

**Universidade do Minho**

Escola de Engenharia

Luana Mafalda Rodrigues Lages

**Conceção e avaliação do desempenho de  
soluções inovadoras e sustentáveis de  
bio-ligantes betuminosos modificados  
com polímeros**



**Universidade do Minho**  
Escola de Engenharia

Luana Mafalda Rodrigues Lages

**Conceção e avaliação do desempenho de  
soluções inovadoras e sustentáveis de  
bio-ligantes betuminosos modificados  
com polímeros**

Dissertação de Mestrado  
Mestrado em Engenharia Civil

Trabalho efetuado sob a orientação de  
**Doutor Hugo Manuel Ribeiro Dias da Silva**  
**Doutora Elisabete Rodrigues Teixeira**

## **DIREITOS DE AUTOR E CONDIÇÕES DE UTILIZAÇÃO DO TRABALHO POR TERCEIROS**

Este é um trabalho académico que pode ser utilizado por terceiros desde que respeitadas as regras e boas práticas internacionalmente aceites, no que concerne aos direitos de autor e direitos conexos.

Assim, o presente trabalho pode ser utilizado nos termos previstos na licença abaixo indicada.

Caso o utilizador necessite de permissão para poder fazer um uso do trabalho em condições não previstas no licenciamento indicado, deverá contatar o autor, através do RepositóriUM da Universidade do Minho.

### *Licença concedida aos utilizadores deste trabalho*



**Atribuição-Sem Derivações**  
**CC BY-ND**

<https://creativecommons.org/licenses/by-nd/4.0/>

## **AGRADECIMENTOS**

Já alguma vez sentiram a necessidade de gritar só para acalmar os nervos? Eu já! E neste trabalho aconteceu algumas vezes. Foram muitos altos e baixos, alguns contratemplos, algumas esperas, mas ficou feito.

A ansiedade consegue ser o pior inimigo de uma pessoa, e neste caso aplica-se bem isso. Apesar de entregar este trabalho agora, sinto um aperto no peito que me faz duvidar de tudo o que escrevi até ao momento.

Fiz tudo o que podia ter feito e talvez mais. Conheci pessoas bonitas que me ajudaram muito, mais do que isso, sinto que de alguma forma também as ajudei. No entanto, não gosto de dizer nomes e enumerar pessoas, pois quem esteve lá sabe como foi todo o percurso até este momento, e sabe o quanto agradeço estarem lá comigo, para me darem na cabeça e ensinarem o que eu ainda não sabia.

A todos vocês, obrigada, por tudo!

*Então faz a mochila e segue caminho  
No fundo tu sabes que não estás sozinho  
Para cima, mais alto é a direção  
E não há melhor bússola que o coração*

*Vai, de Beatriz Vivar*

Queria ainda deixar um agradecimento às empresas que forneceram os materiais para este estudo e que mostraram a sua disponibilidade para apoiar esta investigação, nomeadamente a *Genan, S.A.*, que forneceu o pó de borracha de pneus usados, a *EcoMovimento*, que forneceu o óleo de cozinha usado (WCO) após pré-tratamento, a Cepsa que forneceu os betumes e ainda à *StoraEnso* e à *The Navigator Company* que forneceram os bio-óleos utilizados neste trabalho.

## **DECLARAÇÃO DE INTEGRIDADE**

Declaro ter atuado com integridade na elaboração do presente trabalho académico e confirmo que não recorri à prática de plágio nem a qualquer forma de utilização indevida ou falsificação de informações ou resultados em nenhuma das etapas conducente à sua elaboração.

Mais declaro que conheço e que respeitei o Código de Conduta Ética da Universidade do Minho.

## **Conceção e avaliação do desempenho de soluções inovadoras e sustentáveis de bio-ligantes betuminosos modificados com polímeros**

### **RESUMO**

O desenvolvimento sustentável é um conceito cada vez mais presente na sociedade. A área de transportes, na engenharia civil, é uma das várias que apresenta uma pegada carbónica elevada, tornando-se fundamental ir ao encontro de alternativas que permitam mudar esta realidade. Uma das soluções consiste na substituição do betume por materiais de origem biológica, que de outra forma seriam resíduos nos seus setores. Outra solução, também estudada, é a utilização de material fresado nos novos pavimentos, contribuindo para diminuir a geração de resíduos e o uso de betume virgem.

Deste modo, o principal objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar novos bio-ligantes modificados com polímeros, que permitam obter soluções viáveis, e eventualmente melhoradas, para a substituição do betume convencional. Para atingir esse objetivo foram utilizados diferentes bio-óleos, e dois tipos de polímeros, até atingir as características necessárias a um bom desempenho dos ligantes.

Durante o trabalho foram desenvolvidos oito ligantes betuminosos compostos com diferentes bio-óleos. Inicialmente foi adotada a mesma percentagem de óleo e borracha, e estabeleceu-se uma percentagem fixa para modificação de alguns ligantes com SBS. Conforme o trabalho avançou foi possível aumentar a percentagem de óleo, mas apenas para um dos óleos. Os novos ligantes foram submetidos a ensaios de caracterização, que levaram à seleção de alguns ligantes para a produção de misturas convencionais e recicladas, que também foram ensaiadas para determinar o seu desempenho mecânico.

Os resultados obtidos foram muito positivos, pois demonstrou-se que a utilização simultânea dos diferentes bio-óleos com borracha e SBS, como extensores ou modificadores do betume, origina ligantes com propriedades mecânicas muito interessantes, tendo em alguns casos melhorado as características dos ligantes originais. De salientar os resultados encorajadores obtidos no ligante com cerca de 20% de borracha, 28% de bio-óleo (TOP) e 5% de SBS, que originaram misturas recicladas com reduzida sensibilidade à água e boa estabilidade de Marshall. Assim, os bio-ligantes modificados permitiram obter novas soluções de diferentes consistências, adaptadas a diferentes condições de aplicação.

**Palavras-Chave:** Bio-ligantes, Modificação de ligantes, Óleo de cozinha usado (WCO), *Tall pitch oil* (TOP), Estireno-Butadieno-Estireno (SBS), Borracha de pneu reciclada

## **Design and performance evaluation of innovative and sustainable solutions of bio-based asphalt binders modified with polymers**

### **ABSTRACT**

Sustainable development is a concept that is increasingly present in society. The area of transport in civil engineering is one of several that has a high carbon footprint, making it essential to find alternatives to change this reality. One of the solutions is to replace bitumen with materials of biological origin, which would otherwise be waste in their sectors. Another solution, which has also been studied, is using reclaimed asphalt material in new pavements, helping to reduce waste generation and virgin bitumen use.

Therefore, the main objective of this work was to develop and characterise new bio-binders modified with polymers, which would make it possible to obtain viable and eventually improved solutions for replacing conventional bitumen. Different bio-oils and two types of polymers were used to achieve this goal until the characteristics required for good binder performance were achieved.

During the work, eight asphalt binders containing different oils were developed. Initially, the same percentage of oil and rubber was adopted, and a fixed rate was set for modifying some binders with SBS. As the work progressed, it was possible to increase the percentage of oil, but only for one of them. The new binders were subjected to characterisation tests, which led to the selection of some binders to produce conventional and recycled mixtures, which were also tested to determine their mechanical performance.

The results were very positive, as it was shown that the combined use of different bio-oils with rubber and SBS as bitumen extenders or modifiers results in binders with exciting mechanical properties, in some cases improving the characteristics of the original binders. Of particular interest are the encouraging results obtained with a binder with around 20% rubber, 28% bio-oil (TOP) and 5% SBS, which resulted in recycled mixtures with reduced sensitivity to water and good Marshall stability. Thus, the modified bio-binders enabled new solutions of different consistencies adapted to distinct application conditions.

**Keywords:** Bio-binders, Binder modification, Waste cooking oil (WCO), Tall pitch oil (TOP), Styrene-Butadiene-Styrene (SBS), Recycled tyre rubber

## ÍNDICE

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1. Enquadramento temático .....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.3. Conteúdo da Dissertação.....	3
<b>2. ESTADO DE ARTE.....</b>	<b>4</b>
2.1. Betume.....	4
2.2. Modificação e aditivação de betumes.....	8
2.2.1. Modificação com polímeros.....	8
2.2.2. Substituição parcial do betume por óleos.....	11
2.3. Misturas betuminosas .....	13
2.4. Misturas betuminosas recicladas .....	15
<b>3. MATERIAIS E METODOLOGIAS DE ESTUDO.....</b>	<b>17</b>
3.1. Introdução.....	17
3.2. Materiais utilizados.....	17
3.3. Caracterização dos bio-óleos.....	21
3.3.1. Ensaio de viscosidade dinâmica .....	22
3.3.2. Ensaio de evaporação .....	23
3.3.3. Análise termogravimétrica (TGA).....	24
3.4. Preparação e caracterização dos ligantes betuminosos .....	25
3.4.1. Preparação dos ligantes betuminosos.....	25
3.4.2. Caracterização básica (ensaios de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade).....	29
3.4.3. Ensaio de reologia para determinação do comportamento viscoelástico .....	32
3.4.4. Ensaio de recuperação de deformação (MSCR).....	33
3.4.5. Ensaio de estabilidade ao armazenamento .....	34
3.4.6. Ensaio de envelhecimento (RTFOT) .....	35
3.4.7. Ensaio de recuperação elástica .....	36
3.4.8. Ensaio de ductilidade .....	37
3.4.9. Ensaio de afinidade do ligante aos agregados .....	38



3.5. Preparação e caracterização das misturas betuminosas.....	40
3.5.1. Preparação das misturas betuminosas .....	40
3.5.2. Baridade máxima da mistura betuminosa.....	44
3.5.3. Baridade aparente dos provetes .....	45
3.5.4. Volume de vazios dos provetes .....	47
3.5.5. Sensibilidade à água das misturas betuminosas .....	47
3.5.6. Ensaio de estabilidade Marshall.....	49
<b>4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS.....</b>	<b>51</b>
4.1. Caracterização dos materiais utilizados.....	51
4.1.1. Caracterização básica do betume original e dos bio-óleos .....	51
4.1.2. Análise termogravimétrica do betume e dos óleos.....	54
4.2. Caracterização dos ligantes betuminosos.....	57
4.2.1. Caracterização básica dos ligantes .....	57
4.2.2. Propriedades reológicas dos ligantes .....	62
4.2.3. Ensaio de recuperação de deformação (MSCR).....	63
4.2.4. Recuperação elástica e ductilidade dos ligantes.....	66
4.2.5. Envelhecimento dos ligantes (RTFOT).....	69
4.2.6. Afinidade dos ligantes aos agregados .....	70
4.2.7. Estabilidade ao armazenamento.....	73
4.3. Propriedades das misturas betuminosas modificadas .....	74
4.3.1. Sensibilidade à água das misturas betuminosas .....	75
4.3.2. Volume de vazios dos provetes.....	76
4.3.3. Ensaio de estabilidade Marshall.....	77
<b>5. CONSIDERAÇÕES FINAIS .....</b>	<b>79</b>
5.1. Conclusões .....	79
5.2. Trabalhos futuros .....	81
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>83</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura de microemulsão do petróleo (adaptado de Joshi <i>et al.</i> , 2008).....	5
Figura 2 - Modelo coloidal do betume, com estruturas do tipo: (A) SOL; (B) GEL (Read e Whiteoak, 2003).....	6
Figura 3 - Modelo multiescala (da escala do betume à macroescala) das misturas betuminosas (Yu <i>et al.</i> , 2015).....	13
Figura 4 - Esquema da resposta viscoelástica da mistura betuminosa com a variação da temperatura (adaptado de Moreno-Navarro e Rubio-Gámez, 2016).....	14
Figura 5 - Polímeros utilizados no trabalho: (a) Pó de borracha; (b) SBS .....	19
Figura 6 - Bio-óleo utilizados no trabalho (da esquerda para a direita): CTO ( <i>crude tall oil</i> ), TOP ( <i>tall oil pitch</i> ), LNF e LN70.....	20
Figura 7 - Aspeto geral e coloração dos diferentes óleos usados neste trabalho.....	21
Figura 8 - Equipamento utilizado para a realização do ensaio de viscosidade dinâmica .....	22
Figura 9 - Óleos no processo de evaporação: (a) TOP; (b) LN70; (c) CTO (cima) e LNF (baixo) .....	23
Figura 10 - Ensaio de evaporação: (a) Óleos na estufa; (b) Aspeto após ensaio .....	24
Figura 11 - Equipamento utilizado para realização do ensaio TGA.....	24
Figura 12 - Equipamento utilizado na produção dos ligantes: (a) Misturador baixo corte; (b) Misturador alto corte .....	25
Figura 13 - Produção dos ligantes: (a) Pesagem dos materiais; (b) Adição do óleo; (c) Adição da borracha .....	26
Figura 14 - Fase final da produção dos ligantes: (a) Adição de SBS; (b) Recolha de amostras para ensaios .....	27
Figura 15 - Ensaio de penetração: (a) Cápsula de ensaio; (b) Penetrómetro utilizado.....	29
Figura 16 - Ensaio de penetração: (a) Cápsulas a 25 °C; (b) Realização do ensaio .....	30
Figura 17 - Ensaio de “anel e bola”: (a) Suporte dos anéis com esferas; (b) Equipamento de ensaio.....	31
Figura 18 - Ensaio de “anel e bola”: (a) Betume deformado; (b) Final do ensaio .....	31
Figura 19 - Ensaio de reologia: (a) Equipamento de ensaio; (b) Amostra após ensaio.....	33
Figura 20 - Ensaio de estabilidade ao armazenamento: (a) Tubo para amostra; (b) Tubo fechado a arrefecer; (c) Topo e base do tubo para caracterização.....	34

Figura 21 - Ensaio RTFOT: (a) Amostra no copo de ensaio; (b) Copos no suporte do equipamento de ensaio .....	35
Figura 22 - Recuperação elástica: (a) Amostras em banho-maria; (b) Posição inicial de ensaio no ductilómetro .....	36
Figura 23 - Recuperação elástica: (a) Amostras depois de cortadas; (b) Medição da recuperação após 30 min.....	37
Figura 24 - Amostras em extensão máxima no ensaio de ductilidade .....	37
Figura 25 - Ensaio de ductilidade: (a) Amostras em banho frio; (b) Posicionamento no ductilómetro.....	38
Figura 26 - Ensaio de afinidade do ligante aos agregados: (a) Lavagem dos agregados; (b) Preparação para a mistura; (c) Agregados totalmente cobertos com o ligante .....	39
Figura 27 - Agregados soltos a secar.....	39
Figura 28 - Afinidade do ligante aos agregados: (a) Garrafas de ensaio com amostra; (b) Agitador com amostras.....	40
Figura 29 - Fusão de referência e curvas granulométricas para as misturas betuminosas AC 14 surf (BBr) convencional e reciclada.....	41
Figura 30 - Produção de misturas betuminosas: (a) Misturadora utilizada; (b) Mistura com betume; (c) Incorporação de material fresado .....	42
Figura 31 - Compactação das misturas: (a) Porção de mistura por caneca; (b) Compactador Marshall.....	43
Figura 32 - Compactação das misturas: (a) Provetes a arrefecer; (b) Provede a ser desmoldado; (c) Provetes já desmoldados.....	44
Figura 33 - Baridade máxima: (a) Amostra submersa; (b) Mesa vibratória e vácuo aplicado .....	45
Figura 34 - Baridade aparente dos provetes: (a) Pesagem a seco; (b) Pesagem submersa .....	46
Figura 35 - Condicionamento dos provetes: (a) Provetes à temperatura ambiente; (b) Provetes em banho-maria.....	48
Figura 36 - Ensaio de tração indireta: (a) Provede a ser ensaiado; (b) Provetes após ensaio.....	48
Figura 37 - Ensaio Marshall: (a) Provetes em banho-maria; (b) Maciço de ensaio; (c) Provede colocado para início do ensaio.....	49
Figura 38 - Ensaio Marshall: (a) Provede a ser ensaiado; (b) Aspeto dos provetes no final do ensaio.....	50
Figura 39 - Resultado dos ensaios de viscosidade dinâmica ao betume base e aos óleos utilizados.....	52

Figura 40 - Viscosidade dinâmica dos ligantes produzidos com 70% de betume e 30% de óleo.....	53
Figura 41 - Evolução do peso das amostras no ensaio de evaporação.....	54
Figura 42 - Curva de perda de massa dos materiais em estudo registada nos ensaios de TGA.....	55
Figura 43 - Primeira derivada da curva de perda de massa dos materiais no ensaio TGA.....	56
Figura 44 - Resultados dos ensaios “anel e bola” e penetração (em cima) e do ensaio de viscosidade dinâmica (em baixo) para os ligantes produzidos com WCO.....	58
Figura 45 - Resultados dos ensaios de penetração e “anel e bola” dos ligantes com LN70, TOP e CTO.....	59
Figura 46 - Viscosidade dinâmica dos ligantes em estudo produzidos com LN70, TOP e CTO.....	60
Figura 47 - Resultados dos ensaios “anel e bola” e penetração (em cima) e do ensaio de viscosidade dinâmica (em baixo) para os ligantes produzidos com TOP.....	61
Figura 48 - Variação do módulo complexo ( $G^*$ ) dos vários ligantes com a frequência equivalente ( $T_{ref} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).....	63
Figura 49 - Exemplo de um ciclo de carga a 3,2 kPa e a 64 °C no ensaio MSCR para o betume 50/70.....	64
Figura 50 - Exemplo de um ciclo de carga no ensaio de MSCR para cada ligante a 3,2 kPa e a 64 °C.....	64
Figura 51 - Percentagem de recuperação e deformação não recuperada no ensaio MSCR (3,2 kPa e 64 °C) dos vários ligantes em estudo.....	66
Figura 52 - Variação média da carga com a deformação para cada ligante em estudo no ensaio de ductilidade.....	67
Figura 53 - Variação média da carga com a deformação no ensaio de ductilidade para o PMB e para um dos novos ligantes desenvolvidos neste trabalho (T12R20P5).....	68
Figura 54 - Agregados com ligantes antes do ensaio: (a) PMB; (b) W12R20P5; (c) L32P5.....	71
Figura 55 - Amostras após 6 horas de ensaio de afinidade: (a) PMB; (b) L32P5; (c) T12R20P5.....	72
Figura 56 - Amostras após 72 horas de ensaio de afinidade: (a) PMB; (b) T12R20P5; (c) T28R20P5.....	73
Figura 57 - Resultados de ITS dos provetes secos e molhados das misturas betuminosas convencionais e recicladas em estudo.....	75
Figura 58 - Valores de ITS para as misturas betuminosas convencionais e recicladas em estudo.....	76

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Especificações do betume convencional 50/70.....	18
Tabela 2 - Propriedades da borracha criogénica Genan 80 Mesh.....	19
Tabela 3 - Constituição e condições de produção dos ligantes estudados.....	27
Tabela 4 - Novas nomenclaturas e óleo utilizado para produção de cada ligante .....	28
Tabela 5 - Diferença máxima permitida na norma entre os valores medidos no ensaio de penetração.....	30
Tabela 6 - Formulação das misturas betuminosas do tipo AC 14 surf (BBr) convencionais e recicladas .....	41
Tabela 7 - Resultados dos ensaios de penetração e “anel e bola” ao betume base 50/70 .....	51
Tabela 8 - Resultados dos ensaios de penetração e “anel e bola” a ligantes com 70% de betume e 30% de óleo .....	52
Tabela 9 - Percentagem de massa perdida e massa final após ensaio de evaporação .....	54
Tabela 10 - Classificação de betumes modificados com polímeros (NP EN 14023).....	62
Tabela 11 - Resultados obtidos no ensaio MSCR (64 °C) para os diferentes ligantes em estudo.....	65
Tabela 12 - Resultados de recuperação elástica dos ligantes e classificação segundo a norma NP EN 14023 .....	67
Tabela 13 - Resultados obtidos para a energia convencional de deformação, no ensaio de ductilidade .....	69
Tabela 14 - Perda de massa e variação do ponto de amolecimento após o ensaio de envelhecimento RTFOT.....	70
Tabela 15 - Superfície de agregado coberta por ligante no ensaio de afinidade dos betumes aos agregados .....	71
Tabela 16 - Estabilidade ao armazenamento do PMB <i>vs.</i> novo ligante modificado com óleo .....	73
Tabela 17 - Nomenclatura utilizada na identificação das misturas betuminosas produzidas.....	74
Tabela 18 - Baridade máxima das misturas betuminosas convencionais e recicladas.....	74
Tabela 19 - Baridade aparente dos diversos provetes compactados com as misturas convencionais e recicladas .....	75
Tabela 20 - Volume de vazios dos diversos provetes das misturas betuminosas convencionais e recicladas .....	77

Tabela 21 - Estabilidade Marshall das misturas betuminosas convencionais e recicladas em estudo.....	77
--	----

## **1. INTRODUÇÃO**

### **1.1. Enquadramento temático**

No panorama mundial atual, cada vez mais é urgente implementar o conceito de desenvolvimento sustentável, sendo este uma forma de atender às necessidades atuais, sem comprometer as necessidades das gerações futuras. Por outras palavras, a sustentabilidade consiste em uma boa gestão de recursos e meios preservando a sua continuidade, envolvendo a população e organizações, atitudes, estratégias e formas de atuar, de modo a contribuir para a conservação do planeta.

