que mais se utilizam nos diferentes sectores de aplicação dos plásticos são o polietileno de baixa densidade (LDPE), o polietileno linear de baixa densidade

(LLDPE) e o polietileno de alta densidade (HDPE) (PlasticsEurope *et al.*, 2012). Deste modo, estes polietilenos serão objeto de uma análise mais aprofundada.

A produção de polietileno de baixa densidade (LDPE) é realizada a pressões elevadas (entre 100 MPa a 300 MPa) e a temperaturas compreendidas entre os 80 °C e os 300 °C. Para além destas temperaturas e pressões, também são utilizados catalisadores, tais como, o oxigénio e o peróxido. O grau de cristalinidade neste polímero é de 40 % a 50 % e, como tal, compreende uma densidade entre 0,915 g/cm³ e 0,935 g/cm³ (Domininghaus, 1993). Assim sendo, forma-se uma cadeia longa e ramificada, pois a sua estrutura molecular possui entre 5 a 10 ramificações longas e também elas ramificadas por cada 1000 átomos de carbono, tal como mostra a Figura 2.6. As temperaturas de transição vítrea e de fusão do LDPE são -125 °C e 122 °C, respetivamente.

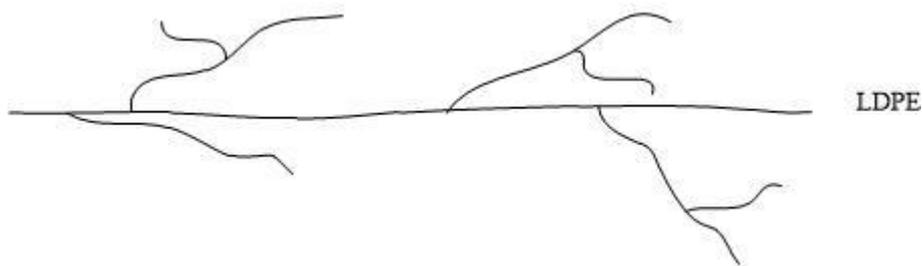


Figura 2.6 – Representação da estrutura molecular do polietileno de baixa densidade (adaptado de Osswald e Menges (1996))

Por sua vez, o polietileno de alta densidade (HDPE) é fabricado a pressões muito reduzidas comparativamente ao LDPE. Os métodos de fabrico do HDPE são o método *Ziegler* e o método *Phillips*, onde no primeiro a pressão está compreendida entre 0,1 MPa e 5 MPa e a temperatura numa gama de valores de 20 °C e 150 °C. No segundo método, a pressão situa-se entre os 3 MPa e 4 MPa e com temperaturas entre os 85 °C e os 180 °C (Domininghaus, 1993). Sob estas condições formam-se cadeias lineares com 5 a 10 pequenas ramificações por cada 1000 átomos de carbono (Figura 2.7). Quanto mais pequenas as ramificações, maior é o grau de cristalinidade e a densidade. Como tal, o grau de cristalinidade do HDPE é de 60 % a 80 % e a densidade de cerca de 0,942 g/cm³ a 0,965 g/cm³ (Osswald e Menges, 1996). Como possui zonas amorfas e cristalinas exhibe uma temperatura de transição vítrea de -85 °C e uma temperatura de fusão de 136 °C. Como principais características o HDPE tem uma elevada

resistência à tração, rigidez e temperatura de fusão comparativamente ao LDPE (Garforth e Stancliffe, 1994).



Figura 2.7 – Representação da estrutura molecular do polietileno de alta densidade (adaptado de Osswald e Menges (1996))

O polietileno linear de baixa densidade (LLDPE) é produzido por um processo semelhante ao HDPE, ou seja, a pressões reduzidas. A densidade baixa é obtida através da copolimerização do etileno com alcanos superiores, como por exemplo o butano, e apresenta uma estrutura regular com pequenas cadeias ramificadas (entre 10 a 35 ramificações por cada 1000 átomos) como referem Crawford (1992) e Garforth e Stancliffe (1994). A representação da estrutura molecular do LLDPE pode ser visualizado na Figura 2.8. Com a presença destas ramificações na cadeia, o LLDPE apresenta maior tensão de ruptura e boa ductilidade relativamente ao LDPE (Crawford, 1992).



Figura 2.8 – Representação da estrutura molecular do polietileno linear de baixa densidade (adaptado de Osswald e Menges (1996))

2.3.3 Estireno-butadieno-estireno

O estireno-butadieno-estireno (vulgarmente conhecido por SBS) é de um copolímero em bloco produzido em solução através de polimerização aniônica (Rosen, 1982). Esta reação é utilizada para polimerizar os monómeros de estireno e de butadieno e, geralmente é realizada

num solvente inerte de hidrocarboneto (ciclo-hexano ou tolueno) sem contacto com oxigénio, água ou qualquer outra impureza que possa afetar a reação. O SBS caracteriza-se como um elastómero termoplástico por ser constituído por duas fases, poliestireno e polibutadieno. Estas duas fases conferem as propriedades dos respetivos homoplímeros, à temperatura ambiente a fase do poliestireno é forte e rígida, enquanto a fase do polibutadieno é elástica (Holden *et al.*, 1996). Segundo Sengoz e Isikyakar (2008), a rigidez e elasticidade do SBS deve-se à ligação física e reticulada das moléculas numa rede tridimensional. A sua estrutura molecular (Figura 2.9) possui nas extremidades os blocos de poliestireno que conferem rigidez, por sua vez, os blocos de polibutadieno concedem a excecional viscosidade do material. Deste modo, e de acordo com Holden *et al.* (1996), o seu comportamento à temperatura ambiente é semelhante a uma borracha só que quando é aquecido a reticulação perde força e o polímero pode fundir voltando às características iniciais quando arrefecido. Como se trata de um polímero em bloco e por se tratar de um polímero amorfo, o SBS apresenta duas temperaturas de transição vítrea, correspondentes às temperaturas vítreas dos homopolímeros da sua constituição. O butadieno e o estireno apresentam uma temperatura de transição vítrea de $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ e de aproximadamente $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, respectivamente (Drobny, 2007, Kennedy *et al.*, 2009). Contudo, ao analisar termicamente o SBS, a temperatura de transição vítrea referente ao estireno sofre uma redução quando comparada ao homopolímero com a mesma estrutura molecular, ou seja, apresenta o valor de $67\text{ }^{\circ}\text{C}$ ao invés dos 100°C , já referidos. Tal facto deve-se aos movimentos moleculares prematuros que os blocos de butadieno induzem nos blocos de estireno, reduzindo a sua capacidade termodinâmica (Kennedy *et al.*, 2009). A densidade do estireno-butadieno-estireno encontra-se compreendida entre $0,930\text{ g/cm}^3$ e $1,100\text{ g/cm}^3$ (Crawford, 1985).

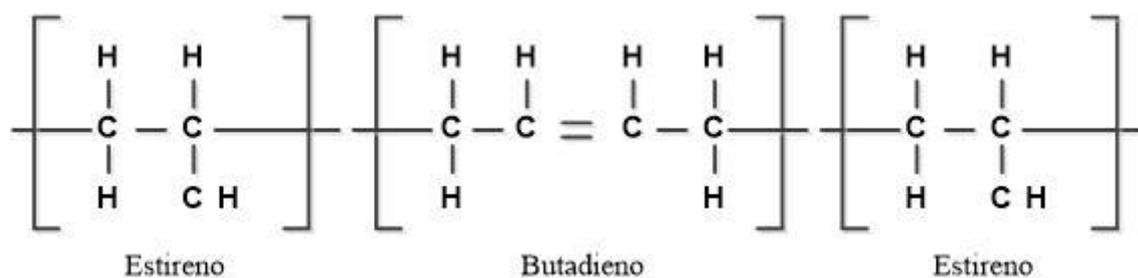


Figura 2.9 – Representação da estrutura molecular do estireno-butadieno-estireno (adaptado de Harper (1975))

2.4 Modificação de betume com polímeros reciclados

A modificação de betumes, tal como foi referido anteriormente, tem como principal objetivo melhorar as características do betume e conseqüentemente das misturas betuminosas. A modificação com polímeros permite melhorar as características termomecânicas do betume, bem como a sua elasticidade e adesividade (Pérez-Lepe *et al.*, 2003).

A utilização de polímeros sintéticos na modificação do betume, apesar de em pequena quantidade (segundo Dehouche *et al.* (2012) é cerca de 3 % a 7 %), tem um custo muito elevado, o que poderá ser um impedimento para este tipo de solução. Deste modo, surge a necessidade de procurar alternativas aos polímeros sintéticos, nomeadamente polímeros reciclados.

Apesar dos polímeros reciclados não possuírem as características mecânicas de um polímero virgem e, como tal, não poderem ser utilizados nos seus habituais campos de aplicação, estes apresentam resultados semelhantes aos sintéticos quando incorporados no betume. Aliado a este facto, está associada a vantagem ambiental, uma vez que se valoriza um resíduo que devido à sua dificuldade de reciclar seria colocado em vazadouro, e a vantagem económica de utilizar um resíduo que apresenta custos bastante reduzidos quando comparados com os virgens (Fuentes-Audén *et al.*, 2008, González *et al.*, 2012).

A maioria dos polímeros usados na modificação do betume pode ser dividida em plastómeros e elastómeros. Relativamente aos plastómeros, os mais comuns são o polietileno (HDPE e LDPE), o etileno-acetato de vinilo (EVA), o polipropileno (PP) e o policloreto de vinilo (PVC). No que concerne aos elastómeros, os mais usados são a borracha natural, borracha de pneus reciclados, estireno-butadieno-borracha (SBR) e estireno-butadieno-estireno (SBS) (Becker *et al.*, 2001, Casey *et al.*, 2008, Kalantar *et al.*, 2012). Os plastómeros aumentam a rigidez e resistência das misturas sob tráfego muito pesado através do aumento da viscosidade, por sua vez, os elastómeros melhoram as propriedades elásticas do betume a baixas temperaturas (Ahmadinia *et al.*, 2011).

Em seguida serão nomeadas as principais alterações provocadas no betume e nas misturas betuminosas pela utilização de cada um dos polímeros. De notar que será dada mais ênfase

aos polímeros que serão usados no estudo da dissertação, nomeadamente, o polietileno de alta densidade (HDPE) e o estireno-butadieno-estireno (SBS).

Segundo Becker *et al.* (2001) e Kalantar *et al.* (2012), a modificação do betume com o polietileno, apresenta elevada resistência ao envelhecimento, elevado módulo e resistência a elevadas temperaturas. Da mesma forma, a sua utilização é uma forma de valorização que acarreta benefícios ambientais e económicos. Fuentes-Audén *et al.* (2008) referem que o polietileno aumenta a viscosidade do betume e permite a diminuição da suscetibilidade térmica. Para além disso, melhora as características mecânicas da mistura, tais como, a resistência à deformação permanente e a resistência ao fendilhamento, quer devido à fadiga, quer devido às variações térmicas. Não obstante, o polietileno apresenta problemas de instabilidade ao armazenamento e não apresenta resposta elástica significativa (Kalantar *et al.*, 2012). Apesar de apresentadas as principais características do polietileno, no qual se inclui o LDPE e o HDPE, referenciar-se-á alguns autores que estudaram o HDPE (polímero em estudo ao longo da dissertação).

O polietileno de alta densidade (HDPE) reciclado pode encontrar-se em grandes quantidades em embalagens e garrafas de plástico (Casey *et al.*, 2008), como tal, é um polímero que está disponível em elevadas quantidades e num preço reduzido. A adição deste polímero no betume aumenta significativamente a estabilidade e durabilidade da mistura e apresenta bons resultados à fadiga (Ahmadinia *et al.*, 2011). Os autores Al-Hadidy e Yi-qiu (2009) e Hınıslioğlu e Ağar (2004) referem que a utilização de HDPE faz com a penetração diminua (indica uma melhoria na resistência a médias e elevadas temperaturas), o ponto de amolecimento aumente (implica uma maior resistência à deformação) e a resistência da mistura à ação e alteração da temperatura aumenta. Segundo Costa *et al.* (2013), o HDPE é facilmente disperso no betume, apresentando boa compatibilidade, contudo apresenta alguns problemas no que concerne à estabilidade ao armazenamento.

De acordo com Sengoz e Isikyakar (2008) o etileno-acetato de vinilo (EVA) apesar de ser classificado como plastómero, possui características compreendidas entre o LDPE e certos tipos de borrachas. Este forma uma resistente e rígida rede tridimensional para resistir à deformação. Já Airey (2002) refere que o EVA é um polímero usado há mais de 20 anos na pavimentação rodoviária, com o principal objetivo de aumentar a trabalhabilidade na fase de aplicação da mistura e para resistir à deformação permanente. A sua resistência à deformação

é conseguida pois com a sua introdução no betume, há um aumento da rigidez do betume (apresenta baixa penetração e elevado ponto de amolecimento) e uma diminuição da suscetibilidade térmica. Estas alterações provocadas pelo EVA também foram verificadas por outros autores, tais como, García-Morales *et al.* (2006) e Dehouche *et al.* (2012). No entanto, Dehouche *et al.* (2012) também verificaram que o EVA confere ao betume um comportamento elástico, semelhante à borracha, o que provoca uma melhoria da resistência ao fendilhamento a baixas temperaturas. Becker *et al.* (2001) também referiram a excelente compatibilidade que o EVA tem com o betume, um dos requisitos fundamentais de um polímero utilizado na modificação. O EVA reciclado é proveniente de películas de plástico da agricultura, usadas em especial nas estufas (García-Morales *et al.*, 2006, García-Morales *et al.*, 2004).

A modificação de betume com polipropileno (PP), proveniente de embalagens, caracteriza-se pela facilidade de manuseamento na sua fase de produção, pelo elevado valor do ponto de amolecimento e pelo baixo valor de penetração, o que implica um aumento da rigidez do betume. Para além disso, aumenta a gama de plasticidade do betume e melhora a resistência sob a ação de cargas. Contudo, ocorrem problemas de separação entre o polímero e o betume após armazenamento, não apresenta melhorias no que concerne à elasticidade e, como tal, apresenta baixa resistência à fadiga a baixas temperaturas (Becker *et al.*, 2001, Casey *et al.*, 2008, Kalantar *et al.*, 2012).

Os mesmos autores consideram que o policloreto de vinilo (PVC) quando introduzido no betume diminui o fendilhamento, e como existem muitos resíduos deste polímero, a sua utilização na pavimentação poderia ser uma boa solução. Contudo, apresenta um elevado ponto de fusão o que torna difícil a sua dispersão no betume e, segundo Costa *et al.* (2013), quando aquecido a temperaturas muito elevadas emite substâncias perigosas para a atmosfera.

A borracha natural, como qualquer elastómero, melhora a resistência à deformação permanente e apresenta elevada ductilidade e elevada elasticidade sob cargas cíclicas (Becker *et al.*, 2001, Yildirim, 2007). Contudo, a borracha natural é bastante sensível à decomposição e à absorção de oxigénio, dificultando a sua utilização na pavimentação rodoviária. Para além disso, necessita de elevadas temperaturas e longos tempos de digestão para modificar o betume. Esta dificuldade de dispersão no betume ocorre devido ao seu elevado peso molecular que torna a compatibilidade com o betume muito baixa (Yildirim, 2007).

A borracha de pneus é um resíduo que constitui um sério problema ambiental em vários países devido à sua rápida acumulação e difícil eliminação. Tal como outros resíduos foi introduzido nas misturas betuminosas para melhorar as suas propriedades, trazendo para além disso o benefício ambiental (Fontes *et al.*, 2010). Quando incorporada no betume, a borracha de pneus reciclados aumenta a sua rigidez, uma vez que, o valor da penetração decresce e a temperatura de amolecimento aumenta (Peralta *et al.*, 2012). Para além disso, há uma redução da deformação permanente, do fendilhamento a baixas temperaturas e da reflexão de fendas o que, conseqüentemente, aumenta a durabilidade do pavimento (Navarro *et al.*, 2002, Yildirim, 2007). Segundo Becker *et al.* (2001) e Yildirim (2007), a borracha de pneus usados acarreta benefícios ambientais, custos reduzidos e reduz as espessuras das camadas de pavimento devido à sua durabilidade e rigidez. Contudo, são necessários tempos de digestão e temperaturas de mistura bastante elevados de forma a dispersar a borracha no betume.

O estireno-butadieno-borracha (SBR) é empregue na modificação do betume com o objetivo de melhorar as propriedades termoplásticas do betume. Aliado a esta melhoria, o SBR também aumenta a viscosidade e melhora a resistência do betume à oxidação (Dessouky *et al.*, 2013). De acordo com Yildirim (2007), o SBR também melhora a ductilidade a baixas temperaturas, a recuperação elástica, bem como as propriedades adesivas e coesivas.

O estireno-butadieno-estireno (SBS) caracteriza-se por ser um copolímero em bloco que aumenta significativamente a elasticidade da mistura. Aliado a isso, segundo Yildirim (2007) e Becker *et al.* (2001), o SBS é provavelmente o polímero mais adequado para modificação do betume e, como tal, vários autores têm vindo a estudar a adição deste polímero. De acordo com Ahmedzade (2013), a adição de SBS no betume aumenta a resistência à deformação permanente em climas com elevada temperatura, aumenta a resistência ao fendilhamento a baixas temperaturas e à fadiga. Para além disso, a introdução de SBS também melhora as propriedades elásticas e a resistência à deformação permanente. A mistura do SBS com o betume apresenta baixos valores de penetração e elevado ponto de amolecimento, o que leva ao aumento da rigidez do betume. Para além das características mencionadas anteriormente, também constatadas por Anjan kumar e Veeraragavan (2011) e Dehouche *et al.* (2012) estes referem que o SBS melhora a resistência à suscetibilidade térmica do betume. Contudo, Kalantar *et al.* (2012) menciona, como desvantagens, o custo elevado do polímero e o facto da sua resistência ao calor e à oxidação ser mais baixa, quando comparada com outros polímeros (polietileno por exemplo). Para além disso, Costa *et al.* (2013) após o estudo com a utilização

de SBS com elevadas e pequenas dimensões, referem que o SBS deve ser utilizado em pequenas dimensões para facilitar a digestão no betume. Também mencionam que os betumes com SBS apresentam alguns problemas de estabilidade ao armazenamento.

2.5 Modificação de betume com óleos usados

Os óleos são usados na pavimentação rodoviária com o objetivo de prevenir o envelhecimento do betume ou até mesmo de o rejuvenescer (Lesueur, 2009, Zargar *et al.*, 2012). O rejuvenescimento do betume é um processo usado para reciclar materiais rodoviários e consiste em tentar recuperar as propriedades iniciais do betume envelhecido, através da adição de pequenas quantidades de óleo. O principal objetivo é que o óleo dilua os asfaltenos provenientes do envelhecimento do betume ao adicionar maltenos (fração volátil do betume) (Lesueur, 2009). Como tal, é introduzido o conceito de reciclagem dos pavimentos, tratando-se de uma tecnologia desenvolvida para reabilitar e/ou substituir camadas de pavimento danificadas (Reyes-Ortiz *et al.*, 2012). Este conceito pode ser uma opção sustentável para a indústria da pavimentação devido aos benefícios ambientais e económicos que apresenta (Oliveira *et al.*, 2012).

Vários estudos sugerem o uso de diferentes tipos de rejuvenescedores, como betumes de elevada penetração, óleos vegetais (Dony *et al.*, 2013), óleos de diluição (Karlsson e Isacson, 2006) e óleo de motor usado (Romera *et al.*, 2006, Silva *et al.*, 2012). Os óleos de diluição, ou óleos aromáticos, são tradicionalmente usados nas borrachas e pneus, pois apresentam elevada compatibilidade com a maioria dos elastómeros sintéticos e naturais (Dasgupta *et al.*, 2007). Devido a este excelente comportamento com a borracha e ao seu reduzido preço, os óleos de diluição são também usados em misturas betuminosas com incorporação de borracha (Dasgupta *et al.*, 2007, Karlsson e Isacson, 2006).

Os óleos usados, segundo o Decreto-Lei 73/2011 de 17 de Junho, são qualquer lubrificante, mineral ou sintético, ou óleos industriais que se tenham tornados impróprios para o uso a que estavam destinados. Os óleos usados de motores de combustão e dos sistemas de transmissão, os óleos lubrificantes usados e os óleos usados para turbinas e sistemas hidráulicos são alguns exemplos de óleos usados. Segundo Romera *et al.* (2006) a adição de rejuvenescedores (óleo usado) reduz a temperatura de mistura e compactação, para além de se tratar de um resíduo e,

como tal, apresenta benefícios, quer a nível ambiental, quer a nível económico. A adição de óleo usado de motor no betume envelhecido aumenta a sua penetração e diminui o ponto de amolecimento. Para além disso, reduz a viscosidade a elevadas temperaturas e reduz a percentagem de vazios e, conseqüentemente, a resistência à compactação é menor e há uma melhoria da trabalhabilidade (Silva *et al.*, 2012). Como se trata de um resíduo, a sua reutilização apresenta benefícios ambientais e económicos.

Os autores Zargar *et al.* (2012) referem no seu estudo, a possibilidade de utilizar óleo de cozinha usado como rejuvenescedor do betume envelhecido, uma vez que se trata de um resíduo que polui rios e aterros. O estudo desses autores surgiu depois dos mesmos terem verificado que outro tipo de óleo (óleo de motor usado) apresentava resultados bastante significativos no rejuvenescimento do betume. A utilização do óleo de cozinha apesar de rejuvenescer o betume envelhecido, não atinge as propriedades do betume convencional, contudo apresenta diferenças no envelhecimento do betume a curto prazo o que deverá ser objeto de estudo.

Outros autores referem a utilização de bio-ligantes como modificadores de betumes, ou mesmo como substitutos parciais ou totais do betume que permitem desenvolver ligantes alternativos que apresentam um comportamento igual ou superior aos betumes convencionais (Peralta *et al.*, 2013).

Deste modo, a utilização de óleo de motor usado como modificador ou substituto parcial do betume, e não apenas como rejuvenescedor, também poderá apresentar vantagens semelhantes às obtidas pelos autores anteriormente mencionados, nomeadamente quando utilizado em conjugação com polímeros que permitam melhorar o comportamento global desses novos betumes modificados que se pretende estudar neste trabalho. Nos próximos Capítulos apresenta-se o estudo que permite aferir se este pressuposto é válido, permitindo assim apresentar um novo produto alternativo para utilização na pavimentação de estradas.

3 MATERIAIS E MÉTODOS EXPERIMENTAIS

3.1 Introdução

O presente capítulo, Materiais e Métodos Experimentais, tem como finalidade definir os materiais e métodos experimentais usados ao longo trabalho apresentado nesta dissertação, bem como os procedimentos para a produção dos ligantes e misturas betuminosas.

No que concerne aos materiais, Subcapítulo 3.2, estes são enumerados e justificados quanto à sua utilização para a modificação do betume. Aliado ao referido, neste subcapítulo menciona-se a proveniência dos materiais e a utilização de um ligante modificado comercial para posterior comparação com os ligantes modificados desenvolvidos. Para além disso, também são referidos a origem e características dos agregados utilizados nas misturas betuminosas.

Por sua vez, no Subcapítulo 3.3 descreve-se os ensaios de caracterização, efetuados aos polímeros e ao óleo de motor usado, ou seja, aos modificadores utilizados nesta dissertação.

No Subcapítulo 3.4 refere-se todo o processo de preparação dos diferentes ligantes modificados, nomeadamente, as percentagens de cada modificador, nomenclatura dos ligantes, misturador utilizado, temperatura e tempo de digestão. Para além disso, este subcapítulo também contempla a descrição de todos os ensaios de caracterização realizados ao betume convencional e betumes modificados.

Por último, no Subcapítulo 3.5 enumera-se toda metodologia de produção das misturas betuminosas, tais como: percentagem de betume, curva granulométrica dos agregados e temperatura de mistura e compactação. O processo de produção do ligante a usar nas misturas betuminosas, bem como a caracterização a realizar às misturas, são também descritos neste subcapítulo.

3.2 Materiais

O estudo apresentado nesta dissertação baseia-se na modificação de betumes. Como tal, os materiais seleccionados foram um betume convencional e dois tipos de modificadores. Os modificadores seleccionados foram polímeros, nomeadamente um plastómero e um elastómero, e por último, óleo de motor usado.

Quanto ao betume utilizado, trata-se de um betume convencional 35/50 da Cepsa, devido ao baixo valor de penetração (permitindo assim usar maior quantidade de óleo) e por se tratar de um betume corrente na pavimentação rodoviária. Desta forma, ao adicionar óleo usado a este betume, seguindo-se a adição de polímeros, será possível manter valores de penetração mais reduzidos que podem aproximar-se dos de um betume modificado comercial também usado na pavimentação, tal como o betume PMB 45/80.

No que concerne aos polímeros (Figura 3.1), a escolha do plastómero polietileno de alta densidade (HDPE) prende-se com o facto de ser um resíduo que existe em grandes quantidades e a baixo custo, e do seu baixo ponto de fusão. Por sua vez, o elastómero estireno-butadieno-estireno (SBS) foi seleccionado por se tratar de um dos polímeros mais usados na pavimentação rodoviária pois proporciona alterações significativas no betume. O HDPE utilizado é um polímero reciclado (fornecido pela Gintegral Gestão Ambiental, S.A.), enquanto o SBS é um polímero virgem (fornecido pela Indústrias Invicta S. A.).

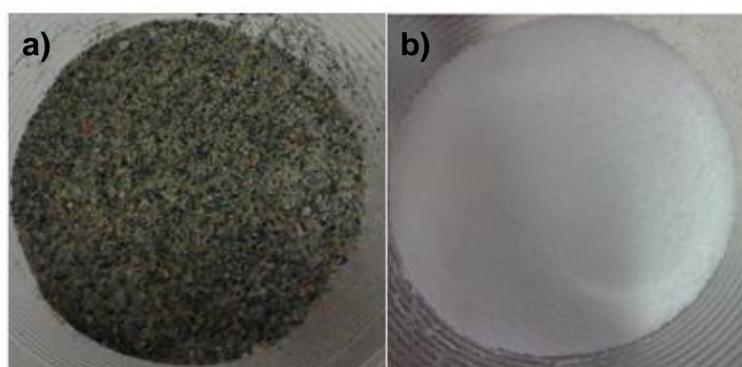


Figura 3.1 – Polímeros moídos utilizados no estudo de modificação de betumes: a) Polietileno de alta densidade (HDPE) e b) Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)

No que diz respeito ao óleo, trata-se de um óleo de motor usado proveniente de veículos pesados, sem qualquer tipo de tratamento.

Esta escolha de materiais permite que se reduza a quantidade de betume utilizado nas misturas betuminosas, pois o óleo usado substituirá uma parte do betume, enquanto os polímeros melhorarão as suas propriedades mecânicas, em especial a resistência à deformação. Desta forma, pretende-se obter um ligante com boas características térmicas e mecânicas e que possua uma taxa de reciclagem de subprodutos industriais elevada. Para além dos materiais acima citados, e de forma a comparar os betumes modificados com um betume modificado comercial, também foi avaliado neste estudo o betume modificado comercial Styrelf.

Relativamente aos materiais utilizados na produção das misturas betuminosas, para além dos betumes modificados a seleccionar, são necessários agregados. Como tal, os agregados seleccionados são agregados britados de origem granítica, com a exceção do filler em pó de origem calcária, ambos fornecidos pela empresa Bezerras Lda. Esses agregados encontram-se divididos em frações, cujas proporções utilizadas serão descritas no Subcapítulo 3.5.

Depois de indicados os materiais aplicados no estudo, seguem-se os diferentes métodos experimentais utilizados nesta dissertação para caracterizar e avaliar o comportamento dos diferentes materiais, dos ligantes modificados, bem como das misturas betuminosas a realizar.

3.3 Caracterização dos materiais utilizados na modificação de betume

A caracterização dos materiais utilizados na modificação do betume convencional é crucial para compreender o seu comportamento, definir propriedades e estimar as alterações que provocará no betume. Segue-se os métodos de ensaios usados para caracterização dos polímeros e do óleo de motor usado.

3.3.1 Polímeros

A caracterização do polietileno de alta densidade (HDPE) e do estireno-butadieno-estireno (SBS) efectuou-se através da sua dimensão (facultada pelo fornecedor), da sua densidade e do seu comportamento térmico pelo Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).