Assim, o desenvolvimento de produtos e tecnologias mais sustentáveis é um tema de elevada importância, e a sua envolvimento em todas as áreas de estudo torna-o uma realidade impossível de evitar. O setor de atividade da Engenharia Civil, e em particular a área das infraestruturas de transporte, têm uma elevada pegada carbónica, sendo fundamental encontrar alternativas que permitam modificar essa realidade.

Com o desenvolvimento da indústria automóvel, e o crescimento da população mundial, a necessidade de melhores pavimentos rodoviários foi aumentando de dia para dia, de modo a ir ao encontro das necessidades de tráfego. Como consequência, os pavimentos evoluíram de apenas uma camada de superfície granular, para as atuais estruturas multicamada (Liu *et al.*, 2020).

Quase todos os pavimentos rodoviários flexíveis, atualmente, utilizam betume obtido a partir da refinação do petróleo, que é uma matéria-prima não renovável. Sabe-se que os combustíveis fósseis se esgotarão em poucas décadas e, por isso, do ponto de vista ambiental é necessário procurar soluções alternativas a esse material que não originem efeitos nefastos. Assim, a substituição dos combustíveis fósseis por opções menos poluentes envolve uma redução da produção de betumes, aumentando a pressão para encontrar soluções alternativas de substituição do betume.

A substituição do betume, que por enquanto é feita de forma parcial, pode ser obtida com recurso a óleos de origem biológica (Al-Sabaei *et al.*, 2020), embora isso implique a utilização de modificadores que reduzam a elevada deformabilidade dos bio-óleos. A principal motivação deste trabalho consiste em aumentar a taxa de substituição do betume por biomateriais, recorrendo ainda à modificação com polímeros para melhorar a estabilidade e garantir a qualidade, segurança e desempenho do pavimento onde um possível bio-ligante possa ser utilizado.

Deste modo, este trabalho procura responder aos desafios de encontrar matérias-primas renováveis e de incorporar conceitos de circularidade dos materiais nos processos de produção, que são essenciais no combate às alterações climáticas, para permitir um desenvolvimento sustentável para todo o planeta.

## **1.2. Objetivos**

A pesquisa por soluções tecnologicamente viáveis e que sejam sustentáveis é cada vez maior. Assim, esta dissertação apresenta um estudo na área das infraestruturas de transportes, com a utilização de diferentes biomateriais e polímeros para a substituição parcial de betume, de modo a reduzir a dependência que a área da pavimentação tem deste material obtido a partir do petróleo.

O principal objetivo é desenvolver e avaliar o desempenho de novos ligantes betuminosos com biomateriais e modificados com polímeros. Nesse sentido, é necessário selecionar e estudar diferentes tipos de biomateriais com potencial de serem utilizados com esse fim, sendo estes provenientes de diversas origens (e.g., óleo de cozinha usado, óleos resultantes de biomassa florestal utilizada na indústria do papel). Alguns destes materiais podem ser utilizados sem tratamento prévio, mas para melhorar o seu desempenho é possível recorrer a processos de tratamento térmico (e.g., pirólise) para redução de elementos indesejados (e.g., água).

A utilização de alguns polímeros (e.g., borracha de pneus usados triturada, SBS) permite melhorar o desempenho dos bio-ligantes, em especial para reduzir a sua deformabilidade quando submetidos à aplicação de cargas. Alguns destes materiais são considerados resíduos, e o seu reaproveitamento vai aumentar a sustentabilidade da solução, ao fomentar a circularidade de materiais, através da reutilização da borracha de pneus usados.

Como resultado deste trabalho, pretende-se encontrar uma ou mais composições de bio-ligantes que permitam reduzir de forma significativa a percentagem de betume sem comprometer o desempenho das misturas betuminosas, procurando reduzir o impacto ambiental deste produto.

Para avaliar o comportamento de cada ligante produzido será necessário realizar diversos tipos de ensaio, de modo a confirmar que estes novos materiais cumprem o maior número de propriedades definidas. Assim, além da caracterização básica, os ligantes foram avaliados quanto à sua resistência à deformação, reologia, estabilidade ao armazenamento, ductilidade e recuperação elástica e afinidade com agregados, avaliando-se ainda o seu comportamento devido ao efeito do envelhecimento.



Para além disso, produziram-se misturas betuminosas com os ligantes mais promissores, que serão posteriormente avaliadas tendo em conta a sua sensibilidade à água e a sua estabilidade à deformação através do ensaio Marshall. Esta fase é importante para verificar se os ligantes têm o comportamento necessário para a sua utilização em misturas betuminosas.

Por vezes os óleos são utilizados como rejuvenescedores de ligantes em misturas betuminosas recicladas. Deste modo, alguns dos ligantes produzidos neste trabalho também serão utilizados para produzir misturas recicladas, para perceber o campo de aplicação dos novos ligantes produzidos.

### **1.3. Conteúdo da Dissertação**

Esta dissertação está dividida em cinco capítulos, que permitem um desenvolvimento do tema em estudo de forma organizada. No primeiro capítulo está presente um enquadramento temático sobre a dissertação, bem como os objetivos a alcançar e a organização do trabalho.

O segundo capítulo traduz a revisão ao atual estado da arte, sobre os assuntos mais relevantes para o desenvolvimento deste trabalho. A primeira parte dessa revisão apresenta estudos sobre betumes e ligantes betuminosos. Depois expõe-se a visão da literatura sobre possíveis modificações e adituações do betume com polímeros e biomateriais, para melhorar as suas propriedades ou para a sua substituição. Por último, são abordados trabalhos com misturas betuminosas, tanto convencionais como recicladas.

O terceiro capítulo descreve os materiais e a metodologia de trabalho adotada. Esse trabalho decorreu principalmente em laboratório, e começa pela identificação e caracterização dos materiais utilizados, descrevendo-se em seguida o procedimento adotado na produção de ligantes e a sua justificação. Posteriormente são explicados os ensaios realizados para a caracterização desses ligantes. Por último é abordado o processo de produção e caracterização das misturas betuminosas.

No capítulo quatro são analisados os resultados obtidos nos ensaios realizados. Inicialmente, são abordados os resultados de caracterização dos materiais utilizados, dando uma maior importância aos novos óleos incorporados nos ligantes. A seguir é feita a caracterização dos novos ligantes produzidos e finalmente são abordadas as propriedades determinadas para as misturas betuminosas.

Por último, no capítulo cinco são apresentadas as considerações finais do trabalho realizado, começando pelas conclusões retiradas do estudo efetuado tendo em atenção os objetivos propostos. Finalmente são apresentadas sugestões de trabalhos futuros que poderão dar continuidade ao tema estudado.

## **2. ESTADO DE ARTE**

### **2.1. Betume**

O betume é um resíduo que resulta do processo de destilação do petróleo, e corresponde à fração mais pesada obtida nesse procedimento. À temperatura ambiente, o betume é um líquido viscoelástico, composto maioritariamente por carbono e hidrogénio. A norma EN 12597 define o betume como “um material praticamente não volátil, adesivo e impermeabilizante derivado do petróleo bruto, ou presente no betume natural, que é completamente ou quase completamente solúvel em tolueno e muito viscoso ou quase sólido à temperatura ambiente”.

O registo mais antigo da utilização de betume pelo homem foi como material de fixação, há cerca de 180 mil anos, na bacia de El Know, na Síria. No entanto, existem registos de outras utilizações dadas ao betume, nomeadamente em aplicações médicas para tratamento de diversas doenças, ou como material de embalsamento de múmias no antigo Egipto. São ainda reportadas utilizações do betume em diversas ocasiões em passagens da Bíblia (Connan *et al.*, 1999).

A primeira menção da utilização do betume na construção de estradas remonta a Nabopolassar, rei da Babilónia, em 625-604 a.C. (Pinheiro, 2012). No entanto, a sua utilização desapareceu até meados do século XIX, quando foram encontradas reservas de betume natural na Europa, o que levou ao desenvolvimento das aplicações modernas do mesmo. Na década de 1910, o uso do betume natural na construção rodoviária decaiu devido ao aparecimento da técnica de destilação a vácuo, que permitia a obtenção de betume artificial a partir da refinação do petróleo (Lesueur, 2009).

Entretanto, o esgotamento das reservas de petróleo contribui para o ressurgimento do betume natural como uma alternativa na obtenção de betume. As maiores reservas de betume natural encontram-se no Canadá, onde este é obtido e processado há mais de 30 anos, Venezuela e Rússia. Destas reservas naturais é possível salientar os lagos de asfalto, as rochas asfálticas e as areias betuminosas. Há alguma coincidência espacial destas com as reservas de petróleo, que se encontram no médio oriente, bem como na Venezuela, Rússia e Canadá (Khusnutdinov *et al.*, 2021).

Quanto às aplicações dadas ao betume, 85% da produção mundial são utilizados como ligante de agregados minerais para pavimentos, cerca de 10% são aplicados para impermeabilização e os restantes 5% para isolamento e revestimento de estruturas (Pinheiro, 2012).

A constituição do betume é bastante complexa, pois não depende só da origem da matéria-prima, mas também do processo de produção. No entanto, é maioritariamente constituído por átomos de carbono e hidrogénio, conferindo-lhe um conteúdo de mais de 90% (m/m) de hidrocarbonetos (Lesueur, 2009). Adicionalmente, o betume poderá apresentar grupos funcionais contendo heteroátomos com enxofre, azoto e oxigénio e ainda vestígios de níquel, vanádio e ferro (Pinheiro, 2012).

Apesar desta complexidade molecular, o betume é frequentemente dividido quimicamente tendo em conta o tamanho e polaridade das moléculas presentes. O método mais utilizado para esta divisão é identificado pelo acrónimo SARA, que identifica as quatro frações do betume, nomeadamente, saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (Yu *et al.*, 2015). Geralmente as três primeiras frações são designados como maltenos, e representam cerca de 75% a 95% em peso do betume, com os restantes 5% a 25% compostos pelos asfaltenos (Costa, 2017).

Usualmente, em termos moleculares é através destas frações e do seu conteúdo relativo que se especifica a composição do betume em estudo. O peso molar, a aromaticidade, a polaridade e o conteúdo de heteroátomos aumenta tendo em conta a seguinte ordem  $S < A < R < A$  (Lesueur, 2009, Polacco *et al.*, 2015). Em termos morfológicos, o betume é tradicionalmente conhecido como um sistema coloidal, onde os asfaltenos estão dispersas e estabilizadas por resinas. Por sua vez, estas micelas encontram-se numa solução de aromáticos e saturados, tal como se pode observar na Figura 1. Esta organização molecular, em sistema coloidal, está também relacionada com as propriedades mecânicas e físicas do betume (Costa, 2017, Pinheiro, 2012, Yu *et al.*, 2015).

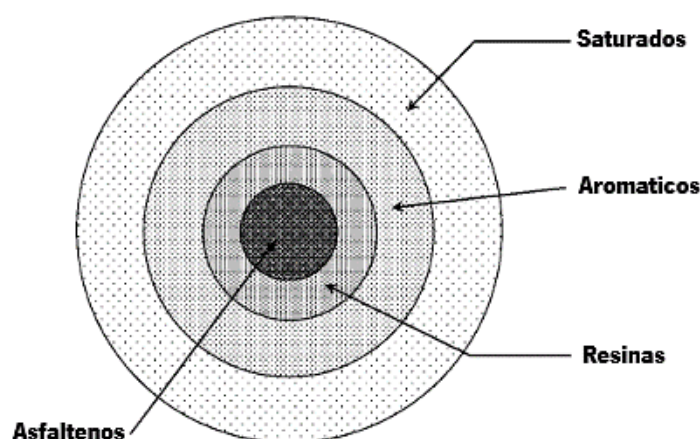


Figura 1 - Estrutura de microemulsão do petróleo (adaptado de Joshi *et al.*, 2008)

Os saturados ocupam cerca de 5% a 15% da composição do betume, e têm uma grande influência na penetração e ductilidade do ligante antes e após o envelhecimento. Para além disso, também são

associados às propriedades do betume a baixas temperaturas devido ao seu forte efeito plastificante. Os aromáticos representam 30% a 45% do betume, e juntamente como os saturados formam a fase contínua da estrutura coloidal do betume. A fase dispersa caracteriza-se por 15 a 30% de resinas e 5% a 25% de asfaltenos (Liu *et al.*, 2023).

Pela estrutura coloidal do betume, é possível fazer uma divisão dos tipos de betume por grupos, tendo em conta as suas características e composição. O primeiro grupo apresenta um elevado teor em maltenos, que traduz uma capacidade de dissolução alta e uma maior mobilidade das micelas do betume. Este alto teor de maltenos provoca uma maior dispersão das micelas de asfaltenos, não havendo praticamente contacto entre elas (Figura 2A). Este modelo coloidal designa-se por SOL e apresenta um comportamento newtoniano, sendo a viscosidade independente das tensões de corte e a elasticidade quase inexistente (Bonemazzi e Giavarini, 1999, Costa, 2022).

No segundo grupo, já existe um elevado teor de resinas e asfaltenos, contribuindo para um baixo teor de maltenos e resultando numa baixa capacidade de dissolução que provoca uma agregação de micelas de asfaltenos numa espécie de rede contínua (Figura 2B). Este modelo coloidal é designado por GEL e não apresenta um comportamento newtoniano. O betume que corresponde a este modelo é totalmente elástico, apresentando uma recuperação elástica completa após serem aplicadas deformações (Bonemazzi e Giavarini, 1999, Costa, 2017, Costa, 2022).

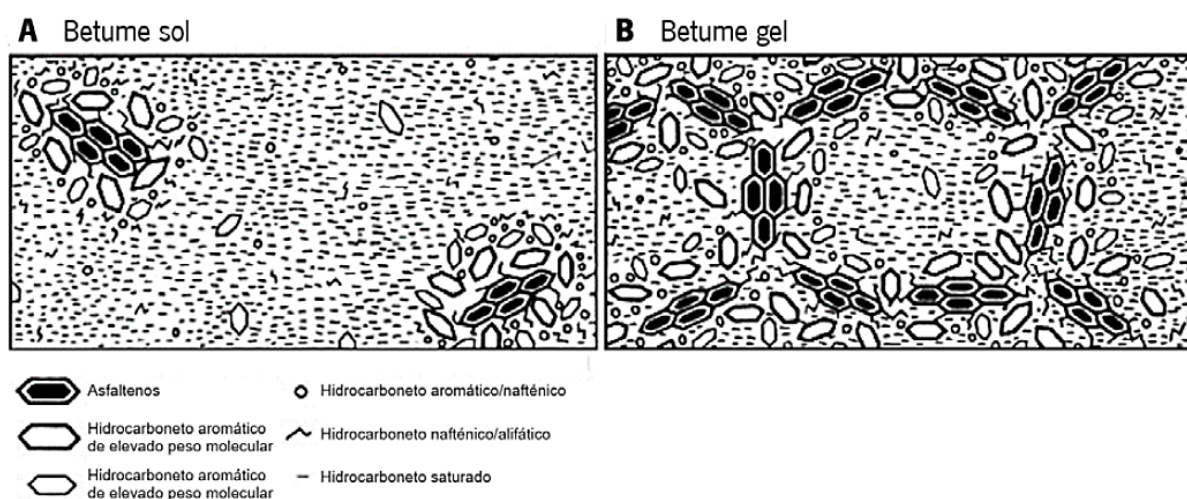


Figura 2 - Modelo coloidal do betume, com estruturas do tipo: (A) SOL; (B) GEL (Read e Whiteoak, 2003)

No entanto, a maioria dos betumes apresenta um comportamento intermédio, sendo designados por betumes SOL-GEL, tendo capacidade de apresentar efeitos elásticos após um estado de deformação inicial, sendo a sua resposta dependente não só da temperatura mas também do período de exposição

à perturbação (Bonemazzi e Giavarini, 1999, Pinheiro, 2012). Assim, é possível classificar o comportamento do betume como sendo o de um fluido newtoniano quando se encontra acima de 60 °C, um material viscoelástico entre os 0 e 60 °C, e um material elástico entre os 0 °C e a temperatura negativa de transição para o estado vítreo (Schweyer, 1973).

Como o betume é uma estrutura coloidal formada por frações SARA, as suas propriedades reológicas vão ser influenciadas pela quantidade existente de cada uma das frações (Lesueur, 2009). O aumento do conteúdo de asfaltenos faz aumentar a viscosidade e as propriedades de aderência. Para além disso, este aumento na proporção de asfaltenos faz aumentar o módulo complexo e, por sua vez, diminuir o ângulo de fase (Liu *et al.*, 2023, Lu e Isacsson, 2002).

Devido à sua estrutura complexa, o betume apresenta uma evolução de comportamento lenta e dependente da temperatura. Esta evolução resulta de processos contínuos de organização molecular, ocorrendo também envelhecimento químico das moléculas por processos de oxidação e polimerização. Este envelhecimento leva a um endurecimento global do material, que pode aumentar a probabilidade de fissuração. De notar que a suscetibilidade ao envelhecimento de um betume depende da sua origem e do processo produtivo (Pinheiro, 2012).

Ao estudar o betume é necessário ter em consideração duas condições de envelhecimento distintas. A primeira consiste num envelhecimento a curto prazo, que ocorre quando é realizada a mistura do betume quente com os agregados, o transporte e aplicação da mistura no local bem como a compactação do pavimento. A segunda consiste num envelhecimento a longo prazo que ocorre *in situ* durante os anos de serviço do pavimento, quando o betume utilizado no pavimento se encontra exposto ao tráfego e às condições atmosféricas (Lesueur, 2009, Mirwald *et al.*, 2020, Pinheiro, 2012).

O envelhecimento a curto prazo leva a um aumento da viscosidade que resulta de um incremento na quantidade de asfaltenos de cerca de 1% a 4% devido a oxidação. Já o envelhecimento a longo prazo, tal como o nome indica, ocorre num período de tempo prolongado, normalmente durante o tempo de serviço do pavimento, sendo que as camadas superiores estão mais expostas ao envelhecimento oxidativo e por radiação (Lesueur, 2009).

A formulação da mistura betuminosa, bem como a espessura e porosidade da camada, são parâmetros importantes na evolução do envelhecimento do betume, que também depende do clima do local onde se situa o pavimento. Os ambientes húmidos e os raios UV fazem com que o envelhecimento do betume

seja acelerado, contribuindo para um aumento do teor de asfaltenos e uma diminuição nas restantes frações SARA. As mudanças termo-oxidativas que ocorrem durante o envelhecimento fazem ainda com que o betume endureça, levando a uma maior suscetibilidade ao fendilhamento por fadiga e a baixas temperaturas (Ma *et al.*, 2023).

Em relação à composição química, o envelhecimento gera uma diminuição de aromáticos e um aumento drástico de resinas e asfaltenos. Esta variação da composição poderá indicar que o envelhecimento oxidativo acelera a transformação inter-substâncias dos aromáticos em resinas e asfaltenos, sendo esta relação mais evidente no envelhecimento a longo prazo. Por outro lado, a fração dos saturados não parece sofrer nenhuma alteração, levando a crer que o envelhecimento não tem uma influencia óbvia na sua concentração (Ren *et al.*, 2022).

## **2.2. Modificação e aditivação de betumes**

Apesar da pequena percentagem de betume utilizada numa mistura betuminosa para pavimentação, estima-se que a utilização do betume é de cerca de 102 milhões de toneladas por ano no Mundo, sendo que 87 milhões de toneladas são utilizadas como ligante em misturas betuminosas para pavimentação (Özel *et al.*, 2023).

Para além disso, o facto de o betume ser um produto proveniente da refinação de petróleo, que é um material não renovável e cujos custos associados têm aumentado, faz com que os preços praticados na indústria da pavimentação aumentem também, numa espiral que se pode tornar insustentável. Assim, é cada vez mais premente a necessidade de substituir inteiramente ou parcialmente o betume por um material que possa ser utilizado na construção de pavimentos flexíveis, a partir de materiais mais sustentáveis (Wang *et al.*, 2018).

Os possíveis ligantes alternativos obrigam à comparação do seu desempenho com os atuais ligantes betuminosos, para poderem ser aceitáveis e bem-sucedidos. Para além disso, os novos ligantes devem ser provenientes de produtos sustentáveis e que idealmente requeiram uma quantidade baixa de energia para a produção do ligante final (Barzegari e Solaimanian, 2020).

### **2.2.1. Modificação com polímeros**

Para dar resposta aos principais problemas de deformação permanente e fendilhamento por fadiga a que um pavimento está sujeito atualmente quando sujeito a um tráfego cada vez mais agressivo, foram

desenvolvidos betumes modificados com polímeros. Aos betumes é adicionado um ou mais polímeros, em percentagens entre 3% e 7% em peso em relação ao betume (Polacco et al., 2006), que têm a capacidade de melhorar o desempenho das misturas betuminosas e do pavimento. As propriedades físicas do polímero a utilizar e a sua interação e compatibilidade com o betume são os fatores mais restritivos e que controlam as características alcançadas pela modificação (Diab et al., 2019).