A densidade dos polímeros (ou massa por unidade de volume) permite, para além de caracterizar o polímero, prever o seu custo, uma vez que este é obtido em função do seu peso

específico. Além disso também é uma informação importante para se saber da maior ou menor dificuldade que haverá em garantir a estabilidade ao armazenamento, porque esta característica também depende da diferença de densidade entre o material em suspensão (polímero) e o meio líquido (betume).

A determinação da densidade é realizada segundo ASTM D792 (método A), e consiste em pesar uma dada amostra do polímero ao ar, e em seguida pesá-la submersa em água a 23 °C. De salientar que deve garantir-se que todas as partículas se encontram submersas. Este ensaio apenas foi realizado ao HDPE, pois a densidade do SBS foi fornecida através da ficha técnica do produto.

A caracterização do comportamento térmico dos polímeros realizou-se através do Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), uma vez que determina as temperaturas de transição vítrea e/ou de fusão características de cada material em análise. O ensaio consiste em colocar uma amostra de 10 a 20 mg num pequeno recipiente de alumínio selado, que fica sujeito a um aquecimento de 10 °C/min, num intervalo de - 40 °C a 160 °C ao longo de dois ciclos. O equipamento utilizado para a realização deste ensaio foi o *DSC200 F3* que pode ser visualizado na Figura 3.2, juntamente com o recipiente de alumínio com uma amostra. As alterações no fluxo de calor ao longo destes dois ciclos de aquecimento permitem verificar se existe alguma inflexão e/ou picos que corresponderão a temperaturas de transição vítrea e/ou temperaturas de fusão, respetivamente. De salientar que o equipamento não permite atingir temperaturas inferiores a -40 °C.

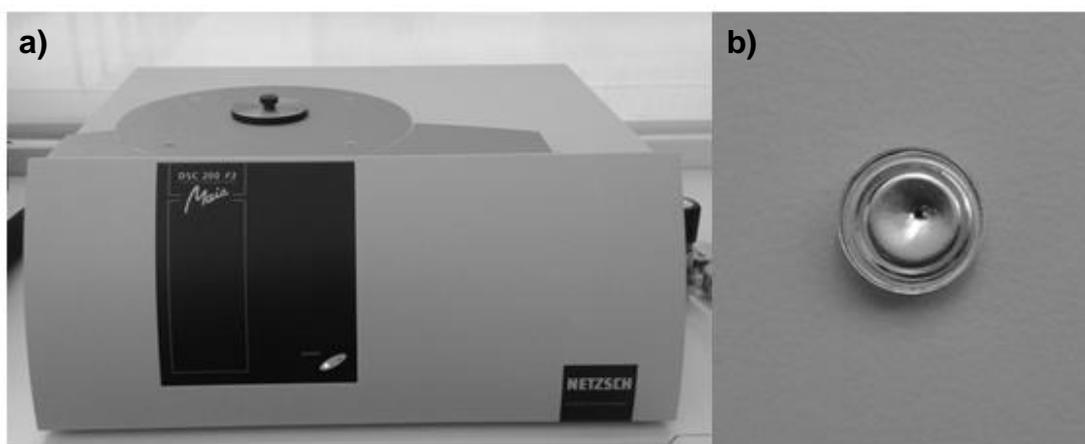


Figura 3.2 – Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial: a) Equipamento e b) recipiente com amostra de ensaio

3.3.2 Óleo de motor usado

Devido à sua reduzida viscosidade e ao seu estado líquido, o óleo de motor usado apenas foi sujeito ao Ensaio de Viscosidade Dinâmica de forma a aferir o seu comportamento a várias temperaturas. Este ensaio encontra-se descrito na secção referente à caracterização do betume convencional e betumes modificados, uma vez que se trata de um ensaio tipicamente utilizado em betumes.

3.4 Preparação e caracterização dos betumes modificados

A preparação dos betumes modificados pode ser dividida em duas partes, nomeadamente a modificação apenas com óleo e a modificação com óleo e respetivos polímeros. Esta divisão fornece indicações acerca do comportamento dos diferentes betumes modificados, sendo possível comparar e estabelecer relações entre eles. Assim, inicialmente foram realizadas duas modificações com óleo com percentagens de 10 % e 20 %, cuja nomenclatura é BO10 e BO20, respetivamente.

Posteriormente, as modificações com os diferentes polímeros (plastómero e elastómero) realizaram-se tendo em conta a quantidade de óleo, ou seja, para percentagens de 10 % de óleo efetuou-se dois betumes cuja quantidade de polímero é 5 % e 2,5 %, denominados BO10P5 e BO10P2.5 (caso se trate do plastómero) e BO10E5 e BO10E2.5 (se for o elastómero). O mesmo procedimento foi realizado para os betumes modificados com 20 % de óleo, com a alteração da percentagem de 2,5 % para 10 % (visto que é necessário utilizar maiores quantidades de polímero para estabilizar o betume após adição de maiores quantidades de óleo). A utilização de 20% de óleo foi definida para procurar maximizar a substituição de betume pelos produtos reciclados em estudo.

Em seguida, apresenta-se uma tabela resumo dos ligantes realizados nesta dissertação (Tabela 3.1), com as respetivas percentagens de cada modificador, bem como a nomenclatura atribuída e que será utilizada ao longo desta dissertação de mestrado.

Tabela 3.1 – Tipo e percentagem de modificador e respetiva nomenclatura

Betume	% de Óleo de Motor Usado	Tipo de Polímero	% de Polímero	Nomenclatura		
	0		0,0	B		
	10		0,0	BO10		
	20		0,0	BO20		
Betume Convencional (35/50)	10	HDPE	5,0	BO10P5		
			2,5	BO10P2.5		
			10,0	BO20P10		
	20		5,0	BO20P5		
			10	SBS	5,0	BO10E5
					2,5	BO10E2.5
10,0	BO20E10					
20	5,0	BO20E5				

A forma de preparação dos diversos betumes modificados, anteriormente mencionados, é semelhante e passará a ser explicada. Ao betume, previamente aquecido a 180 °C, foi adicionado o óleo (com a percentagem requerida) e, caso se aplicasse, o HDPE ou SBS moído (na percentagem correspondente), num misturador de baixa rotação (Figura 3.3), a uma velocidade de 350 rpm. O tempo e temperatura de digestão são de 60 minutos e 180 °C, respetivamente. De salientar que quando é introduzido o óleo e/ou os polímeros é necessário esperar até que a temperatura volte a estabilizar à temperatura de referência. Após a produção dos betumes modificados foram retiradas amostras para os respetivos ensaios de caracterização.



Figura 3.3 – Misturador de baixa rotação

A caracterização do betume convencional e dos betumes modificados é realizada através de um conjunto de ensaios que avaliam o seu comportamento a várias temperaturas. Nesta dissertação os ensaios utilizados para essa caracterização são os seguintes:

- Ensaio de Penetração, a 25 °C, durante 5 segundos;
- Ensaio de Temperatura de Amolecimento pelo método anel e bola;
- Ensaio de Resiliência;
- Ensaio de Viscosidade Dinâmica;
- Ensaio de Reologia e;
- Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento (apenas para os betumes modificados).

Adicionalmente aos ensaios convencionais, e de forma a analisar as características físicas, o comportamento térmico dos betumes em estudo e a morfologia dos betumes modificados, realizaram-se os Ensaio de Fluência e Relaxamento (*Creep-Recovery*), de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e de Microscopia de Fluorescência, respetivamente.

Em seguida serão explanados de forma mais pormenorizada todos os ensaios anteriormente mencionados, e em especial o Ensaio de Fluência e Relaxamento e o Ensaio de Microscopia de Fluorescência, cuja utilização é menos comum na caracterização de betumes.

3.4.1 Ensaio de Penetração a 25 °C

O Ensaio de Penetração, de acordo com a norma EN 1426, consiste na penetração de uma agulha de 100 g numa amostra de betume, durante 5 segundos, a uma temperatura de 25 °C. O valor de penetração é dado pela distância que a agulha penetrou no betume, em décimos de milímetro (Figura 3.4). Este ensaio permite determinar a consistência do betume, bem como obter a sua classificação para temperaturas de serviço, nomeadamente a 25 °C.



Figura 3.4 – Ensaio de Penetração a 25 °C com agulha

Caso os betumes em estudo possuam uma penetração muito elevada (o que acontece após adição do óleo), semelhante aos selantes betuminosos de reduzida viscosidade, e segundo a norma EN 13880-2, o ensaio de penetração deve ser realizado com um cone de 150 g, durante 5 segundo, à temperatura de 25 °C, tal como se pode visualizar na Figura 3.5. O valor da penetração é obtida de forma semelhante ao ensaio anteriormente mencionado (com agulha), contudo não é possível comparar os resultados, uma vez que se tratam de materiais com diferentes finalidades e ensaiados em condições de carregamento distintas.



Figura 3.5 – Ensaio de Penetração a 25 °C com cone

3.4.2 Ensaio de Temperatura de Amolecimento

O Ensaio de determinação da Temperatura de Amolecimento, Figura 3.6, indica a temperatura à qual o betume sofre uma mudança de fase que reduz rapidamente a sua resistência à deformação, ou seja, quando o betume começa a tornar-se líquido. Assim, este ensaio dá a indicação da melhoria à suscetibilidade térmica do betume, permitindo avaliar essa melhoria nos vários betumes modificados em estudo neste trabalho.

Segundo a norma EN 1427, o Ensaio de determinação da Temperatura de Amolecimento, realizado através do método do anel e bola, consiste na colocação de uma amostra de betume em dois anéis, que após arrefecerem são colocados num recipiente com um fluido, água ou glicerina (o último para temperaturas de anel e bola superiores a 80 °C). Em seguida, uma bola de aço com aproximadamente 3,5 g de peso é colocada em cima de cada amostra e o fluido é aquecido a uma taxa de 5 °C/min até o betume se tornar líquido e a bola atingir a base do prato. A temperatura a que a bola atinge a base do prato corresponde à temperatura de amolecimento do betume em estudo.



Figura 3.6 – Ensaio de determinação da Temperatura de Amolecimento

3.4.3 Ensaio de Resiliência (penetração e recuperação)

O Ensaio de Resiliência (penetração e recuperação), segundo a norma EN 13880-3, consiste na aplicação de um deslocamento de 10 mm numa amostra de betume a uma temperatura de 25 °C, através de uma esfera de metal com 17 mm de diâmetro, a uma taxa de 1 mm/s, tal

como mostra a Figura 3.7. Depois do deslocamento é medida, após um intervalo de 20 segundos, a recuperação elástica da amostra, através da redução percentual da penetração.

Este ensaio permite obter a recuperação elástica que o betume modificado possui após a aplicação de uma carga à temperatura de serviço. Os betumes com maiores recuperações elásticas apresentam, por consequência, menores deformações permanentes ao fim de cada ciclo de carga.



Figura 3.7 – Ensaio de Resiliência

3.4.4 Ensaio de Viscosidade Dinâmica

O Ensaio de Viscosidade Dinâmica (Figura 3.8) possibilita a determinação da resistência à deformação diferencial do betume a temperaturas de ensaio mais elevadas, quando a viscosidade do betume é suficientemente baixa para se realizar a mistura e compactação, que são processos essenciais para um correto comportamento futuro da mistura betuminosa. Segundo a norma EN 13302, o viscosímetro rotacional determina a viscosidade do betume através da medição do torque necessário para que o *spindle* mantenha constante a velocidade rotacional em contacto com o betume e dentro dum recipiente cilíndrico ligeiramente mais largo do que o *spindle*. Esta viscosidade é medida a várias temperaturas previamente estipuladas, neste caso dos 100 °C aos 180 °C, com acréscimos de 10 °C.



Figura 3.8 – Ensaio de Viscosidade Dinâmica

3.4.5 Ensaio de Reologia

O Ensaio Reológico permite caracterizar o comportamento viscoelástico do betume convencional e modificado a temperaturas de serviço baixas, intermédias e elevadas, fornecendo características intrínsecas do material, tais como o módulo de rigidez e o ângulo de fase, para várias condições de carga (temperatura e frequência). Aliado a isso ainda pode dar uma indicação da resistência à deformação permanente e fendilhamento.

O ensaio consiste em colocar uma amostra, com cerca de 0,5 mm a 2,0 mm de espessura (neste trabalho o valor usado foi 1,0 mm), entre dois pratos paralelos, com 40,0 mm de diâmetro, aquecidos a uma temperatura constante. Um dos pratos é fixo e o outro faz um movimento rotacional devidamente controlado. Para cada patamar de temperatura estipulado, a amostra fica sujeita a uma extensão fixa, enquanto é aplicada um torque que oscila numa gama de frequências de 10 Hz a 0,1 Hz, segundo a norma EN 14770. Contudo, e uma vez que o aparelho *AR-G2* referido na Figura 3.9 permite uma maior gama de frequências, a gama de frequências adotada para o ensaio foi de 100 Hz a 0,01 Hz.



Figura 3.9 – Equipamento AR-G2 utilizado no Ensaio de Reologia

3.4.6 Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento

Um dos fatores importantes a avaliar num betume modificado é a sua estabilidade ao armazenamento. Deste modo, após a modificação do ligante, este deve ser estável ao armazenamento (características homogéneas em todo o ligante) para que possa ser comercializado como um produto final, de forma a evitar gastos elevados em equipamentos de modificação junto à central.

Esta propriedade dos betumes modificados, segundo a norma EN 13399, é avaliada da seguinte forma: uma amostra homogénea de betume modificado é colocada num tubo de alumínio (com cerca de 160 mm de altura e 30 a 40 mm de diâmetro) que deve ser selado tal como uma pasta dentífrica para procurar impedir o envelhecimento do betume pelo contacto com ar (Figura 3.10). Estes tubos são posteriormente armazenados a 180 °C durante 72 horas. Após o tempo de armazenagem, as amostras são retiradas da estufa e após atingirem a temperatura ambiente são colocadas numa câmara refrigeradora a -10 °C, durante 30 minutos, para facilitar a remoção do alumínio sem danificar as amostras. As amostras são divididas em 3 partes iguais, mas apenas o topo e a base da amostra é que serão submetidas aos ensaios de

caracterização convencionais do betume, nomeadamente o ensaio de penetração a 25 °C, de temperatura de amolecimento, de resiliência e de viscosidade dinâmica.

A estabilidade é garantida se as propriedades do topo e da base cumprirem os requisitos do caderno de encargos do EP (2009), ou seja, se não houver diferenças significativas entre as propriedades do betume recolhido no topo e base dos tubos de armazenamento.



Figura 3.10 – Amostra utilizada no Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento devidamente selada dentro do tubo onde ficou armazenada verticalmente

3.4.7 Ensaio de Fluência e Relaxamento (*Creep-Recovery*)

O Ensaio de Fluência e Relaxamento, segundo a norma AASHTO TP 70-11, permite determinar a resposta elástica e não elástica (deformação permanente) de um betume quando sujeito a dois níveis de tensão, a uma dada temperatura. A temperatura tipicamente utilizada é a temperatura mais elevada do grau de comportamento (*Performance Grade* ou PG, classificação americana dada ao betume de acordo com as temperaturas mínimas e máximas do local de obra e do tráfego de projeto) da zona em estudo.

O ensaio consiste em colocar uma amostra de betume com 1 mm de espessura, num prato de 22 mm à temperatura de 64 °C (considerando a situação climática de Portugal). Em seguida, são aplicados à amostra dois níveis de tensão de 100 Pa e de 3200 Pa. No ciclo de tensão/recuperação a carga é aplicada durante 1 segundo, a que se segue uma recuperação de 9 segundos, e este ciclo é realizado 10 vezes para cada nível de tensão. De salientar que segundo o documento de orientação do *Asphalt Institute (US asphalt institute guidance document)* é possível realizar este mesmo ensaio com várias tensões (incluindo as referidas

pela norma AASHTO TP 70-11), sendo elas 25, 50, 100, 200, 400, 800, 1600, 3200, 6400, 12800 e 25600 Pa. Contudo, o reômetro *StressTech* (Figura 3.11) encontra-se limitado a tensões inferiores a 3200 Pa, não sendo possível realizar o ensaio para os três últimos níveis de tensão.

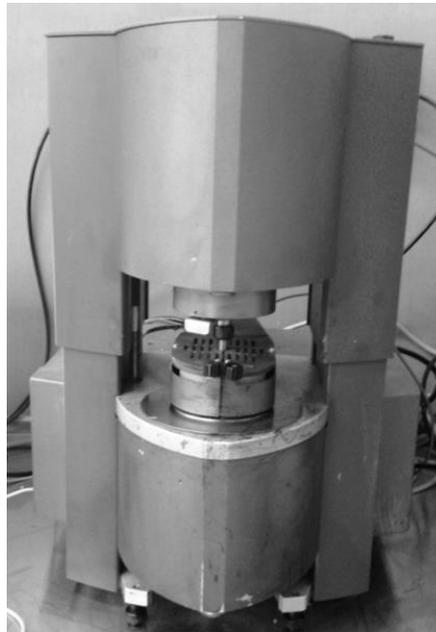


Figura 3.11 – Equipamento StressTech utilizado no Ensaio de Fluência e Relaxamento

3.4.8 Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial

O Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), tal como mencionado anteriormente, permite obter o comportamento térmico de um material, uma vez que determina as temperaturas de transição vítrea e/ou de fusão características de cada material em análise. No caso dos betumes modificados fornece informação sobre as mudanças que os aditivos provocam no comportamento térmico do betume, nomeadamente se aumentam ou diminuem a sua extensão térmica, isto é, a gama de temperaturas entre o ponto de transição vítrea e a temperatura de fusão.

3.4.9 Ensaio de Microscopia de Fluorescência

O Ensaio de Microscopia de Fluorescência tem como objetivo estudar a morfologia (microestrutura) dos betumes modificados, isto é, permite verificar a distribuição homogênea ou heterogênea do polímero no betume e a sua compatibilidade (Airey, 2002). Para além disso,

fornece indicação das diferenças de dispersão que ocorrem quando os betumes modificados são produzidos usando misturadores diferentes e dimensões de polímeros distintos.

A microscopia de fluorescência baseia-se no facto dos polímeros aumentarem de tamanho devido à absorção de alguns constituintes do betume e por exibirem características fluorescentes quando sujeitos à luz ultravioleta (Topal, 2010). Deste modo, as amostras (filme delgado de betume modificado numa lamela de vidro, Figura 3.12a) são examinadas à temperatura ambiente, através de um microscópio *Olympus BH2-RFCA*, incorporado com luz ultravioleta (Figura 3.12b). Por sua vez, as imagens são obtidas por uma câmara de microscopia *Leica DFC3000 G*. Devido às propriedades fluorescentes dos polímeros, estes aparecem nas imagens como pontos de luz sobre um fundo escuro que corresponde ao betume.

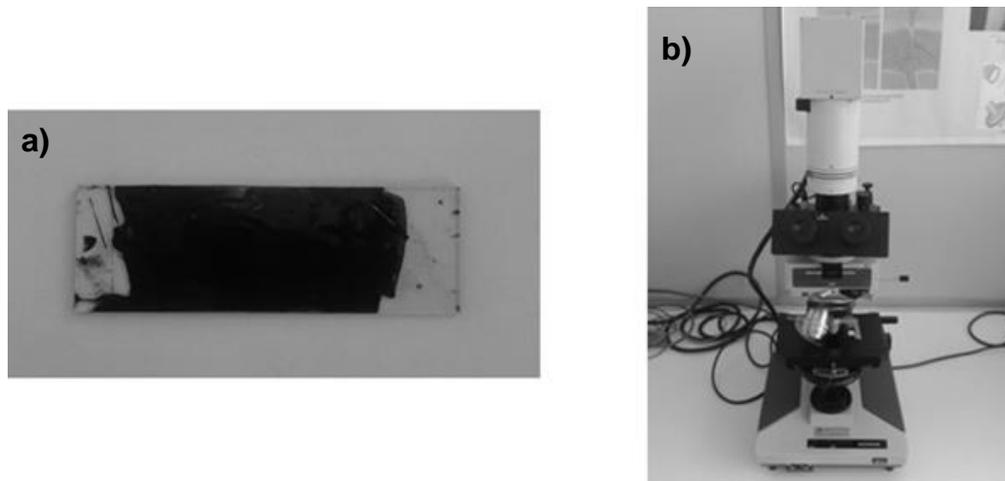


Figura 3.12 – Ensaio de Microscopia de Fluorescência: a) amostra de betume modificado; b) microscópio de fluorescência

3.5 Produção e caracterização das misturas betuminosas

Após seleção dos ligantes modificados mais promissores desenvolvidos neste estudo, e tendo por base uma formulação já existente numa mistura convencional que utiliza o betume base, foram realizadas as misturas betuminosas com os ligantes modificados. Nessa formulação foi possível aferir a percentagem de betume (5 %), a quantidade de cada tipo de agregado utilizado (Tabela 3.2), bem como a temperatura da mistura (betume e agregados) e temperatura de compactação de 180 °C e 160 °C, respetivamente. Manteve-se a mesma formulação para todas as misturas para reduzir as variáveis em análise, de modo a centrar o estudo no desempenho dos novos betumes modificados em comparação com o betume base.

Tabela 3.2 – Quantidade de material usado nas misturas betuminosas

Material	Pó 0/4	Brita 4/6	Brita 6/14	Filer calcário
Quantidade (%)	41	10	47	2

A quantidade de material usado nas misturas betuminosas foi obtida tendo em conta os fusos granulométricos para misturas AC 14 Surf, impostos pelos Cadernos de Encargos. Estes fusos funcionam como limite inferior e superior e a curva granulométrica do material em estudo deve estar compreendida dentro destes limites. Deste modo, é possível ter uma maior garantia de que o comportamento do material selecionado será o esperado para misturas deste tipo. Segue-se na Figura 3.13 a curva granulométrica do material usado nas misturas betuminosas, assim como os fusos impostos pelo Caderno de Encargos.

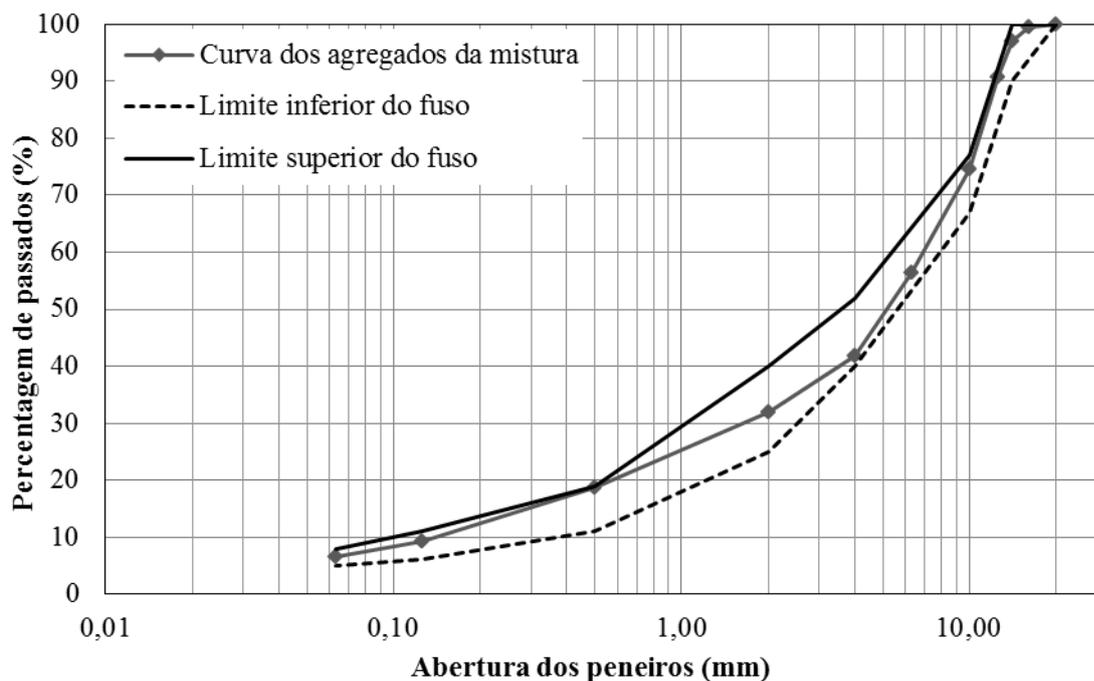


Figura 3.13 – Curva granulométrica da mistura de agregados das misturas estudadas e respetivo fuso para misturas AC 14 Surf

As misturas betuminosas em questão, classificadas como AC 14 Surf (betão betuminoso para camada de desgaste), foram realizadas inicialmente com o betume base e depois com betumes modificados com a mesma percentagem de óleo mas com diferentes polímeros. Para a modificação destes ligantes a utilizar na mistura alterou-se ligeiramente o procedimento em relação ao usado durante o estudo dos betumes, nomeadamente no tipo de misturador, no

tempo de digestão do ligante e na dimensão do polímero. Assim, utilizou-se o misturador convencional para adição do óleo e do polímero com dimensão máxima de 4 mm até atingir a temperatura de referência. Em seguida, colocou-se num misturador de alta rotação a 7200 rpm, durante 20 minutos tendo em conta a temperatura de referência (Figura 3.14).

Esta alteração de procedimento deveu-se à aquisição de um equipamento IKA T 65 D ULTRA-TURRAX no âmbito do Projecto *Plastiroads*, que permite uma dispersão mais eficaz dos polímeros, a velocidades mais elevadas, sem necessidade de os moer (Kalantar *et al.*, 2012). Para além disso, este equipamento possibilita a produção de grandes quantidades de ligante, essenciais para a produção de misturas, e ainda reduz significativamente o tempo de digestão do polímero no betume. Contudo, foi necessário avaliar esta capacidade de dispersão comparando morfológicamente um betume com polímero moído produzido no misturador convencional, com um betume produzido no misturador de alta rotação com polímero em grânulos. Esta análise morfológica será apresentada posteriormente no Capítulo 4, durante a fase de análise de resultados. Juntamente com essa análise morfológica foram também realizados ensaios de caracterização básica, obtendo-se valores semelhantes, o que permitiu validar a utilização deste misturador na produção de betumes modificados para produção das misturas betuminosas.



Figura 3.14 – Misturador de alta velocidade IKA T 65 D ULTRA-TURRAX

Para cada tipo de mistura foram obtidos seis provetes *Marshall* (para análise de sensibilidade à água), nove vigas (para determinação do módulo de rigidez e resistência à fadiga) e duas lajetas (para avaliação da deformação permanente). Os provetes Marshall, com 6,3 cm de altura e 10,1 cm de diâmetro, foram compactados com 75 pancadas em cada face no compactador Marshall. Por sua vez, para as vigas e lajetas a compactação foi realizada com um cilindro de rasto liso, de cerca de 800 kg e com vibração. De salientar que as dimensões das vigas é de 38,0 cm de comprimento, 6,3 cm de largura e 5,1 cm de altura. Por sua vez, as lajetas possuem uma altura de 4 cm e um comprimento e largura de 30 cm. Os provetes com estas dimensões são obtidos por corte de lajes com maiores dimensões.

Posteriormente à produção das misturas betuminosas e obtenção dos provetes de ensaio é necessário proceder à avaliação do seu desempenho através do Ensaio de Sensibilidade à Água, do Ensaio de Determinação do Módulo de Rigidez, do Ensaio de Fadiga (por flexão em quatro pontos) e do Ensaio de Deformação Permanente, que serão descritos posteriormente. Através destes ensaios é possível avaliar o comportamento das misturas quando sujeitas a diferentes carregamentos e condições meteorológicas. Contudo, e antes da realização destes ensaios, é fundamental proceder a uma análise volumétrica dos provetes a ensaiar. Deste modo, a determinação das características volumétricas será realizada através da baridade máxima teórica das misturas (BMT) e da baridade aparente em provetes de misturas betuminosas (BA).

3.5.1 Características volumétricas

A formulação de uma mistura passa por determinar o volume de betume e de agregado para produzir uma mistura com determinadas características, ou seja, trata-se de um processo volumétrico. Deste modo, compreender a relação massa/volume de uma mistura torna-se crucial para verificar se os requisitos exigidos para a mistura betuminosa são cumpridos.

A baridade máxima teórica (BMT) é uma relação entre a massa e o volume de uma mistura, sem vazios, a uma dada temperatura. A BMT é determinada segundo o procedimento A (volumétrico) da norma EN 12697-5, e consiste em colocar uma quantidade de amostra seca, não compactada, no interior de um picnómetro (cujo volume e peso é previamente conhecido) e pesar o conjunto. Em seguida, enche-se o picnómetro com água desionizada e retira-se o ar do seu interior com a introdução de vácuo a 4 kPa, durante 15 minutos, e com o auxílio de

uma mesa vibratória (Figura 3.15). Posteriormente coloca-se o picnómetro em banho-maria a uma temperatura de 25 °C, durante 30 minutos e pesa-se o conjunto.



Figura 3.15 – Picnómetro e mesa vibratória utilizados na determinação da BMT

Por sua vez, a baridade aparente (BA) é uma relação entre a massa e o volume de uma mistura, com vazios, a uma dada temperatura. A norma EN 12697-6 refere a possibilidade de determinar a baridade aparente através de vários métodos, de acordo com o tipo de mistura em análise. Partindo deste pressuposto, e como as misturas em análise são misturas fechadas e não absorventes, o método selecionado é o de baridade seca, ou seja, o método A. Este ensaio consiste em pesar o provete seco, para em seguida pesar o provete imerso em água. Para além disso, é necessário medir a temperatura da água a que se realizou o ensaio, para obter a baridade da água à temperatura de ensaio.

3.5.2 Ensaio de Sensibilidade à Água

O Ensaio de Sensibilidade à Água tem como principal finalidade avaliar a resistência das misturas betuminosas às ações climáticas, nomeadamente à água. A ação da água pode alterar a durabilidade da mistura, pois desencadeia mecanismos de degradação, tais como perda de adesividade betume agregado e perda de coesão do betume.

Deste modo, e de acordo com a norma EN 12697-12, são necessários seis provetes cilíndricos, que após caracterização volumétrica são divididos em dois grupos (com baridades e alturas semelhantes). Um desses grupos é mantido à temperatura ambiente (Figura 3.16a), enquanto o outro grupo é mantido imerso em água a 40 °C, entre 68 a 72 horas (Figura 3.16b). De forma

a garantir que todos os vazios dos provetes que ficarão imersos são preenchidos com água, estes devem previamente ficar imersos e sujeitos a vácuo durante 30 minutos. Finalizado o período estipulado pela norma, os provetes são colocados a 15 °C ao ar ou em água, dependendo do grupo em questão, pelo menos 2 horas. Após este processo, os provetes são ensaiados à tração indireta, tal como se pode visualizar na Figura 3.16c), para obter a resistência à tração indireta dos provetes secos e imersos (ITS_d e ITS_w , respetivamente). O rácio da resistência à tração indireta entre os provetes molhados e secos (ITSR) fornece a indicação da sensibilidade do provete à água, sendo que valores de ITSR mais altos indicam que a mistura é pouco sensível à água.

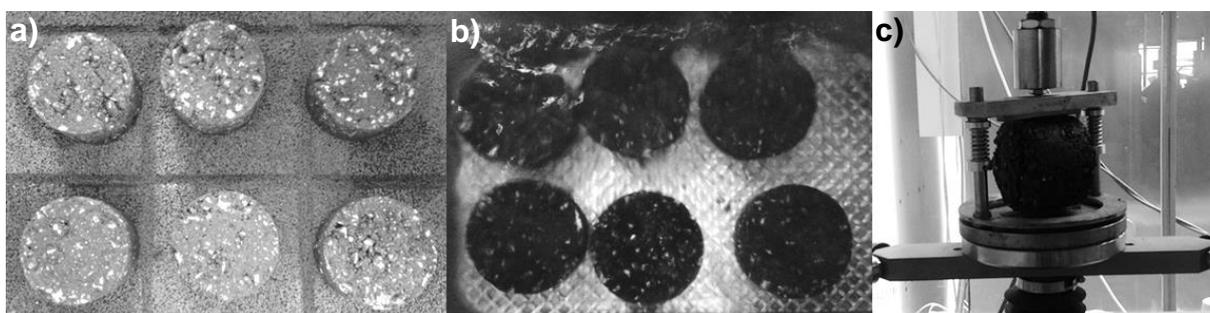


Figura 3.16 – Etapas do Ensaio de Sensibilidade à Água: a) provetes secos; b) provetes imersos; c) ensaio de tração indireta

3.5.3 Ensaio de Determinação do Módulo de Rigidez por flexão em quatro pontos

O módulo de rigidez de uma mistura betuminosa depende da temperatura e do tempo de carregamento, ou seja, da velocidade de circulação dos veículos. Como tal é necessário determinar a rigidez a diferentes temperaturas, bem como a diferentes níveis ou frequências de carregamento.

Tendo por base a norma EN 12967-26, as amostras de cada mistura foram ensaiadas à temperatura de 20 °C referida na norma. Para a temperatura indicada efetua-se um varrimento de frequências de 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 8, 10 e 0,1 Hz de modo a avaliar o módulo de rigidez nas condições de carregamento mais usuais nos pavimentos. A repetição da frequência de 0,1 Hz tem como objetivo validar o ensaio ao garantir que a amostra não ficou danificada, isto é, a carga aplicada não fendilhou as vigas. O ensaio é realizado nos mesmos provetes que são em seguida ensaiados à fadiga, visto que este ensaio é não destrutivo (Figura 3.17). O ensaio é realizado em controlo de extensão, para um nível de extensão suficientemente baixo que

esteja no regime de comportamento linear do material. No ensaio determina-se o nível de tensão que é necessário aplicar para se atingir a extensão desejada, e a relação entre a tensão e extensão permite determinar uma propriedade intrínseca do material, ou seja, o módulo de rigidez.



Figura 3.17 – Equipamento do Ensaio de Determinação de Módulo e Ensaio de Fadiga por flexão em quatro pontos

3.5.4 Ensaio de Fadiga por flexão em quatro pontos

O Ensaio de Fadiga permite determinar a capacidade de uma mistura betuminosa em resistir a esforços de flexão repetidos sem atingir a rotura ou fendilhamento, denominada de resistência à fadiga. A determinação desta propriedade assume elevada importância na medida em que o fendilhamento por fadiga é um dos principais mecanismos de ruína dos pavimentos.

O ensaio realiza-se tendo por base a norma AASTHO TP 8-94 e inicia-se com a colocação das amostras prismáticas a ensaiar a uma temperatura controlada de 20 °C, durante pelo menos 2 horas, de forma a garantir que toda a amostra se encontra à temperatura exigida. Em seguida, estas amostras são colocadas no equipamento (Figura 3.17) à temperatura anteriormente mencionada, e sujeitas a uma carga contínua sinusoidal de 10 Hz. Este ensaio é realizado com controlo de extensão, e como tal, a rotura por fadiga ocorre ao fim dum dado número de aplicações de carga, nomeadamente quando há uma redução de metade do valor

inicial do módulo de rigidez da mistura betuminosa. O mesmo procedimento foi realizado a vários provetes, sujeitos a distintos níveis de extensão, sendo possível determinar a lei de fadiga da mistura em estudo, ou seja, a relação entre o nível de extensão aplicada e o número de ciclos que a mistura suporta antes de fendilhar por fadiga.

3.5.5 Ensaio de Deformação Permanente

O Ensaio de Deformação Permanente (Figura 3.18), conhecido por ensaio de pista ou *Wheel Tracking Test*, permite determinar a suscetibilidade das misturas betuminosas à deformação sob cargas repetidas a temperaturas de serviço mais altas. Como tal, uma lajeta é sujeita à passagem sucessiva de uma roda, que simula a passagem dos veículos na estrada, onde é medida a evolução da profundidade da rodeira que esta provoca. Tendo por base a NP 12967-22, o ensaio foi realizado no equipamento pequeno, colocando a lajeta ao ar, a uma temperatura de 50 °C, sujeita a uma força de 700 N provocada pela roda, durante 10000 ciclos com frequência de 0,44 Hz. Este ensaio permite obter informação acerca da profundidade máxima da rodeira (RD_{AIR}), a percentagem da profundidade de rodeira máxima (PRD_{AIR}) e a taxa de deformação em ensaio de pista (WTS_{AIR}).



Figura 3.18 – Ensaio de Deformação Permanente

Depois de descritos os materiais e métodos de ensaio utilizados neste trabalho, segue-se o Capítulo 4, onde serão apresentados os resultados e respetiva análise dos materiais, ligantes e misturas betuminosas em estudos.

4 ANÁLISE DE RESULTADOS

4.1 Introdução

A Análise de Resultados tem como principal objetivo expor, analisar e relacionar os resultados obtidos através dos diferentes ensaios de caracterização, que em conjunto devem responder aos objetivos propostos inicialmente neste trabalho. Esta análise permite determinar e avaliar as características dos betumes modificados e compará-las com as características do betume convencional e do betume modificado comercial. Para além disso, neste capítulo também se avalia o desempenho das misturas betuminosas produzidas com os betumes modificados que apresentaram melhores propriedades. De salientar que neste capítulo também se validam algumas alterações de procedimentos já mencionadas no Capítulo 3.

No Subcapítulo 4.2 apresenta-se os resultados da caracterização dos diferentes polímeros utilizados e do óleo de motor usado. Para além disso, compara-se as propriedades dos polímeros em estudo com as propriedades mencionadas nas referências bibliográficas, e prevê-se o seu comportamento quando adicionado ao betume.

No que concerne ao Subcapítulo 4.3 expõe-se a análise dos ensaios de caracterização dos betumes modificados, bem como as principais conclusões e a comparação com o betume convencional e com o betume modificado comercial.

Relativamente ao Subcapítulo 4.4 avalia-se o desempenho das misturas betuminosas modificadas com os ligantes selecionados através de ensaios de avaliação do desempenho. Esse desempenho é também comparado com o de uma mistura betuminosa convencional de forma a garantir a sua possível utilização na pavimentação rodoviária.

O último subcapítulo permite estimar os custos dos novos ligantes, comparando-os com o custo do betume convencional e do betume modificado comercial. Para além disso, avalia-se a redução que estes ligantes possam causar nos custos das misturas betuminosas.

4.2 Caracterização dos materiais utilizados na modificação do betume

A caracterização dos materiais utilizados na modificação do betume é crucial para compreender o seu comportamento e desta forma verificar as alterações que possam surgir

quando incorporados no betume. Deste modo, passará a apresentar-se a caracterização do polietileno de alta densidade (HDPE) e do estireno-butadieno-estireno (SBS) e, por último, do óleo de motor usado. De salientar que a caracterização do betume convencional será realizada juntamente com os betumes modificados para uma melhor comparação de resultados.

Relativamente aos polímeros, tal como foi mencionado no Capítulo 3, foram caracterizados tendo em conta a sua dimensão e densidade, bem como o seu comportamento térmico. Por sua vez, o óleo de motor usado foi caracterizado através da sua viscosidade a médias e elevadas temperaturas.

O polietileno de alta densidade e o estireno-butadieno-estireno foram fornecidos em grânulos com uma dimensão máxima de 4 mm (Figura 4.1b e 4.1d), sendo posteriormente moídos para se transformarem num pó com dimensão inferior a 0,45 mm (Figura 4.1a e 4.1c).



Figura 4.1 – Polímeros: a) HDPE moído; b) HDPE granular; c) SBS moído; d) SBS granular

Numa fase inicial, de estudo dos ligantes modificados, o polímero utilizado foi o moído, para garantir que todo o polímero ficava disperso no betume e se conseguia fundir sem necessidade de utilizar tempos de digestão muito elevados, uma vez que se utilizou um misturador convencional de baixa velocidade de agitação para a realização da modificação dos betumes (o único existente nessa altura). Posteriormente adquiriu-se um misturador de alta velocidade, que devido à sua elevada rotação permite utilizar uma dimensão do polímero de 4 mm (grânulos), uma vez que se garante que todo o polímero é disperso e se funde no betume e óleo numa forma muito mais rápida (como se verá posteriormente).

Esta alteração foi importante porque a moagem dos polímeros é um processo moroso e com custos, visto que apenas se consegue moer pequenas quantidades de cada vez num moinho

mecânico que obriga a utilizar azoto líquido para congelar os polímeros (de modo a evitar que estes fundam durante a moagem). Assim, o processo de moagem era inviável para preparação de grandes quantidades de betume modificado, como foi necessário nas misturas betuminosas.

A determinação da densidade dos polímeros tem como principal objetivo complementar a sua caracterização e, para além disso, também poderá dar indicação do comportamento dos betumes modificados à estabilidade ao armazenamento. Após a determinação da densidade do HDPE obteve-se o valor de $0,810 \text{ g/cm}^3$, cujo valor é inferior ao intervalo de densidades comum para o HDPE ($0,942 \text{ g/cm}^3$ a $0,965 \text{ g/cm}^3$). Todavia, o HDPE usado é um polímero reciclado, e como tal, poderá ter sofrido processos químicos e mecânicos que alteraram as suas características, inclusive a sua densidade. Quanto à densidade do SBS, obtida através da ficha técnica do produto, este apresenta o valor de $0,935 \text{ g/cm}^3$, compreendido entre o intervalo de $0,930 \text{ g/cm}^3$ e $1,100 \text{ g/cm}^3$ típico do SBS. Verifica-se assim que ambos os polímeros têm densidades inferiores ao betume, tendo tendência para subir quando armazenados no betume, sendo maior a diferença de densidades no caso do HDPE que deverá apresentar piores características de estabilidade ao armazenamento.

A análise térmica dos polímeros permite verificar os diferentes comportamentos do polímero com o aumento da temperatura. Desta forma é possível verificar se à temperatura típica utilizada na modificação do betume e à temperatura de serviço das misturas betuminosas, o polímero se encontra em estado líquido ou sólido. Como tal, é necessário identificar a temperatura de fusão e/ou temperatura vítrea dos polímeros. A temperatura de fusão corresponde à temperatura à qual o polímero se torna líquido. Por sua vez, a temperatura de transição vítrea ocorre quando o polímero passa a exibir um comportamento dúctil. De notar que os polímeros semi-cristalinos, tal como o HDPE, possuem temperatura de transição vítrea e de fusão, enquanto os polímeros amorfos (SBS) apenas exibem temperatura de transição vítrea.

Assim, utilizando o Ensaio de Calorimetria Exploratória Diferencial é possível verificar que o HDPE apresenta uma temperatura de fusão (T_m) de $134 \text{ }^\circ\text{C}$, representada pelo pico na Figura 4.2. Este valor é bastante próximo da temperatura característica de fusão de um HDPE, cerca $136 \text{ }^\circ\text{C}$ segundo Garforth e Stancliffe (1994). Contudo, não foi possível determinar a temperatura de transição vítrea (tipicamente na ordem dos $-85 \text{ }^\circ\text{C}$) devido à limitação do equipamento em obter temperaturas inferiores a $-40 \text{ }^\circ\text{C}$.

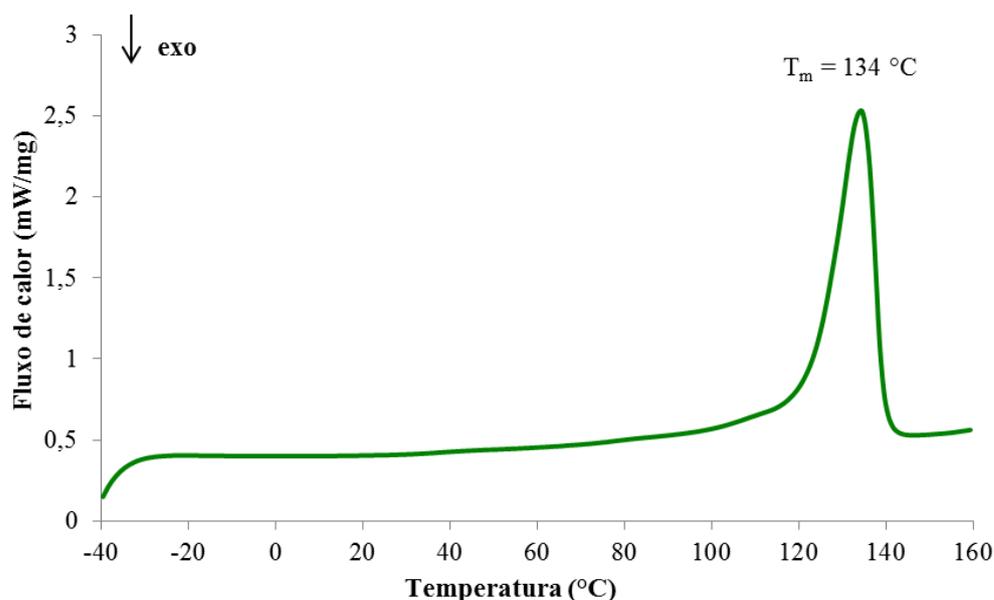


Figura 4.2 – Curva DSC do polímero HDPE reciclado

No que concerne ao SBS, e tendo em conta a curva DSC correspondente (Figura 4.3), verificou-se que não possui pico de fusão, tal como seria de esperar. Contudo, apresenta uma inflexão no intervalo dos 60 °C ao 80 °C, a que corresponde uma temperatura de 74 °C. Esta temperatura é bastante próxima da temperatura de transição vítrea (T_g) representativa do bloco de estireno (que de acordo com Kennedy *et al.* (2009) é cerca de 69 °C) e, como tal, poderá ser considerada como uma das temperaturas de transição vítrea do SBS. A temperatura vítrea correspondente ao bloco de butadieno, próxima dos -90 °C, não é possível identificar devido à limitação do equipamento, já mencionada anteriormente.

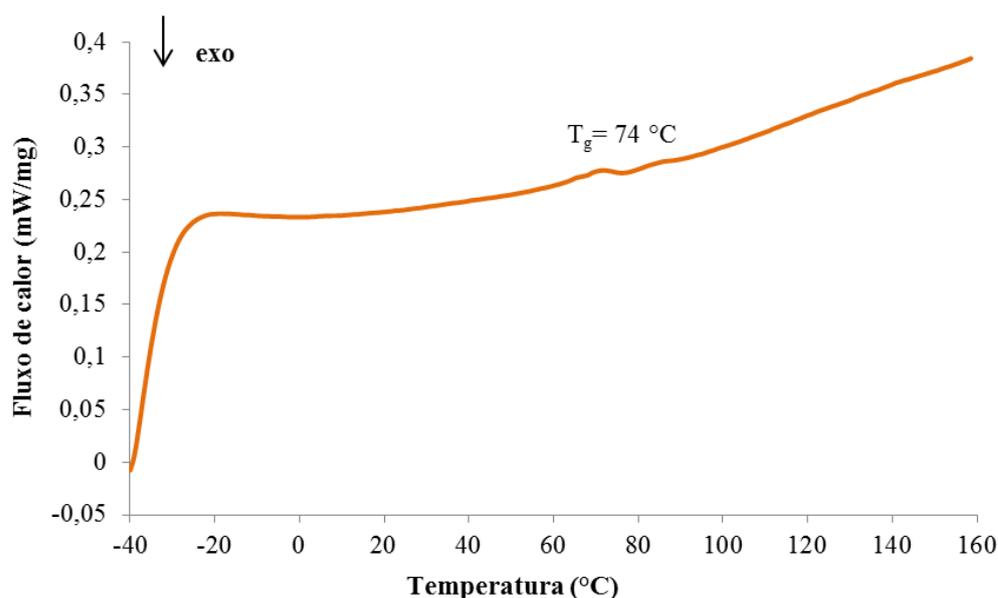


Figura 4.3 – Curva DSC do polímero SBS

Da análise das curvas DSC é possível concluir que para a temperatura de modificação dos betumes, 180 °C, o HDPE e SBS apresentam um comportamento líquido e dúctil, respetivamente. Deste modo, garante-se que o HDPE será facilmente disperso no betume contrariamente ao SBS, que devido ao seu comportamento dúctil (e não líquido) a elevadas temperaturas é mais difícil de dispersar no betume. Contudo, após a produção do betume modificado, os polímeros não ficaram visíveis, apresentando o betume um aspeto homogéneo a “olho nu”, o que significa que o SBS ficou finamente disperso numa suspensão no betume. A análise mais detalhada desta dispersão no betume será apresentada na análise da microscopia de fluorescência.

Por sua vez, a análise do comportamento do óleo a médias e elevadas temperaturas permite conhecer melhor o seu comportamento, bem como prever a sua influência quando utilizado na modificação do betume. A modificação com óleo de motor usado tem como objetivo reduzir a quantidade de betume nas misturas betuminosas e, como se trata de um material proveniente da destilação do petróleo, a sua compatibilidade com o betume prevê-se satisfatória. Tal como se pode visualizar na Figura 4.4, o óleo de motor usado apresenta, ao longo do intervalo de temperaturas em estudo, viscosidades inferiores à viscosidade recomendada ao betume para a produção de misturas (cerca de 0,3 Pa.s). Para além disso, o óleo de motor usado apresenta uma redução significativa após os 120 °C, atingindo o valor de 0,004 Pa.s aos 180 °C (temperatura utilizada para a produção das misturas nesta dissertação).

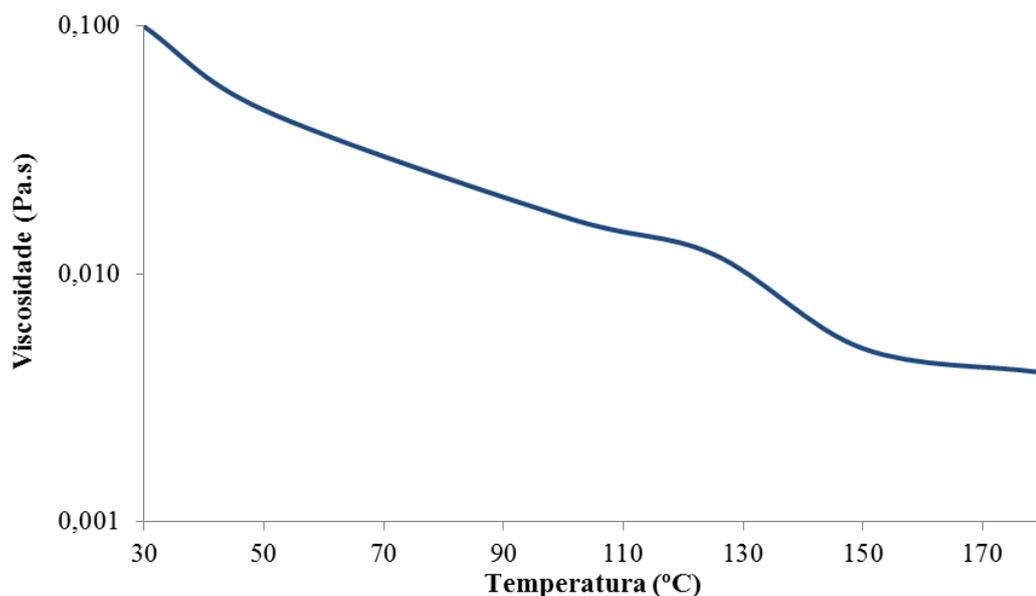


Figura 4.4 – Viscosidade do óleo de motor usado

Os baixos valores de viscosidade apresentadas pelo óleo permitirão a redução da viscosidade do betume convencional, e aliado a isso, beneficiarão o processo de fabrico de misturas. Ao mesmo tempo, devem tornar o betume menos consistente na gama de temperaturas de serviço verificadas nos pavimentos, prevendo-se uma redução do módulo de rigidez e da resistência à deformação que se vai procurar compensar através da modificação com polímeros.

4.3 Caracterização e seleção dos betumes modificados

Após a caracterização dos materiais a utilizar para as modificações, procedeu-se à produção dos ligantes modificados, inicialmente apenas com 10 % e 20 % óleo de motor usado e, em seguida, com 5 %, 2,5 % e 10 % dos diferentes polímeros. Todos estes ligantes modificados, além do próprio betume convencional e dum betume modificado comercial (Styrelf), foram sujeitos à caracterização já mencionada no Capítulo 3, Materiais e Métodos. Os dados e a análise dessa caracterização serão em seguida explanados.

4.3.1 Caracterização Básica dos Betumes

No sentido de avaliar o comportamento dos diferentes betumes modificado, para as diferentes percentagens de óleo usado e para os diferentes polímeros, realizaram-se inicialmente os ensaios convencionais de caracterização desses betumes. Os ensaios de caracterização básica compreendem o Ensaio de Penetração a 25 °C, o Ensaio de Temperatura de Amolecimento, o Ensaio de Resiliência e o Ensaio de Viscosidade Dinâmica, uma vez que fornecem informação imediata e de fácil comparação com o betume convencional e o betume modificado comercial.

Relativamente ao Ensaio de Penetração, e tal como se pode observar na Figura 4.5, os betumes modificados apenas com óleo (BO10 e BO20) apresentam uma penetração bastante superior à do betume convencional e do betume modificado comercial. Este aumento de penetração deve-se ao facto de o óleo atuar como um rejuvenescedor, e como tal, aumentar a componente volátil do betume e conseqüentemente diminuir a sua rigidez. Relativamente aos betumes modificados com óleo e polímero, estes apresentam penetração superior ao betume convencional e ao Styrelf. Os valores de penetração de alguns destes betumes (BO10P5, BO20P10, BO10E5 e BO20E10) correspondem a um betume 50/70, sendo que os restantes

apresentam penetrações muito elevadas. Contudo, quando comparados com os betumes apenas com óleo (BO10 e BO20), os betumes modificados com óleo e polímero apresentam uma penetração muito mais baixa. Esta diferença de penetração ocorre devido à introdução do polímero que aumenta a rigidez do betume, e por conseguinte, diminui a penetração. De salientar que a barra referente ao betume BO20 possui uma tonalidade mais clara, uma vez que o ensaio foi realizado com o cone de penetração (e não com a agulha como os restantes betumes), devido à baixa viscosidade desse betume modificado (semelhante à de um selante).

Os resultados do ensaio de penetração mostram que é fundamental utilizar polímeros para garantir um aumento da rigidez do betume após introdução do óleo. Pelos resultados obtidos neste trabalho, verifica-se ainda que a quantidade de polímero a adicionar deve ser pelo menos metade da quantidade de óleo anteriormente adicionada ao betume, de modo a garantir um valor de penetração adequado para pavimentação. Esta constatação já permite iniciar uma seleção dos betumes com melhor desempenho para as fases seguintes.

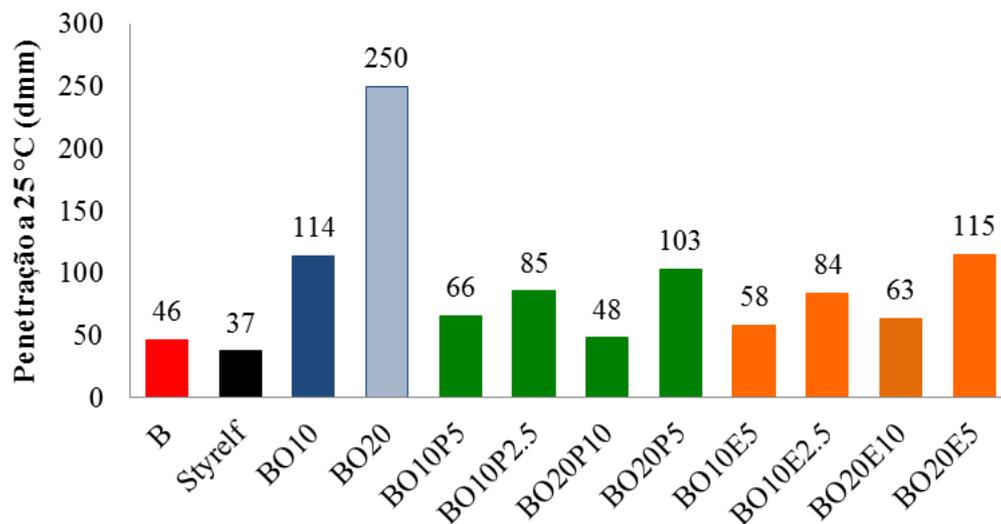


Figura 4.5 – Penetração a 25 °C do betume base e dos betumes modificados

Partindo do princípio que betumes com elevadas penetrações apresentam normalmente baixas temperaturas de amolecimento, seria de esperar que o mesmo ocorresse nos betumes em estudo. Todavia, este princípio só se verificou nos betumes modificados apenas com óleo e no BO10P2.5. Os restantes betumes modificados apresentaram temperaturas de amolecimento iguais ou superiores à do betume convencional e alguns deles chegam mesmo a apresentar temperaturas superiores à do betume modificado comercial (Figura 4.6). Apesar dos valores de penetração serem ligeiramente superiores (o que poderá levar a um módulo de rigidez mais

baixo), as temperaturas de amolecimento são elevadas, o que em conjunto poderá contribuir para que as misturas com estes ligantes possuam maior resistência à fadiga. Para além disso, e tendo em conta a análise destes resultados, será de esperar que estes betumes apresentem maior resistência a temperaturas elevadas sem sofrer muitas deformações.