Os polímeros a incorporar no betume podem ser classificados em dois grupos, dependendo das suas propriedades, nomeadamente plastómetros e elastómeros. Os plastómetros, incluem polietileno e vários componentes derivados de polietileno e etileno-acetato de vinilo, e aumentam a rigidez e a resistência à deformação das misturas sob tráfego muito pesado, pois tendem a aumentar a viscosidade do ligante. Por outro lado, os elastómeros, como a borracha natural, borracha de pneu e estireno-butadieno-estireno (SBS), melhoram a resistência à deformação e a capacidade de recuperação elástica do ligante a temperaturas de serviço mais baixas, sendo por isso os polímeros mais utilizados na modificação de betumes (Costa, 2022, Fernandes, 2013, Kalantar et al., 2012). Os betumes modificados com polímeros são utilizados frequentemente em misturas betuminosas em todo o Mundo (Costa et al., 2019).

A reciclagem de resíduos na indústria da pavimentação, e a sua utilização na produção de misturas betuminosas para pavimentos, é um passo importante para o decréscimo da deterioração ecológica e possíveis ameaças à saúde pública (Özel *et al.*, 2023). Para além disso, o grande desenvolvimento no setor automóvel conduziu a diversos problemas ambientais, devido às grandes emissões de carbono para a atmosfera, mas também a uma elevada acumulação de pneus usados em aterros (Carpani *et al.*, 2022). Atualmente, grandes quantidades de plástico e pneus usados não chegam a ser processados para reciclagem, nem são reutilizados, acabando em aterros ou incinerados (Costa *et al.*, 2019).

Tal como referido anteriormente, a reciclagem de materiais, não só vai ajudar a reduzir os espaços utilizados para aterro, como permite conservar recursos naturais e poupar dinheiro, podendo contribuir ainda para melhorar algumas propriedades das misturas betuminosas e o desempenho geral dos pavimentos construídos (Hu *et al.*, 2019).

Uma solução encontrada para os resíduos de borracha de pneu usados é a sua mistura no betume para a produção de misturas betuminosas (Peralta, 2009). Esta utilização já começou há mais de um século, com o objetivo de estudar a flexibilidade de misturas de borracha com betume para melhorar as propriedades elásticas (Carpani *et al.*, 2022, Heitzman, 1992). No entanto, a reduzida estabilidade ao armazenamento do betume borracha gera algumas complicações, tornando esta solução pouco viável.

Alguns estudos referem que a adição de produtos derivados de tereftalato de polietileno ou plásticos usados ao betume borracha podem melhorar a estabilidade ao armazenamento e aumentar a resistência do betume às deformações permanentes e ao fendilhamento por fadiga (Hu *et al.*, 2019).

Outros benefícios da utilização de polímeros, nomeadamente a borracha de pneu usado, podem incluir a redução da densidade das misturas betuminosas, e ainda podem melhorar as propriedades drenantes e o isolamento térmico. A utilização de pó de borracha melhora significativamente o desempenho das misturas betuminosas a quente, existindo um melhoramento das características viscoelásticas que resultam numa melhor resistência à deformação permanente (Poulikakos *et al.*, 2017).

Um dos polímeros virgens mais frequentemente utilizado para a modificação do betume é o SBS, que é um copolímero composto por moléculas de poliestireno vítreo ligados por segmentos de polibutadieno, que assim apresenta uma morfologia de duas fases. Após a mistura do SBS no betume, o sistema transforma-se gradualmente numa microestrutura bifásica onde uma fase rica em polímero, formada por maltenos e polímeros, está dispersa numa fase rica em asfaltenos (Liang *et al.*, 2015). A modificação do betume com SBS melhora o desempenho dos ligantes betuminosos, e também altera o seu processo de envelhecimento avaliado em laboratório e *in situ* (Liu *et al.*, 2014).

O SBS pode ainda ser utilizado para melhorar o desempenho de bio-ligantes. Zhang *et al.* (2017) utilizou 1% de SBS para modificar cinco bio-ligantes com diferentes percentagens de óleo, e o SBS permitiu aumentar a viscosidade do ligante para percentagens de óleo baixas. Para além disso, fez aumentar a temperatura de mistura e de compactação, e após o envelhecimento do ligante por RTFOT verificou-se uma melhoria da resistência à deformação permanente do bio-ligante e uma menor sensibilidade à temperatura quando comparado com o betume base utilizado.

Outro trabalho realizado por Sun *et al.* (2014) concluiu que o desempenho antienvelhecimento de betumes modificados simultaneamente com SBS e óleos rejuvenescedores é significativamente melhor do que o do betume base devido à proteção mútua entre o óleo e o polímero.

Entretanto, a modificação de betume a partir de fontes biológicas pode ser uma alternativa ecológica e economicamente viável aos polímeros à base de petróleo. Tabaković *et al.* (2023) estudaram o efeito do PHBV (poli-3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato), um copolímero de base biológica, como modificador alternativo de betumes (o estudo utilizou um betume do tipo 70/100). Os resultados indicam que o PHBV é um biopolímero com um potencial significativo como modificador de betumes.



### 2.2.2. Substituição parcial do betume por óleos

Os polímeros são utilizados maioritariamente no betume como modificadores, não contribuindo para uma elevada taxa de substituição do betume. Nos últimos anos, a biomassa proveniente da agricultura tem sido a mais utilizada nos estudos relacionados com a pavimentação rodoviária, para a substituição do betume (Özel *et al.*, 2023). A biomassa resultante da pecuária, como o estrume de suínos, também foi utilizada para produzir bio-óleos, que após modificação com borracha foram utilizados para produção de bio-ligantes betuminosos (Wang *et al.*, 2021). Para além da biomassa da agricultura, existem outras, que se encontram a ser estudadas para a incorporação no betume, e assim ser possível chegar a uma solução viável de substituição (Barzegari e Solaimanian, 2020).

Os bio-óleos são um material renovável que podem ser gerados a partir de biomassa, como é o exemplo de resíduos de agricultura e pecuária, resíduos florestais, borras de café e até microalgas. Alguns bio-óleos já foram utilizados para a modificação ou aditivação de betume para pavimentos flexíveis (Sun *et al.*, 2017).

O WCO é um resíduo que resulta do processamento e cozedura de alimentos. Este contém uma grande quantidade de toxinas, e o aumento crescente deste tipo de resíduo, bem como o seu manuseamento ao fim de vida, é um problema a nível mundial. De toda a quantidade de óleo consumida, apenas 20% a 30% de WCO é reciclado ou reutilizado (Chen *et al.*, 2014, Zahoor *et al.*, 2021).

A biomassa proveniente do WCO é um recurso promissor para a utilização como substituto do betume. Diversos estudos focaram-se no desempenho de bio-ligantes modificados com bio-óleo de WCO (Wang *et al.*, 2018). A adição deste bio-óleo permitiu melhorar a resistência ao fendilhamento térmico, mas diminuiu a rigidez da mistura, o que fez com que a resistência à formação de rodeiras por deformação permanente reduzisse (Wen *et al.*, 2013). Sun *et al.* (2016) também utilizou cinco percentagens de bio-óleo de WCO diferentes entre 0% e 8%, com variação de 2%. As principais conclusões retiradas desse estudo, mostram que a adição do bio-óleo diminuiu a viscosidade e o ponto de amolecimento do ligante, mas também aumentou a penetração e a ductilidade. Assim, outros autores (Sun *et al.*, 2016, Wang *et al.*, 2018) registaram recentemente resultados similares aos obtidos por Wen *et al.* (2013) quando utilizaram WCO em misturas betuminosas, ou seja, uma diminuição genérica da rigidez e uma melhoria do comportamento a baixas temperaturas.

Os bio-óleos derivados de resíduos de madeira e da indústria do papel são considerados potenciais alternativas aos ligantes betuminosos derivados do petróleo para a utilização em pavimentos. São

produzidas, aproximadamente, sete toneladas de licor negro para obter uma tonelada de pasta de papel, pelo que a utilização de produtos derivados do processamento da biomassa lenhinoceulósica em novos materiais de pavimentação poderá resolver os problemas de impacto ambiental associados á produção de papel (Li *et al.*, 2015). A biomassa lenhinoceulósica é uma das maiores fontes de matéria-prima renovável, que consiste em biopolímeros que podem ser transformados em resinas e oligómeros com uma potencial aplicabilidade em ligantes betuminosos depois de processados termoquimicamente (Zabelkin *et al.*, 2019).

Nesse sentido, um dos processos utilizados para decomposição termoquímica da biomassa é a pirólise, que permite converter matéria orgânica em uma serie de produtos úteis sólidos, líquidos ou voláteis através do aquecimento acelerado do material sobre pressão, na ausência de ar (Yang *et al.*, 2014). A pirólise pode ser considerada lenta ou rápida, dependendo da taxa de aquecimento utilizada. A pirólise lenta é utilizada para a produção de carvão, enquanto a pirólise rápida é utilizada para a obtenção de líquido pirolítico e gás (Reis, 2014).

No licor negro, anteriormente referido, é possível encontrar lenhina, que é um polímero natural. Uma das suas características é a sua capacidade de atuar como um antioxidante, devida à presença de estruturas fenólicas que neutralizam radicais livres de oxigénio (Dizhbite *et al.*, 2004). Assim, segundo diversos estudos, a adição destes materiais ao betume permite melhorar o seu desempenho a altas temperaturas e a adesividade aos agregados, bem como a resistência à deformação permanente das misturas betuminosas. Para além disso, aumenta a viscosidade e a rigidez, o que pode ter um impacto negativo a baixas temperaturas. A adição de lenhina também pode reduzir a formação de estruturas carboxílicas durante o processo de envelhecimento e, assim, atrasar a oxidação do ligante (Fakhri e Norouzi, 2022, Gao *et al.*, 2020, Xu *et al.*, 2017).

Peralta *et al.* (2014) utilizaram um bio-óleo derivado de resíduos de madeira de carvalho, obtido por pirolise rápida, onde o ligante obtido com 20% de bio-óleo modificado com borracha (correspondente a cerca de 17% de bio-óleo) apresentou níveis de rigidez próximos aos de um betume convencional. Para além disso, as misturas produzidas com estes ligantes também apresentaram um bom desempenho, não sendo expectável a ocorrência de fendilhamento precoce por fadiga. Outro estudo conduzido por Yang *et al.* (2013) utilizou bio-óleos com origem em resíduos de madeira, com percentagens de 5% e 10% de óleo para cada ligante produzido. Os resultados obtidos mostram que o bio-óleo permite baixar a temperatura de produção das misturas, e tem a capacidade de melhorar o desempenho do ligante a altas temperaturas (Poulikakos *et al.*, 2017, Yang *et al.*, 2013).

### 2.3. Misturas betuminosas

Uma grande parte das infraestruturas de transporte, nomeadamente os pavimentos rodoviários e aeroportuários, são constituídas por misturas betuminosas aplicadas em uma ou em múltiplas camadas, capazes de oferecer um bom desempenho e durabilidade para as condições de serviço necessárias. Consoante a função estrutural e âmbito da aplicação podem ser apresentadas diversos tipos de misturas que devem cumprir as especificações do caderno de encargos (Mendes, 2011).

Estima-se que a produção mundial de misturas betuminosas para utilização em pavimentos rodoviários seja mais de um bilião de toneladas por ano. Durante os anos de serviço de um pavimento, este está sujeito a diversos esforços, como é o caso das cargas de tráfego e as condições atmosféricas, que podem levar à ocorrência de deformações permanentes e fendilhamento (Ren *et al.*, 2023).

As misturas betuminosas são geralmente compostas por um conjunto de agregados de diferentes dimensões que são misturados com uma quantidade pré-definida de ligante betuminoso. Este ligante tem como função ligar os agregados entre si, oferecendo coesão e estabilidade à mistura (Cepsa, 2014). A mistura betuminosa é então considerada um compósito constituído por diferentes elementos de diversas escalas, desde a nanométrica à macrométrica (Figura 3).

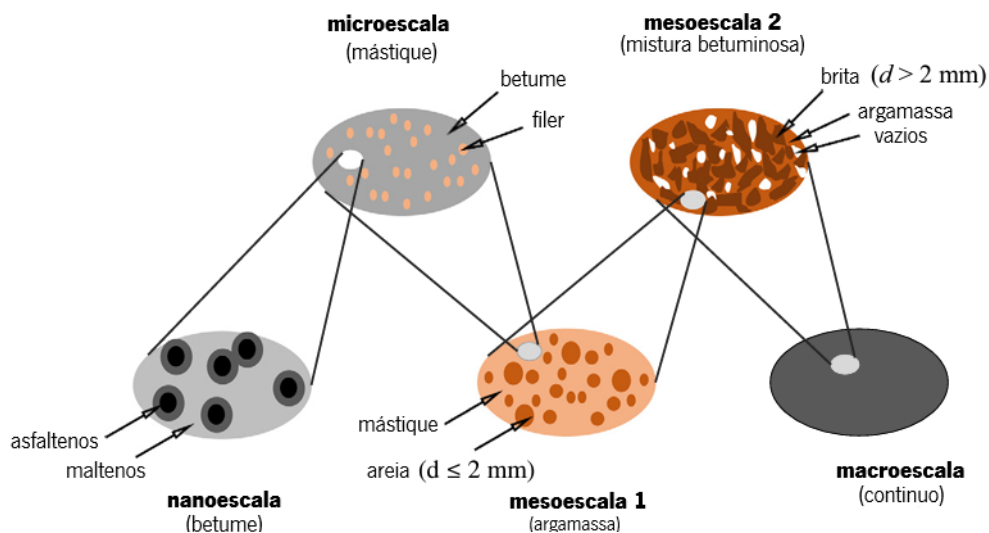


Figura 3 - Modelo multiescala (da escala do betume à macroescala) das misturas betuminosas (Yu *et al.*, 2015)

De modo a estimar o desempenho global do pavimento são geralmente realizados diversos ensaios de laboratório e de campo que avaliam, em diferentes fases, o comportamento mecânico dos ligantes, da mistura betuminosa e do pavimento (Yu *et al.*, 2015).

Para produção das misturas betuminosas, o betume e os diversos agregados são aquecidos, permitindo a sua mistura e manuseamento. Depois da mistura ser aplicada *in situ*, é compactada e arrefece até atingir a temperatura ambiente. As misturas betuminosas são constituídas, em peso, por 90% a 95% de agregados e 5% de betume (Caputo *et al.*, 2020). Estas são geralmente flexíveis e dúcteis, de construção fácil e de grande durabilidade. As misturas exibem um comportamento mecânico viscoelástico que é dependente da temperatura, tal como descrito na Figura 4. Quando a temperatura aumenta, a rigidez da mistura diminui, tornando-se mais suscetível a deformações permanentes, enquanto, à medida que a temperatura diminui, a tensão induzida termicamente acumula-se levando ao fendilhamento da mistura no pavimento (Karimi *et al.*, 2021). Assumindo que existe uma boa relação de aderência entre o betume e os agregados, é possível afirmar que as repostas dadas pela mistura são maioritariamente geradas pela mobilidade molecular do ligante, que é altamente influenciada pela temperatura e pela relação entre asfaltenos e maltenos (Moreno-Navarro e Rubio-Gámez, 2016).



Figura 4 - Esquema da resposta viscoelástica da mistura betuminosa com a variação da temperatura (adaptado de Moreno-Navarro e Rubio-Gámez, 2016)

Considerando o panorama atual, com um volume crescente de tráfego em circulação e com a ocorrência de condições climáticas cada vez mais extremas, a necessidade de otimizar o desempenho das misturas tem vindo a aumentar. Para se obter um melhor desempenho da mistura, têm-se vindo a utilizar betumes modificados com materiais poliméricos ou com fibras. A sua utilização permite reduzir a suscetibilidade térmica do betume, permitindo uma melhoria da resistência à fadiga e à deformação permanente da mistura (Pais *et al.*, 2008).

Por exemplo, a utilização de ligantes modificados com borracha, faz com haja uma melhor adesividade à superfície dos agregados por comparação com os betumes convencionais. Para além disso, os reforços de pavimentos que incluem borracha reciclada permitem utilizar camadas de espessura mais fina, que demonstram conseguir ter um desempenho igual às misturas convencionais. As misturas com betume

borracha permitem, assim, para além das melhorias a nível estrutural, melhorar as características funcionais através da diminuição do ruído e do efeito de projeção de água, o que pode aumentar a aderência entre o pneu e o pavimento (Minhoto *et al.*, 2002).

#### **2.4. Misturas betuminosas recicladas**

As misturas betuminosas recicladas permitem reutilizar o material fresado de pavimentos em fim de vida ou RAP (*Reclaimed Asphalt Pavement*, da terminologia anglo-saxónica), contribuindo para a diminuição de resíduos provenientes da indústria da pavimentação e dos custos de produção associados à construção de um pavimento novo (Mangiafico *et al.*, 2016). A utilização de 40% de RAP permite uma redução de custos de cerca de 15% a 25% quando comparada com misturas novas a quente. Em 2016 foram utilizadas aproximadamente 76,9 milhões de toneladas de RAP em misturas betuminosas, o que levou a uma preservação de cerca de 3,8 milhões de toneladas de betume, juntamente com a redução de extração de cerca de 73 milhões de toneladas de agregados virgens (Hansen e Copeland, 2017, Zahoor *et al.*, 2021).

Quando é realizada a manutenção de um pavimento, diversas vezes é necessário efetuar a remoção total da camada de desgaste (ou até de todas as camadas betuminosas), o que gera grandes quantidades de material fresado, chegando a existir mais de 50 milhões de toneladas de RAP recolhidas entre a Europa e os Estados Unidos. A reutilização deste material, para além da poupança de custos, iria promover a conservação de reservas naturais e a redução de problemas ambientais (Ren *et al.*, 2023).

No entanto, a reutilização de material fresado continua a gerar algumas preocupações em relação à durabilidade das misturas recicladas, devido ao betume envelhecido que se encontra no material fresado, nomeadamente em relação à resistência das misturas betuminosas aos danos causados pela água e à resistência à fadiga (Fakhri e Hosseini, 2017). Por outro lado, é reconhecido que a utilização de RAP melhora a resistência à deformação permanente da mistura (Zhang e Bahia, 2021).

O método mais utilizado para a incorporação de material fresado consiste na sua incorporação em misturas recicladas a quente em central. No entanto, as elevadas temperaturas da central podem levar a um envelhecimento adicional do betume presente no material fresado, sendo que neste método as percentagens habituais de incorporação de RAP (20% a 30%) são ainda relativamente baixas (Jing *et al.*, 2023). Uma das soluções adotadas para evitar o envelhecimento secundário, e possibilitar a utilização de uma maior quantidade de RAP, compreende a utilização de tecnologias de misturas temperadas ou

WMA (*Warm Mix Asphalt*, da terminologia anglo-saxónica), que consiste na utilização de aditivos que permitem baixar a temperatura de mistura, levando a um menor consumo de energia e libertação de gases para a atmosfera (Dinis-Almeida *et al.*, 2016, Yousefi *et al.*, 2023).

Os problemas encontradas na produção de misturas betuminosas recicladas com uma alta percentagem de material fresado também podem ser superados com a adição de rejuvenescedores (Fonseca *et al.*, 2013). Estes têm a capacidade de revitalizar as propriedades do ligante através da restauração da proporção de asfaltenos e maltenos no ligante envelhecido. Os rejuvenescedores normalmente utilizados são produtos químicos à base de petróleo ou de outros compostos orgânicos, e devem ajudar o ligantes a manter a capacidade de resistir ao fendilhamento térmico ou por fadiga (Zahoor *et al.*, 2021). No entanto, a utilização de bio-óleos pode ser uma alternativa aos rejuvenescedores comerciais. Assim, poderá ser possível incorporar bio-ligantes nas misturas betuminosas recicladas para permitir uma maior reutilização de RAP, em misturas a quente, e melhorar o desempenho mecânico global das mesmas.

### **3. MATERIAIS E METODOLOGIAS DE ESTUDO**

#### **3.1. Introdução**

O trabalho experimental desenvolvido para esta dissertação de mestrado foi realizado no laboratório de Infraestruturas de Transporte do Departamento de Engenharia Civil da Universidade do Minho. Todo o trabalho foi realizado sob supervisão e auxílio dos técnicos do laboratório e dos orientadores desta dissertação.

Tal como mencionado anteriormente, este trabalho surge na continuidade de uma dissertação anterior, (Costa, 2022), sobre utilização de óleo de cozinha usado (WCO), sendo alguns dos materiais utilizados os mesmos. No entanto, foi necessário selecionar os novos materiais alternativos, em especial os bio-óleos da indústria do papel, e perceber como se poderia obter os mesmos.

A primeira fase do trabalho consistiu em realizar pesquisa acerca do tema, de modo a perceber como estes materiais funcionam e devem ser caracterizados. A partir dessa pesquisa e dos resultados obtidos na dissertação anterior, foi possível determinar qual a quantidade de cada material que seria necessário utilizar neste trabalho. Numa segunda fase, e após estabelecida a lista de produção dos ligantes inovadores a estudar, deu-se então início aos trabalhos no laboratório, contando já com a presença de bio-óleo provenientes de empresas ligadas à indústria do papel.

Devido ao elevado grau de inovação deste trabalho, à medida que o mesmo avançou foi necessário proceder a ajustes no método de produção utilizado, bem como nas percentagens a utilizar para os ligantes ainda a produzir, tendo por base os resultados obtidos nos vários ensaios de caracterização.

Depois de concluída a produção dos ligantes propostos, e quando o seu desempenho atingiu valores desejáveis, foram realizados ensaios para utilização do ligante em misturas betuminosas, nomeadamente o ensaio de afinidade, para perceber como o ligante iria interagir com os agregados. Para alguns ligantes selecionados, foi ainda possível produzir e caracterizar misturas betuminosas convencionais e recicladas, que permitiram compreender o potencial de aplicação destes ligantes em pavimentação.

#### **3.2. Materiais utilizados**

O processo experimental desenvolvido teve como base o estudo da modificação de betumes e respetiva caracterização laboratorial. Para tal, e dando continuidade ao trabalho desenvolvido anteriormente, foi

selecionado um betume convencional, dois polímeros (pó de borracha de pneus usados e SBS) e vários extensores, nomeadamente bio-óleos de diferentes origens.

O betume base utilizado, a partir do qual foi realizado todo o processo de modificação, foi um betume convencional 50/70 fornecido pela Cepsa, o mesmo betume utilizado no trabalho anterior. As suas propriedades encontram-se listadas na Tabela 1. Este betume é frequentemente utilizado em pavimentação rodoviária, e apresenta um valor de consistência intermédio. Desta forma, a modificação com os óleos e os polímeros tem como objetivo manter valores de penetração aproximados aos do betume base.

Tabela 1 - Especificações do betume convencional 50/70

<b>Características</b>	<b>Norma de ensaio</b>	<b>Unidade</b>	<b>Classe 50/70</b>	
Penetração a 25 °C	EN1426	0,1 mm	50-70	
Temperatura de amolecimento	EN1427	°C	46-54	
Temperatura de inflamação	EN ISO 2592	°C	≥ 230	
Solubilidade	EN 12592	%	≥ 99,0	
Índice de penetração	EN 12591 - Anexo A	-	-1,5 a +0,7	
Temperatura de fragilidade de <i>Fraass</i>	EN 12593	°C	≤ -8	
Viscosidade cinemática a 135 °C	EN 12595	mm <sup>2</sup> /s	≥ 295	
Teor em parafinas	EN 12606-2	%	≤ 4,5	
Resistência ao envelhecimento	Penetração retida	%	≥ 50	
	Aumento da temperatura de amolecimento	EN 12607-1	°C	≤ 11
	Variação de massa (valor absoluto)	%	≤ 0,5	

Tal como aconteceu para o betume, também com o pó de borracha é o mesmo que foi utilizado no estudo anterior, devido aos resultados satisfatórios obtidos nesse estudo com este material. O pó de borracha reciclada criogénico, *Genan 80 Mesh Cryogenic* (Figura 5a), foi fornecido pela empresa *Genan*, S.A., e tem as propriedades indicadas na Tabela 2.

As suas reduzidas dimensões aumentam a superfície específica, o que promove uma maior interação com o betume e potencia a desvulcanização da borracha. Este material tem como objetivo melhorar a resistência à deformação dos bio-ligantes quando o betume é parcialmente substituído por diferentes óleos, aumentando a viscosidade e a rigidez.

O outro polímero selecionado neste trabalho foi o SBS, ou estireno-butadieno-estireno (Figura 5b), que é um polímero utilizado para melhorar o desempenho dos ligantes betuminosos.



Tabela 2 - Propriedades da borracha criogénica Genan 80 Mesh

Propriedades	Norma de ensaio	Unidades	Valores
Densidade específica	ASTM D1817-05 (2016)	kg/m <sup>3</sup>	1,160
Densidade aparente	EN 1097-3:1998	kg/m <sup>3</sup>	435
Gama de dimensão da partícula	ASTM D5644-01 (2013)	µm	0–180
Partículas > 180 µm	ASTM D5644-01 (2013)	%	< 5
Teor total do polímero (RCH)	ISO 9924-2:2016	%	> 40
Teor em cinzas	ISO 9924-2:2016	%	8
Negro de carbono	ISO 9924-2:2016	%	25–35
Acetona extraível	ISO 1407:2011	%	5–15
Teor de humidade	ASTM D1509 - 15	%	< 2
Teor de metal livre	AO-698: (Note1)	%	< 0,01
Teor de fibra têxtil livre	AO-698: (Note1)	%	< 0,01
Outros contaminantes	AO-698: (Note1)	%	< 0,01
PAH 8 BEACH	AfPS GS 2019:01 PAK	Mg/kg	< 20



Figura 5 - Polímeros utilizados no trabalho: (a) Pó de borracha; (b) SBS

Apesar de o SBS não ser um polímero reciclado, este apresenta propriedades que serão vantajosas aos betumes modificados, nomeadamente a capacidade de conferir a recuperação elástica necessária para um bom comportamento à fadiga, mantendo uma boa estabilidade a temperaturas elevadas.

Quanto aos extensores, foram selecionados cinco óleos diferentes. O óleo alimentar usado (WCO), já utilizado na dissertação anterior, foi novamente fornecido pela empresa EcoMovimento. O WCO foi sujeito a um processo prévio de tratamento nas instalações da empresa para limpar o óleo, retirando partículas sólidas das frituras e água que estavam presentes no produto inicial.

Os quatro óleos restantes são provenientes da indústria do fabrico de papel, sendo dois de uma empresa nacional e dois de uma empresa internacional (Figura 6). O licor negro fraco (LNF) e o licor negro 70% (LN70) foram fornecidos pela *The Navigator Company*, através do Instituto de Investigação da Floresta e do Papel (RAIZ). Estes óleos são obtidos quando é realizada a separação das fibras de celulose da lenhina pela ação de produtos químicos (sulfato de sódio), temperatura e pressão. A principal diferença entre o LNF, licor negro diretamente obtido na produção do papel, e o LN70 encontra-se na quantidade de matéria sólida e água presente no óleo, pois o LN70 é obtido a partir do LNF por evaporação da água em sucessivos ciclos até apresentar 70% de matéria sólida.



Figura 6 - Bio-óleo utilizados no trabalho (da esquerda para a direita): CTO (*crude tall oil*), TOP (*tall oil pitch*), LNF e LN70

Os outros dois óleos foram fornecidos pela empresa *Storaenso*, sediada na Finlândia, em recipientes de 2,5 litros com um total de cinco litros de cada óleo. O CTO e o TOP, são extraídos de pinheiros das florestas nórdicas pelo processo *kraft* de produção de pasta de papel, o mesmo explicado anteriormente em relação aos óleos fornecidos pela RAIZ. No entanto, os óleos CTO e o TOP resultaram de processos termoquímicos adicionais de tratamento e separação que permitiram obter estes óleos sem a presença de água ou de matéria sólida. Estes quatro óleos foram selecionados depois de realizada uma pesquisa acerca de bio-óleos existentes no mercado atualmente e que poderiam ter interesse no trabalho a ser desenvolvido.

Quando os óleos foram rececionados foi realizada uma breve caracterização quanto à sua coloração, cheiro e consistência. Apesar do mau odor já conhecido do WCO, os óleos provenientes da *Navigator* possuem um cheiro mais forte e muito característico, enquanto os óleos da *Storaenso*, apesar do mau cheiro inicial, possuem toques de pinheiro que tornam o odor mais suportável.

Em termos de coloração, o WCO é mais claro do que os restantes e apresenta um tom amarelo. Os quatro óleos provenientes da indústria do papel eram mais escuros, apresentando uma cor acastanhada, sendo o LN70 o mais escuro de todos (quase preto), como se pode verificar na Figura 7. Quanto à consistência, enquanto o TOP, o CTO e o WCO apresentavam texturas parecidas, com o TOP a ser o mais espesso dos três, o LNF e o LN70 eram muito diferentes. O LNF era o mais fluido de todos e o LN70 o mais espesso, sendo até difícil a sua extração do recipiente.



Figura 7 - Aspeto geral e coloração dos diferentes óleos usados neste trabalho

Com esta seleção de materiais foi possível formular uma lista de novos ligantes a produzir para obter soluções que minimizam a quantidade de betume a utilizar nos ligantes. Nesses novos ligantes, os óleos e os polímeros foram usados para substituir uma parte do betume no ligante final. A borracha procura compensar a perda de rigidez e maior deformabilidade do ligante após adição dos bio-óleos, tendo em conta a baixa viscosidade dos mesmos na generalidade dos casos, enquanto o SBS confere a elasticidade habitual dos ligantes modificados. Assim, pretendeu-se obter um ligante com boas características mecânicas, que seja ecologicamente mais sustentável e cuja produção seja viável.

Para além dos materiais utilizados na produção dos ligantes inovadores, ainda foram utilizados agregados britados de origem granítica de várias dimensões (pó 0/4, britas 4/12 e 10/16), bem como material fresado 0/12 e filler comercial, fornecidos pela empresa Socorpena. Estes materiais foram utilizados para a produção de misturas betuminosas convencionais e recicladas do tipo AC 14 surf (BBr).

### **3.3. Caracterização dos bio-óleos**

Para realizar este trabalho foram utilizados materiais pouco estudados no domínio dos pavimentos rodoviários, nomeadamente os diferentes bio-óleos. Com o objetivo de compreender melhor o seu comportamento e características individuais foram realizados três ensaios de caracterização (viscosidade dinâmica, evaporação e TGA) aos cinco óleos disponíveis para estudo.

Nos ensaios de viscosidade verificaram-se alguns problemas em obter resultados estáveis, visto que alguns óleos reagiram com o recipiente metálico ou espumaram a temperaturas elevadas. Assim, para avaliar de uma forma mais estável e representativa a viscosidade dos óleos após a sua incorporação no betume, foram produzidas amostras constituídas por 70% de betume e 30% de cada um dos óleos em análise, cuja comparação permitiu compreender quais os óleos que reduzem mais a viscosidade.

A partir destes ensaios de caracterização dos óleos foi possível entender quais seriam aqueles que, à partida, teriam melhores resultados na substituição do betume. Por exemplo, a partir destes ensaios foi possível excluir por completo a utilização do óleo LNF na produção de ligantes.

### 3.3.1. Ensaio de viscosidade dinâmica

O ensaio de viscosidade dinâmica é efetuado segundo a norma EN 13302 e tem como principal objetivo determinar a viscosidade dos óleos ou ligantes quando estes se comportam como um fluido newtoniano. Para caracterização de ligantes, este ensaio costuma ser realizado a temperaturas elevadas (superiores a 100 °C), habitualmente utilizadas na produção e compactação de misturas betuminosas.

O ensaio foi realizado com recurso a um viscosímetro rotacional *Brookfield* (Figura 8), cujo funcionamento consiste num movimento giratório de um *spindle* (#21 para os óleos e #27 para os ligantes), a uma velocidade constante, imerso num recipiente cilíndrico preenchido com uma amostra do material a estudar (bio óleo ou ligante). A viscosidade do material é obtida através do esforço de torção gerado pelo movimento giratório, sendo proporcional ao torque necessário para vencer a resistência oferecida pela viscosidade do material em estudo, sendo este esforço proporcional à sua viscosidade.



Figura 8 - Equipamento utilizado para a realização do ensaio de viscosidade dinâmica

A viscosidade dos bio-óleos foi medida num intervalo de temperaturas que começou à temperatura ambiente (por volta dos 20 °C), com variações de 15 °C até atingir os 195 °C, sendo medido o esforço de torque gerado cada vez que a temperatura estabilizava (cerca de 15-20 minutos por medição).

### 3.3.2. Ensaio de evaporação

A norma EN 13074 especifica um método de ensaio para determinar o teor de ligante por evaporação da água em emulsões betuminosas, permitindo a realização de outros ensaios sem a alteração significativa do ligante. Essa norma de ensaio foi adaptada a este trabalho, tendo sido aplicada a vários bio-óleos para determinar o seu grau de evaporação, nomeadamente ao *tall oil pitch* (TOP) (Figura 9a), licor negro 70% (LN70) (Figura 9b) e licor negro fraco (LNF) e *crude tall oil* (CTO) (Figura 9c).

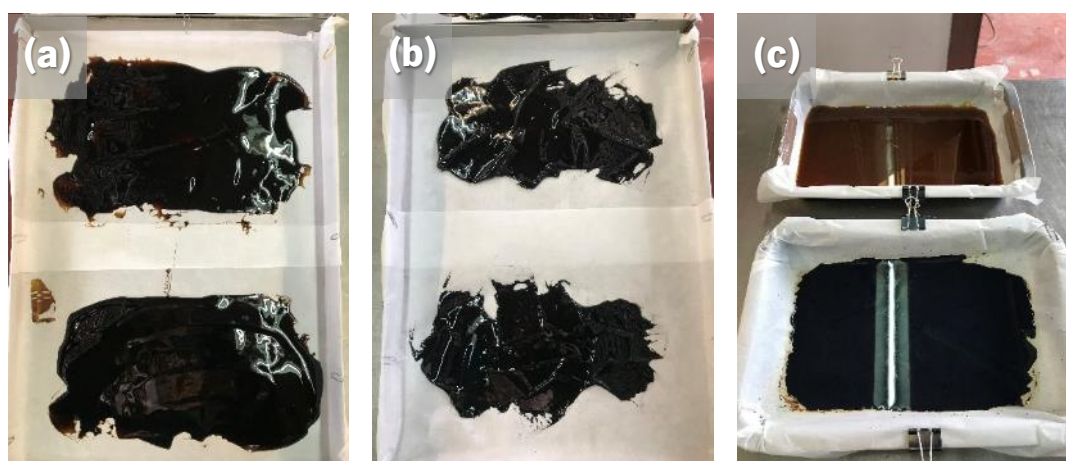


Figura 9 - Óleos no processo de evaporação: (a) TOP; (b) LN70; (c) CTO (cima) e LNF (baixo)

Em quatro tabuleiros forrados com papel vegetal, foi colocada uma amostra de cada um dos óleos, espalhando-os de modo a ficarem numa fina camada. Os tabuleiros ficaram expostos à temperatura ambiente do laboratório por 24 horas. Durante este período foram realizadas algumas medições da variação da massa, de modo a analisar possíveis perdas em cada um dos óleos.

Após as 24 horas à temperatura ambiente, os tabuleiros foram colocados na estufa a  $50 \pm 2$  °C por mais 24 horas (Figura 10a). Depois deste intervalo na estufa, as amostras foram colocadas a arrefecer à temperatura ambiente, sendo posteriormente pesadas e retiradas dos tabuleiros para a realização dos ensaios de viscosidade. Para alguns casos foi necessário colocar as amostras na arca de modo a facilitar a sua remoção do papel vegetal. Como se tratava de materiais novos, os resultados obtidos foram totalmente diferentes entre si, existindo um caso de seca completa por parte do óleo depois de sujeito à estufa (Figura 10b).

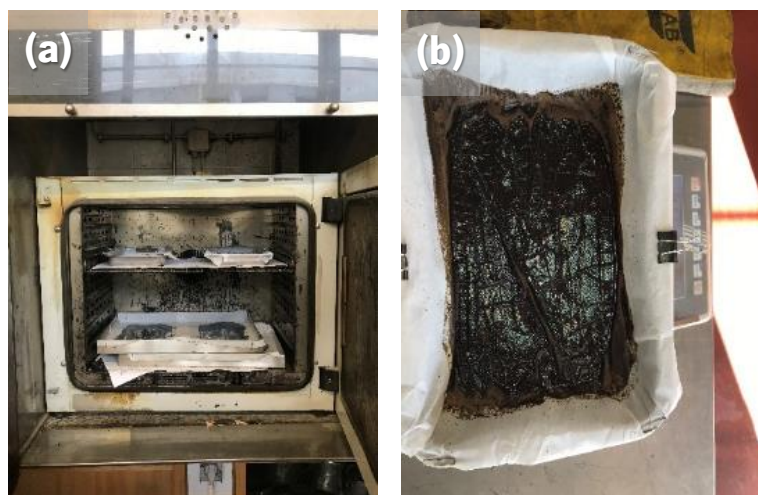


Figura 10 - Ensaio de evaporação: (a) Óleos na estufa; (b) Aspeto após ensaio

### 3.3.3. Análise termogravimétrica (TGA)

Os ensaios de termogravimetria para análise e caracterização dos óleos foram realizados em varrimento de temperatura, entre os 20 e os 620 °C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min, com amostras com 10 a 30 mg num equipamento SDT Q600 (Figura 11). Foram realizados dois ensaios para cada amostra, para confirmação de resultados.



Figura 11 - Equipamento utilizado para realização do ensaio TGA

No ensaio a amostra é colocada num cadinho, que irá permanecer numa câmara em atmosfera inerte (em azoto), que é pesada continuamente de forma precisa, à medida que a temperatura vai aumentando. Esta variação de temperatura permite a volatilização dos diferentes constituintes da amostra, permitindo através da curva de perda de massa perceber a volatilização dos elementos químicos a uma determinada temperatura, através do seu peso molecular é possível determinar a quantidade libertada de cada elemento, e se há elementos inorgânicos que originam um resíduo no final do ensaio.

### 3.4. Preparação e caracterização dos ligantes betuminosos

#### 3.4.1. Preparação dos ligantes betuminosos

A preparação dos ligantes foi dividida em dois grupos: (i) os betumes base de controlo e (ii) os betumes modificados com bio-óleo, borracha e SBS. Com esta divisão foi possível produzir ligantes com novos materiais, ecologicamente mais sustentáveis, tendo sempre em atenção a comparação de desempenho com o grupo de controlo.

Foram produzidos cerca de 2,5 kg de cada ligante para possibilitar condições seguras de trabalho com os equipamentos e de modo a garantir uma quantidade de ligante suficiente para todos os ensaios de caracterização propostos, incluindo a produção das misturas betuminosas para os ligantes selecionados na fase final do trabalho.

O grupo de controlo estipulado foi constituído pelo betume base 50/70 e um betume com polímero SBS, designado como PMB (*polymer modified bitumen*, da terminologia anglo-saxónica). O PMB foi modificado em laboratório, sendo este constituído por betume base 50/70 com 5% de SBS. O processo de produção do PMB começou com o aquecimento do betume base em estufa, que depois foi colocado no misturador de baixo corte (Figura 12a), onde ocorreu a adição dos 5% de SBS, permanecendo por dez minutos a 180 °C e a 230 rpm para uma incorporação total do polímero. Para finalizar, o ligante foi colocado no misturador de alto corte (Figura 12b) por 90 minutos a 180 °C a uma velocidade de 6400 rpm.

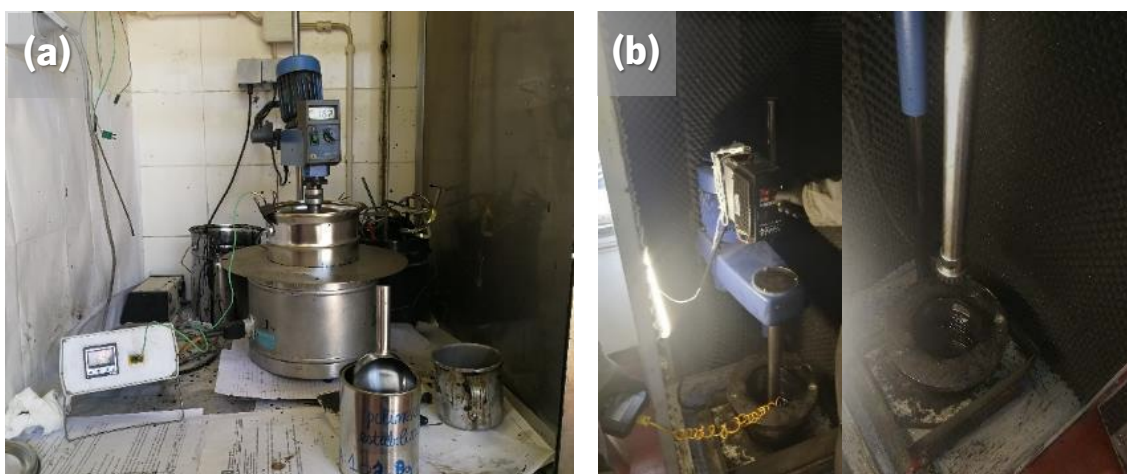


Figura 12 - Equipamento utilizado na produção dos ligantes: (a) Misturador baixo corte; (b) Misturador alto corte

Os novos ligantes modificados seguiram todos os mesmos moldes de produção. Enquanto o betume aquecia na estufa, os restantes materiais foram pesados e os óleos foram pré-aquecidos (Figura 13a).

Numa primeira tentativa, tentou-se fazer uma mistura inicial com apenas metade do betume base, e juntar o restante betume apenas antes do ligante ser colocado no misturador de alto corte (para aumentar a interação entre os óleos e os polímeros). Como a quantidade de pó de borracha adicionada foi muito elevada (20%), este processo não originou os melhores resultados, visto que a mistura ficou demasiado espessa e difícil de circular. Então, optou-se por começar a adição dos materiais com a quantidade total de betume necessária para o produto final. O primeiro material a adicionar ao betume a 200 °C foi sempre o óleo (Figura 13b), deixando-o incorporar no betume, e após uma breve estabilização da temperatura foi adicionada a borracha (Figura 13c).