Outro aspeto relevante diz respeito à influência dos dois produtos utilizados na modificação sobre as propriedades do betume modificado. Aparentemente, o óleo tem uma maior influência no valor de penetração, enquanto os polímeros (quando a quantidade de polímero é superior a 2,5%) têm uma ação preponderante a temperaturas mais elevadas, às quais se determina a temperatura de amolecimento.

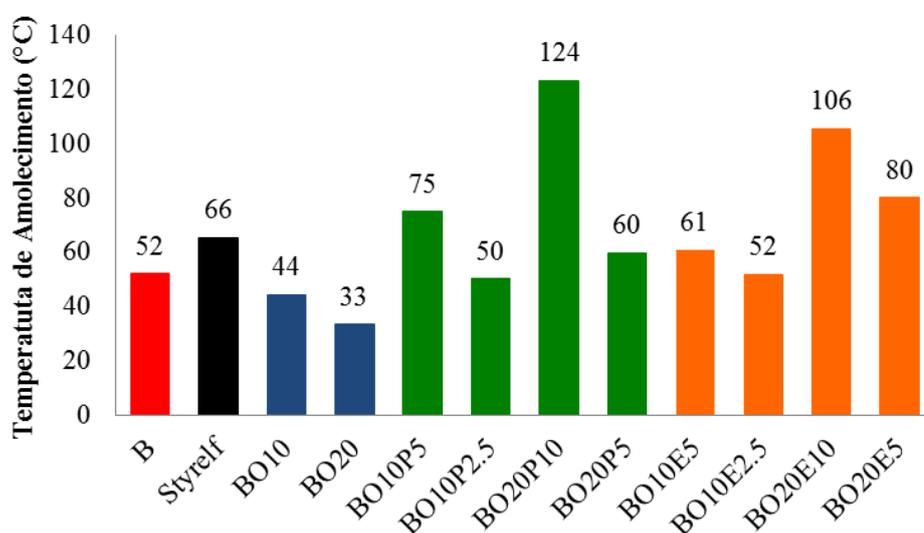


Figura 4.6 – Temperatura de Amolecimento do betume base e dos betumes modificados

Da análise conjunta dos resultados de penetração e temperatura de amolecimento é possível verificar algumas tendências tendo em conta a quantidade de óleo utilizada e a quantidade e tipo de polímero. De acordo com a Figura 4.7 é possível verificar que com o aumento da percentagem de polímero, e para a mesma percentagem de óleo de motor usado (10 %), a penetração diminui e a temperatura de amolecimento aumenta, tal como seria de esperar. Contudo, o decréscimo da penetração é praticamente linear nos dois polímeros, mas a penetração do HDPE é superior à do SBS para praticamente todas as percentagens de polímero. Por sua vez, o crescimento da temperatura de amolecimento é praticamente linear no SBS, enquanto o crescimento do HDPE é mais acentuado após a percentagem de 2,5 %. Para além disso, para percentagens inferiores a cerca de 3 % o SBS apresenta maior

temperatura de amolecimento do que o HDPE, mas para percentagens superiores, a temperatura de amolecimento é bastante inferior à do HDPE. Quando comparados com o Styrelf, e para atingir o seu valor de penetração, seria necessário aumentar a quantidade de polímero. Todavia, para obter a temperatura de amolecimento do Styrelf apenas a percentagem de SBS teria que ser aumentada, uma vez que com o HDPE a temperatura é obtida para percentagens superiores a cerca de 4 %.

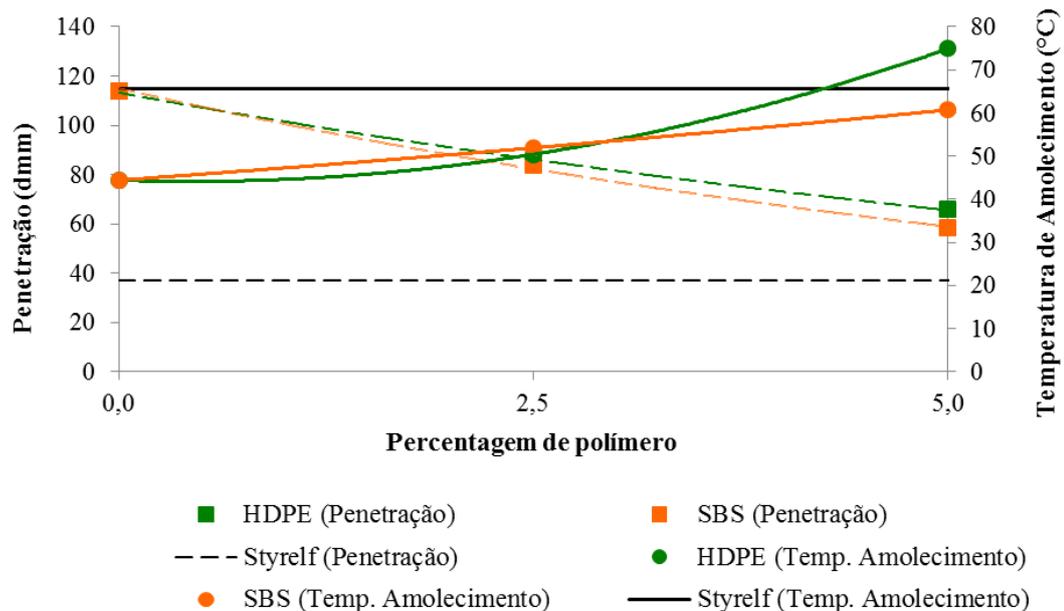


Figura 4.7 – Variação da penetração e temperatura de amolecimento em função da percentagem de HDPE e SBS, em betumes com 10 % de óleo

Para uma percentagem superior de óleo de motor usado (20 %) o mesmo tipo de tendência é verificada quanto à penetração e temperatura de amolecimento (Figura 4.8). Contudo, o decréscimo de penetração é bastante mais acentuado do que com 10 % de óleo, e para além disso, o SBS apresenta maior penetração em relação ao HDPE, contrariamente ao que aconteceu com 10 % de óleo (eventualmente porque há uma melhor compatibilidade do óleo com o SBS). De notar que para 0 % de polímero os marcadores possuem uma cor diferente, e tal facto deve-se ao tipo de ensaio utilizado para determinação da penetração (como já foi referido). No que diz respeito à temperatura de amolecimento o SBS apresenta um aumento da temperatura de amolecimento muito acentuado para percentagens de polímero inferiores a 5 % e mais lento para percentagens superiores, contrariamente ao HDPE cujo crescimento é mais reduzido para percentagens baixas e muito rápido para percentagens mais elevadas. No entanto, a temperatura de amolecimento do Styrelf é igual ou inferior para percentagens

superiores a 3 % e a 5,5 % de SBS e HDPE, respetivamente. A penetração, por sua vez, só deverá ser atingida para percentagens de polímeros superiores a 10 %.

Em resumo, quando se analisa de forma conjunta ambos os ensaios verifica-se que a utilização de 20 % de óleo, juntamente com diferentes percentagens e tipos de polímeros, resulta em maiores variações de comportamento que mostram o maior risco associado a esta opção. Além disso, verifica-se que só é possível atingir valores de penetração adequados com elevadas quantidades de polímero, situação que origina temperaturas de amolecimento muito elevadas. Assim, embora a utilização de 20 % de óleo permitisse maximizar a utilização de resíduos, aparentemente esta percentagem não iria permitir obter um desempenho adequado.

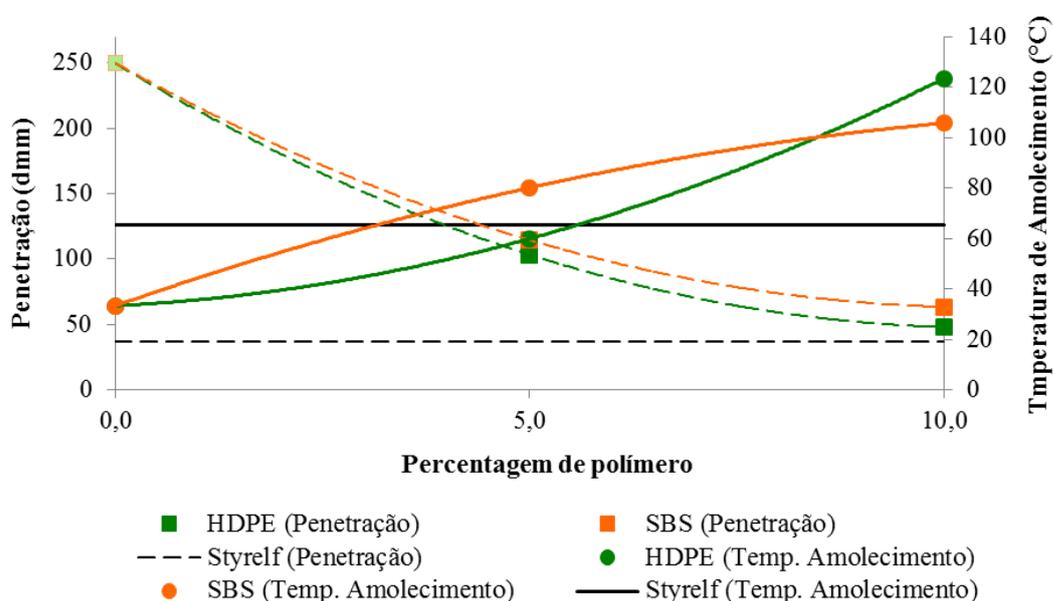


Figura 4.8 – Variação da penetração e temperatura de amolecimento em função da percentagem de HDPE e SBS, em betumes com 20 % de óleo

No que concerne ao Ensaio de Resiliência era de esperar que o SBS aumentasse a resiliência do betume convencional, uma vez que se trata de um elastómero, e como tal, melhora as propriedades elásticas do betume. De acordo com a Figura 4.9, verifica-se que o SBS apresenta, para as mesmas percentagens de óleo e polímero, valores superiores de resiliência quando comparado com o HDPE. Para além disso, é possível constatar que quanto maior a quantidade de polímero maior a resiliência, e que a redução da quantidade de óleo origina um aumento da resiliência. Quando comparados com o betume modificado comercial, os betumes modificados com HDPE apresentam valores de resiliência muito inferiores, com exceção do

betume BO20P10 onde o valor é igual. Contudo, quando confrontado com os betumes modificados com SBS, o Styrelf apresenta um valor de resiliência inferior ou igual, com exceção do betume BO10E2.5 que apresenta um valor de resiliência inferior (o que volta a demonstrar que a quantidade de polímero a utilizar após adição do óleo deve ser superior a 2,5%). No que diz respeito aos betumes modificados apenas com óleo, estes não apresentam nenhuma capacidade resiliente. Desta análise é possível concluir que os betumes modificados com SBS apresentam bom comportamento elástico, e como tal, deverão apresentar boa resistência à deformação permanente e uma menor acumulação de dano após cada aplicação de carga, o que pode também significar um melhor desempenho à fadiga.

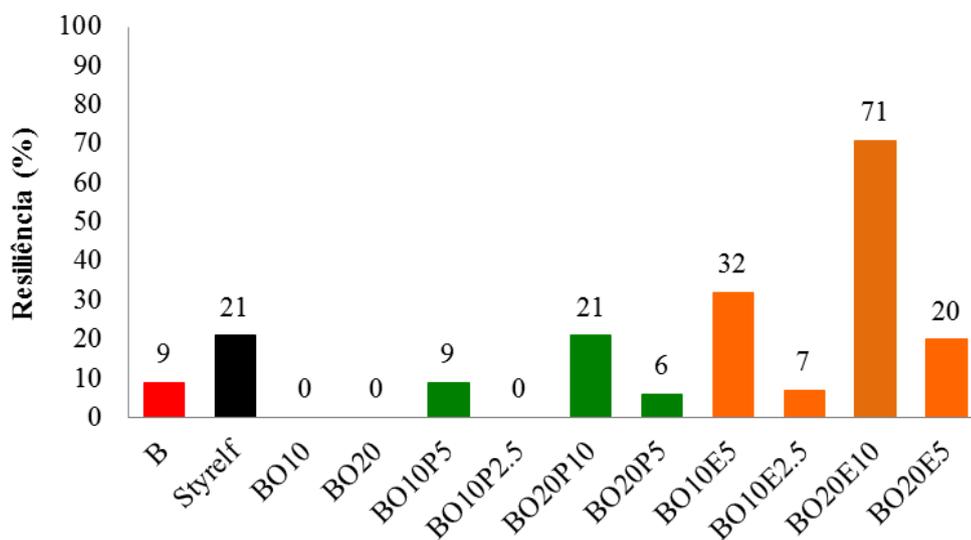


Figura 4.9 – Resiliência do betume base e dos betumes modificados

No que diz respeito ao Ensaio de Viscosidade Dinâmica, e como se pode observar na Figura 4.10, todos os betumes modificados com 10 % de óleo de motor usado e com os diferentes polímeros apresentaram uma viscosidade igual ou superior ao betume convencional (B). Da análise da Figura 4.10 pode constatar-se que os betumes modificados com maior percentagem de polímero apresentam maior viscosidade e que os betumes com SBS exibem maior viscosidade do que os betumes com HDPE. Contudo, entre os 130 °C e os 150 °C, os betumes com SBS e com HDPE apresentam uma viscosidade bastante próxima, voltando os betumes com SBS, nas temperaturas superiores, a possuir maior viscosidade. De salientar que, tal como seria de esperar, a introdução de óleo de motor usado reduz a viscosidade do betume, e como tal, a sua viscosidade é menor do que a do betume convencional. Relativamente ao betume modificado comercial Styrelf é de referir que apresenta elevada viscosidade a baixas temperaturas, mas apresentam uma redução significativa da sua viscosidade com o aumento

da temperatura. Quando comparados com este betume, o BO10E5 apresenta maior viscosidade até aos 125 °C, e para as restantes temperaturas a viscosidade é inferior ou igual. Por sua vez, a viscosidade do betume BO10P5 é inferior ao betume Styrelf, aproximando-se nas temperaturas superiores. Os restantes betumes apresentam na totalidade das temperaturas viscosidade inferior à do betume modificado comercial.

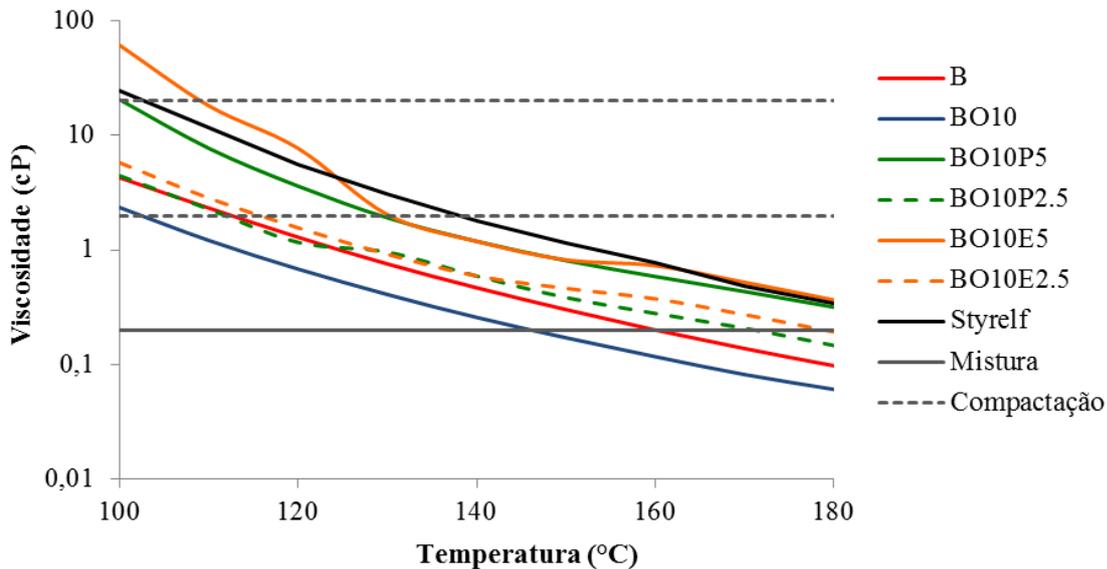


Figura 4.10 – Viscosidade dinâmica dos betumes convencional, comercial e modificados com 10 % de óleo e polímeros

O acréscimo na percentagem de óleo de motor usado (de 10% para 20%) reduz substancialmente a viscosidade do betume, tal como se pode verificar na Figura 4.11. Para além disso, verifica-se que para elevadas percentagens de polímero (10 %), o decréscimo da viscosidade com o aumento de temperatura não é uniforme, e que para temperaturas inferiores a 120 °C e 110 °C não é possível medir a viscosidade dos betumes BO20P10 e BO20E10, devido ao seu elevado valor. Para a percentagem de 5 % de polímero verifica-se que para temperaturas inferiores a 140 °C o betume BO20P5 apresenta maior viscosidade do que o betume BO20E5, mas para temperaturas superiores ambos apresentam viscosidades muito similares. Quando comparados com o Styrelf, os betumes BO20E10 e BO20P10 exibem uma viscosidade bastante superior. Por sua vez, os betumes BO20E5 e BO20P5 apresentam viscosidade superior até às temperaturas de 110 °C e 120 °C, respetivamente, mas nas restantes temperaturas a sua viscosidade é inferior chegando a ser próxima do Styrelf nos 180 °C.

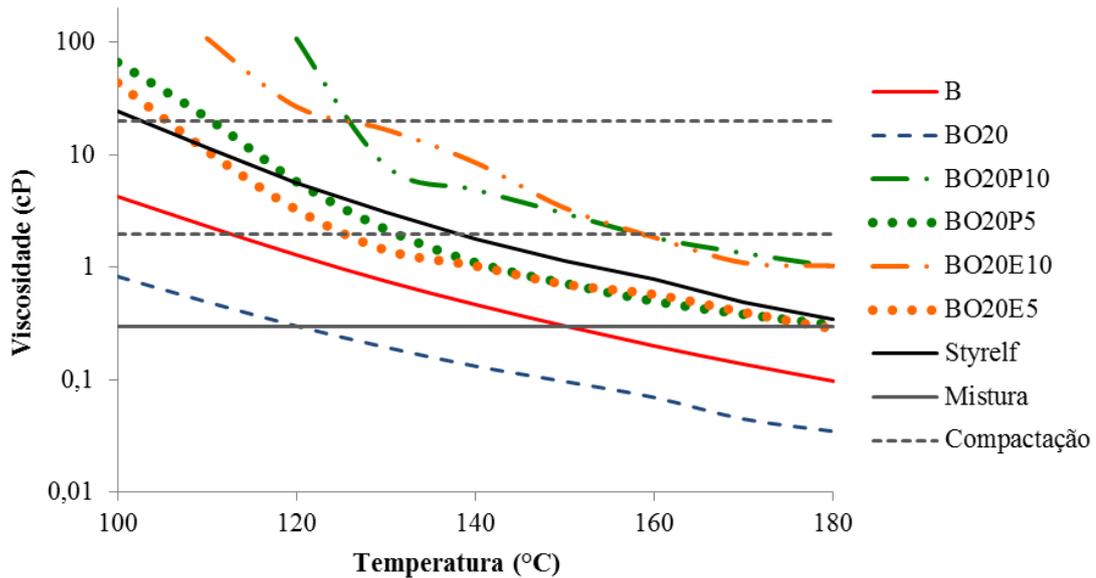


Figura 4.11 – Viscosidade dinâmica dos betumes convencional, comercial e modificados com 20 % de óleo e polímeros

A viscosidade dinâmica também permite obter a temperatura ideal de mistura e compactação de acordo com a viscosidade recomendada para cada um dos casos. A viscosidade ideal para produção de misturas é cerca de 0,3 Pa.s (reta cinza da Figura 4.10 e Figura 4.11), enquanto a temperatura de compactação deve estar compreendida entre os 2 Pa.s e os 20 Pa.s (reta cinza a traço interrompido). Neste sentido, praticamente todos os betumes modificados com óleo e polímero apresentam uma viscosidade igual ou próxima dos 0,3 Pa.s, aos 180 °C, com exceção dos betumes BO20E10 e BO20P10. Quanto à temperatura de compactação quase a totalidade dos betumes modificados com polímeros atinge os 2 Pa.s a temperaturas inferiores a 130 °C. Por sua vez os betumes com elevada percentagem de óleo e de polímero (BO20E10 e BO20P10) atingem essa mesma viscosidade aos 160 °C. Os betumes modificados apenas com óleo (BO10 e BO20) atingem os 0,3 Pa.s a temperaturas de cerca de 150 °C e 120 °C, respetivamente. Todavia nem chegam a atingir a gama de viscosidades ideal para compactação. Desta análise verifica-se que numa forma geral a temperatura ideal de produção da mistura é de 180 °C, enquanto a temperatura ideal de compactação é inferior a 130 °C (exceto para os betumes com 10% de polímero, cuja utilização é pouco viável).

Ao analisar os vários resultados de viscosidade, verifica-se que a utilização de 10% de óleo e 5% de polímero resultou numa evolução da viscosidade mais próxima do betume modificado comercial, reforçando ideia de selecionar esta fórmula para fases seguintes do estudo.

Os betumes modificados podem ser classificados de acordo com os requisitos/propriedades estipulados no Caderno de Encargos do EP (2009), e só desta forma podem ser empregues na pavimentação rodoviária. O Caderno de Encargos do EP (2009) apresenta intervalos de valores que os betumes modificados devem respeitar, referentes a alguns ensaios de caracterização básica mencionados anteriormente. Nomeadamente, requisitos de consistência a temperatura de serviço intermédia, medida através do Ensaio de Penetração a 25 °C, e de consistência à temperatura de serviço elevada, obtida através do Ensaio de Temperatura de Amolecimento.

De acordo com os resultados de penetração e da temperatura de amolecimento é possível concluir que os betumes BO10P5, BO10E5, BO20P10 e BO20E10 podem ser classificados como PMB 45/80, uma vez que apresentam valores de penetração compreendidos entre 45 dmm e 80 dmm e temperaturas de amolecimento superiores a 55 °C. Os restantes betumes não cumpriam o requisito da temperatura de amolecimento, e como tal, não foi possível obter uma classificação.

4.3.2 Estabilidade ao Armazenamento

A avaliação da Estabilidade ao Armazenamento é outra propriedade que consta do Caderno de Encargos do EP (2009), uma vez que se exige que os betumes modificados se mantenham estáveis quando armazenados. Os betumes modificados devem apresentar uma variação de penetração, entre o topo e a base, inferior a 9 dmm. Para além disso, a variação da temperatura de amolecimento não pode ser superior a 5 °C. O principal problema da modificação de betumes é o facto de ocorrer separação dos constituintes, ou seja, os polímeros separam-se do betume, aglomerando-se geralmente no topo do ligante (Costa *et al.*, 2013). Devido à elevada dissociação dos constituintes e à dificuldade de tornar o betume homogéneo após aquecimento, não foi possível retirar amostras do topo do betume BO20E10. Por outras palavras, praticamente todo o SBS ficou armazenado no topo, apresentando o comportamento típico de uma borracha, sendo impossível recolher para caracterização. Para além deste betume, não foi possível realizar o ensaio de viscosidade ao betume BO10E5 devido à sua consistência bastante próxima de uma borracha (Figura 4.12).



Figura 4.12 – Consistência do topo do ligante BO10E5 após o ensaio de estabilidade ao armazenamento

De acordo com a Figura 4.13, na qual se apresenta a variação de penetração após o ensaio de estabilidade ao armazenamento, os betumes modificados apenas com óleo apresentam valores de penetração muito semelhantes após armazenamento, cuja variação é inferior à exigida pelo Caderno de Encargos. Deste modo, a modificação com óleo é uma modificação bastante estável, uma vez que o ligante se mantém homogêneo após armazenamento. O mesmo comportamento é verificado com o betume modificado comercial, cuja características do topo e base se mantiveram constantes e cuja variação das mesmas é inferior à exigida pelo caderno de encargos do EP (2009). Quanto aos betumes modificados neste estudo o mesmo não se pode constatar, uma vez que apresentam variações superiores aos limites regulamentares, com a exceção do BO20P10 e BO10E2.5. Para além disso, pode constatar-se que nos betumes com 10 % de óleo e HDPE a diminuição do polímero aumenta a variação das características do topo e base (topo apresenta maior rigidez). Por sua vez, os betumes com SBS e 10 % de óleo verifica-se o contrário, ou seja, a diminuição do polímero diminui a variação das propriedades do topo e base, sendo a base que apresenta menor penetração. Contudo, com o aumento da percentagem de óleo para 20 %, os betumes com 5 % de polímero exibem bases mais rígidas do que os topos, ou seja, bases com menor penetração.

Em suma, verifica-se alguma variabilidade nos resultados de penetração realizados aos topos e às bases dos betumes modificados, o que em parte se deve à dificuldade em obter as amostras em condições adequadas para realização dos ensaios (como se demonstrou na Figura 4.12). No essencial, verifica-se que os betumes modificados em desenvolvimento não são

estáveis ao armazenamento, sendo necessário melhorar esta característica para ser possível comercializar o produto numa forma mais fácil e rentável. No entanto esta propriedade pode ser melhorada futuramente com aditivos, ou com processos mecânicos, físicos e químicos, pelo que a viabilidade de utilização destes ligantes não fica comprometida pelo incumprimento deste requisito.

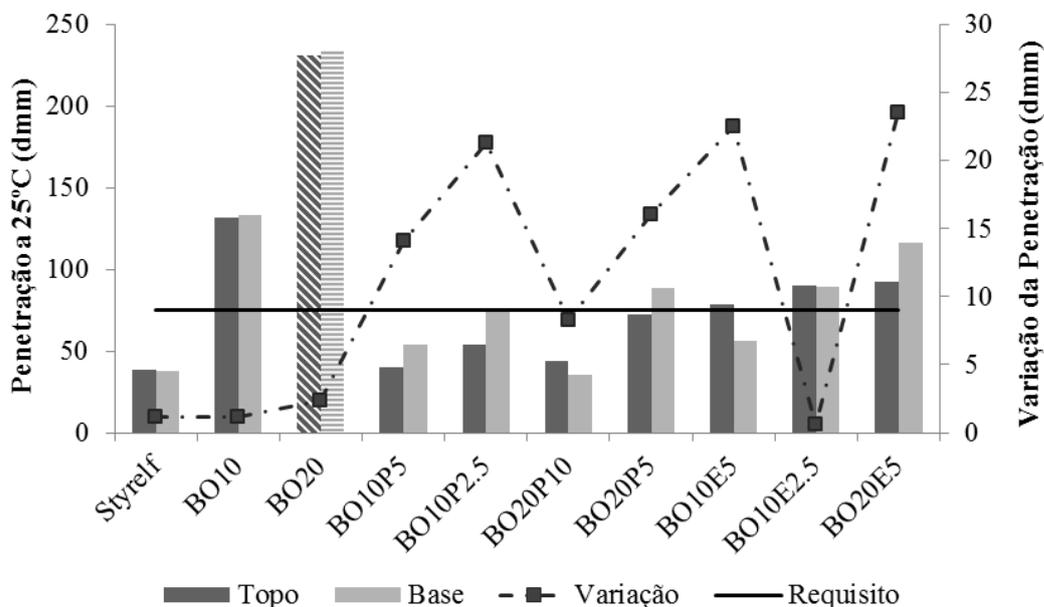


Figura 4.13 – Penetração a 25 °C e respetiva variação dos topos e bases provenientes do Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento

Ao visualizar a Figura 4.14 verifica-se que a variação da temperatura de amolecimento do topo e base do betume modificado comercial e dos betumes modificados apenas com óleo (BO10 e BO20) é inferior à exigida pelo caderno de encargos do (EP, 2009). Os restantes betumes modificados apresentam variações bastante superiores às impostas. As elevadas temperaturas de amolecimento dos topos devem-se à presença excessiva de polímero. Como os polímeros apresentam densidades inferiores às do betume, os polímeros tendem a subir durante a fase de armazenamento, tornando os topos dos betumes modificados mais resistentes ao aumento de temperatura, chegando mesmo a atingir temperaturas de amolecimento superiores a 100 °C.