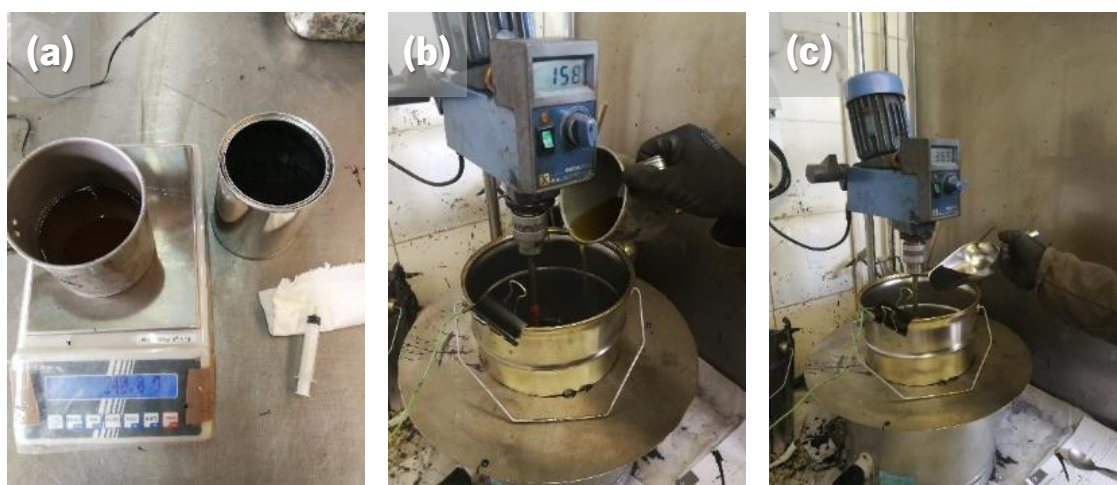


Figura 13 - Produção dos ligantes: (a) Pesagem dos materiais; (b) Adição do óleo; (c) Adição da borracha

Esta mistura, que pode ser considerada o pré-ligante, ficou no misturador de baixo corte, com um sistema de aquecimento que permite controlar a temperatura, durante o tempo necessário à digestão (2 horas). No final desse tempo o pré-ligante foi colocado no misturador de alto corte, com uma sonda térmica para controlo da temperatura, por mais 2 horas, a uma velocidade de 6400 rpm. Esta parte da produção ficou designada como parte 1, e teve como principal objetivo desvulcanizar a borracha incorporada para garantir uma maior homogeneidade e estabilidade ao armazenamento do ligante.

A segunda parte da produção (parte 2) consistiu na modificação dos ligantes com SBS ou borracha (não desvulcanizada). Depois da parte 1, o ligante foi colocado novamente no misturador de baixo corte, onde foi adicionado o modificador (Figura 14a), permanecendo aí por 10 min para uma total incorporação. Posteriormente passou para o misturador de alto corte durante 30 min, concluindo assim a produção do ligante. No final foram recolhidas as amostras necessárias para a realização de todos os ensaios de caracterização (Figura 14b). A temperatura de 200 °C foi mantida ao longo de todo o processo de produção, ou seja, nas partes 1 e 2.



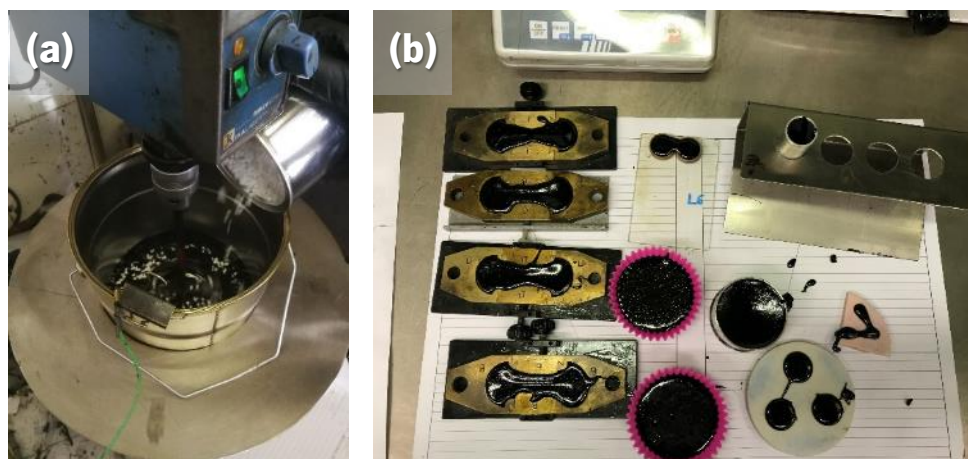


Figura 14 - Fase final da produção dos ligantes: (a) Adição de SBS; (b) Recolha de amostras para ensaios

Desta forma, foi possível chegar à produção de oito novos ligantes diferentes, cuja designação, constituição e processo/temperatura de produção constam na Tabela 3.

Tabela 3 - Constituição e condições de produção dos ligantes estudados

Ligante				PMB	L1	L2	L3	L4	L5	L6	L7	L8
Constituição	Óleo	(%)	-	12	12	12	12	12	32	20	28	
	Borracha	(%)	-	20	25	20	20	20	-	20	20	
	SBS	(%)	5	-	-	5	5	5	5	5	5	
Produção	Parte 1	Baixo corte	Tempo (h)	-	2	2	2	2	2	-	2	2
			Velocidade (rpm)	-	230	230	230	230	230	-	230	230
		Alto corte	Tempo (h)	-	2	2	2	2	2	-	2	2
			Velocidade (rpm)	-	6400	6400	6400	6400	6400	-	6400	6400
	Parte 2	Baixo corte	Tempo (min)	10	10	10	10	10	10	10	10	10
			Velocidade (rpm)	230	230	230	230	230	230	230	230	230
		Alto corte	Tempo (min)	90	30	30	30	30	30	30	30	30
			Velocidade (rpm)	6400	6400	6400	6400	6400	6400	6400	6400	6400
	Temperatura	(°C)	180	200	200	200	200	200	200	200	200	

Embora durante o trabalho laboratorial os ligantes tenham sido identificados pelos nomes L1 a L8, durante a escrita desta dissertação alterou-se a nomenclatura inicial para facilitar a identificação de cada ligante (associada à sua constituição). A nova nomenclatura inclui o tipo de óleo utilizado, a sua quantidade, a percentagem de borracha e de modificador. Como pode ser visto na Tabela 4, os óleos são identificados pela primeira letra (i.e., W - WCO, T - TOP, C - CTO, L - LN70), a borracha desvulcanizada é identificada pela segunda letra (R - *Rubber*), exceto para o ligante L6, e finalmente o modificador é identificado pela terceira letra (R - *Rubber*, P - Polímero SBS), exceto para o ligante L1.

Tabela 4 - Novas nomenclaturas e óleo utilizado para produção de cada ligante

<b>Ligante</b>	<b>L1</b>	<b>L2</b>	<b>L3</b>	<b>L4</b>	<b>L5</b>	<b>L6</b>	<b>L7</b>	<b>L8</b>
Nova designação	W12R20	W12R20R5	W12R20P5	T12R20P5	C12R20P5	L32P5	T20R20P5	T28R20P5
Óleo utilizado	WCO	WCO	WCO	TOP	CTO	LN70	TOP	TOP

Como este trabalho dá continuidade a um estudo anterior, alguns parâmetros definidos na produção dos ligantes tiveram por base os resultados obtidos anteriormente. De entre esses parâmetros salienta-se a escolha do tempo e da temperatura de digestão a utilizar, bem como o facto de se utilizarem dois tipos de misturadores para produção dos ligantes. O misturador de baixo corte sujeita o ligante ao efeito da temperatura e incorpora todos os materiais, enquanto o misturador de alto corte favorece a degradação mecânica das partículas.

Tal como a temperatura e o tempo de digestão, as quantidades iniciais de óleo e borracha tiveram em consideração os resultados obtidos no trabalho anterior. Como inicialmente apenas o WCO estava disponível para realizar o trabalho, foi possível definir para este óleo quais as percentagens ideais de material a utilizar e qual o modificador que obtinha um melhor comportamento no ligante final (ao estudar os ligantes L1 a L3). Assim, ficou definido que a percentagem de óleo e borracha desvulcanizada seriam 12% e 20%, respetivamente, para os ligantes produzidos com os restantes óleos. Quanto ao modificador, o SBS funcionou muito melhor do que a borracha, excluindo-se a utilização de borracha vulcanizada como modificador (apenas o ligante L2 utilizou borracha como modificador).

Em relação aos ligantes L6, L7 e L8, a variação da quantidade de óleo utilizado teve em atenção os resultados obtidos nos ligantes já produzidos e as características do próprio óleo. No ligante L6 foi utilizado o óleo LN70, que apresentava uma consistência muito espessa devido à presença de matéria sólida. Assim, neste ligante considerou-se que o óleo LN70 podia desempenhar a função do óleo e da borracha, razão pela qual a quantidade de óleo utilizada foi 32% (equivalente a 12% de óleo e 20% de borracha utilizados nos outros ligantes). Quanto aos ligantes L7 e L8, as suas quantidades de óleo foram aumentadas para analisar o comportamento dos ligantes face ao aumento da quantidade de óleo TOP (que apresentou um excelente comportamento no ligante L4). De notar que existem três ligantes (L4, L7 e L8) que foram produzidos com o mesmo óleo, mas com variações de 8% na quantidade de óleo entre si, resultando numa solução final (L8) com uma substituição de betume acima de 50%.

No processo produtivo dos diferentes ligantes, a maior dificuldade foi o controlo da temperatura no misturador de alto corte, que produzia calor devido ao atrito gerado na hélice do equipamento. De modo

a controlar o aumento da temperatura, foram adicionadas pequenas quantidades de água fria junto da base da lata. Importa referir que, devido aos materiais utilizados, se libertava fumo e um odor desagradável a altas temperaturas no momento de digestão.

### 3.4.2. Caracterização básica (ensaios de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade)

O ensaio de penetração foi realizado de acordo com a norma EN 1426, e visa determinar qual a penetração vertical exercida por uma agulha normalizada num provete de ligante betuminoso em determinadas condições. Para a realização do ensaio foi retirada uma amostra do ligante em estudo para uma cápsula de dimensões normalizadas (Figura 15a), sendo necessário cumprir alguns pré-requisitos de condições iniciais para o começo do ensaio. A temperatura de ensaio deve ser 25 °C, e a carga aplicada deverá ser de 100 g com uma duração de aplicação de 5 segundos. Foi utilizado o penetrómetro da marca *Controls*, modelo 81-B0101/D, semiautomático (Figura 15b).

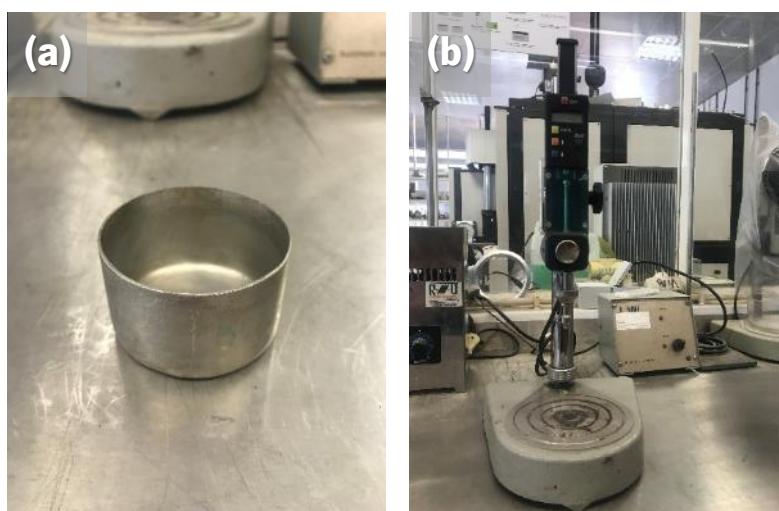


Figura 15 - Ensaio de penetração: (a) Cápsula de ensaio; (b) Penetrómetro utilizado

O ensaio realizou-se dentro das condições previstas. Foi retirada a amostra para a cápsula limpa, sendo posteriormente deixada arrefecer. Depois deste tempo a mesma foi colocada num banho-maria a 25 °C (Figura 16a), durante um período de pelo menos 60 minutos até um máximo de 90 minutos, período este que serviu para homogeneizar a temperatura da amostra.

Após o período de estabilização, foi ligado o penetrómetro, colocada a agulha e a amostra foi posicionada no local destinado ao ensaio. Baixou-se a agulha até estar praticamente em contacto com a superfície da amostra; sendo posteriormente acionado o mecanismo do penetrómetro, ocorrendo a penetração da agulha no ligante (Figura 16b).

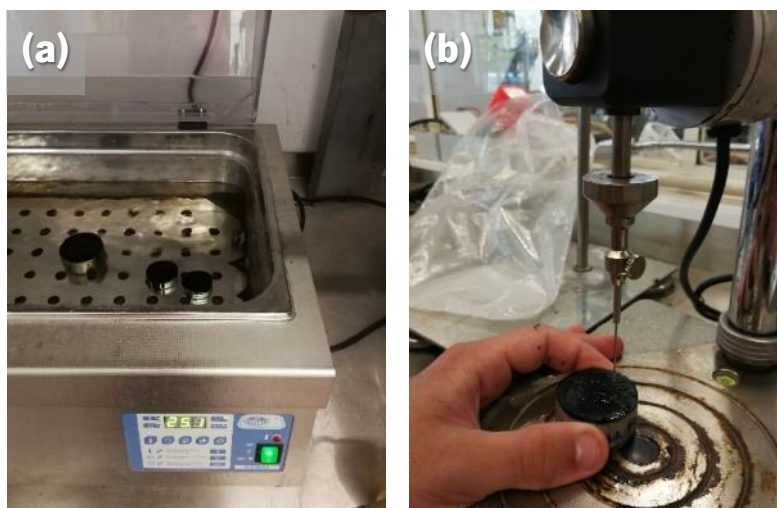


Figura 16 - Ensaio de penetração: (a) Cápsulas a 25 °C; (b) Realização do ensaio

Foram realizadas pelo menos três medições de penetração válidas, em pontos da superfície do provete distanciados de pelo menos 1 cm das bordas e de pelo menos 1 cm entre si. Para que estas medições sejam tomadas como válidas, é necessário verificar se as mesmas cumprem uma gama máxima de variação pré-definida na norma e apresentada na Tabela 5.

Tabela 5 - Diferença máxima permitida na norma entre os valores medidos no ensaio de penetração

Penetração (×0,1 mm)	Até 49	50 a 149	150 a 249	250 ou superior
Diferença máxima entre valores	2	4	6	8

Em seguida realizou-se o ensaio de determinação da temperatura de amolecimento, pelo método do anel e bola, para determinar a temperatura à qual o betume perde a estabilidade, deixando de apresentar uma consistência capaz de suportar cargas.

De acordo com a norma NP EN 1427:2017, o ensaio iniciou-se pela colheita da amostra, que foi recolhida para dois anéis que devem ser preenchidos com quantidades excedentes de modo a poder prevenir o envelhecimento e contaminação da amostra de ensaio. Quando arrefecidos, retirou-se o excesso de amostra presente nos anéis rasando os mesmos com o auxílio de uma espátula previamente aquecida. Para se proceder ao início do ensaio, o banho onde são inseridos os anéis tem de se encontrar a uma temperatura de  $5 \pm 1$  °C.

Os anéis foram então colocados simultaneamente no suporte, juntamente com as guias de centragem das esferas (Figura 17a) dentro do copo que contém o banho. Em seguida foi colocado um agitador magnético e uma sonda de temperatura (Figura 17b), após garantir que o nível da água se encontrava

5 cm acima da superfície dos anéis. Finalmente, posicionaram-se as esferas nas guias, e o ensaio de “anel e bola” foi iniciado.

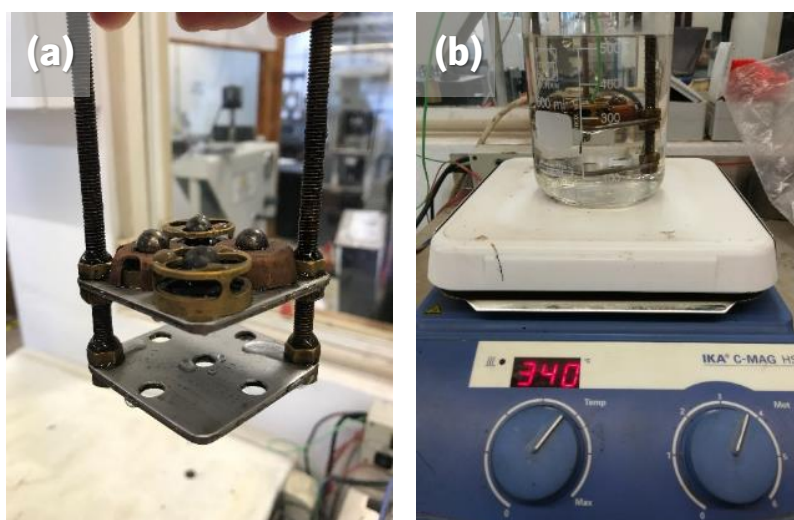


Figura 17 - Ensaio de “anel e bola”: (a) Suporte dos anéis com esferas; (b) Equipamento de ensaio

O conjunto foi progressivamente aquecido garantido um aquecimento de 5 °C/min. Este aumento de temperatura reduz gradualmente a consistência do betume até um ponto em que o peso das esferas é suficiente para provocar uma deformação (Figura 18a). A temperatura de amolecimento será a temperatura à qual o betume que envolve a esfera, toca na placa inferior do suporte metálico, como exemplificado na Figura 18b.

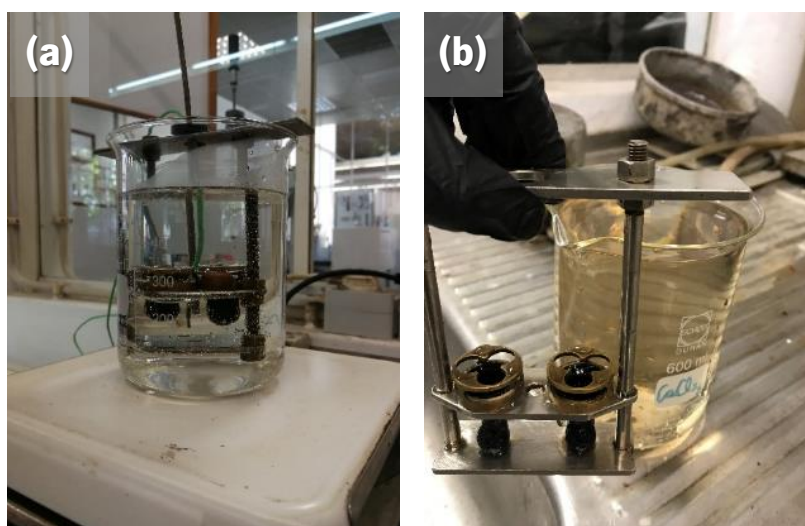


Figura 18 - Ensaio de “anel e bola”: (a) Betume deformado; (b) Final do ensaio

Caso se esteja a prever a ocorrência de temperaturas de serviço superiores à temperatura de amolecimento do ligante, é expectável que ocorram elevadas deformações permanentes nas misturas

betuminosas produzidas com esse ligante. Assim, é muito importante que se escolham ligantes com elevadas temperaturas de amolecimento para países com climas muito quentes.

Para caracterização dos novos ligantes a temperaturas mais elevadas, típicas da fase de produção e compactação das misturas betuminosas a quente, também foi realizado o ensaio de viscosidade dinâmica, tal como foi descrito anteriormente na secção 3.3.2. O ensaio seguiu os mesmos procedimentos referidos para os óleos, com a exceção do intervalo de temperaturas de ensaio.

Assim a viscosidade foi medida num intervalo de temperaturas que começou nos 90 °C, com variações de 15 °C até atingir os 195 °C, sendo medido o esforço de torque gerado quando a temperatura estabilizava a cada temperatura de ensaio.

### 3.4.3. Ensaio de reologia para determinação do comportamento viscoelástico

O ensaio de reologia permite caracterizar o ligante betuminoso quanto ao seu comportamento viscoelástico, fornecendo propriedades inerentes do material como o módulo de rigidez complexo ( $G^*$ ) e o ângulo de fase ( $\delta$ ), quando sujeito a cargas ou deformações impostas num determinado intervalo de temperatura e frequências. Os procedimentos adotados para a realização do ensaio tiveram por base a norma EN 14770, e foi utilizado um reómetro do tipo *Dynamic Shear Reometer* (DSR) da marca *Physica*, modelo MCR 100 (Figura 19a). O ensaio foi realizado a várias temperaturas com varrimento de frequências entre 0,1 e 20 Hz.

As amostras utilizadas consistiram de pequenas quantidades de ligante previamente recolhido e arrefecido à temperatura ambiente. Para o começo do ensaio foi necessário inicializar o programa, e fazer um *zero gap* com o prato a utilizar, de forma que o equipamento meça distâncias, o centro de massa e assim fique em equilíbrio. Neste passo aproveitou-se também para pré-aquecer a base e o prato de modo a facilitar a colocação da amostra. Quando o pré-aquecimento foi atingido, o prato foi elevado e foi colocada a amostra. O processo ficou concluído com o comando de “*set position*” onde foi aplicado o *gap* de ensaio e foi retirado o excesso de amostra que ficou em volta do prato.

Para cada ligante utilizaram-se duas amostras de ligante, uma para o prato de 8 mm com 2 mm de *gap*, ensaiada entre 0 e 40 °C, com variações de 6 °C a cada varrimento, e outra para o prato de 25 mm com 1 mm de *gap* (Figura 19b), para temperaturas entre 34 e 88 °C, desta vez aumentando 6 °C por cada varrimento. A troca dos pratos foi realizada para garantir que a área de contacto é maior, melhorando a sensibilidade do equipamento à medida que se aumenta a temperatura e o ligante fica

mais fluido e o torque necessário para deformar a amostra é cada vez menor (o que implica uma redução da rigidez do betume).