Estes resultados reforçam a conclusão de que os novos betumes modificados não são estáveis ao armazenamento, devendo de futuro tomar-se as medidas necessárias para solucionar este problema, em especial se estes ligantes demonstrarem ter um desempenho e um custo que os coloquem numa situação competitiva a nível de mercado.

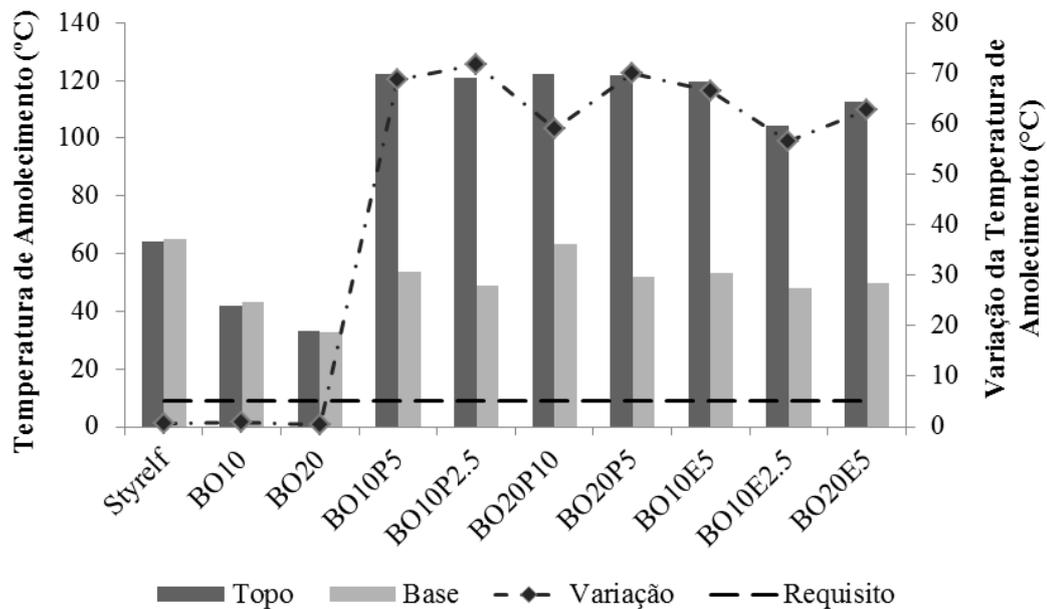


Figura 4.14 – Temperatura de Amolecimento e respetiva variação dos topos e bases provenientes do Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento

O EP (2009) apenas exige a realização dos ensaios de Penetração a 25 °C e Temperatura de Amolecimento aos topos e bases dos betumes modificados. Todavia realizou-se aos topos e bases os ensaios de caracterização básicas já realizados aos betumes modificado, ou seja, também se realizou os Ensaio de Resiliência e de Viscosidade Dinâmica.

A elevada presença de polímero nos topos faz com os valores de resiliência destes sejam bastante mais elevados dos que as bases (Figura 4.15). Os topos dos betumes modificados com SBS apresentam valores de resiliência superiores a 60 %, devido ao comportamento elástico deste tipo de polímero. Os valores de resiliência dos topos dos betumes modificados com HDPE são superiores aos das bases, tal como se verificou nos betumes com SBS. No entanto, como o HDPE não altera significativamente a elasticidade do betume, os valores dos topos são bastantes inferiores quando comparados com betumes modificados com SBS. Os betumes que apresentaram valores similares nos ensaios de penetração e temperatura de amolecimento (Styrelf, BO10 e BO20) também apresentam valores semelhantes no que concerne à variação da resiliência.

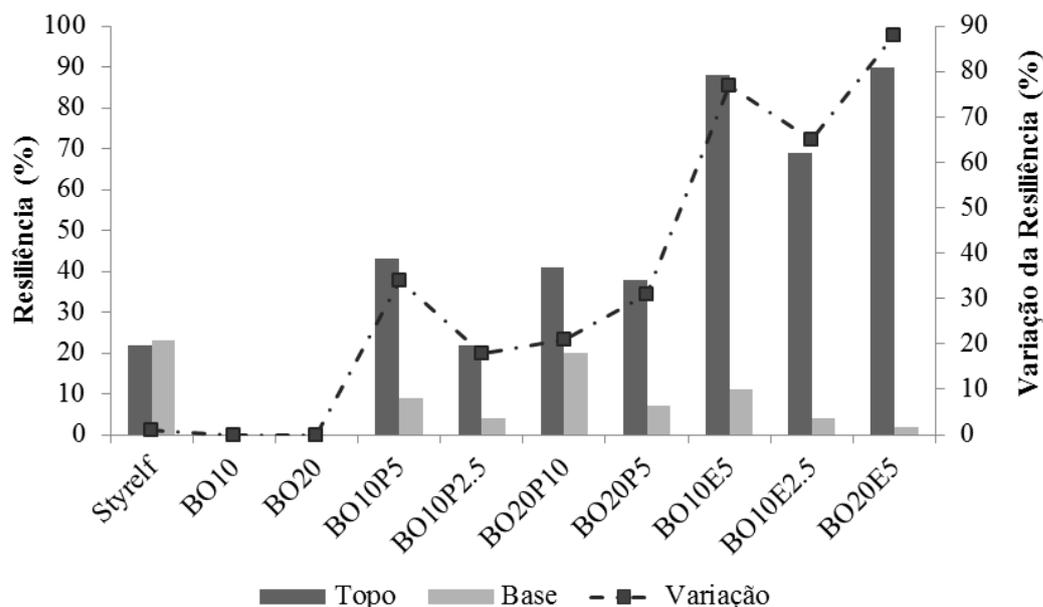


Figura 4.15 – Resiliência e respetiva variação dos topos e bases provenientes do Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento

No que concerne aos Ensaio de Viscosidade Dinâmica apenas se analisou a variação da viscosidade para a temperatura de 135 °C, uma vez que se trata da temperatura habitual de compactação e cujos valores de viscosidade devem estar compreendidos entre 2 a 20 Pa.s.

De acordo com a Figura 4.16, a variação das viscosidades do topo e base para o Styrelf, BO10 e BO20 são inferiores a 1 Pa.s, ou seja, as viscosidades do topo e base são bastante próximas, ou praticamente iguais. Esta semelhança de características do topo e base destes ligantes confirmam o comportamento homogêneo após armazenamento já antes verificado. Contudo, as viscosidades dos restantes betumes modificados apresentam variações significativas, sendo que os topos dos ligantes são mais viscosos do que as bases. Para além disso, todas as bases apresentam viscosidade inferior a 2 Pa.s, com exceção do Styrelf e do betume BO10P5. Por sua vez, os topos dos betumes modificados com óleo não atingem essa viscosidade e os topos dos betume BO20P10 e BO10E5 apresentam valores de viscosidade superiores a 20 Pa.s.

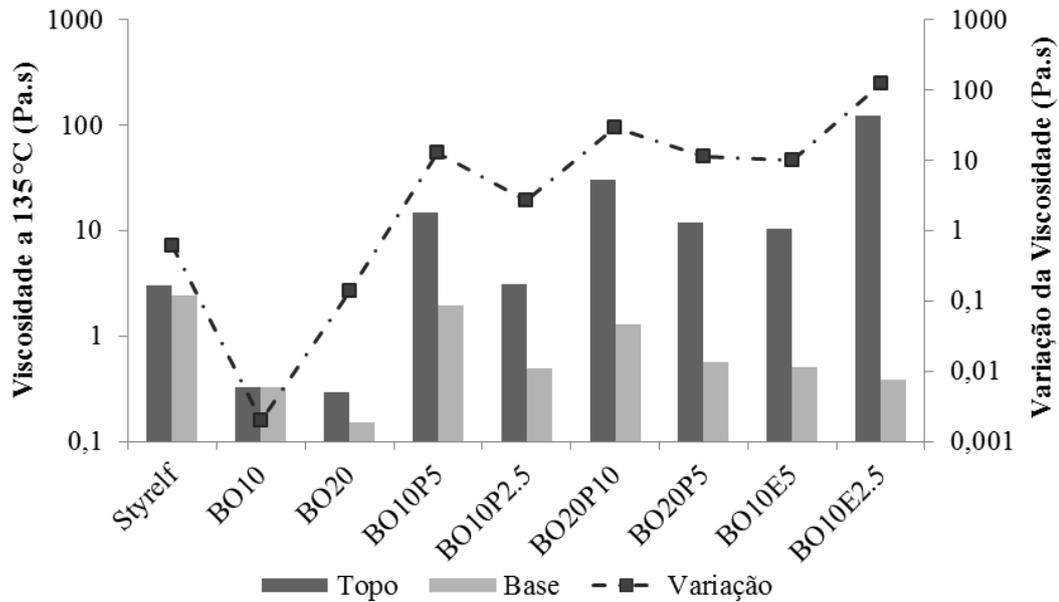


Figura 4.16 – Viscosidade a 135 °C e respectiva variação dos topos e bases provenientes do Ensaio de Estabilidade ao Armazenamento

De acordo com a análise efetuada, os betumes modificados BO10P5, BO10E5 e BO20E10, classificados como PMB 45/80, não cumprem os valores impostos para a variação da penetração e temperatura de amolecimento. De salientar que o betume BO20P10 apresenta uma variação de penetração válida para este tipo de betumes modificados, contudo a variação da temperatura é superior à exigida. A totalidade dos betumes modificados com óleo e polímero não demonstram estabilidade ao armazenamento, como tal, para posterior utilização para pavimentação rodoviária é necessário equipamento junto à central para que estes betumes sejam realizados aquando da produção da mistura, sendo para já impossível o seu armazenamento (algo que se pretende melhorar no futuro). Por sua vez, o Styrelf e os betumes apenas modificados com óleo apresentam homogeneidade no topo e base em todas os ensaios de caracterização básica, como tal, apresentam boa estabilidade ao armazenamento.

4.3.3 Reologia

A reologia é definida como uma ciência que descreve as propriedades mecânicas dos diferentes materiais sob várias condições de deformação, onde o material é capaz de simultaneamente recuperar e acumular deformações (Widyatmoko e Elliott, 2008). Como tal, a reologia avalia materiais viscoelásticos, ou seja, materiais que possuem comportamento

elástico (volta à posição inicial após aplicação de carga) e comportamento viscoso (após aplicação da carga não recupera a posição inicial), tais como o betume (Interactive, 2011). O ensaio DSR avalia o betume através de dois parâmetros viscoelásticos que variam em função da temperatura e tempo de carga, sendo estes o módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ). O módulo complexo representa a rigidez do betume, e por sua vez, o ângulo de fase corresponde à resposta viscoelástica do betume (Widyatmoko e Elliott, 2008).

Os mesmos autores referem que a reologia pode fornecer indicações preliminares do desempenho à deformação permanente e à fadiga de uma mistura betuminosa, através da análise dos parâmetros já referidos. O desempenho à deformação permanente é melhor se o betume for rígido e elástico, ou seja, não se pode deformar muito e ao mesmo tempo deve recuperar a posição inicial após aplicação de carga. Partindo desta premissa, quanto maior o módulo complexo (maior rigidez) e menor o ângulo de fase (maior a componente elástica), maior será a resistência à deformação permanente. Por sua vez, o desempenho à fadiga é maximizado se o betume for elástico (capaz de recuperar da deformação sem fendilhar) mas não demasiado rígido (materiais com elevada rigidez tende a fendilhar após aplicar cargas repetidas). Deste modo, quanto menor a componente viscosa (menor o ângulo de fase) maior a resistência à fadiga. De salientar que os betumes modificados, quando comparados com o betume convencional apresentam valores de G^* mais elevados e menores ângulos de fase, por outras palavras, são mais rígidos e mais elásticos comparativamente aos betumes convencionais.

Uma vez que o ensaio foi realizado a várias frequências e temperaturas obteve-se várias curvas de variação do módulo com a frequência para o mesmo tipo de betume, correspondentes às várias temperaturas de ensaio. Contudo, há a possibilidade de realizar uma sobreposição de curvas, através da translação de algumas curvas, tendo por base uma curva de referência (neste caso selecionou-se a temperatura de 60 °C). Desta forma é possível obter uma curva mestra que abrange uma maior gama de frequências, impossíveis de medir apenas com o equipamento para a temperatura de referência escolhida. Contudo, para esta sobreposição tempo-temperatura das curvas ser válida é necessário que as várias curvas com diferentes temperaturas sejam iguais ao longo de uma gama de frequências e, para além disso, o mesmo fator de translação deve garantir que todas os parâmetros viscoelásticos (tais como o módulo e o ângulo de fase) se sobreponham. Caso o mesmo fator não permita a sobreposição de todos os parâmetros viscoelásticos, não é possível a realização da curva mestra para esse

betume. Neste estudo, o betume BO20P10 não apresentou sobreposição na totalidade dos parâmetros (para o mesmo fator de translação), e como tal não foi possível a realização da respetiva curva mestra. Este facto poderá dever-se à elevada quantidade de polímero utilizado, uma vez que se verificou uma tendência para que quanto maior a quantidade de polímero utilizado maior é a dificuldade em ajustar as curvas (a matriz polimérica sobrepõe-se à matriz do betume, sendo que o betume modificado deixa de funcionar como uma suspensão do polímero no betume, alterando de forma significativa o seu comportamento).

Deste modo, e de acordo com a Figura 4.17, é possível verificar que o módulo de rigidez, ou módulo complexo, aumenta com o aumento da quantidade de polímero nos betumes modificados com 10% de óleo. Para além disso, constata-se que o Styrelf apresenta maior módulo de rigidez do que os betumes modificados com 10 % de óleo, com a exceção das frequências mais baixas e temperaturas mais elevadas, onde o betume BO10E5 apresenta uma rigidez superior. Por sua vez, os betumes BO10P5 e BO10E5 exibem uma rigidez superior para temperaturas altas e frequências mais reduzidas do que o betume convencional. Contudo, para frequências mais elevadas e temperaturas mais baixas, a rigidez tende a aproximar-se (no caso do betume BO10P5) ou a tornar-se inferior (betume BO10E5) ao betume convencional. Este facto poderá indicar que estes betumes possuem melhor comportamento para temperaturas mais elevadas do que o betume convencional, mas têm um módulo inferior a temperaturas de serviço intermédias. Os restantes betumes (BO10E2.5, BO10P2.5 e BO10) apresentam rigidez inferior quando comparados com o betume convencional e o betume modificado comercial. De salientar que o aumento do módulo complexo do betume BO10E5 com o aumento da frequência é menos acentuado do que nos restantes betumes, o que dá indicação de que este betume é menos suscetível às variações de temperatura.

No que concerne à análise da Figura 4.18 é possível verificar que a adição de 20 % de óleo de motor usado (betume BO20) reduz substancialmente o módulo complexo e que quanto maior a quantidade de polímero maior é o módulo complexo do betume em análise. No que diz respeito aos betumes modificados com 20 % de óleo e polímero, estes possuem uma variação de módulo menos acentuada com o aumento da frequência do que o betume convencional e Styrelf. Tal como mencionado anteriormente, esta diminuição de inclinação mostra que estes betumes são menos suscetíveis às variações de temperatura. De notar que para baixas temperaturas e elevadas frequências os betumes modificados com 20 % de óleo e polímero apresentam valores de módulo complexo mais baixos do que o betume convencional. Por sua

vez, para temperaturas mais altas e frequências mais baixas o betume BO20E10 exibe um módulo complexo superior ao betume modificado comercial. O mesmo comportamento é verificado para os betumes BO20P5 e BO20E5 para frequências ainda mais reduzidas e temperaturas mais elevadas.

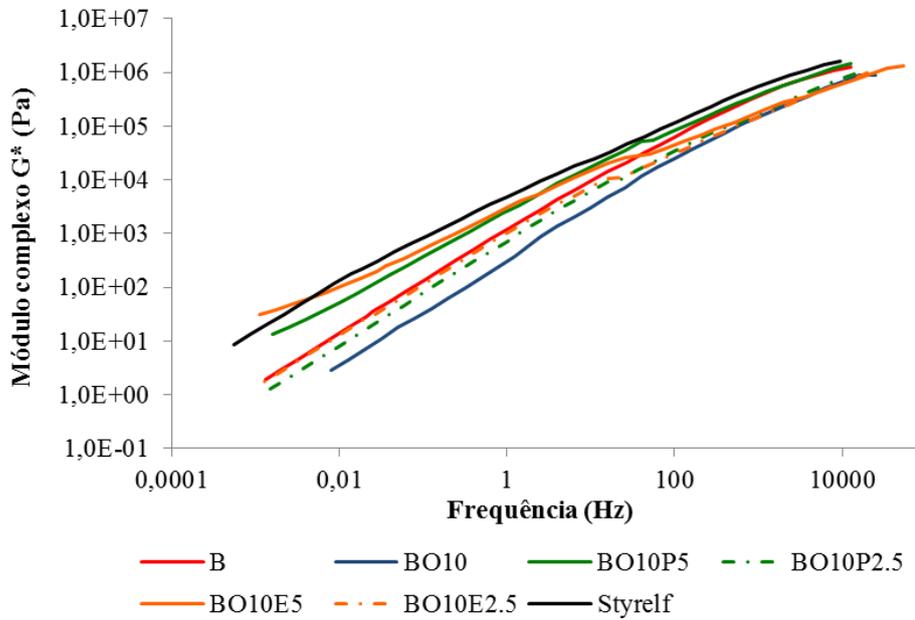


Figura 4.17 – Módulo complexo dos betumes convencional, comercial e modificados com 10 % de óleo e polímeros

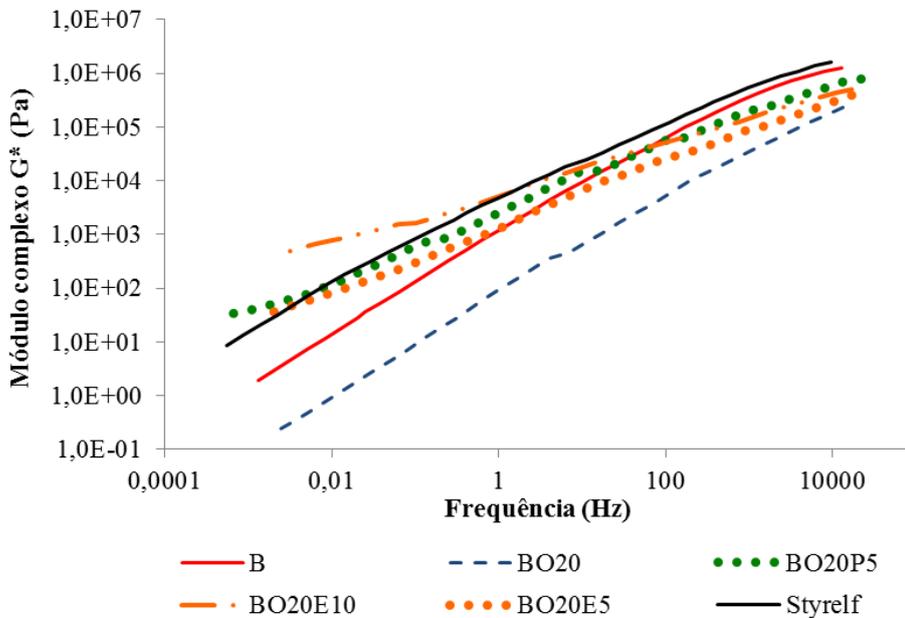


Figura 4.18 – Módulo complexo dos betumes convencional, comercial e modificados com 20 % de óleo e polímeros

Tal como referido anteriormente, verifica-se que os betumes modificados com 10 % de óleo e 5 % de polímero continuam a demonstrar ser os que têm um comportamento mais próximo do betume modificado comercial no que diz respeito ao módulo de rigidez, continuando a justificar a sua seleção para validação de comportamento nas misturas betuminosas.

De acordo com a Figura 4.19 os valores de ângulo de fase dos betumes modificados com 10 % de óleo de motor usado e polímero são inferiores quando comparados com o betume convencional, com a exceção das elevadas frequências onde o seu valor é superior. Esta redução de ângulo de fase já era esperada uma vez que a adição de polímeros aumenta a componente elástica do betume, em especial quando se utiliza SBS (que apresenta ângulos de fase mais baixos em comparação com o HDPE). Por sua vez, o betume apenas com o óleo exibe um comportamento em relação ao ângulo de fase muito similar ao betume base (B), sendo que para frequências mais elevadas o valor do ângulo de fase é mais elevado. Quando comparados com o betume modificado comercial, apenas em algumas frequências (nomeadamente nas mais baixas) os betumes BO10P5 e BO10E5 exibem ângulos de fase inferiores. Para além disso, nas frequências compreendidas entre os 10 e os 1000 Hz o betume BO10E5 apresentam valores inferiores ao Styrelf. Estes dois ligantes continuam assim a demonstrar ser escolhas mais promissoras para a continuação do estudo.

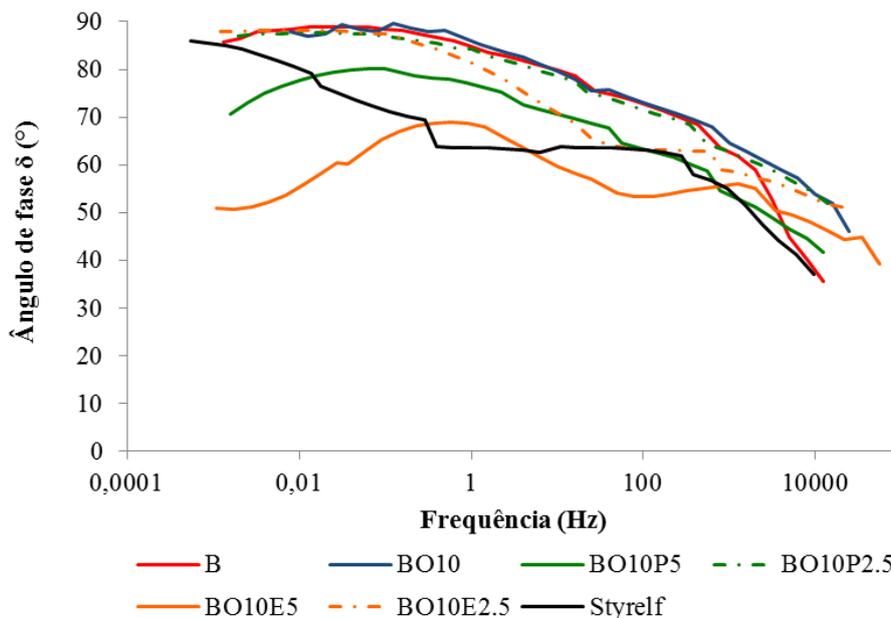


Figura 4.19 – Ângulo de fase dos betumes convencional, comercial e modificados com 10 % de óleo e polímeros

No que diz respeito à Figura 4.20 é possível observar que os betumes com 20 % de óleo de motor e polímero sofrem uma redução significativa do ângulo de fase quando comparados com o betume convencional. Contrariamente, o ângulo de fase do betume BO20 sofreu um aumento para as frequências intermédias e elevadas, em relação ao betume convencional. Quando equiparados com o Styrelf, os betumes modificados BO20E10 e BO20E5 possuem ângulos de fase inferiores em praticamente todas as frequências. Contudo, para frequências mais elevadas, os valores de ângulo de fase tendem a aproximar-se ou até mesmo a serem superiores. O betume BO20P5 exibe um comportamento semelhante ao betume BO10E5, pois apresenta para baixas frequências e frequências compreendidas entre os 20 e os 1000 Hz valores de ângulo de fase inferiores ao Styrelf.

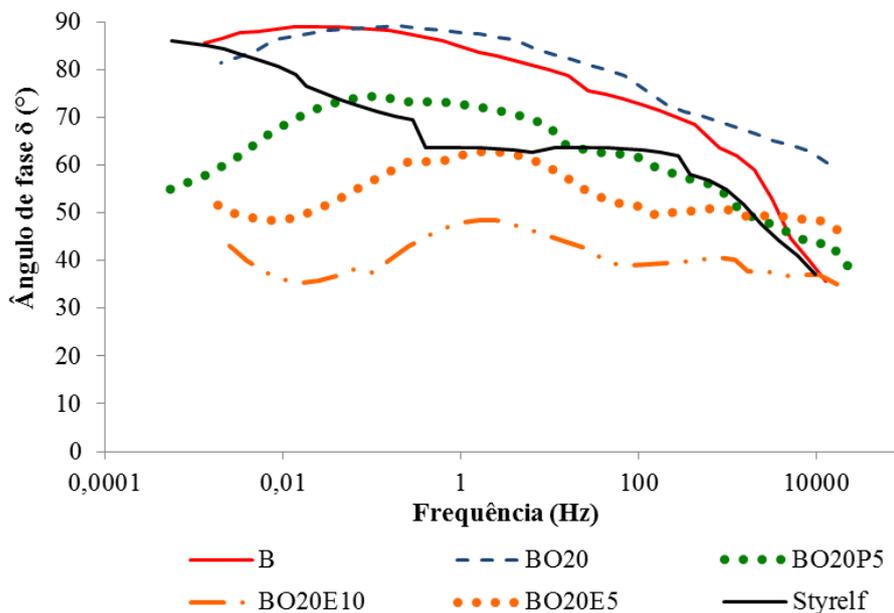


Figura 4.20 – Ângulo de fase dos betumes convencional, comercial e modificados com 20 % de óleo e polímeros

Partindo da análise anteriormente efetuada, e visto que os betumes modificados com óleo e polímero exibem (em praticamente todas as frequências) ângulos de fase inferiores ao betume convencional, verifica-se que estes poderão apresentar melhor resistência à fadiga. Contudo, apesar dos ângulos de fase serem mais baixos, os módulos de rigidez dos betumes BO10P2.5 e BO10E2.5 são muito próximos ou até mesmo inferiores ao betume convencional, o que implicará uma menor resistência à deformação permanente das misturas com estes ligantes (devido à reduzida quantidade de polímero utilizada). Os restantes betumes modificados com óleo e polímero apresentam módulos de rigidez superiores ao do betume base para frequências mais baixas e intermédias, o que poderá indicar uma resistência à deformação

permanente superior à do betume convencional. De salientar que os betumes BO10 e BO20, para além dos elevados valores de ângulo de fase, apresentam uma rigidez muito baixa, pelo que o seu desempenho à fadiga e deformação permanente será inadequado.

Tal como foi mencionado anteriormente, a realização das curvas mestras são válidas se o mesmo fator de translação permitir a sobreposição de todos os parâmetros viscoelásticos tendo por base uma temperatura de referência. A relação dos fatores de translação (a_T) com a temperatura pode ser descrita através de funções viscoelásticas, tal como a equação de *Arrhenius* (Behzadfar e Hatzikiriakos, 2013, Bringel *et al.*, 2009, WILLIAM *et al.*, 1955). De acordo com Costa (2010) e Behzadfar e Hatzikiriakos (2013) a equação de *Arrhenius* pode ser definida pela Equação 4.1, onde E_a é a energia de ativação expressa em kJ/mol, R é a constante de gás universal (cujo valor é de 8,314J/mol/°K), T é a temperatura de ensaio e T_r é a temperatura de referência, ambas expressas em °K.

$$\ln(a_T) = \frac{E_a}{R} \times \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_r} \right) \quad (4.1)$$

Através do programa *Origin 8.0*, e tendo em conta as temperaturas e respetivos fatores de translação, é possível determinar a energia de ativação de cada ligante através de um processo iterativo. A energia de ativação permite avaliar a sensibilidade térmica do ligante, bem como estimar a energia e a força necessária para compactação das misturas (Bringel *et al.*, 2009, Coe e Cui, 2003). Os mesmos autores mencionam que, em princípio, quanto maior a energia de ativação mais sensível é o ligante à temperatura.

De acordo com a Figura 4.21 é possível verificar que à exceção do Styrelf e do betume BO10E5, os restantes ligantes apresentam menor energia de ativação do que o betume convencional, o que implica menor sensibilidade à temperatura. Para além disso, para os ligantes modificados apenas com óleo, quanto maior a quantidade de óleo utilizado menor a energia de ativação, o que significa que seria necessária menos energia para compactação das misturas com estes ligantes. Ao analisar os betumes modificados com óleo e polímero, o efeito conjunto destes materiais origina uma variação da energia de ativação cuja tendência é mais difícil de justificar. No entanto, verifica-se que numa forma geral os betumes modificados com SBS são menos suscetíveis à temperatura do que na modificação com HDPE, com exceção do betume BO10E5.