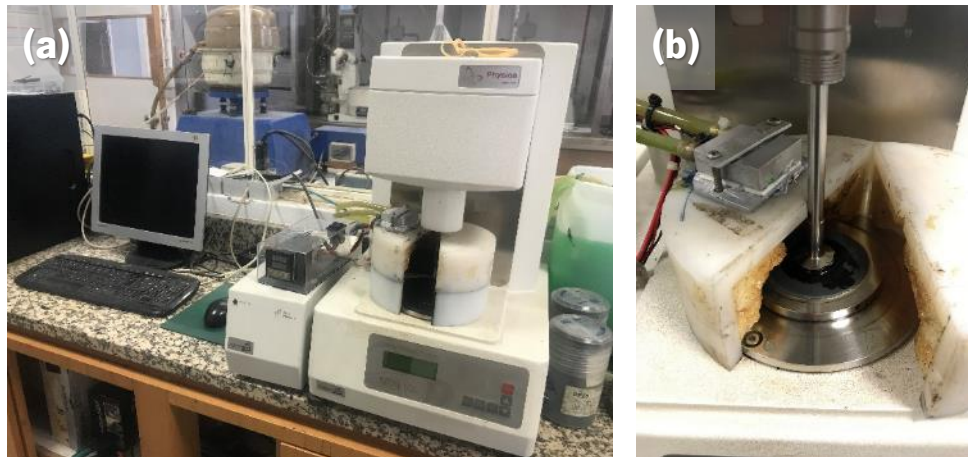


Figura 19 - Ensaio de reologia: (a) Equipamento de ensaio; (b) Amostra após ensaio

O ensaio decorreu numa região em que o comportamento viscoelástico de betume é linear, e por isso tornou-se possível a realização do mesmo. No ensaio são gerados movimentos giratórios do prato superior que deformam a amostra, em controlo de extensão, aplicando-se pequenas deformações de torção que permitem medir o esforço de torque necessário para se atingir as deformações impostas a várias frequências e temperaturas, determinando-se assim as características reológicas do ligante.

#### 3.4.4. Ensaio de recuperação de deformação (MSCR)

O equipamento utilizado para a realização do ensaio de MSCR (*Multiple Stress Creep Recovery*) foi o mesmo dos ensaios de reologia anteriormente referidos, seguindo a norma europeia EN 16659.

O ensaio determina a recuperação elástica (%R ou percentagem de recuperação) e a deformação permanente ( $J_{nr}$  ou deformação não recuperada) da amostra em estudo, estando sujeita a dois níveis de tensão e a uma temperatura que representa as condições mais exigentes esperadas em serviço. A preparação da amostra e do equipamento foi igual ao procedimento adotado nos ensaios de reologia, utilizando o prato de 25 mm com um gap de 1 mm, e a temperatura de ensaio foi de 64 °C.

O ensaio consiste na aplicação de dez ciclos de tensão/recuperação à amostra de ligante, em que a carga foi aplicada durante 1 s, seguindo-se de um período de recuperação de 9 s, completando 10 s em cada ciclo. Foram aplicados dez ciclos para cada nível de tensão, começando pela tensão de 100 Pa, passando posteriormente para um nível de tensão mais exigente de 3200 Pa.

### 3.4.5. Ensaio de estabilidade ao armazenamento

Quando se estuda betumes modificados, é importante avaliar a sua estabilidade ao armazenamento, pois é necessário garantir a sua homogeneidade quando armazenado a altas temperaturas. Esta propriedade é muito relevante na fase de comercialização dos ligantes de forma a não aumentar custos de produção para garantir a homogeneidade do betume.

O ensaio foi realizado seguido a norma EN 13399, e consistiu na colocação de uma amostra de ligante modificado num tubo de alumínio, normalmente em formato de tubo de pasta de dentes, com 160 mm de altura e um diâmetro entre 30 e 40 mm (Figura 20a). Depois de cheio, o tubo foi devidamente fechado de modo a evitar entradas de ar que pudessem oxidar a amostra, e colocado verticalmente num suporte adequado ao efeito. Os tubos utilizados ficaram nesta posição durante o decorrer de todo o ensaio, e foram colocados na estufa que permaneceu a 180 °C durante 72 horas. Caso os ligantes desenvolvidos não sejam estáveis ao armazenamento, durante este período pode ocorrer separação de fase entre o polímero, o óleo e o betume devido a diferenças de densidade entre os materiais.

Decorridas as 72 horas, os tubos foram retirados da estufa e deixados a arrefecer à temperatura ambiente (Figura 20b), sendo posteriormente colocados 30 minutos numa arca a refrigerar, facilitando o corte e o desmolde da amostra. As amostras foram cortadas em três partes iguais, com auxílio de uma espátula quente, descartando a parte intermédia da amostra e ficando com o topo e a base para caracterização do ligante (Figura 20c). Apesar das baixas temperaturas, não foi possível separar o tubo de alumínio da amostra antes de se proceder ao corte, sendo necessário colocar cada uma das partes (topo e base) dentro de um recipiente na estufa para que o ligante saísse do tubo.

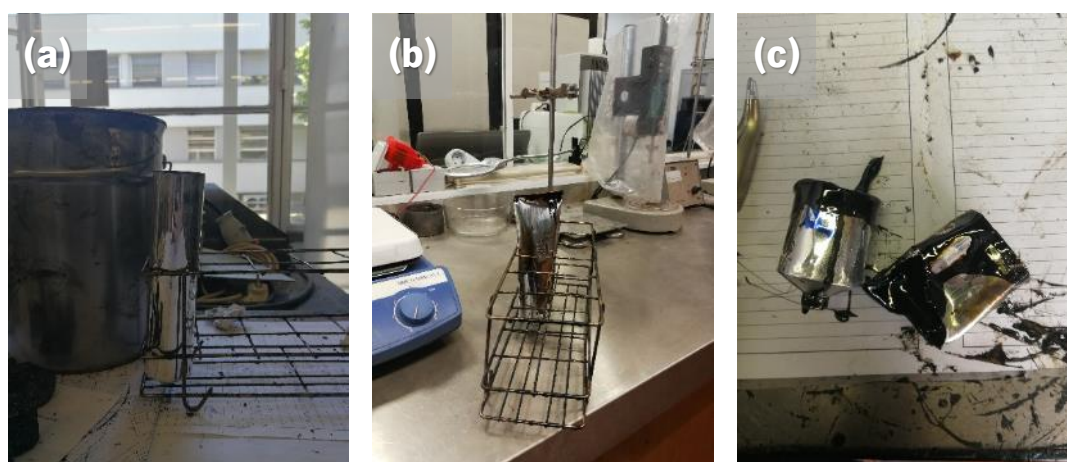


Figura 20 - Ensaio de estabilidade ao armazenamento: (a) Tubo para amostra; (b) Tubo fechado a arrefecer; (c) Topo e base do tubo para caracterização



Finalmente, foram efetuados ensaios de penetração e “anel e bola” aos ligantes obtidos do topo e da base do tubo de armazenamento. Caso não existam diferenças significativas nos resultados dos ensaios ao topo e à base, o ligante é considerado estável ao armazenamento.

#### 3.4.6. Ensaio de envelhecimento (RTFOT)

O ensaio de RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) é um ensaio de envelhecimento, realizado segundo a norma EN 12607-1, cujo objetivo é avaliar o comportamento do ligante betuminoso quando sujeito a efeitos de calor e ar numa câmara em constante rotação, que simulam as condições de envelhecimento a curto prazo a que o betume está sujeito durante as fases de produção e compactação.

Para garantir que não existia contaminação das amostras, os copos a utilizar no ensaio foram limpos e colocados a secar no exsiccador no dia anterior à realização do ensaio. Para o início do ensaio, os copos foram identificados e pesados vazios, e colocou-se uma amostra de ligante com  $35 \pm 0,5$  g em cada copo (Figura 21a), deixando-os a arrefecer na posição horizontal dentro do exsiccador. Depois de frios, os copos com a amostra de ligante foram novamente pesados.

Quando o forno atingiu a temperatura de ensaio, os copos foram colocados no suporte do equipamento procurando que este ficasse equilibrado. Foram ainda colocados copos vazios nos restantes espaços para garantir o equilíbrio do suporte (Figura 21b).

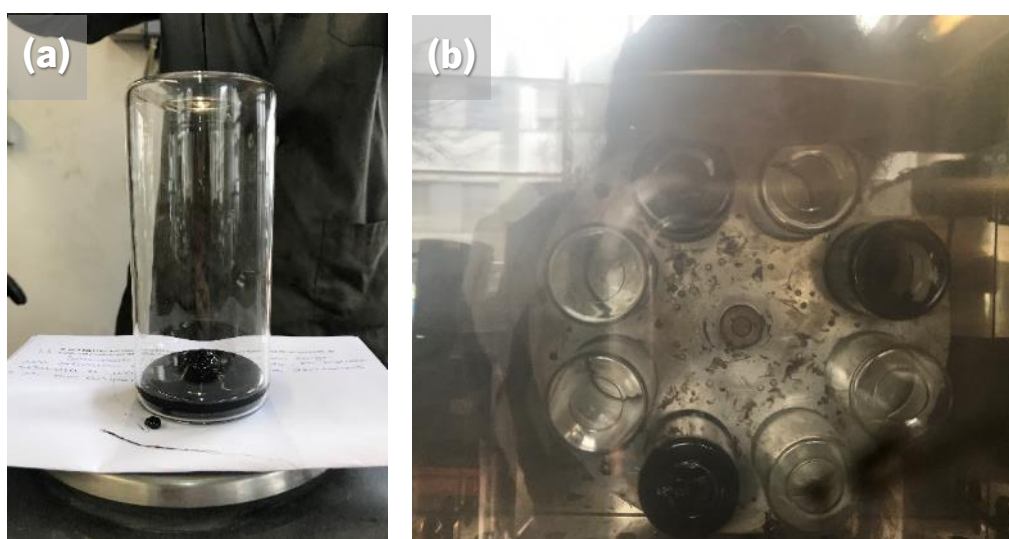


Figura 21 - Ensaio RTFOT: (a) Amostra no copo de ensaio; (b) Copos no suporte do equipamento de ensaio

O forno foi fechado e iniciou-se a rotação do suporte com uma taxa de rotação de  $15 \pm 0,2 \text{ min}^{-1}$ , e iniciado o fluxo de ar fixado para  $4000 \pm 200 \text{ ml/min}$ . A partir do momento que a temperatura do

equipamento voltou a atingir a temperatura de ensaio de 163 °C foram contabilizados 75 minutos, que é o tempo total do ensaio de envelhecimento.

Após este intervalo de tempo, as amostras foram retiradas do forno e colocadas a arrefecer à temperatura ambiente no exsiccador. Depois de frios foram pesados novamente para determinar a perda de massa. Para cada ligante foram utilizados três copos, dois para determinação da perda de massa e um para recolha de amostras para ensaios, nomeadamente de penetração, anel e bola e reologia.

#### 3.4.7. Ensaio de recuperação elástica

A norma EN 13398 especifica o método de ensaio a realizar para determinar a recuperação elástica de betumes modificados, utilizando um ductilómetro a uma temperatura de ensaio de 25 °C, para uma determinada extensão.

Os moldes metálicos para recolha das amostras devem ter as medidas especificadas na norma. Estes são compostos por quatro partes, duas onde a amostra fica presa, e duas peças laterais amovíveis. Para a recolha das amostras de ensaio, foi necessário, em primeiro lugar, untar a base do molde e as peças amovíveis com silicone de modo a facilitar o desmolde, sem comprometer a amostra de ligante.

Depois de vertido o ligante, e de o mesmo repousar, os moldes foram rasados com uma espátula quente, e posteriormente colocados em banho-maria a 25 °C durante 90 minutos (Figura 22a). Após esse período, a base e as peças laterais foram retiradas, e os provetes foram posicionados no ductilómetro dando-se início ao ensaio, como se vê na Figura 22b.



Figura 22 - Recuperação elástica: (a) Amostras em banho-maria; (b) Posição inicial de ensaio no ductilómetro

Com o ductilómetro ligado, as amostras foram tracionadas até atingirem uma extensão de 200 mm, e posteriormente foram cortadas ao meio (Figura 23a), ficando 30 minutos em recuperação elástica. No final deste período foi medida a recuperação (Figura 23b), ou seja, a distância entre os extremos de cada metade dos provetes, de forma a determinar a recuperação relativa à deformação aplicada.

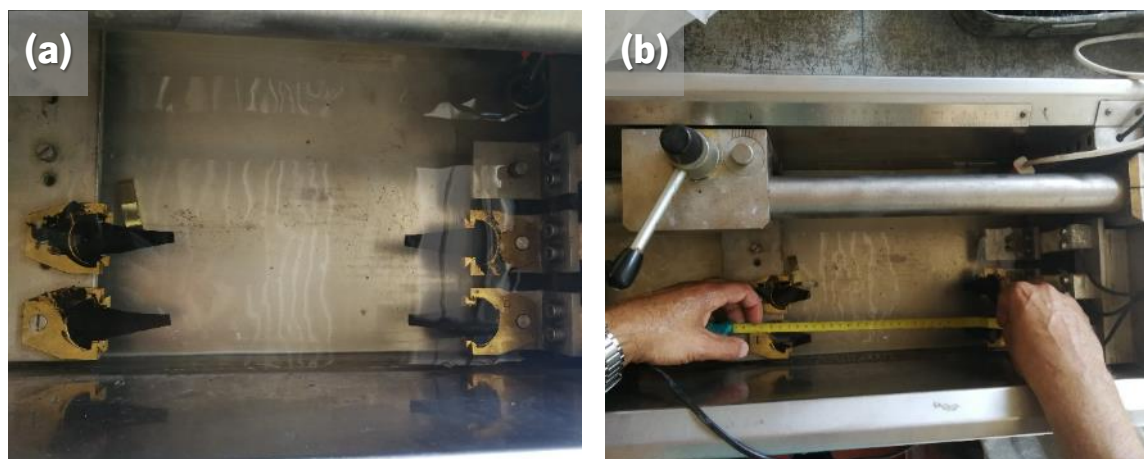


Figura 23 - Recuperação elástica: (a) Amostras depois de cortadas; (b) Medição da recuperação após 30 min

#### 3.4.8. Ensaio de ductilidade

No ensaio de ductilidade para ligantes modificados seguiu-se a norma EN 13589. Este realizou-se pelo método força-ductilidade, e consistiu na tração das amostras de ligante num ductilómetro até atingir 400 mm (Figura 24), com uma velocidade constante de 50 mm/min à temperatura de 5 °C.



Figura 24 - Amostras em extensão máxima no ensaio de ductilidade

Para a recolha das amostras foi necessária a preparação prévia dos moldes, tal como descrito no ensaio de recuperação elástica, diferindo apenas nos moldes utilizados. Depois de rasar as amostras, estas

foram colocadas em banho-maria a 5 °C (Figura 25a), onde permaneceram durante 90 minutos. Como este ensaio é realizado a uma temperatura baixa, foi utilizada uma fonte de arrefecimento externa para manter a temperatura constante. Posteriormente posicionaram-se as amostras no ductilómetro (Figura 25b) e procedeu-se ao ensaio.

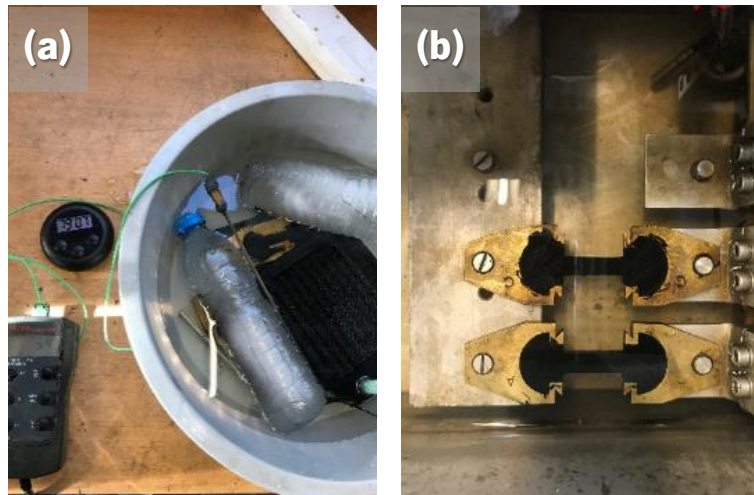


Figura 25 - Ensaio de ductilidade: (a) Amostras em banho frio; (b) Posicionamento no ductilómetro

Nos casos em que ocorre rotura frágil dos provetes antes da deformação desejada (400 mm) é necessário repetir o ensaio a uma temperatura superior à inicial, variando a mesma em 5 °C até que deixe de se verificar a rutura precoce da amostra.

#### 3.4.9. Ensaio de afinidade do ligante aos agregados

O ensaio de afinidade do ligante aos agregados deve seguir a norma EN 12697-11 e avalia de forma indireta a ligação entre agregados e ligante betuminoso, sujeitando o agregado envolvido em betume a movimentos rotativos durante períodos definidos, que promovem a separação dos dois materiais. O objetivo deste ensaio foi o de verificar se a utilização dos bio-óleos e polímeros nos novos ligantes afeta de alguma forma a sua afinidade aos agregados a utilizar na mistura betuminosa.

A primeira parte do ensaio consistiu na preparação do agregado a utilizar. O agregado utilizado foi agregado granítico, que foi peneirado de modo a obter-se a fração passada no peneiro 10 mm e que fica retida no peneiro de 6,3 mm. O objetivo era obter porções de 600 g por cada ligante a ensaiar. Depois de separados, os agregados foram lavados até a água sair limpa (Figura 26a), e posteriormente colocados na estufa a  $110 \pm 5$  °C a secar. Após secarem,  $510 \pm 2$  g de agregado foram misturados com 17 g de ligante, previamente homogeneizado e aquecido, tal como os utensílios utilizados (tigela e espátula para

mistura). A mistura foi efetuada a quente com auxílio de um fogão (Figura 26b) para manter a temperatura constante, até obter-se uma total cobertura das faces dos agregados (Figura 26c).

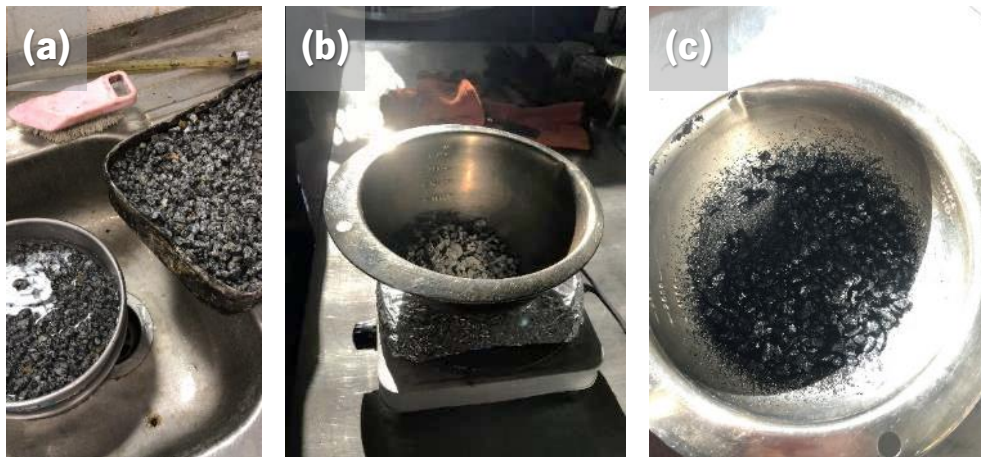


Figura 26 - Ensaio de afinidade do ligante aos agregados: (a) Lavagem dos agregados; (b) Preparação para a mistura; (c) Agregados totalmente cobertos com o ligante

A mistura de agregado e ligante foi colocada num tabuleiro, forrado a papel vegetal, à temperatura ambiente por 24 horas, como exemplificado na Figura 27. Foi necessário garantir que os agregados estivessem soltos entre si para evitar aglomerados.



Figura 27 - Agregados soltos a secar

O ensaio foi realizado em garrafas normalizadas e com água destilada a 5 °C. Para cada ligante foram utilizadas três garrafas, com 150 g de agregados cada. Inicialmente cada garrafa foi cheia a 50% da sua capacidade com a água destilada, e colocados os agregados soltos. Posteriormente foi colocada uma vareta de vidro, e a restante água até ao cotovelo (Figura 28a). As garrafas foram fechadas e colocadas no agitador, que aplica uma rotação de 40 rpm (Figura 28b).