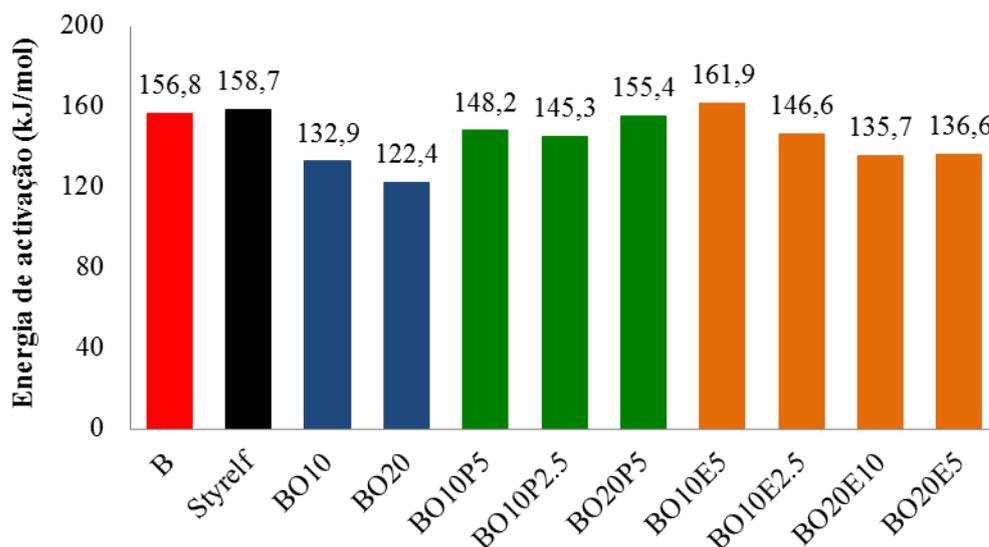


Figura 4.21 – Energia de ativação dos ligantes em estudo

4.3.4 Fluência e Relaxamento (*Creep-Recovery*)

O ensaio de fluência (deformação de um material sob tensão constante) e relaxamento (recuperação do material após aplicação de carga) para múltiplas tensões (MSCR) foi desenvolvido com o objetivo de melhorar a caracterização dos betumes modificados (Bernier *et al.*, 2012, Shirodkar *et al.*, 2012). Os dois parâmetros obtidos através deste ensaio são o indicador da deformação não recuperada (J_{nr}) e a percentagem recuperada (R). O indicador da resistência do betume à deformação permanente sob cargas repetidas, segundo a norma AASHTO TP 70-11, indica a deformação não recuperada que o betume sofre por cada kPa de tensão aplicada. De acordo com a norma, este ensaio deve realizar-se para a temperatura máxima do grau de comportamento (PG) de forma a garantir que o ligante é avaliado para a temperatura de serviço máxima. Segundo Silva (2002), Portugal apresenta como PG máximo a temperatura de 64 °C em praticamente todo o território, sendo portanto a temperatura adotada para a realização do ensaio neste trabalho.

O ensaio consiste em aplicar uma tensão constante, durante 1 s, que provoca uma dada extensão (fluência), que depois é retirada seguindo-se um período de 9 s de relaxamento. Deste modo, parte da extensão provocada pela tensão é recuperada (extensão recuperável) e parte da extensão é permanente (extensão não recuperável). De acordo com a Figura 4.22 e Figura 4.23 é possível verificar que com o aumento do nível de tensão há um aumento da extensão não recuperável, isto é, para a mesma duração de aplicação de carga e temperatura,

quanto maior a intensidade da carga, maior a extensão não recuperável (maior será o indicador da deformação permanente). Para além disso, verifica-se que para a tensão mais baixa (Figura 4.22a e Figura 4.23a) a extensão recuperável é bastante superior no betume com elastómero (BO10E5) do que no betume modificado apenas com óleo. A introdução de elastómero aumenta a capacidade de recuperação do betume após aplicação de carga. Contudo, para tensões superiores (Figura 4.23b) a extensão não recuperável aumenta, tornando-se superior à recuperada, ou seja, o betume para este nível de tensão tem um comportamento mais viscoso do que elástico. No caso do betume com óleo a extensão recuperável é praticamente nula (Figura 4.22b), ou por outras palavras, toda a extensão provocada pela tensão torna-se permanente.

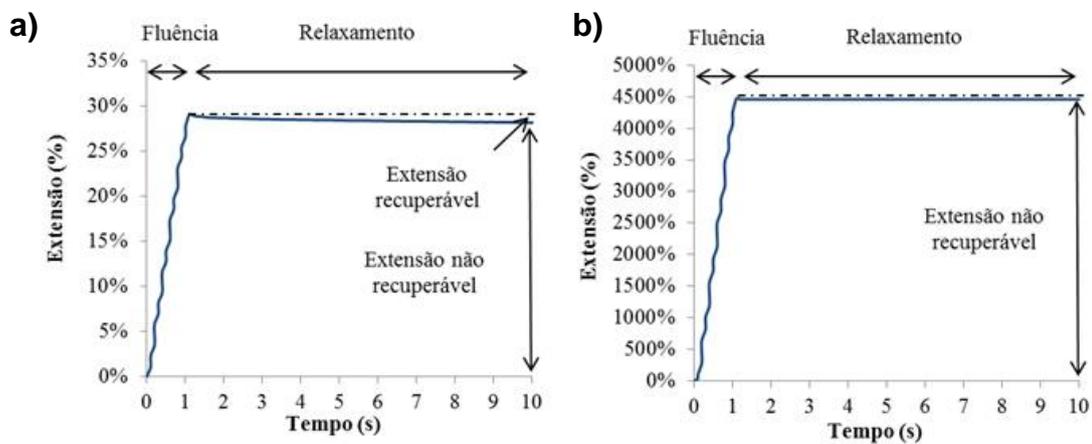


Figura 4.22 – Representação de um ciclo de Fluência e Relaxamento do betume BO10:

a) tensão de 25 Pa; b) tensão de 3200 Pa

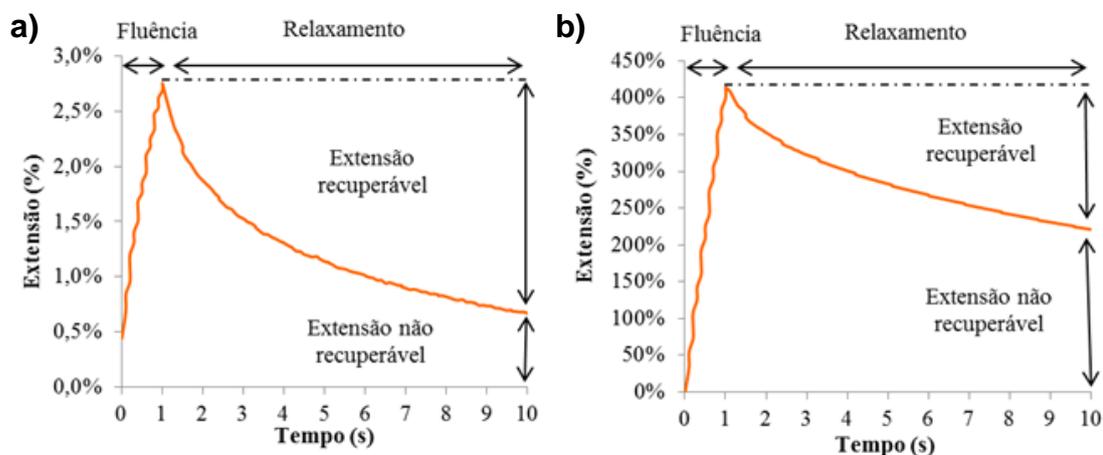


Figura 4.23 – Representação de um ciclo de Fluência e Relaxamento do betume BO10E5:

a) tensão de 25 Pa; b) tensão de 3200 Pa

O mesmo tipo de análise foi realizado para todos os betumes em estudo, de forma a determinar o indicador da deformação não recuperada ou permanente por cada kPa de tensão aplicada (J_{nr}), considerado na norma o principal valor a retirar deste ensaio. Esse valor deve ser reduzido, pois significa que o betume consegue recuperar elasticamente grande parte da deformação sofrida em cada ciclo de carga.

De acordo com a Figura 4.24, o betume convencional, o Styrelf, o betume com óleo e o betume com 2,5 % de polímero apresentam o indicador da deformação permanente constante em todas as tensões aplicadas, com exceção da mais elevada. O facto de o indicador permanecer constante implica que a deformação não recuperada resultante de cada unidade de tensão aplicada se mantém igual com o aumento da tensão. Contudo, para a tensão mais elevada há um ligeiro aumento do indicador e consequentemente um aumento da deformação não recuperável, o que poderá provocar um aumento da deformação permanente. Por sua vez, os betumes BO10P5 e BO10E5 apresentam valores do J_{nr} crescentes com o aumento da tensão, o que indica que a deformação não recuperável aumenta à medida que aumenta a tensão instalada (algo a confirmar para períodos de repouso superiores aos 9 s indicados na norma). Quando comparados com o betume convencional, apenas o betumes Styrelf, BO10P5 e BO10E5 possuem valores do indicador de resistência à deformação permanente inferiores. Como tal, estes betumes apresentam reduzida deformação não recuperável, sendo que o betume BO10E5 é o que possui menor deformação não recuperável, seguindo-se do Styrelf.

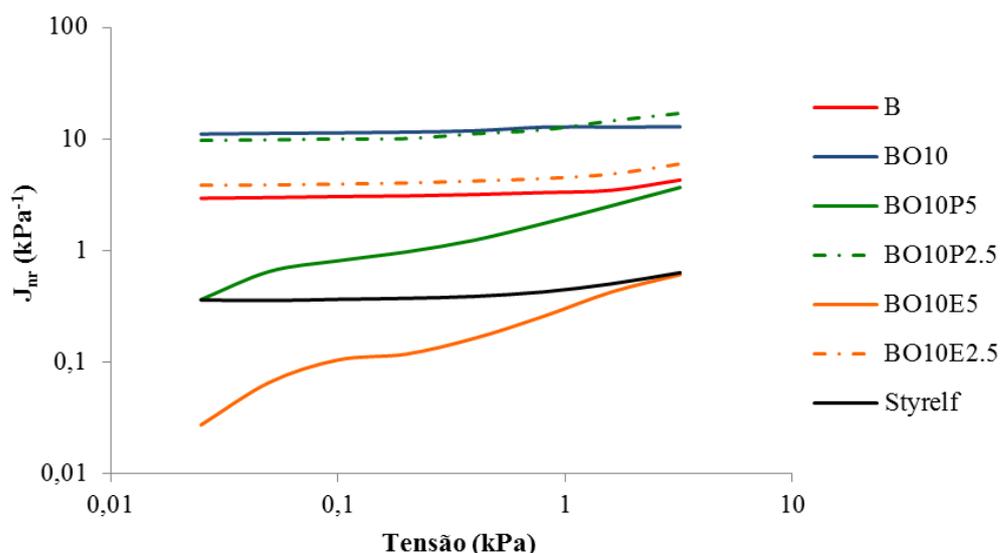


Figura 4.24 – Valores do indicador da resistência à deformação permanente a várias tensões para os betumes convencional, comercial e modificados com 10 % de óleo e polímeros

No que diz respeito aos betumes modificados com 20 % de óleo (Figura 4.25) apenas o betume convencional, o Styrelf e o BO20 exibem os valores do indicador de resistência à deformação permanente constantes com o aumento da tensão, não incluindo a tensão mais elevada. De facto, os restantes betumes apresentam aumento desse indicador com o aumento da tensão, indicando um aumento da deformação não recuperável com o aumento da tensão. Comparativamente ao Styrelf e ao betume convencional, os betumes BO20P10 e BO20E10 apresentam valores do indicador de resistência à deformação permanente inferiores na totalidade das tensões. Este comportamento permite concluir que estes dois betumes apresentarão baixa deformação permanente devido ao reduzido valor de deformação não recuperável que apresentam para cada nível de tensão instalada. Por sua vez, betume BO20E5 exibe até à tensão de 0,4 kPa valores de indicador de deformação permanente inferiores ao betume convencional e ao Styrelf, apresentando para as restantes tensões valores superiores aos do Styrelf. O betume BO20P5 apresenta valores de deformação não recuperável compreendidas entre o Styrelf e o betume convencional, sendo que para a menor tensão é inferior ao Styrelf e para as duas últimas tensões é superior ao betume convencional. Por último, o betume apenas com óleo apresenta o maior valor de deformação não recuperável e consequentemente apresenta a menor resistência à deformação permanente de todos os materiais em estudo.

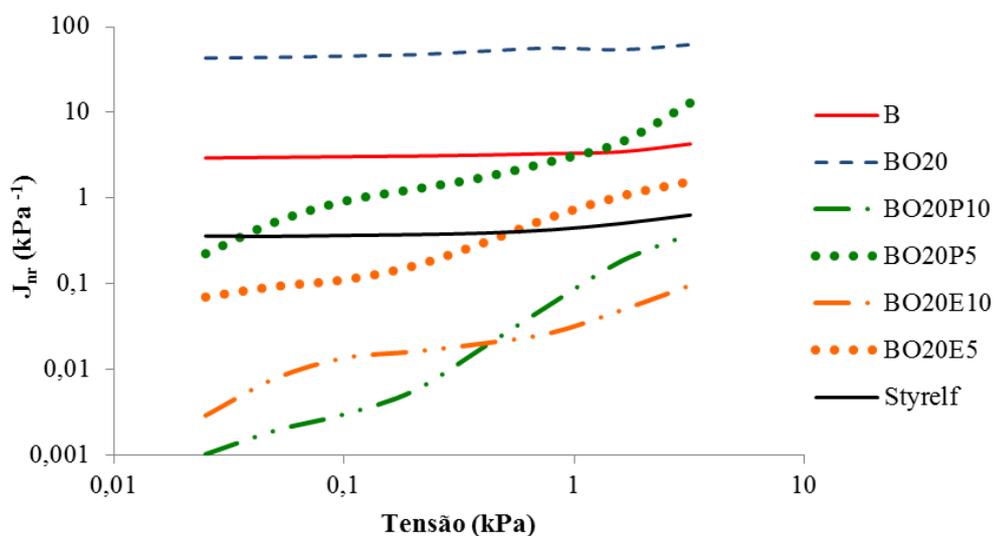


Figura 4.25 – Valores do indicador da resistência à deformação permanente a várias tensões para os betumes convencional, comercial e modificados com 20 % de óleo e polímeros

Após esta análise é possível estimar que os betumes BO10P5 e BO10E5 irão apresentar uma reduzida deformação permanente quando comparados com o betume convencional, pois apresentam valores inferiores de deformação não recuperada. Aliado a isto, espera-se que o betume BO10E5 apresente o melhor desempenho à deformação permanente em comparação os restantes betumes mencionados. Deste modo, a seleção destes ligantes para posterior análise do seu comportamento nas misturas betuminosas é mais uma vez justificada.

4.3.5 Microscopia de Fluorescência

A microscopia de fluorescência, tal com mencionado anteriormente, permite visualizar a morfologia dos betumes modificados, verificando a sua homogeneidade após dispersão dos diferentes polímeros. Deste modo foi avaliada a dispersão obtida com o misturador convencional de menor rotação para as amostras do betume com 10 % de óleo (BO10) e dos betumes BO10P5 e BO10E5 (modificados com 10 % de óleo e 5 % de cada tipo de polímero moído), betumes selecionados para a realização das misturas após análise do seu desempenho.

De acordo com a Figura 4.26a é possível verificar que a adição de óleo, mesmo tratando-se de óleo usado (que poderá conter algum tipo de sedimentos) não altera a homogeneidade do betume (cor preta da imagem sem nenhum tipo de alteração). Por sua vez, a dispersão dos polímeros (Figura 4.26b e Figura 4.26c), mesmo com reduzidas dimensões (inferior a 0,45 mm), não é homogénea, apresentando partículas aglomeradas, ao invés de partículas pequenas e dispersas pela totalidade do betume. Este facto mostra que apesar de os polímeros não serem visíveis após modificação e o betume apresentar-se homogéneo, o polímero não se encontra disperso de uma forma totalmente uniforme.

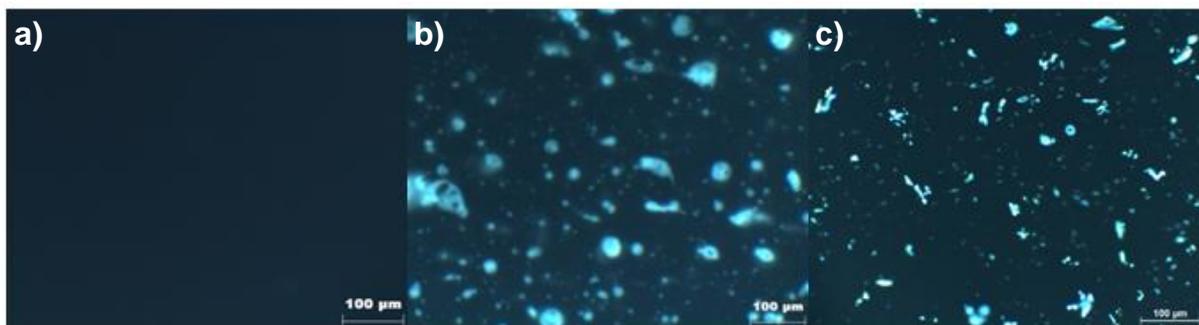


Figura 4.26 – Imagens da microscopia de fluorescência: a) betume BO10; b) betume BO10P5; c) betume BO10E5

De forma a avaliar a capacidade de dispersão do novo misturador (equipamento obtido pelo Projeto *Plastiroads*), procedeu-se à realização de um betume com as mesmas percentagens de óleo e SBS utilizados na amostra anterior, mas alterando ligeiramente o procedimento. Assim, o betume modificado foi produzido com SBS em grânulo, durante um tempo de digestão de 20 minutos. De referir que o óleo foi inicialmente misturado com o betume, a esta mistura foi depois adicionado o polímero, mantendo-se o dispersor em funcionamento durante o tempo de digestão a 180 °C. A escolha do SBS para avaliar a dispersão prende-se com o facto da dispersão deste polímero ser mais difícil no betume, devido ao seu comportamento dúctil a temperaturas elevadas. Deste modo, se com este polímero a dispersão sofrer melhorias significativas, o mesmo irá ocorrer com o HDPE, uma vez que este apresenta uma temperatura de fusão inferior à temperatura de modificação do betume.

Ao analisar a Figura 4.27 confirma-se que o misturador de alta rotação provoca uma dispersão mais homogénea do polímero no betume. As partículas de polímero não se aglomeram, tornam-se mais pequenas e preenchem a totalidade do betume. Tendo em conta este resultado, e sabendo que a alteração do procedimento reduz o tempo de digestão e não há necessidade de moer o polímero, este foi o procedimento adotado para a produção dos ligantes para as misturas. Com este novo procedimento há uma redução no consumo de energia e na duração da produção de ligantes, e ainda se garante um ligante homogéneo. Além disso, este deve ser o procedimento a utilizar em trabalhos futuros.

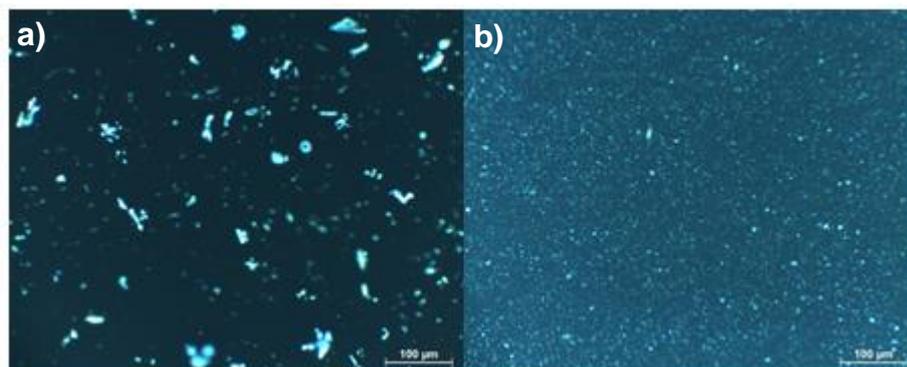


Figura 4.27 – Imagens da microscopia de fluorescência: a) betume BO10E5 com misturador convencional; b) betume BO10E5 com misturador de alta rotação

4.3.6 Calorimetria Exploratória Diferencial

O ensaio de calorimetria exploratória diferencial apenas foi realizado ao betume convencional, ao betume com 10 % de óleo e os betumes selecionados para a realização das misturas betuminosas (BO10E5 e BO10P5). Desta forma é possível avaliar as diferenças das temperaturas de transição vítrea e de fusão que ocorrem no betume convencional quando adicionado apenas o óleo e quando adicionado óleo e os diferentes polímeros.

De acordo com a Figura 4.28 e com a Tabela 4.1 verificou-se que o betume convencional apresenta uma temperatura de transição vítrea (que pode ser considerada a temperatura obtida através do ensaio de ponto de fragilidade de *Fraass*) de $-9\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura deve ser inferior aos $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ exigidos pelo EP (2009) para um betume 35/50, o que se verifica. Por sua vez, o betume convencional apresenta uma temperatura de fusão de $43\text{ }^{\circ}\text{C}$, inferior à temperatura obtida pelo ensaio de temperatura de amolecimento ($52\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Com a adição do óleo de motor usado é de esperar que a temperatura de transição vítrea sofra uma diminuição, uma vez que o óleo torna o betume menos viscoso. Tal facto é verificado na Figura 4.28 e na Tabela 4.1 onde se pode constatar que a inflexão ocorre a uma temperatura mais baixa, nomeadamente a $-17\text{ }^{\circ}\text{C}$. Contudo, a temperatura de fusão sofre uma ligeira diminuição quando comparada ao betume convencional, apresentando um valor de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, (valor bastante próximo ao obtido pelo ensaio de anel e bola, $44\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Os betumes modificados caracterizam-se por aumentar a resistência à suscetibilidade térmica dos betumes, isto é, aumentar a gama de temperaturas para o qual o seu desempenho é válido. Este aumento da gama de temperatura verifica-se para as temperaturas mais baixas, pois o betume BO10P5 apresenta uma temperatura de transição vítrea de $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ e o BO10E5 de $-14\text{ }^{\circ}\text{C}$. No que diz respeito à temperatura de fusão do betume BO10P5, esta diminui ligeiramente para $41\text{ }^{\circ}\text{C}$, enquanto a temperatura de fusão do BO10E5 não sofre qualquer alteração comparativamente ao betume convencional. Para além disso, o betume BO10P5 apresenta uma temperatura de fusão na ordem dos $122\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ligeiramente inferior à temperatura de fusão do HDPE) o que poderá indicar que ocorreram ligações com o betume que alteraram a temperatura de fusão do polímero. Por sua vez, o betume BO10E5 apresenta uma temperatura de transição vítrea (inflexão na curva) de $115\text{ }^{\circ}\text{C}$. Esta temperatura é próxima da T_g do estireno (cerca de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$), e como tal, poderá indicar que ocorreram ligações dos

diferentes componentes do SBS (bloco de butadieno e bloco de estireno) com o betume, impedindo que os blocos de butadieno reduzam a capacidade termodinâmica dos blocos de estireno.

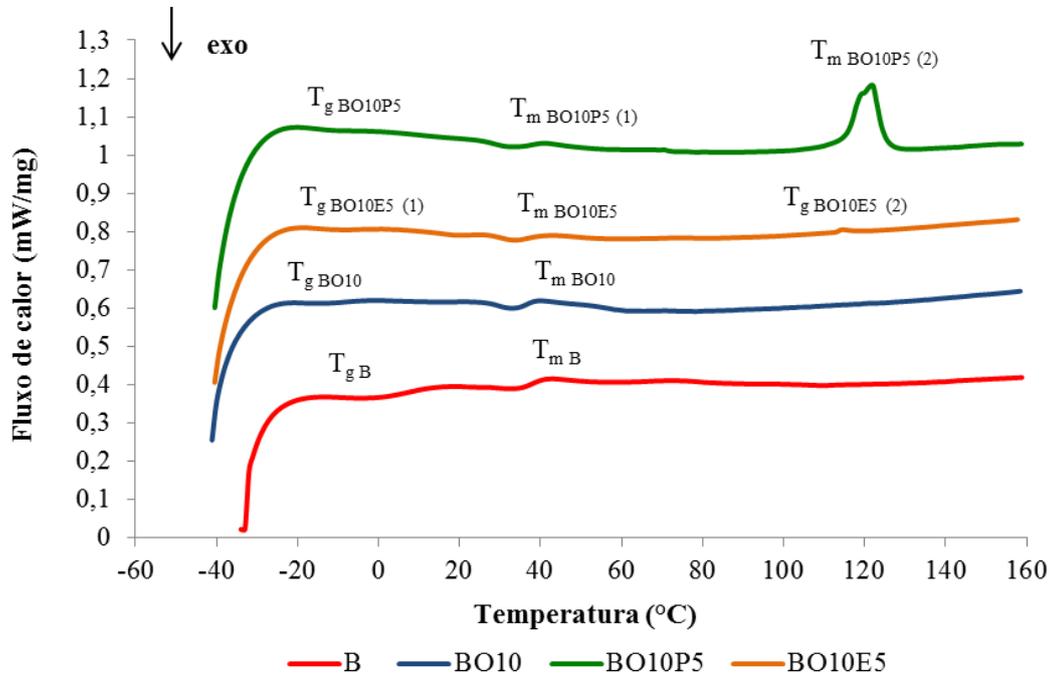


Figura 4.28 – Curvas DSC dos betumes convencional, com 10 % de óleo e modificados com ambos os polímeros utilizados nas misturas

Tabela 4.1 – Temperaturas de transição vítrea e/ou de fusão dos betumes convencional, com 10 % de óleo e modificados com ambos os polímeros utilizados nas misturas

Betume	Temperatura (°C)			
	Transição Vítrea (T_g)		Fusão (T_m)	
	1ª Inflexão	2ª Inflexão	1º Pico	2º Pico
B	-9		43	
BO10	-17		40	
BO10P5	-15		41	122
BO10E5	-14	115	43	

Da análise é possível verificar que a temperatura de fusão do betume convencional não sofre muita alteração mesmo adicionando modificadores, sendo que a principal diferença ocorre na temperatura de transição vítrea que diminui entre 5 a 8 °C.

4.4 Comparação do desempenho das misturas betuminosas

De forma a comparar o desempenho das misturas betuminosas foi necessário, através dos resultados obtidos anteriormente, selecionar os ligantes modificados com melhores características. Como tal, selecionaram-se os betumes modificados BO10P5 e BO10E5 pois apresentam valores de penetração relativamente baixos e elevados valores de temperatura de amolecimento, que indicam bom comportamento a temperaturas mais elevadas e que também podem ser um indicador de uma maior resistência à fadiga. Os resultados de reologia também corroboram os resultados obtidos no ensaio de penetração e temperatura de amolecimento, na medida em que estes betumes apresentam baixos ângulos de fase, e conseqüentemente maior componente elástica. Aliado aos baixos ângulos de fase, estes betumes apresentam módulos de rigidez superiores aos betumes para frequências baixas e intermédias, o que poderá indicar um melhor desempenho à deformação permanente dos que uma mistura com o betume convencional. Para além disso, estes betumes apresentam baixos valores do indicador de resistência à deformação não recuperada, o que confirma um bom comportamento à deformação permanente.

Deste modo, e tendo em conta o procedimento de produção das misturas betuminosas mencionado no Subcapítulo 3.6, realizaram-se duas misturas modificadas, AM-BO10P5 (com 10 % de óleo e 5 % de HDPE) e AM-BO10E5 (com 10 % de óleo e 5 % de SBS). Estas misturas foram comparadas com uma mistura convencional de forma a avaliar o seu desempenho através dos Ensaio de Sensibilidade à Água, Módulo de Rigidez, Resistência à Fadiga e Deformação Permanente. De salientar que as baridades dos provetes foram obtidas pelo método de baridade seca (método A), porque a mistura é uma AC14 Surf, ou por outras palavras, trata-se de uma mistura fechada e não absorvente. Como se trata de uma mistura para camada de desgaste, e de acordo com EP (2009), o seu volume de vazios deve estar compreendido entre 3 % a 5 %, preferencialmente nos 4 %.

4.4.1 Sensibilidade à Água

No que concerne à sensibilidade à água das misturas modificadas com 10 % de óleo e 5 % de cada polímero, e após todo o procedimento mencionado no Subcapítulo 3.6.2, obtiveram-se os resultados apresentados nas Tabela 4.2, Tabela 4.3 e Tabela 4.4.

Tabela 4.2 – Resultados do ensaio de sensibilidade à água da mistura convencional AM-B

Ensaio	Provete	Força máxima (kN)	Deformação média (mm)	ITS (kPa)	ITS médio (kPa)	ITSR (%)	Volume de vazios (%)	Volume de vazios (%)
IST _d	2	20		1910		71	3,4	3,4
	3	21	2,12	2015	1924		3,0	
	4	19		1847			3,6	
IST _w	1	14		1346		71	2,9	3,4
	5	14	2,09	1318	1362		3,6	
	6	15		1422			3,5	

Tabela 4.3 – Resultados do ensaio de sensibilidade à água da mistura AM-BO10P5

Ensaio	Provete	Força máxima (kN)	Deformação média (mm)	ITS (kPa)	ITS médio (kPa)	ITSR (%)	Volume de vazios (%)	Volume de vazios (%)
IST _d	1	9		886		88	3,8	3,5
	2	10	1,94	958	958		3,4	
	6	10		1029			3,5	
IST _w	3	8		805		88	3,7	3,5
	4	9	2,31	872	839		3,2	
	5	8		840			3,5	

Tabela 4.4 – Resultados do ensaio de sensibilidade à água da mistura AM-BO10E5

Ensaio	Provete	Força máxima (kN)	Deformação média (mm)	ITS (kPa)	ITS médio (kPa)	ITSR (%)	Volume de vazios (%)	Volume de vazios (%)
IST _d	1	9		924		79	4,0	4,1
	2	8	2,23	757	903		4,4	
	6	10		1026			3,9	
IST _w	3	7		707		79	4,2	4,1
	4	7	2,15	653	711		4,2	
	5	8		771			4,0	

De acordo com os dados das tabelas mencionadas anteriormente foi possível traçar o gráfico da Figura 4.29, verificando-se que os valores da resistência à tração indireta (ITS) para as misturas modificadas são bastante similares, sendo que a mistura AM-BO10P5 apresenta maior valor. Contudo, comparativamente à mistura convencional (AM-B), os valores de ITS das misturas com betume modificado são bastante inferiores. Esta diferença de resistência poderá dever-se à redução de betume na mistura, uma vez que parte desse betume foi substituído pelo óleo de motor usado, tornando o betume e a mistura betuminosa menos rígida. Por sua vez, os valores de deformação são muito próximos, o que aliado aos valores de ITS, poderá indicar que as misturas AM-BO10P5 e AM-BO10E5 possuem melhor flexibilidade a temperaturas intermédias do que a mistura convencional.

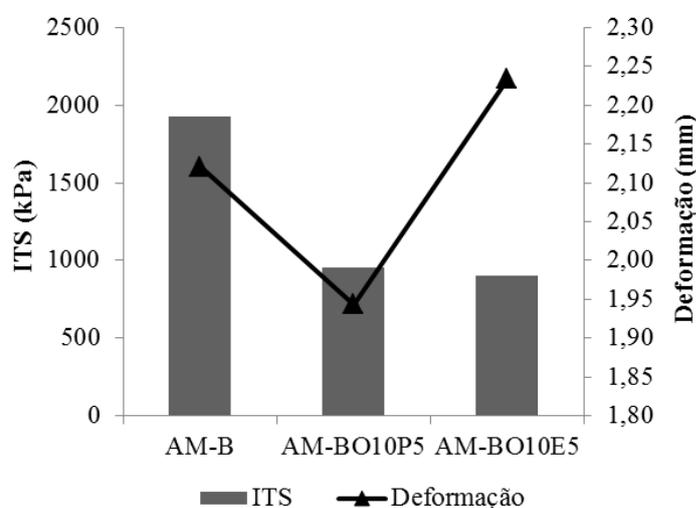


Figura 4.29 – Valores de ITS e deformação dos provetes secos das misturas em estudo

Ao analisar o ITSR (rácio da resistência à tração indireta dos provetes secos e molhados), e uma vez que este fornece a indicação da sensibilidade à água da mistura, é possível verificar que todas as misturas apresentam baixa sensibilidade à água (Figura 4.30), com valores de ITSR acima de 70%. De evidenciar que as misturas modificadas apresentam menor sensibilidade à água do que a convencional, sendo que a mistura com HDPE apresenta a menor sensibilidade.

No que diz respeito ao volume de vazios, habitualmente quanto maior o seu valor, mais sensível é a mistura à ação da água. Porém, apesar das misturas modificadas apresentarem maior volume de vazios, a sua sensibilidade à água é menor (Figura 4.30). Tal facto pode

dever-se a um melhor revestimento dos betumes modificados nos agregados diminuindo a perda de coesão interna e na ligação betume agregado provocada pela água.

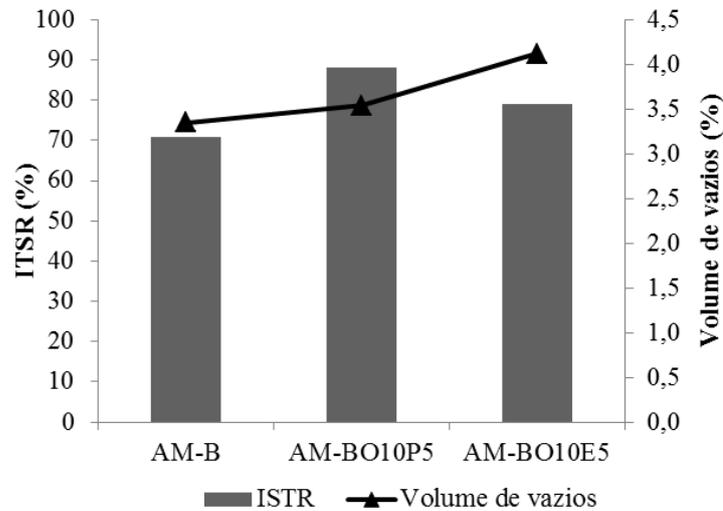


Figura 4.30 – Valores de ISTR e volume de vazios das misturas em estudo

Aliada a esta análise, a norma EN 12697-12 também permite avaliar o tipo de rotura verificada após o ensaio ITS (Figura 4.31). As roturas podem ser de tração indireta evidente (provete com uma clara rutura ao longo de uma linha diametral, com ruturas em pequenas secções triangulares junto à zona de carregamento), de deformação (o provete não possui linha de rutura claramente definida) e de combinação (o provete exhibe uma linha de rutura limitada e áreas de deformação junto à zona de carregamento).

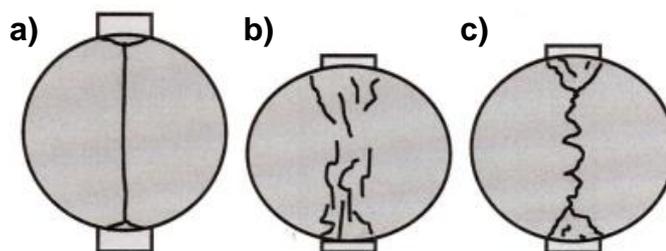


Figura 4.31 – Tipos de rotura dos provetes após ensaio de tração indireta: a) tração direta evidente; b) deformação; c) combinação (EN 12697-12)

Através da análise das Figura 4.32 e Figura 4.33 verificou-se que o tipo de rotura difere consoante a mistura e tipo de condicionamento a que provete esteve sujeito. De salientar que os tipos de rutura dos restantes provetes são semelhantes tendo em conta o tipo de mistura e o condicionamento do provete. Os provetes da mistura com HDPE que não foram

condicionados (Figura 4.32a) apresentam uma rutura de combinação, pois exibem uma linha de rutura limitada e áreas de deformação na parte superior do provete, mais notória junto ao local de carregamento. Relativamente aos provetes que foram imersos (Figura 4.32b), estes exibem uma rutura de deformação, uma vez que não existe uma linha de rutura definida mas várias linhas de rutura. No que diz respeito à mistura com SBS, o tipo de rutura verificado foi uma rutura de deformação e uma rutura de combinação nos provetes secos (Figura 4.33a) e nos provetes imersos em água (Figura 4.33b), respetivamente.

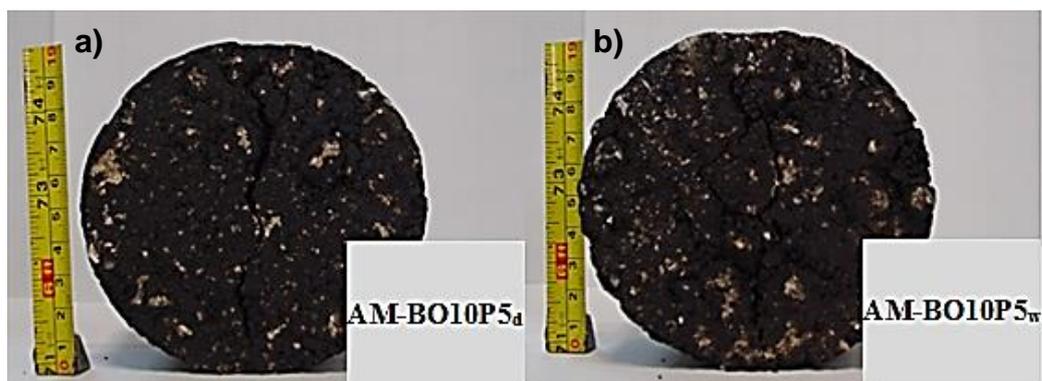


Figura 4.32 – Tipos de rutura da mistura AM-BO10P5 com HDPE: a) provetes secos, rutura de combinação; b) provetes imersos, rutura de deformação

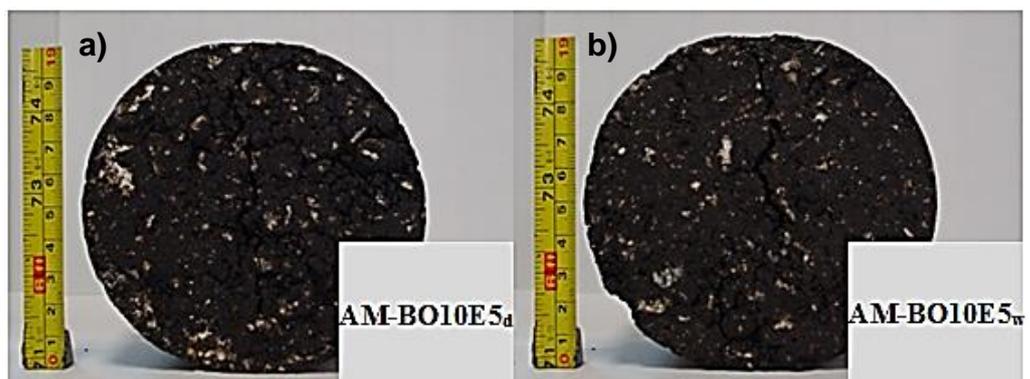


Figura 4.33 – Tipos de rutura da mistura AM-BO10E5 com SBS: a) provetes secos, rutura de deformação; b) provetes imersos, rutura de combinação

O facto de não haver nenhum tipo de rutura evidente (típica de mistura com alguma rigidez) relaciona-se com a menor resistência à tração indireta destes provetes, que é um indicador duma menor rigidez destas misturas.

4.4.2 Módulos de Rigidez

O módulo de rigidez de uma mistura betuminosa depende da temperatura, do tempo de carregamento e da composição da mistura. Deste modo, para a mesma temperatura e para frequências mais elevadas que representam velocidades de tráfego mais rápidas, o módulo complexo da mistura betuminosa convencional exibe valores superiores aos das misturas betuminosas modificadas. Por sua vez, para frequências mais baixas, correspondentes a velocidades de tráfego mais baixas, a mistura AM-BO10P5 apresenta valores de módulo complexo ligeiramente superiores à mistura AM-B e AM-BO10E5 (Figura 4.34).

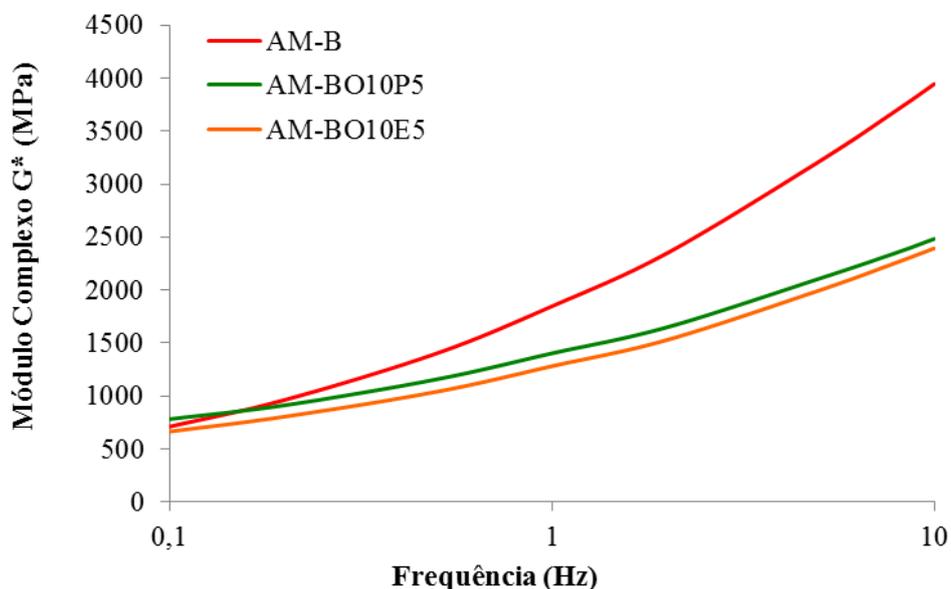


Figura 4.34 – Módulo complexo das misturas em estudo, à temperatura de 20 °C

Os baixos módulos de rigidez que as misturas betuminosas modificadas (AM-BO10P5 e AM-BO10E5) apresentam pode dever-se à introdução de óleo de motor usado de reduzida viscosidade, que diminuiu a consistência do betume, e conseqüentemente diminui a rigidez da mistura. Apesar da grande diferença do módulo complexo para frequências mais elevadas, as misturas modificadas apresentam um decréscimo de módulo pouco acentuado com a diminuição das frequências, o que não se verifica com a mistura convencional. Como tal, o comportamento das misturas modificadas é pouco sensível à variação da velocidade de tráfego (e por conseqüência à variação de temperaturas), razão pela qual essas misturas podem apresentar uma resistência às deformações permanentes elevada.

De facto, apesar dos baixos módulos de rigidez que as misturas modificadas apresentam, estas exibem ângulos de fase inferiores aos da mistura betuminosa convencional (Figura 4.35). O facto dos ângulos de fase serem baixos implica que estas misturas detenham um bom comportamento à fadiga, uma vez que apresentam boa capacidade de se deformar e recuperar essa deformação sem fendilhar (o que também significa uma maior resistência à deformação permanente). Para além disso, o ângulo de fase é praticamente constante com o aumento da frequência, o que indica que o comportamento da mistura é pouco variável com alterações de carregamento. De notar que a mistura AM-BO10P5 apresenta os menores valores de ângulo de fase, seguindo-se a mistura AM-BO10E5.

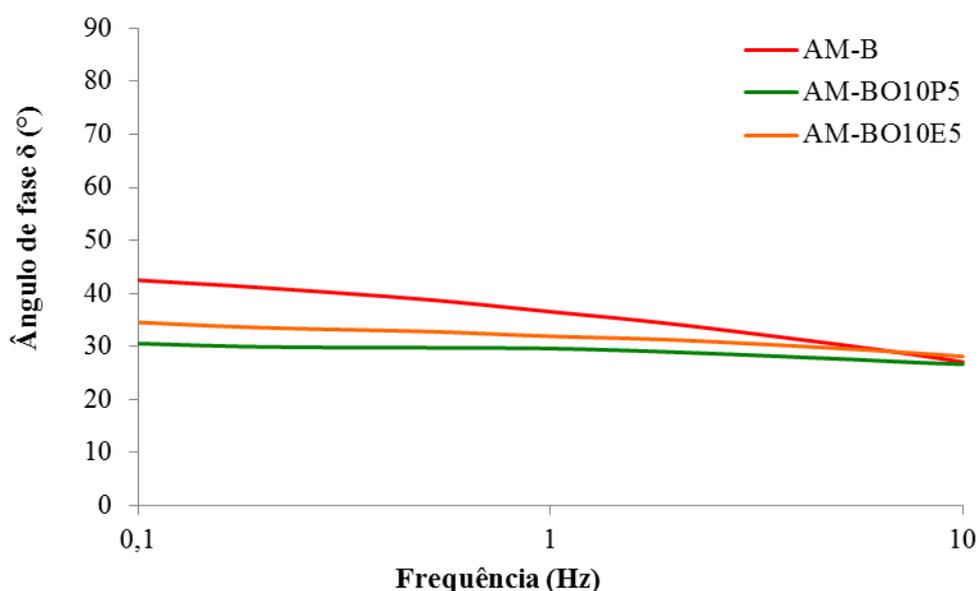


Figura 4.35 – Ângulo de fase das misturas em estudo, à temperatura de 20 °C

4.4.3 Resistência ao Fendilhamento por Fadiga

A resistência à fadiga é um dos critérios a ter em conta quando se pretende realizar o dimensionamento de pavimentos, pois o fendilhamento é uma das principais causas de ruína do pavimento. Como tal, é necessário assegurar que até atingir um determinado número de ciclos de carga, correspondentes à vida útil prevista para o pavimento, as misturas em estudo não sofram excesso de fendilhamento que possa comprometer o seu desempenho. Através do ensaio de fadiga é possível obter a lei de fadiga da mistura betuminosa, desenvolvida por Monismith (1981) e representada na Equação 4.2. Esta equação relaciona o número de ciclos de carga até atingir a rotura (N) com a extensão de tração aplicada (ϵ_0), sendo a e b constantes determinadas experimentalmente

$$N = a \times \left(\frac{1}{\varepsilon_0}\right)^b \quad (4.2)$$

De acordo com a Figura 4.36, que resume os resultados dos vários ensaios de fadiga realizados a 20 °C para diferentes níveis de extensão, pode concluir-se que as misturas betuminosas modificadas apresentam maior resistência à fadiga do que a mistura convencional. Comparando as duas misturas betuminosas modificadas, a mistura AM-BO10E5 com SBS exibe maior resistência à fadiga do que a mistura AM-BO10P5 (com HDPE) devido às propriedades elásticas do polímero usado. No entanto, mesmo não utilizando um elastômero, a mistura AM-BO10P5 também apresenta uma resistência à fadiga bastante significativa, visto que a redução do módulo de rigidez provocada pela adição de óleo de motor usado influenciou positivamente a flexibilidade das novas misturas desenvolvidas.

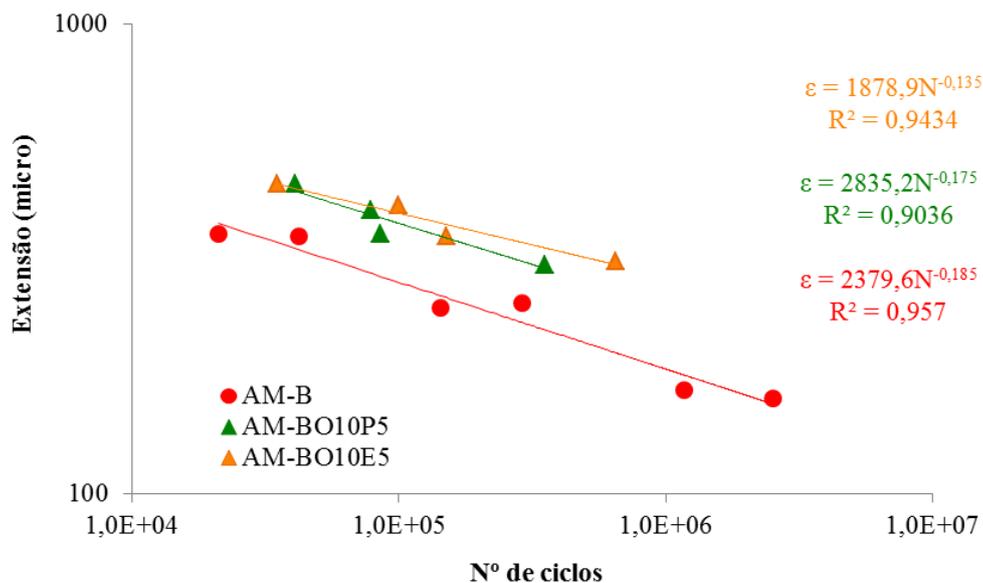


Figura 4.36 – Leis de fadiga das misturas em estudo

De evidenciar que para além dos parâmetros da lei de fadiga, de acordo com a norma de ensaio também é possível determinar a extensão de tração que provoca uma resistência ao fendilhamento por fadiga de 1×10^6 ciclos (ε_6) e o número de ciclos que a mistura consegue suportar para uma extensão de tração de 100×10^{-6} (N_{100}). Todos os parâmetros mencionados anteriormente podem ser visualizados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Parâmetros obtidos através das leis de fadiga

Mistura	Parâmetros obtidos da lei de fadiga			ϵ_6	N_{100}
	a	b	R^2		
AM-B	2379,6	-0,185	0,957	185	2,8E+07
AM-BO10P5	2835,2	-0,175	0,9036	253	2,0E+08
AM-BO10E5	1878,9	-0,135	0,9434	291	2,7E+09

Da análise da Tabela 4.5 verifica-se que a mistura AM-BO10E5, com SBS, possui maior vida à fadiga uma vez que é necessário um maior número de ciclos para que o pavimento entre em ruína, comparativamente às outras misturas (para uma extensão de tração de 100×10^{-6} a vida à fadiga da mistura com HDPE é cerca de 10 vezes superior à mistura convencional, e a mistura com SBS resiste 10 vezes mais do que a primeira). Para além disso, as misturas modificadas apresentam para a mesma resistência ao fendilhamento por fadiga a possibilidade de suportar em cada ciclo de carga extensões muito superiores às verificadas para a mistura convencional.

4.4.4 Resistência à Deformação Permanente

A avaliação da deformação permanente no ensaio de pista é outros dos ensaios que permite avaliar o desempenho de uma mistura betuminosa. Este ensaio tem particular importância nos países com climas quentes, uma vez que na presença de temperaturas mais elevadas os betumes tendem a reduzir significativamente a sua viscosidade, e sob a ação das cargas do tráfego deformam-se permanentemente.

A deformação resultante da contínua passagem de um rodado sobre a mistura aumenta com o aumento do número de ciclos. O rápido aumento que ocorre no início de aplicação da carga deve-se ao adensamento da mistura (pós-compactação), isto é, a um reajuste dos agregados. Já o comportamento mais intrínseco do material deve ser avaliado através da variação da deformação permanente entre os 5000 e os 10000 ciclos de carga. Da análise da Figura 4.37 verifica-se que as misturas betuminosas modificadas apresentam menor deformação permanente, bem como uma menor variação da deformação por cada ciclo de carga, quando comparadas com a mistura convencional. A mistura modificada com HDPE (plastómero) apresenta uma menor deformação, seguindo-se a mistura com SBS (AM-BO10E5).

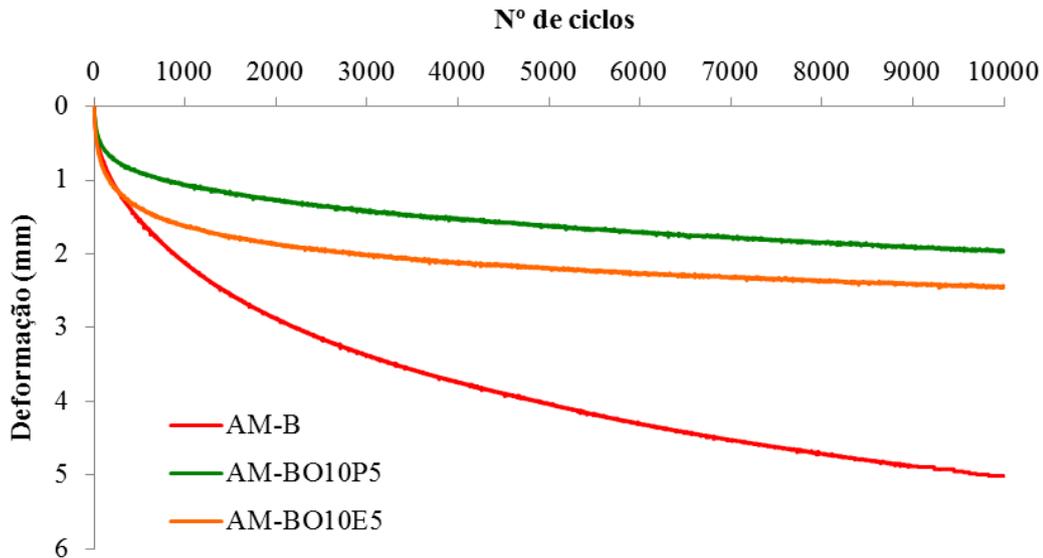


Figura 4.37 – Deformação em função do número de ciclos de carga obtida no ensaio de pista

Para além da análise da deformação em função do número de ciclos, o ensaio de deformação permanente também permite obter a taxa de deformação (WTS_{AIR}), a percentagem da profundidade da rodeira máxima (PRD_{AIR}) e a profundidade máxima da rodeira (RD_{AIR}). Todos estes dados, bem como a análise volumétrica, encontram-se na Tabela 4.6. Verifica-se que a taxa de deformação é menor para a mistura AM-BO10E5 (com SBS), seguindo-se a mistura AM-BO10P5 (com HDPE) e por último a mistura convencional. Apesar disso, a profundidade da rodeira é maior na mistura AM-BO10E5 do que na mistura AM-BOP5. Por vezes o local onde é colocado o rodado pode influenciar o valor da profundidade da rodeira. Como tal, a mistura AM-BO10E5 apresenta uma maior resistência à deformação permanente apesar do adensamento que ocorre inicialmente. Para além disso, é de salientar que apesar do volume de vazios das várias misturas ser ligeiramente superior ao recomendado para este tipo de mistura (cerca de 4 %), não se detetou nenhuma influência nos resultados.

Tabela 4.6 – Resultados de ensaio de pista para avaliação da deformação permanente

Mistura	Espessura média (mm)	Baridade (kg/m^3)	Volume de vazios (%)	WTS_{AIR} ($mm/10^3$ ciclos)	PRD_{AIR} (%)	RD_{AIR} (mm)
AM-B	42,3	2395	4,3	0,20	11,9	5,0
AM-BO10P5	40,6	2351	5,3	0,07	4,8	2,0
AM-BO10E5	40,1	2348	4,9	0,05	6,1	2,4

Da análise conjunta dos dados anteriormente mencionados, as misturas modificadas com óleo e polímero apresentam um bom desempenho à deformação permanente comparativamente à mistura convencional. Apesar do baixo módulo de rigidez apresentando pelas misturas modificadas, tal não contribuiu para o aumento da deformação permanente, tendo-se verificado precisamente o oposto.

Em suma, verificou-se um excelente desempenho das misturas betuminosas modificadas desenvolvidas neste trabalho, com melhorias na sensibilidade à água, na resistência à fadiga e na resistência à deformação permanente. No entanto, estas misturas apresentam um módulo de rigidez reduzido, razão pela qual é necessário ajustar a sua utilização a países mais frios ou a locais onde não seja necessário um grande contributo estrutural. Num trabalho futuro também se vai procurar ajustar a formulação de modo a obter misturas semelhantes mas com maior módulo de rigidez. Por último vai avaliar-se, de forma simplificada, a viabilidade económica associada às misturas desenvolvidas.

4.5 Análise económica das misturas em estudo

A análise económica das misturas em estudo permite avaliar a viabilidade desta solução para possível utilização na pavimentação rodoviária. Para além da vantagem ambiental (ao utilizar resíduos na constituição do ligante e conseqüente redução dos recursos naturais) e das melhorias do comportamento das misturas à fadiga e deformação permanente, é crucial que estes ligantes apresentem viabilidade económica. Assim, pretende-se estudar o custo destes ligantes e respetivas misturas em comparação com o custo do ligante convencional e do ligante modificado.