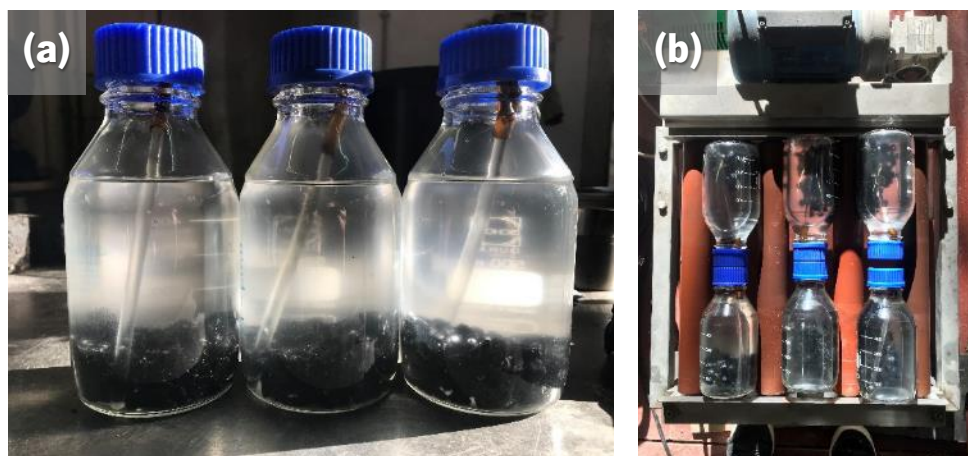


Figura 28 - Afinidade do ligante aos agregados: (a) Garrafas de ensaio com amostra; (b) Agitador com amostras

Por fim foi determinada visualmente a percentagem de ligante que revestia o agregado após diferentes períodos de desgaste na garrafa. Este processo foi realizado após 6, 24, 48, 72 e 96 horas do início do ensaio, com avaliações feitas por mais do que um técnico para minimizar o erro humano. Os resultados obtidos são as médias dos valores atribuídos por cada técnico. Para cada um dos períodos, os agregados eram retirados da garrafa e colocados numa tina de vidro com água para facilitar a análise visual, sendo depois recolocados na garrafa para prosseguir o ensaio de desgaste até ao próximo tempo de análise.

### **3.5. Preparação e caracterização das misturas betuminosas**

#### **3.5.1. Preparação das misturas betuminosas**

Para a produção de misturas betuminosas apenas foram selecionados alguns dos oito ligantes produzidos anteriormente, por limitações de tempo e porque os ligantes selecionados já permitiam fazer uma análise de vários parâmetros. Para dar origem a um trabalho mais completo foram produzidas cinco misturas convencionais e três misturas recicladas. Nas misturas convencionais utilizaram-se os ligantes PMB, L3, L4, L6 e L8, e nas misturas recicladas foram utilizados o PMB, o L3 e o L8.

Os ligantes modificados escolhidos apresentaram um melhor comportamento ou conseguiram ter maiores taxas de substituição do betume, o que justificou a produção de misturas betuminosas para estudar o efeito que os mesmos teriam no seu desempenho mecânico. O PMB foi utilizado como ligante de controlo. Pretendia-se ainda comparar os resultados deste estudo com os de um PMB comercial que foi estudado no laboratório, noutro trabalho em curso, o que não foi possível por restrições na divulgação desses resultados. Assim, a formulação utilizada para a produção das misturas teve por base o mesmo trabalho em curso, que utilizou os mesmos materiais, dando origem a misturas betuminosas convencionais e recicladas do tipo AC 14 surf (BBr) que foram aplicadas numa autoestrada.

A formulação utilizada foi mantida para todas as misturas betuminosas, variando apenas entre a mistura convencional e reciclada com 30% RAP (apesar de serem muito similares) para não acrescentar variáveis ao estudo, de modo a ser possível focar a análise apenas no desempenho dos ligantes. Na formulação definiu-se a percentagem de betume, quantidades de cada fração de agregados e de material fresado a utilizar, bem como a temperatura de mistura e de compactação, tal como se pode ver na Tabela 6.

Tabela 6 - Formulação das misturas betuminosas do tipo AC 14 surf (BBr) convencionais e recicladas

<b>Tipo de misturas betuminosas</b>		<b>Convencionais</b>	<b>Recicladas</b>
Betume (%)		5,0	5,1 (total)
Agregados (%)	Pó 0/4	34,0	17,0
	Brita 4/12	37,0	28,0
	Brita 10/16	26,0	22,5
	Filler comercial	3,0	2,4
Material fresado (%)		0,0	30,1
Temperatura (°C)	Mistura	175	175
	Compactação	160	160

Para cada mistura betuminosa a produzir é necessário cumprir um fuso granulométrico, cujo objetivo é definir limites mínimos e máximos para a curva granulométrica da mistura. A formulação utilizada para as misturas convencional e reciclada definiu as quantidades de materiais de modo a cumprir o fuso granulométrico de uma mistura do tipo AC 14 surf (BBr), tal como mostra a Figura 29.

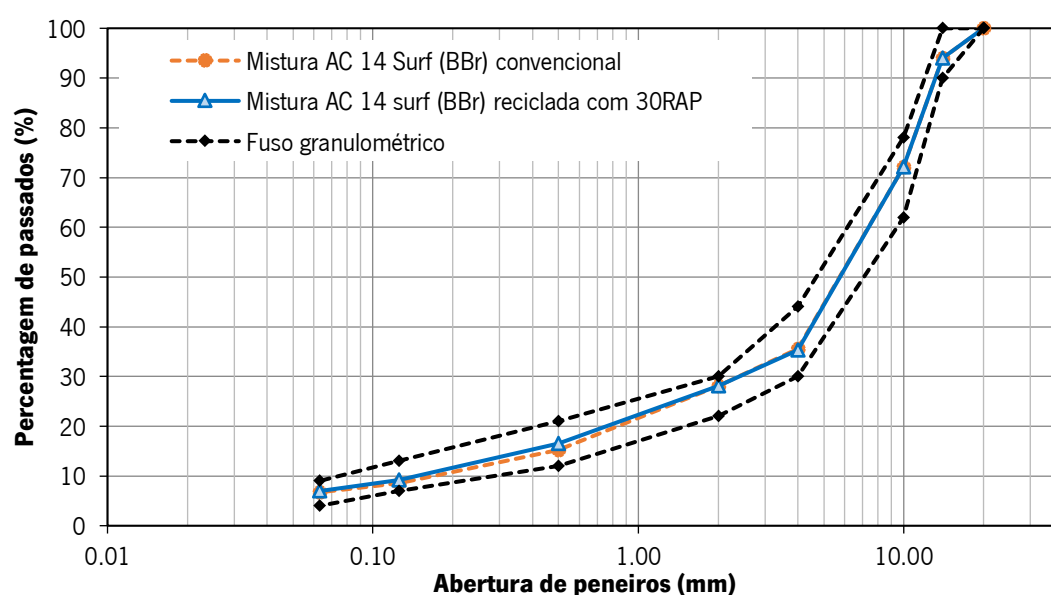


Figura 29 - Fuso de referência e curvas granulométricas para as misturas betuminosas AC 14 surf (BBr) convencional e reciclada

A produção das misturas betuminosas começa pela pesagem dos diferentes agregados, individualmente, e a colocação de cada um na estufa a 175 °C durante um dia para garantir a remoção da humidade existente. Posteriormente, os agregados voltaram a ser pesados para ser obtida a composição da mistura formulada, sendo novamente colocada a lata com os agregados na estufa à temperatura definida até ao momento de produção da mistura. No caso das misturas recicladas, a principal diferença nesta fase inicial encontra-se com a colocação do material fresado por cima da estufa (à temperatura ambiente) e não no seu interior, para simular o processo de produção em central onde este material não é aquecido diretamente, tendo sido pesado com a quantidade certa logo de início. Além disso, os agregados são sobreaquecidos a 235 °C para garantir uma temperatura de mistura de 175 °C.

A panela de mistura, o gancho do misturador e o ligante a utilizar foram colocados na estufa também a 175 °C. Quando a temperatura foi atingida, o ligante foi transferido para o misturador de baixo corte para ser homogeneizado a uma temperatura controlada. Depois de homogeneizado o ligante, a panela é colocada no suporte da misturadora, liga-se o gás para minimizar as perdas de temperatura, coloca-se o gancho e adiciona-se a mistura de agregados preparada anteriormente (Figura 30a). Nessa fase ligou-se a misturadora por um minuto, para garantir que os agregados se encontravam numa mistura homogénea antes da adição do ligante. Finalmente foi adicionada a quantidade definida de betume, e continuou-se a mistura por mais dois minutos, tal como se pode observar na Figura 30b.

No caso das misturas recicladas, depois de se garantir uma mistura de agregados homogénea, o material fresado (frio) foi incorporado nos agregados sobreaquecidos durante cerca de um minuto (Figura 30c) e posteriormente foi adicionado o betume, continuando o processo de mistura por mais dois minutos.

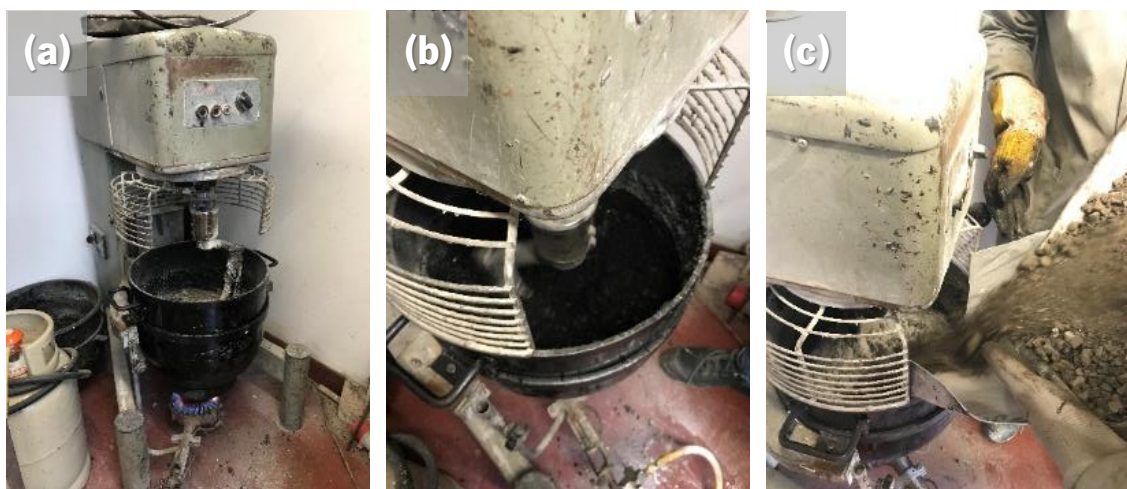


Figura 30 - Produção de misturas betuminosas: (a) Misturadora utilizada; (b) Mistura com betume; (c) Incorporação de material fresado



De modo a garantir a temperatura de compactação, quando foram colocados os materiais na estufa, foram também colocados nove moldes de Marshall, e nove canecas por mistura, bem como uma pá, uma espátula e a base do compactador de Marshall.

Quando a produção da mistura betuminosa ficou concluída, procedeu-se à sua separação por recipientes com cerca de 1170 g em cada um (Figura 31a), que foram reservados na estufa até ao momento de compactação para manter a temperatura. A restante mistura betuminosa foi colocada num tabuleiro a arrefecer para obtenção da baridade máxima, sendo remexida várias vezes para impedir a aglomeração dos agregados.

Logo após a produção estar concluída, e para evitar a degradação e envelhecimento das amostras, foi feita de imediato a compactação dos provetes. O primeiro passo passou pela colocação da base e do molde que estavam na estufa no compactador de impacto (Figura 31b). Para evitar que o provete fique colado à base e ao martelo, foi colocada uma folha de papel com o mesmo diâmetro do molde. Cada porção de mistura foi colocada no molde e medida a temperatura de compactação, que em termos médios foi de 150 °C (ligeiramente inferior ao esperado).



Figura 31 - Compactação das misturas: (a) Porção de mistura por caneca; (b) Compactador Marshall

Com o auxílio da espátula foi feita uma pré-compactação que permite um rearranjo das partículas dentro do molde, evitando assim possíveis vazios dentro do provete. Foi colocada uma folha de papel por cima e ligou-se o compactador, aplicando-se 75 pancadas em cada face do provete. Concluída a compactação, os provetes foram identificados no molde, retiraram-se as folhas de papel e os provetes foram deixados a arrefecer ainda dentro dos moldes (Figura 32a). Posteriormente, os provetes foram desmoldados (Figura 32b) e novamente identificados (Figura 32c).

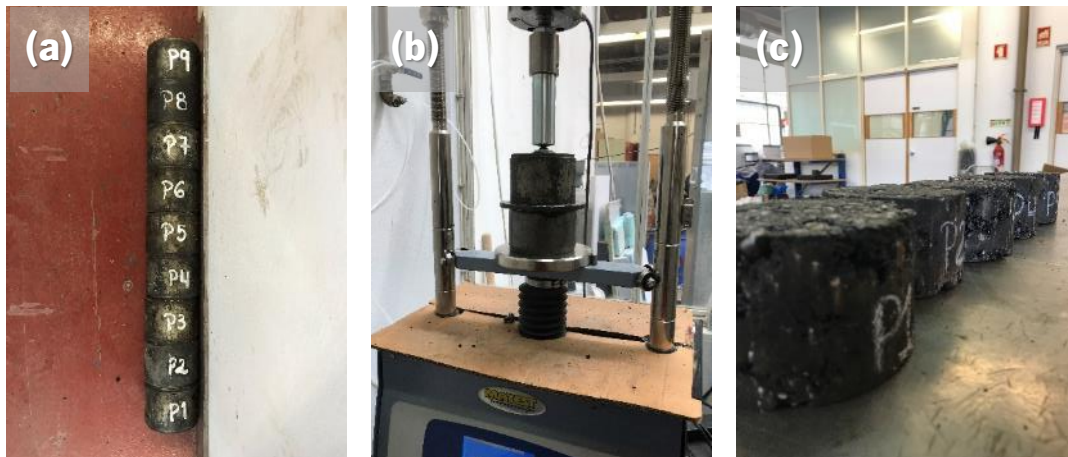


Figura 32 - Compactação das misturas: (a) Provetes a arrefecer; (b) Provete a ser desmoldado; (c) Provetes já desmoldados

Antes de realizar ensaios mecânicos às misturas betuminosas, foi realizada uma análise volumétrica dos provetes. A determinação destas características consistiu na medição da baridade máxima (BM) da mistura e da baridade aparente dos provetes, que permitiram calcular o volume de vazios.

Para a caracterização mecânica das misturas optou-se por dois ensaios que avaliam o desempenho das mesmas em diferentes condições, nomeadamente o ensaio de sensibilidade à água (durabilidade) e o ensaio de estabilidade de Marshall (resistência à deformação), descritos nas secções seguintes.

### 3.5.2. Baridade máxima da mistura betuminosa

A baridade máxima, juntamente com a baridade aparente é utilizada para calcular a porosidade de uma mistura betuminosa. O procedimento utilizado para a determinação da baridade máxima foi o procedimento volumétrico (método A da norma NP EN 12697-5:2021), onde o volume da amostra é determinado através do volume de água deslocado pela amostra dentro do picnómetro.

As amostras utilizadas para a realização dos ensaios às diferentes misturas betuminosas foram recolhidas no momento da amassadura e colocadas soltas a secar à temperatura ambiente em tabuleiros contendo cerca de 3 kg por cada mistura.

O ensaio começou pela pesagem do picnómetro vazio. A balança foi tarada e de seguida colocada a amostra de modo a medir a sua massa desagregada, e por fim pesou-se o conjunto do picnómetro mais amostra. Posteriormente, adicionou-se água destilada ao picnómetro, até a amostra ficar totalmente submersa (Figura 33a). O picnómetro foi colocado numa mesa vibratória e sujeito a vácuo a 40 mbar durante 15 minutos para que a água pudesse preencher todos os vazios da amostra (Figura 33b).

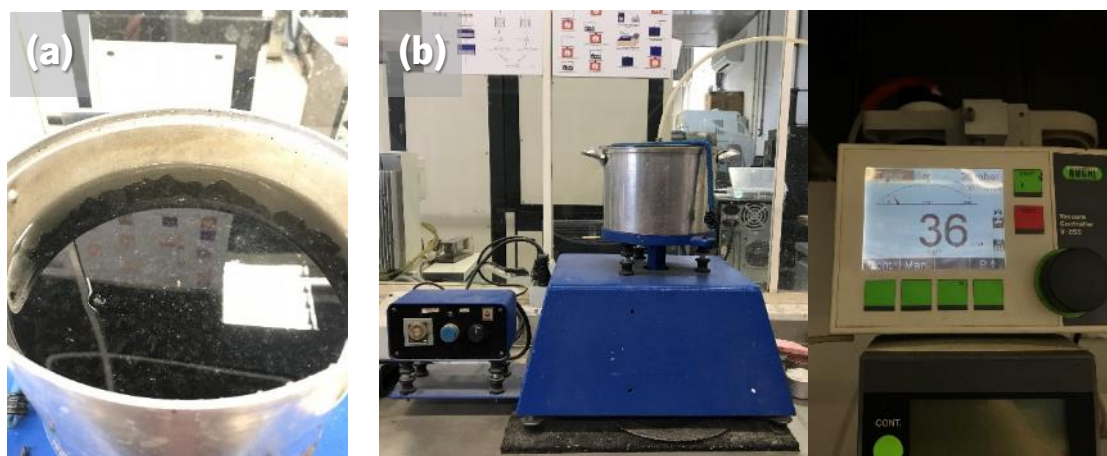


Figura 33 - Baridade máxima: (a) Amostra submersa; (b) Mesa vibratória e vácuo aplicado

Decorridos os 15 minutos, o conjunto foi colocado em banho-maria a 25 °C, durante 30 minutos, para que a temperatura da amostra de mistura betuminosa e da água atinjam a temperatura do banho. Posteriormente, o picnómetro foi aberto e encheu-se até à marca de referência com água a 25 °C. Este foi retirado do banho, secando o seu exterior, e procedeu-se de imediato à sua pesagem e medição da sua temperatura interior.

A baridade máxima da mistura betuminosa foi depois determinada utilizando a Equação 1.

$$\rho_{mv} = \frac{(m_2 - m_1)}{10^6 \times V_p(m_3 - m_2)/\rho_w} \quad (1)$$

Onde:

$\rho_{mv}$  é a baridade máxima da mistura betuminosa pelo método volumétrico em megagrama por metro cubico (Mg/m<sup>3</sup>);

$m_1$  é a massa do picnómetro mais a tampa, em gramas (g);

$m_2$  é a massa do picnómetro mais a tampa e a amostra, em gramas (g);

$m_3$  é a massa do picnómetro mais a tampa, a amostra e água em gramas (g);

$\rho_w$  é a massa volúmica da água à temperatura de ensaio em megagrama por metro cúbico (Mg/m<sup>3</sup>);

$V_p$  é o volume do picnómetro, cheio até à marca de referência, em metro cúbico (m<sup>3</sup>).

### 3.5.3. Baridade aparente dos provetes

A norma EN 12697-6 apresenta quatro métodos de determinação da baridade aparente. O método utilizado neste trabalho foi o método B. Depois de compactados e arrefecidos, os provetes foram

desmoldados, sendo possível começar a caracterização dimensional de cada provete. Primeiro efetuou-se a pesagem seca dos provetes (Figura 34a), e seguiu-se da medição das alturas e diâmetros.

Posteriormente, utilizando a mesma balança, foi colocada uma estrutura metálica de suporte que permitiu submergir os provetes num recipiente com água (Figura 34b). Cada provete foi colocado nesse suporte, registando a sua massa imersa após estabilização devido à ausência de movimento na água.

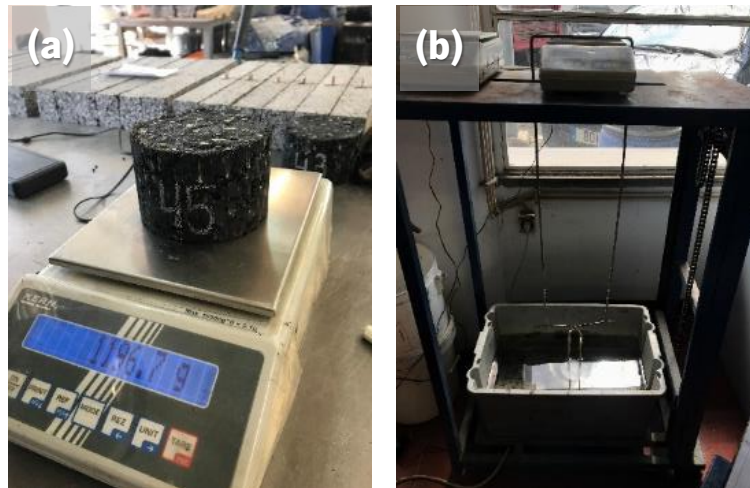


Figura 34 - Baridade aparente dos provetes: (a) Pesagem a seco; (b) Pesagem submersa

Os provetes foram deixados submersos por 30 minutos, sendo registada no final a massa do provete saturado com superfície seca. Durante o processo de pesagem é importante medir a temperatura da água que se encontra no recipiente.

O cálculo da baridade aparente do provete é feito através da relação entre a massa do provete seco e a diferença de massa entre o provete saturado com superfície seca e o provete imerso, tal como se pode verificar na Equação 2.

$$\rho_{bssd} = \left( \frac{m_1}{m_3 - m_2} \right) \times \rho_w \quad (2)$$

Onde:

$\rho_{bssd}$  é a baridade aparente, em megagramas por metro cúbico (Mg/m<sup>3</sup>);

$\rho_w$  é a densidade da água à temperatura do ensaio, em megagramas por metro cúbico (Mg/m<sup>3</sup>);

$m_1$  é a massa do provete seco, em gramas (g);

$m_2$  é a massa do provete imerso, em gramas (g);

$m_3$  é a massa do provete saturado com superfície seca, em gramas (g).