Deste modo, através dos dados facultados pelas diferentes empresas que forneceram os materiais utilizados foi possível relacionar os custos dos ligantes em estudo em função do betume base (Tabela 4.7) e do betume modificado comercial (Tabela 4.9). Tendo por base o custo do betume convencional é possível verificar a viabilidade destes novos betumes, determinando-se a redução ou aumento do seu custo. No que concerne ao óleo de motor usado, uma vez que não foi obtida qualquer informação acerca do seu preço, procedeu-se a uma estimativa tendo em conta os custos de recolha, transporte e armazenamento do óleo usado e a quantidade de óleo recolhida. Para além disso, este valor foi majorado em 2,5 para

contabilizar possíveis margens de lucro e custos não previstos. De salientar que também se considerou um custo de produção do ligante de 5 %, relativamente ao custo dos materiais, estimado tendo em conta o custo dos polímeros, do betume convencional e do betume modificado comercial.

Através da análise da Tabela 4.7 verifica-se que o SBS apresenta um custo bastante superior quando comparado com o betume base, uma vez que se trata de um polímero virgem. Por sua vez, os resíduos óleo de motor e HDPE apresentam valores bastante inferiores comparativamente ao betume convencional.

Tabela 4.7 – Custo dos materiais em função do preço do betume convencional

Descrição	Custos/ton
Betume Convencional 35/50	1,00
Betume modificado comercial PMB 45/80	1,12
HDPE reciclado	0,37
SBS virgem	2,52
Óleo de motor usado	0,39

Para estimar os custos parciais considerou-se a produção de uma tonelada de ligante, tendo em conta as respetivas percentagens de cada material. Como foi mencionado anteriormente, o custo inerente à produção dos ligantes é cerca de 5 % dos custos dos materiais. Por sua vez, os custos totais referem-se ao somatório dos custos dos materiais e custos de produção. Da análise da Tabela 4.8 verificou-se que o custo do betume modificado com SBS é superior ao custo do betume convencional, enquanto o betume modificado com HDPE exibe um custo inferior. Tal como se pode verificar, existe uma redução de 4,7 % no custo do betume modificado com HDPE em relação ao betume convencional. Contudo, o betume BO10E5 apresenta um custo 6,6 % superior ao betume convencional. Este aumento deve-se ao elevado custo do polímero virgem utilizado na modificação, embora seja importante salientar que este ligante modificado apresenta melhores características do que o betume base quando utilizado nas misturas betuminosas.

Tabela 4.8 – Custos dos betumes modificados em estudo e respetiva variação comparativamente ao betume convencional

Betume modificado	Descrição	Custos parciais (%)	Custos Totais (%)	Variação (%)
BO10P5	Materiais	90,78	95,3	-4,7
	Produção	4,54		
BO10E5	Materiais	101,49	106,6	6,6
	Produção	5,07		

Os custos dos materiais, quando comparados com o betume modificado comercial, sofrem uma ligeira alteração, na medida em que apenas o custo do SBS é superior ao custo do betume modificado comercial (Tabela 4.9).

Tabela 4.9 – Custo dos materiais em função do preço do betume modificado comercial

Descrição	Custos/ton
Betume Convencional 35/50	0,89
Betume modificado comercial PMB 45/80	1,00
HDPE reciclado	0,33
SBS virgem	2,25
Óleo de motor usado	0,35

Considerando a análise efetuada ao custo dos materiais, e utilizando o mesmo procedimento e considerações utilizadas para o cálculo dos custos parciais e totais, constatou-se que ambos os betumes modificados exibem um custo inferior ao betume modificado comercial (Tabela 4.10). Neste caso, o betume com HDPE e o betume com SBS registam uma redução de custo de 14,8 % e de 4,7 %, respetivamente, em comparação com o betume modificado comercial. Assim, apesar da utilização de polímero virgem, o betume BO10E5 apresenta-se viável quando comparado com o betume modificado comercial.

Tabela 4.10 – Custos dos betumes modificados em estudo e respetiva variação comparativamente ao betume modificado comercial

Betume modificado	Descrição	Custos parciais (%)	Custos Totais (%)	Variação (%)
BO10P5	Materiais	81,18	85,2	-14,8
	Produção	4,06		
BO10E5	Materiais	90,76	95,3	-4,7
	Produção	4,54		

Os resultados demonstram que o betume modificado com HDPE é a solução mais viável ambientalmente e economicamente, pois utiliza na sua produção resíduos e o seu custo é inferior ao betume convencional e ao betume modificado comercial.

Esta redução de custos dos ligantes provoca uma redução no custo das misturas betuminosas. Para estimar as alterações nos custos das misturas analisou-se o peso que o ligante tem no custo das misturas betuminosas. Ferreira (2009) estimou que para uma mistura com 5 % de ligante, o custo do ligante corresponde a 50 % do custo da mistura. Contudo, como se tem verificado um aumento do custo do petróleo e do betume desde do ano de 2009, o custo do ligante na mistura deverá ter uma maior expressão na ordem de 65 %. Uma vez que o custo de produção das misturas e dos agregados é igual para todas as misturas, aliado ao peso do betume no custo das misturas, pode contactar-se através da Tabela 4.11 que para a mistura AM-BO10P5 (com HDPE) há uma redução de 3,0 % e de 9,6 % comparativamente à mistura AM-B e a uma mistura com betume modificado comercial (do tipo AM-PMB 45/80), respetivamente. No que diz respeito ao custo da mistura AM-BO10E5 (com SBS) apenas se verifica uma redução dos custos de 3,1 % quando comparada a uma mistura com betume modificado comercial. Todavia o seu custo aumenta cerca de 4,3 % relativamente à mistura convencional.

Tabela 4.11 – Variação dos custos das misturas betuminosas em estudo provocadas pela variação dos custos dos ligantes

Mistura	Descrição	Peso do betume no custo das misturas (%)	Redução do custo do betume (%)	Variação do custo da mistura (%)
AM-BO10P5	AM-B	65	-4,7	-3,0
	AM-PMB 45/80		-14,8	-9,6
AM-BO10E5	AM-B	65	6,6	4,3
	AM-PMB 45/80		-4,7	-3,1

Em suma, as reduções no custo das misturas ao utilizar estes novos ligantes, que apresentam um bom comportamento mecânico, também apresentam uma vantagem económica a ter em atenção. Esta poupança, quer na utilização de matérias-primas, quer nos custos, torna estas misturas viáveis economicamente.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS E PERSPETIVAS FUTURAS

5.1 Conclusões

O principal objetivo desta dissertação era obter um ligante com elevada taxa de reciclagem e que diminuísse a quantidade de betume utilizado nas misturas betuminosas, o que claramente aconteceu. A utilização de 10 % de óleo de motor usado com 5 % de polímero (HDPE e SBS) mostrou-se uma solução viável, quer a nível das características do ligante e desempenho das misturas betuminosas, quer a nível económico.

Através da análise dos resultados dos betumes modificados garante-se que a adição de 10 % de óleo de motor usado e 5 % de polímero apresenta bons resultados. Contudo, para percentagens superiores de óleo de motor e polímero, não se verificou existir um bom comportamento dos ligantes. A utilização de elevadas quantidades de polímero torna o ligante instável, pois é a matriz polimérica que passa a controlar o ligante. Além disso, grandes quantidades de óleo provocam uma diminuição muito acentuada da viscosidade do betume, o que levaria à utilização de elevadas quantidades de polímero (para obter características de um ligante utilizado na pavimentação), o que não seria possível devido à justificação anterior.

Os ligantes selecionados, BO10P5 e BO10E5, apresentam uma penetração semelhante à de um betume 50/70, mas a temperatura de amolecimento é bastante mais elevada. Este comportamento favorece a sua utilização em climas com uma gama de temperaturas variada, uma vez que se garante baixas deformações a temperaturas elevadas e uma maior flexibilidade (maior vida à fadiga) a temperaturas reduzidas, por se tratar de um betume mais mole. No que concerne à reologia, estes ligantes exibem baixos ângulos de fase e módulos de rigidez mais elevados do que o betume convencional (para frequências intermédias e reduzidas), características que indicam uma boa resistência à deformação permanente e à fadiga. De acordo com os resultados obtidos no ensaio de *Creep Recovery* estes ligantes apresentam excelente comportamento às deformações permanentes. Para além disso, o custo que estes ligantes apresentam são inferiores relativamente ao betume modificado comercial, e no caso do betume BO10P5 (com HDPE), este também tem um custo inferior quando comparado com o betume convencional. No entanto, quer estes ligantes, quer os restantes ligantes modificados com óleo e polímero, apresentam maus resultados de estabilidade ao armazenamento, o que deverá ser objeto de estudo de forma mais detalhada no futuro.

No que concerne à utilização dos diferentes polímeros verificou-se que a produção do ligante com um misturador de alta rotação permite uma melhor dispersão do polímero no betume, mesmo quando o polímero é introduzido em grânulo. Quanto à melhoria das propriedades no betume e nas misturas betuminosas, ambos os polímeros apresentam resultados semelhantes, com uma ligeira vantagem para o SBS como resultado da maior recuperação elástica que confere ao betume, e da maior vida à fadiga que garante à mistura. De referir ainda o facto de o betume modificado com HDPE apresentar um ponto de fusão a temperaturas muito baixas, o que poderá trazer problemas de compactação nas estações mais frias. Em contrapartida, como o HDPE é um resíduo, exibe um custo muito inferior ao polímero SBS, tornando a sua utilização duplamente vantajosa (a nível ambiental e económica).

Tal como seria de esperar, tendo em conta os resultados obtidos na caracterização dos ligantes, as misturas betuminosas apresentaram um bom desempenho quando comparadas com a mistura convencional. Para além de uma reduzida sensibilidade à água, as misturas com betume modificado AM-BO10P5 e AM-BO10E5 apresentaram baixa deformação permanente e elevada resistência à fadiga, apesar do baixo valor de módulo obtido. Apesar da redução na quantidade de betume para valores inferiores a 5 %, estas misturas apresentam boas características em praticamente todas as propriedades mecânicas exigidas.

Este comportamento tem especial interesse em climas frios, devido ao baixo módulo das misturas, mas será necessário uma verificação adicional no que concerne à resistência ao fendilhamento térmico. Outra aplicação interessante deste tipo de misturas é em estradas com baixo volume de tráfego, onde seja necessário colocar uma mistura mais flexível (devido à flexibilidade do suporte), e que para além disso tenha um bom desempenho à deformação permanente a temperaturas mais elevadas. O principal problema destas misturas é o baixo valor de módulo de rigidez devido à introdução do óleo de motor usado, que tem uma viscosidade muito reduzida. Este problema poderá ser resolvido reduzindo ligeiramente a quantidade de óleo e polímero utilizados, o que será verificado num trabalho futuro.

Este estudo permitiu a substituição parcial do betume através da introdução de um resíduo (óleo de motor) e da modificação com polímeros (um deles, o HDPE, também se trata de um resíduo), obtendo um ligante com características promissoras. Para além do ligante possuir boas características, o desempenho das misturas mostrou-se ainda mais auspicioso pois apresentou excelentes características em duas propriedades normalmente antagónicas. Com

estes ligantes conseguiu-se uma solução de compromisso entre a resistência à fadiga e a deformação permanente, dois dos fatores mais preponderantes no desempenho das misturas nos pavimentos.

De salientar que a introdução do óleo, tendo por base estes resultados, também poderá apresentar vantagens em betumes envelhecidos, provenientes de material fresado. Nesse caso, até se poderá utilizar maiores quantidades de óleo de motor usado, sem necessidade de introduzir novo betume ou quantidades tão elevadas de polímero.

5.2 Trabalhos futuros

O trabalho realizado nesta Dissertação de Mestrado permitiu obter resultados promissores na modificação de betumes ao utilizar maiores percentagens de óleo de motor usado e polímeros. Até então, o óleo de motor era apenas usado em percentagens muito reduzidas e apenas com o objetivo de rejuvenescer o betume e não como substituto parcial do betume. Por sua vez, a modificação com polímeros tem vindo a ser estudada nos últimos anos, e conhecendo os seus benefícios, a sua introdução nestes ligantes inovadores tornou-se essencial.

Contudo, ainda existem alguns parâmetros a estudar e a analisar que poderão contribuir para melhorar este estudo e possivelmente criar ligantes úteis para a pavimentação rodoviária. Deste modo, existem alguns trabalhos que poderão ser desenvolvidos e que serão explanados em seguida.

No que concerne aos polímeros utilizados, para além da utilização de outro tipo de polímeros (preferencialmente reciclados), é necessário verificar se no processo de modificação o polímero não sofre oxidação. Como a modificação é realizada a 180 °C, ainda que apenas por 20 minutos, é necessário verificar se os polímeros não perdem as suas características iniciais.

No que diz respeito ao óleo de motor usado poderá estudar-se a possibilidade de utilizar óleo de motor usado tratado (sem sedimentos e água) de forma a comparar com o óleo sem nenhum tipo de tratamento (óleo usado nesta dissertação). Este estudo só não foi possível pois não se obteve resposta a tempo por parte da empresa que trata da recolha e tratamento dos óleos de motor usado. Para além disso, estes óleos devem ser analisados quimicamente, com

vista a caracterizá-los e a comparar as diferentes constituições químicas, melhorando assim a compatibilidade com o betume e com os polímeros utilizados.

Relativamente aos betumes modificados é necessário resolver o problema da estabilidade ao armazenamento, possivelmente com a introdução de aditivos (tais como o ácido polifosfórico). Aliado a isto, poderá estudar-se as ligações químicas que ocorrem com a introdução dos diferentes modificadores no betume convencional e a utilização de betume envelhecido ao invés de betume convencional.

Como as misturas betuminosas com estes ligantes inovadores apresentaram um desempenho muito superior às misturas convencionais, seria importante avaliar este desempenho à escala real. Para isso, seria necessário realizar um trecho experimental para avaliar o seu desempenho numa situação real.

Finalmente, de forma a validar este trabalho seria necessário proceder a uma análise económica mais detalhada e à análise ambiental dos diferentes materiais e procedimentos utilizados. Só após esta análise é possível avaliar se a utilização destes ligantes na pavimentação rodoviária é viável e vantajosa.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Decreto-Lei n.º 73/2011 de 17 de Junho. *Diário da República 1.ª série N.º 116*. Ministério do Ambiente e Ordenamento do Território.

Despacho conjunto n.º 662/2005 de 6 de Setembro. *Diário da República II série n.º 171*. Ministérios do Ambiente, do Ordenamento do Território e do Desenvolvimento Regional e da Economia e da Inovação.

Ahmadinia, E., Zargar, M., Karim, M.R., Abdelaziz, M., Shafiq, P. (2011). Using waste plastic bottles as additive for stone mastic asphalt, *Materials & Design*, Vol. 32 (10), pp. 4844-4849.

Ahmedzade, P. (2013). The investigation and comparison effects of SBS and SBS with new reactive terpolymer on the rheological properties of bitumen, *Construction and Building Materials*, Vol. 38, pp. 285-291.

Airey, G.D. (2002). Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens, *Construction and Building Materials*, Vol. 16 (8), pp. 473-487.

Al-Hadidy, A.I., Yi-qiu, T. (2009). Effect of polyethylene on life of flexible pavements, *Construction and Building Materials*, Vol. 23 (3), pp. 1456-1464.

Anjan kumar, S., Veeraragavan, A. (2011). Dynamic mechanical characterization of asphalt concrete mixes with modified asphalt binders, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 528 (21), pp. 6445-6454.

Arslan, D., Gürü, M., Kürşat Çubuk, M., Çubuk, M. (2011). Improvement of bitumen and bituminous mixtures performances by triethylene glycol based synthetic polyboron, *Construction and Building Materials*, Vol. 25 (10), pp. 3863-3868.

Becker, Y., Méndez, M.P., Rodríguez, Y. (2001). Polymer Modified Asphalt, *Vision Tecnológica*, Vol. 0 (1), pp. 39-50.

Behzadfar, E., Hatzikiriakos, S.G. (2013). Viscoelastic properties and constitutive modelling of bitumen, *Fuel*, Vol. 108 (0), pp. 391-399.

Bernier, A., Zofka, A., Yut, I. (2012). Laboratory evaluation of rutting susceptibility of polymer-modified asphalt mixtures containing recycled pavements, *Construction and Building Materials*, Vol. 31 (0), pp. 58-66.

Bower, D.I. (2004). *An Introduction to Polymer Physics*, Cambridge University Press, Cambridge.

Branco, F., Pereira, P., Picado, L. (2006). *Pavimentos Rodoviários*, Edições Almedina, Coimbra.

Bringel, R.M., Soares, S.d.A., Soares, J.B. (2009). Análise da susceptibilidade térmica de ligantes asfálticos através da energia de ativação de fluxo *Transportes*, Vol. XVII (1), pp. 46-52.

Casey, D., McNally, C., Gibney, A., Gilchrist, M.D. (2008). Development of a recycled polymer modified binder for use in stone mastic asphalt, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 52 (10), pp. 1167-1174.

Celauro, B., Celauro, C., Lo Presti, D., Bevilacqua, A. (2012). Definition of a laboratory optimization protocol for road bitumen improved with recycled tire rubber, *Construction and Building Materials*, Vol. 37, pp. 562-572.

Coe, D.S., Cui, Z. (2003). Determinación de la energía de activación de flujo en ligantes asfálticos, *XII Congreso Ibero-Latinoamericano del Asfalto CILA*.

Costa, L. (2010). *Estudo da Composição e do Desempenho de Misturas Betuminosas com Polímeros Reciclados*, Universidade do Minho.

Costa, L., Fernandes, S., Silva, H.M.R.D., Oliveira, J.R.M. (2013). Valorização de resíduos plásticos na modificação de betumes para pavimentos rodoviários, *7º Congresso Rodoviário Português*.

Crawford, R.J. (1985). *Plastics and rubbers: engineering design and applications* Mechanical Engineering Publications, London.

Crawford, R.J. (1992). *Plastics engineering*, 2 ed, Pergamon Press, Oxford.

Dasgupta, S., Agrawal, S.L., Bandyopadhyay, S., Chakraborty, S., Mukhopadhyay, R., Malkani, R.K., Ameta, S.C. (2007). Characterization of eco-friendly processing aids for rubber compound, *Polymer Testing*, Vol. 26 (4), pp. 489-500.

Dehouche, N., Kaci, M., Mokhtar, K.A. (2012). Influence of thermo-oxidative aging on chemical composition and physical properties of polymer modified bitumens, *Construction and Building Materials*, Vol. 26 (1), pp. 350-356.

Dessouky, S., Contreras, D., Sanchez, J., Papagiannakis, A.T., Abbas, A. (2013). Influence of hindered phenol additives on the rheology of aged polymer-modified bitumen, *Construction and Building Materials*, Vol. 38, pp. 214-223.

Domininghaus, H. (1993). *Plastics for engineers : materials, properties, applications*, Hanser Publishers ed.

Dony, A., Colin, J., Bruneau, D., Drouadaine, I., Navaro, J. (2013). Reclaimed asphalt concretes with high recycling rates: Changes in reclaimed binder properties according to rejuvenating agent, *Construction and Building Materials*, Vol. 41 (0), pp. 175-181.

Drobny, J.G. (2007). *Handbook of Thermoplastic Elastomers*, Elsevier Science.

EAPA (2011). *Asphalt in Figures 2011*, Brussels, Belgium, European Asphalt Pavement Association;

<http://www.eapa.org/userfiles/2/Asphalt%20in%20Figures/Asphalt%20in%20figures%2029-11-2012.pdf>; Acedido em 27-12-2012.

EP (2009). *Caderno de Encargos Tipo Obra*, Pavimentação Capítulo 1403, Estradas de Portugal, S.A.; Acedido em 27/06/2013.

Ferreira, C.I.G. (2009). *Avaliação do Desempenho de Misturas Betuminosas Temperadas* Universidade do Minho, Braga.

Fontes, L.P.T.L., Trichês, G., Pais, J.C., Pereira, P.A.A. (2010). Evaluating permanent deformation in asphalt rubber mixtures, *Construction and Building Materials*, Vol. 24 (7), pp. 1193-1200.

Fuentes-Audén, C., Martínez-Boza, F.J., Navarro, F.J., Partal, P., Gallegos, C. (2007). Formulation of new synthetic binders: Thermo-mechanical properties of recycled polymer/oil blends, *Polymer Testing*, Vol. 26 (3), pp. 323-332.

Fuentes-Audén, C., Sandoval, J.A., Jerez, A., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Partal, P., Gallegos, C. (2008). Evaluation of thermal and mechanical properties of recycled polyethylene modified bitumen, *Polymer Testing*, Vol. 27 (8), pp. 1005-1012.

García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Gallegos, C. (2006). Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen, *Fuel*, Vol. 85 (7–8), pp. 936-943.

García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F., Gallegos, C., González, N., González, O., Muñoz, M.E. (2004). Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen, *Fuel*, Vol. 83 (1), pp. 31-38.

Garforth, F., Stancliffe, A. (1994). *Polymers: Post 16 Chemistry Courses: Information and Activity Book*, University of York, Polymer Industry Education Centre.

González, V., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C., Pérez-Lepe, A., Páez, A. (2012). A study into the processing of bitumen modified with tire crumb rubber and polymeric additives, *Fuel Processing Technology*, Vol. 95 (0), pp. 137-143.

Harper, C.A. (1975). *Handbook of plastics and elastomers*, McGraw-Hill, New York.

Hınısliođlu, S., Ađar, E. (2004). Use of waste high density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix, *Materials Letters*, Vol. 58 (3–4), pp. 267-271.

Holden, G., Legge, N.R., Quirk, R., Schroeder, H.E. (1996). *Thermoplastics Elastomers*, 2 ed, Hanser, Munich.

Interactive, P. (2011). *Dynamic Shear Rheometer*; <http://www.pavementinteractive.org/article/dynamic-shear-rheometer/>; Acedido em 29/12/2012.

Kalantar, Z.N., Karim, M.R., Mahrez, A. (2012). A review of using waste and virgin polymer in pavement, *Construction and Building Materials*, Vol. 33, pp. 55-62.

Karlsson, R., Isacson, U. (2006). Material-related aspects of asphalt recycling - State-of-the-art, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 18 (1), pp. 81-92.

Kennedy, J.E., Lyons, J.G., Geever, L.M., Higginbotham, C.L. (2009). Synthesis and characterisation of styrene butadiene styrene-g-acrylic acid for potential use in biomedical applications, *Materials Science and Engineering: C*, Vol. 29 (5), pp. 1655-1661.

Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 145 (1-2), pp. 42-82.

Mano, E.B. (1985). *Introdução a polímeros*, Brasil.

Metwally, M.A.R.M., Williams, R.C. (2010). *Development of Non-Petroleum Based Binders for Use in Flexible Pavements* Institute for Transportation, Iowa.

Monismith, C.L. (1981). *Fatigue Characteristics of Asphalt Paving Mixtures and Their Use in Pavement Design*, Proceedings, 18th Paving Conference, University of New Mexico, Albuquerque, USA.

Moreno, F., Rubio, M.C., Martinez-Echevarria, M.J. (2011). Analysis of digestion time and the crumb rubber percentage in dry-process crumb rubber modified hot bituminous mixes, *Construction and Building Materials*, Vol. 25 (5), pp. 2323-2334.

Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F., Valencia, C., Gallegos, C. (2002). Rheological characteristics of ground tire rubber-modified bitumens, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 89 (1-3), pp. 53-61.

Oliveira, J.R.M., Silva, H.M.R.D., Abreu, L.P.F., Pereira, P.A.A. (2012). Effect of Different Production Conditions on the Quality of Hot Recycled Asphalt Mixtures, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, Vol. 53 (0), pp. 266-275.

Osswald, T.A., Menges, G. (1996). *Materials Science of Polymers for Engineers*, Hanser Publishers.

Peralta, J., Silva, H.M.R.D., Hilliou, L., MacHado, A.V., Pais, J., Christopher Williams, R. (2012). Mutual changes in bitumen and rubber related to the production of asphalt rubber binders, *Construction and Building Materials*, Vol. 36, pp. 557-565.

Peralta, J., Williams, R.C., Silva, H.M.R.D., Machado, A.V. (2013). Combining asphalt-rubber (AR) and fast-pyrolysis bio-oil to create a binder for flexible pavements, *WASTES: Solutions, Treatments and Opportunities*, Braga, Portugal.

Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C., González, O., Muñoz, M.E., Santamaría, A. (2003). Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen☆, *Fuel*, Vol. 82 (11), pp. 1339-1348.

PlasticsEurope, EuPC, EuPR, EPRO (2012). *Plastic - the Facts 2012 An analysis of European plastics production, demand and waste data for 2011*, PlasticsEurope, European Plastics Converters, European Plastics Recyclers e European Association of Plastics

Recycling and Recovery Organisations; <http://www.plasticseurope.org/Document/plastics-the-facts-2012.aspx?FolID=2>; Acedido em 27-12-2012.

Pouzada, A.S., Bernardo, C.A. (1983). *Introdução à Engenharia de Polímeros*.

Reyes-Ortiz, O., Berardinelli, E., Alvarez, A.E., Carvajal-Muñoz, J.S., Fuentes, L.G. (2012). Evaluation of Hot Mix Asphalt Mixtures with Replacement of Aggregates by Reclaimed Asphalt Pavement (RAP) Material, *Procedia - Social and Behavioral Sciences*, Vol. 53 (0), pp. 379-388.

Roberts, F.L., Brown, E.R., Lee, D., Kennedy, T.W. (1991). *Hot Mix Asphalt Materials, Mixture Design, and Construction*, National Asphalt Pavement Association (NAPA) Educational Foundation

Romera, R., Santamaría, A., Peña, J.J., Muñoz, M.E., Barral, M., García, E., Jañez, V. (2006). Rheological aspects of the rejuvenation of aged bitumen, *Rheologica Acta*, Vol. 45 (4), pp. 474-478.

Rosen, S.L. (1982). *Fundamental Principles of Polymeric Materials*, John Wiley & Sons, New York.

Saechtling, H. (1995). *International plastics handbook: for the technologist, engineer and user / Saechtling*, 3 ed, Munich.

Sengoz, B., Isikyakar, G. (2008). Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen, *Construction and Building Materials*, Vol. 22 (9), pp. 1897-1905.

Shirodkar, P., Mehta, Y., Nolan, A., Dahm, K., Dusseau, R., McCarthy, L. (2012). Characterization of creep and recovery curve of polymer modified binder, *Construction and Building Materials*, Vol. 34 (0), pp. 504-511.

Silva, H.H.R.D. (2002). *Formulação de Misturas Betuminosas Universidade do Minho*.

Silva, H.M.R.D., Oliveira, J.R.M., Jesus, C.M.G. (2012). Are totally recycled hot mix asphalts a sustainable alternative for road paving?, *Resources, Conservation and Recycling*, Vol. 60 (0), pp. 38-48.

Sogilub (2011). *Relatório de Atividades 2011*, Sociedade de Gestão Integrada de Óleos Lubrificantes Usados; http://www.ecolub.pt/documentos/sogilub_relatorio_anual_2011.pdf; Acedido em 28-12-2012.

Topal, A. (2010). Evaluation of the properties and microstructure of plastomeric polymer modified bitumens, *Fuel Processing Technology*, Vol. 91 (1), pp. 45-51.

Vasudevan, R., Ramalinga Chandra Sekar, A., Sundarakannan, B., Velkennedy, R. (2012). A technique to dispose waste plastics in an ecofriendly way – Application in construction of flexible pavements, *Construction and Building Materials*, Vol. 28 (1), pp. 311-320.

Widyatmoko, I., Elliott, R. (2008). Characteristics of elastomeric and plastomeric binders in contact with natural asphalts, *Construction and Building Materials*, Vol. 22 (3), pp. 239-249.

William, M.L., Landel, R.F., Ferry, J.D. (1955). The Temperature Dependence of Relaxation Mechanisms in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 77 (14), pp. 3701-3707.

Yildirim, Y. (2007). Polymer modified asphalt binders, *Construction and Building Materials*, Vol. 21 (1), pp. 66-72.

Zargar, M., Ahmadiania, E., Asli, H., Karim, M.R. (2012). Investigation of the possibility of using waste cooking oil as a rejuvenating agent for aged bitumen, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 233–234 (0), pp. 254-258.