#### 3.5.4. Volume de vazios dos provetes

O volume de vazios dos provetes é determinado através da baridade máxima de cada mistura betuminosa e da baridade aparente dos provetes, utilizando a Equação 3. Esta propriedade é necessária para avaliar a trabalhabilidade da mistura, para complementar a análise dos resultados do ensaio de sensibilidade à água e para estimar o desempenho global da mistura betuminosa em camadas de pavimentos, tendo sempre em atenção a importância de cumprir os valores especificados no caderno de encargos para o tipo de mistura utilizada.

$$V_v = \left( \frac{BM - BA}{BM} \right) \times 100 \quad (3)$$

Onde:

$V_v$  é o volume de vazios, em percentagem (%);

$BA$  é a baridade aparente, em gramas por centímetro cúbico ( $g/cm^3$ );

$BM$  é a baridade máxima, em gramas por centímetro cúbico ( $g/cm^3$ ).

#### 3.5.5. Sensibilidade à água das misturas betuminosas

O ensaio de sensibilidade à água tem como principal objetivo avaliar a resistência das misturas betuminosas na presença de água. A água é um dos principais fatores que pode reduzir a durabilidade de um pavimento, pois provoca perda de adesividade entre o betume e os agregados, e ainda perda de coesão do betume.

Além disso, como este ensaio obriga a quantificar a resistência à tração indireta dos provetes secos das misturas betuminosas para temperaturas de serviço relativamente baixas (15 °C), isso também permite ter uma ideia da resistência à fratura das misturas e da sua tendência para terem um comportamento mais rígido ou flexível.

O ensaio de sensibilidade à água foi realizado segundo a norma EN 12697-12. No método utilizado, foram necessários seis provetes cilíndricos de Marshall, de cada mistura produzida. Estes foram submetidos a uma caracterização volumétrica após serem desmoldados, e posteriormente foram divididos em dois grupos semelhantes. Os grupos são constituídos por três provetes, e a sua divisão baseou-se na baridade aparente e alturas dos provetes. Para cada seis provetes, um grupo de três foi mantido à temperatura ambiente (grupo seco ou *dry*), enquanto o outro foi colocado em banho-maria a 40 °C durante 72 horas (grupo molhado ou *wet*), como se pode ver na Figura 35.



Figura 35 - Condicionamento dos provetes: (a) Provetes à temperatura ambiente; (b) Provetes em banho-maria

Decorridas as 72 horas, ambos grupos de provetes foram colocados a 15 °C durante um período mínimo de 2 horas, de forma a realizar os ensaios mecânicos de tração indireta a essa temperatura. Após os processos de preparação dos provetes, estes foram colocados no equipamento (Figura 36a), onde foi aplicada uma carga diametral até o provete romper (Figura 36b), e assim determinar a resistência à tração indireta do grupo seco ( $ITS_d$ ) e do grupo molhado ( $ITS_w$ ). Os valores de ITS foram obtidos segundo o disposto na norma EN 12697-23.

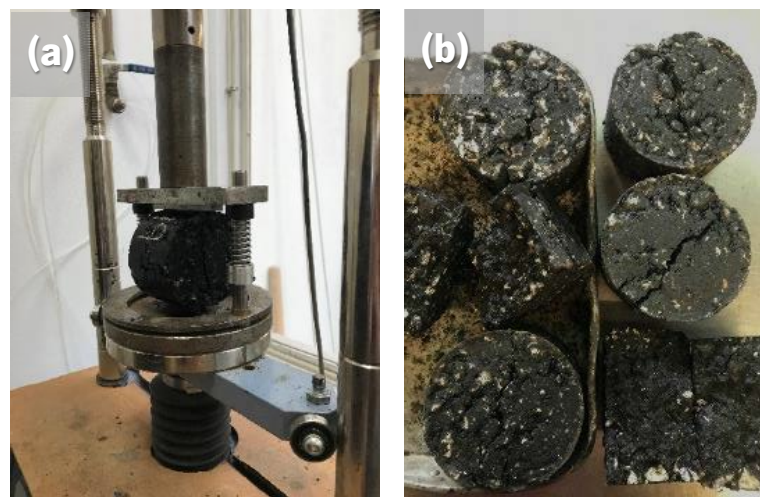


Figura 36 - Ensaio de tração indireta: (a) Provete a ser ensaiado; (b) Provetes após ensaio

A principal indicação do comportamento das misturas betuminosas quanto à sua resistência à presença de água é quantificada pelo valor da resistência à tração indireta conservada (ITSR) após condicionamento em água, que é o rácio entre os valores de ITS dos provetes molhados e secos. De notar que quanto mais altos (próximos de 100%) forem os valores de ITSR, menor será a sensibilidade da mistura a danos causados pela água.

### 3.5.6. Ensaio de estabilidade Marshall

O ensaio de estabilidade Marshall tem como principal objetivo perceber a estabilidade (resistência à deformação) das misturas betuminosas em estudo, em especial quando submetidas à ação de cargas a temperaturas de serviço elevadas.

O ensaio seguiu a norma EN 12697-34, e consistiu na medição da estabilidade e deformação ocorridas em três provetes Marshall por mistura quando estes foram submetidos a cargas de compressão no estabilómetro de Marshall. Os provetes de Marshall foram compactados com auxílio de um compactador de impacto de modo a obedecer à norma EN 12697-30, tendo estes cilíndricos 102 mm de diâmetro e  $63,5 \pm 2,5$  mm de altura. Depois de compactados, os provetes ficaram a arrefecer à temperatura ambiente, e só quando frios foram desmoldados, de modo a evitar possíveis deformações. Foi ainda determinada a baridade aparente de cada provete.

Para se proceder ao ensaio, os provetes foram imersos num banho-maria a  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$  por um período mínimo de 40 minutos e um máximo de 60 minutos. O maciço de ensaio foi também submetido ao banho-maria, de modo a pré-aquecer até à temperatura de ensaio, como mostra a Figura 37a. Após o condicionamento dos provetes e do equipamento, começou por se retirar o maciço de ensaio que foi colocado no equipamento principal (Figura 37b). Seguiu-se a colocação dos provetes, centrados no maciço de ensaio, garantindo que estavam em permanente contacto (Figura 37c).

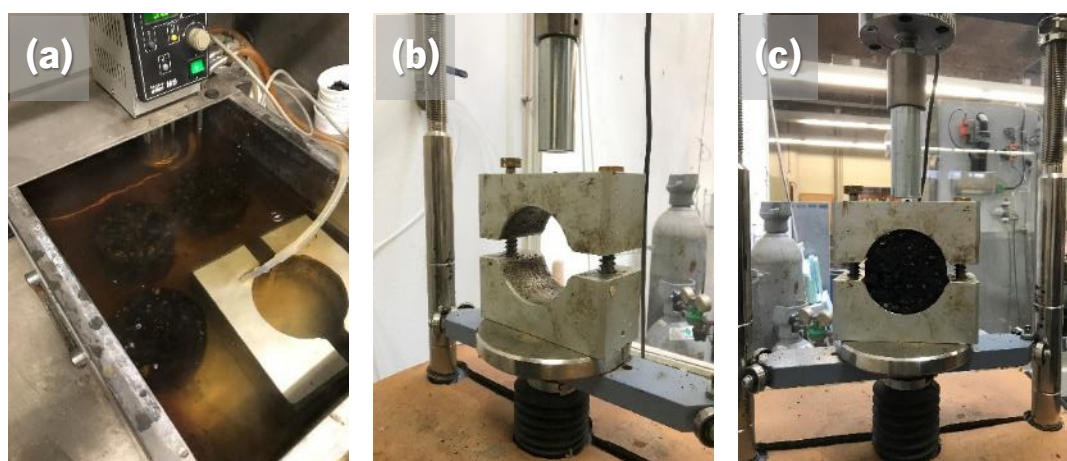


Figura 37 - Ensaio Marshall: (a) Provetes em banho-maria; (b) Maciço de ensaio; (c) Provete colocado para início do ensaio

O ensaio iniciou-se em seguida, sendo aplicada uma carga que garantiu um incremento de deformação constante de  $50 \pm 2$  mm/min até ser atingindo o valor máximo de carga ou estabilidade lido pelo programa (Figura 38a), registando-se continuamente a carga e a deformação.

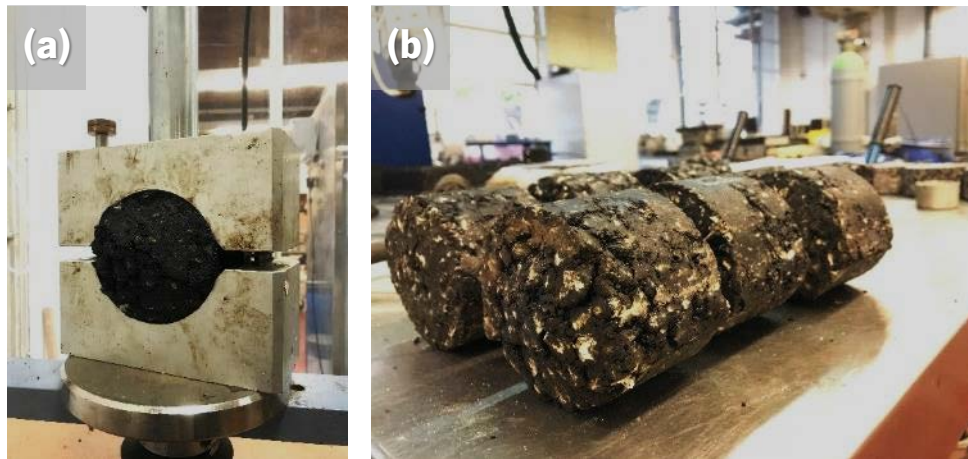


Figura 38 - Ensaio Marshall: (a) Provette a ser ensaiado; (b) Aspeto dos provetes no final do ensaio

Os valores obtidos foram guardados e o provete retirado do maciço, colocando-se o próximo provete no maciço até todos terem sido ensaiados (Figura 38b). Os valores obtidos foram a estabilidade de Marshall, que é a carga máxima suportada pelo provete antes da rotura, e a deformação, nomeadamente a deformação máxima ocorrida antes da rotura. O rácio entre a estabilidade e a deformação é designado como o quociente de Marshall.



## 4. ANÁLISE E DISCUSSÃO DE RESULTADOS

Este capítulo tem como principal objetivo apresentar os resultados obtidos nos ensaios de caracterização realizados aos materiais utilizados, aos novos ligantes produzidos ao longo do trabalho e às misturas betuminosas onde os mesmos foram utilizados na fase final do trabalho. Os resultados serão avaliados por comparação a valores especificados, sempre que possível, mas também haverá uma comparação entre os vários ligantes desenvolvidos, de modo a perceber quais as soluções que atingiram melhor os objetivos propostos. Os ligantes 50/70 e PMB (modificado apenas com SBS) serão utilizados como materiais de controlo, quer ao estudar os ligantes, quer ao avaliar o desempenho das misturas convencionais e recicladas realizadas com os ligantes modificados.

### 4.1. Caracterização dos materiais utilizados

#### 4.1.1. Caracterização básica do betume original e dos bio-óleos

Para este trabalho procurou-se utilizar materiais de origem biológica/vegetal, para a obtenção de novos ligantes betuminosos, tendo sempre por base um betume 50/70 pela sua vasta utilização no país. Assim, foram utilizados cinco óleos diferentes: WCO, TOP, CTO, LN70 e LNF. Devido à sua constituição, os óleos apresentam em geral uma baixa viscosidade em relação ao betume, e por isso foi utilizado pó de borracha de pneu usado para melhorar a estabilidade, e ainda SBS para melhorar o desempenho. Para a caracterização dos materiais descritos, foram realizados três ensaios ao betume base, ensaio de penetração (EN 1426), ponto de amolecimento pelo método de “anel e bola” (EN 1427) e viscosidade dinâmica (EN 13302). No caso dos óleos, devido ao seu comportamento, apenas foi possível efetuar o ensaio de viscosidade dinâmica. Estes resultados são apresentados na Tabela 7 e na Figura 39.

Tabela 7 - Resultados dos ensaios de penetração e “anel e bola” ao betume base 50/70

<b>Ensaio</b>	<b>Norma de ensaio</b>	<b>Betume 50/70</b>
Penetração a 25 °C (0,1mm)	EN 1426	52,8
Ponto de amolecimento por “anel e bola” (°C)	EN 1427	50,7

Os valores obtidos nos ensaios ao betume encontram-se dentro dos valores esperados, segundo as especificações do betume 50/70. O valor de penetração situa-se dentro do intervalo 50 a 70 décimas de milímetro. O mesmo acontece com o valor de “anel e bola”, cujo resultado está dentro do intervalo especificado, compreendido entre 46 e 54 °C.

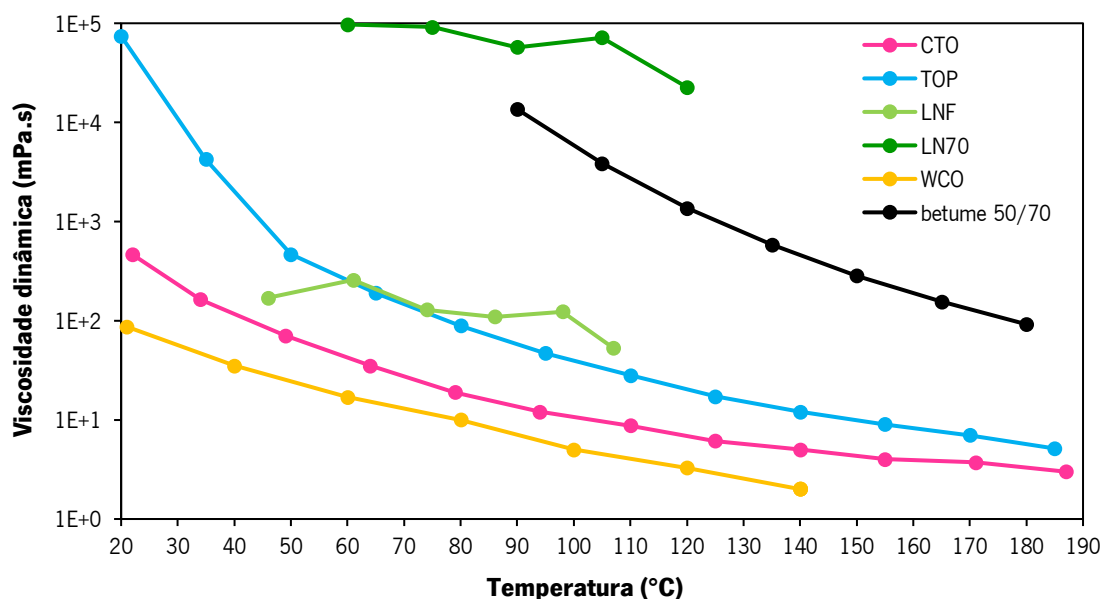


Figura 39 - Resultado dos ensaios de viscosidade dinâmica ao betume base e aos óleos utilizados

O ensaio de viscosidade permite determinar a viscosidade dos materiais quando se comportam como fluidos newtonianos, para um determinado intervalo de temperaturas, de modo a perceber qual será a resistência à deformação de cada um dos materiais em estudo. Analisando os resultados, é possível perceber a baixa viscosidade da maioria dos óleos em relação ao betume, devido ao seu estado líquido à temperatura ambiente, com exceção do LN70 que teve uma elevada viscosidade devido à elevada presença de matéria sólida. Foi difícil realizar estes ensaios aos óleos LNF e LN70 que são muito alcalinos e têm água na sua composição, originando uma reação que impediu o ensaio a temperaturas elevadas. Dos restantes óleos, verifica-se que o TOP é o mais viscoso e o WCO é o mais fluido, o que poderá indicar que o óleo TOP será mais adequado para substituir o betume, e os restantes para rejuvenescimento.

Para ultrapassar os problemas observados com os óleos LNF e LN70, decidiu-se produzir um ligante com 70% de betume e 30% de óleo, de modo a permitir fazer uma análise comparativa do efeito que os óleos podem ter na redução da viscosidade do betume. Desses ligantes originaram os resultados presentes na Figura 40. Para além da viscosidade, sempre que possível procurou fazer-se ensaios de penetração e “anel e bola” a estes ligantes com óleo, cujos resultados são demonstrados na Tabela 8.

Tabela 8 - Resultados dos ensaios de penetração e “anel e bola” a ligantes com 70% de betume e 30% de óleo

Ensaio	Método	50/70+WCO	50/70+TOP	50/70+CTO	50/70+LN70	50/70+LNF
Penetração (0,1mm)	EN1426	NA	197,5	147,1	41,6	NA
Ponto de amolecimento por “anel e bola” (°C)	EN1427	NA	NA	NA	54,2	51,9

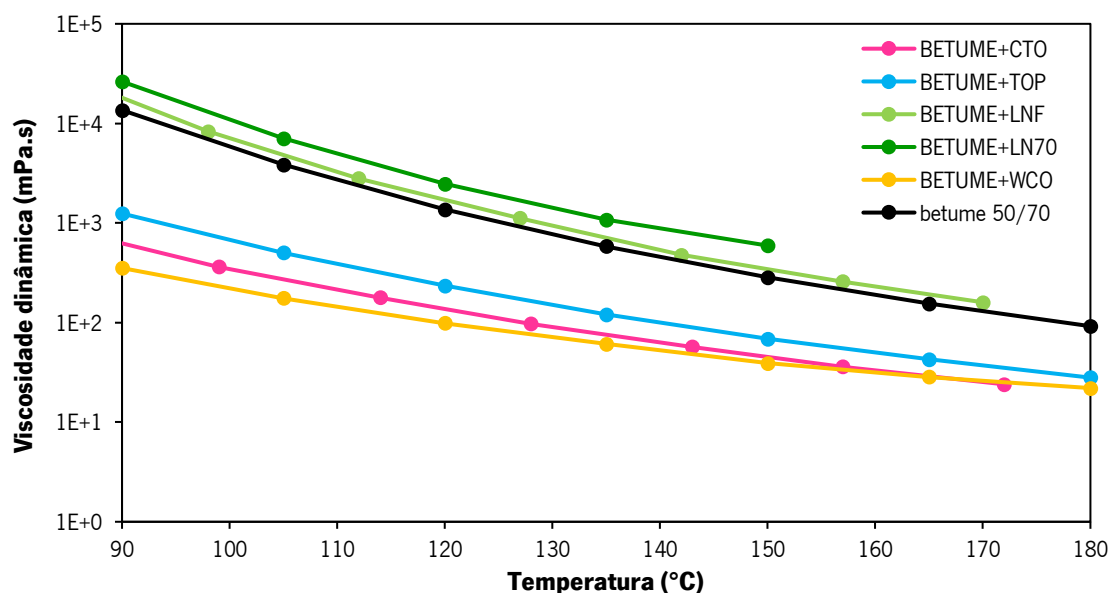


Figura 40 - Viscosidade dinâmica dos ligantes produzidos com 70% de betume e 30% de óleo

Tendo em conta os resultados obtidos, é mais fácil compreender o funcionamento dos diferentes óleos quando adicionados ao betume. Quanto à viscosidade, seria de esperar que todos os óleos diminuíssem a viscosidade do betume, mas isso não aconteceu. A viscosidade dos óleos WCO, TOP e CTO permaneceu significativamente abaixo da viscosidade do betume base, em toda a gama de temperaturas, e o óleo TOP o que menos reduziu a viscosidade, ao inverso do que aconteceu com o WCO (segundo a tendência observada ao estudar os óleos isolados). A viscosidade do óleo LNF, que era reduzida antes de ser adicionado ao betume, aumentou significativamente devido à evaporação de grande parte da água que este contém e que limita muito a sua utilização em betumes. Já o óleo LN70, manteve a sua viscosidade acima da do betume, o que seria de esperar devido à grande quantidade de matéria sólida que este contém e que lhe confere um estado quase sólido à temperatura ambiente.

Da Tabela 8 é possível perceber que nem todos os ensaios foram possíveis fazer. Para o caso dos ligantes com óleos WCO, TOP e CTO, a sua baixa viscosidade não permitiu que o ligante atingisse a consistência necessária para a realização do ensaio do ponto de amolecimento. Nos ensaios de penetração, apenas não foi possível realizar o ensaio do ligante com WCO devido à sua consistência muito baixa. Estes valores confirmaram a necessidade de adicionar os polímeros aos ligantes, nomeadamente o pó de borracha usada para aumentar a consistência do ligante, e o SBS para melhorar a elasticidade. Devido à evaporação da água, o ligante com LNF não permitiu realizar o ensaio de penetração, por amostra insuficiente devido à evaporação da água. No entanto, verifica-se que os ligantes com LNF e LN70, devido à presença da matéria sólida estabilizadora, apresentam valores de “anel e bola” que tornam plausível a sua utilização como ligante, mesmo sem adição de polímeros.

#### 4.1.2. Análise termogravimétrica do betume e dos óleos

Para além dos ensaios descritos anteriormente, considerou-se importante realizar ensaios que traduzissem melhor a composição dos diferentes óleos, realizando uma análise à perda de massa dos óleos a diferentes temperaturas para compreender a sua composição.

Inicialmente, foi realizado o ensaio de evaporação, com o principal objetivo de perceber qual seria a quantidade de água presente nos óleos fornecidos pela indústria do papel. Não se realizou este ensaio ao WCO pois verificou-se que este não continha água no trabalho anterior. Neste ensaio, os vários óleos ficaram inicialmente à temperatura ambiente, e depois em estufa a 50 °C, de modo a perceber qual a perda de massa dos mesmos por evaporação. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 41.

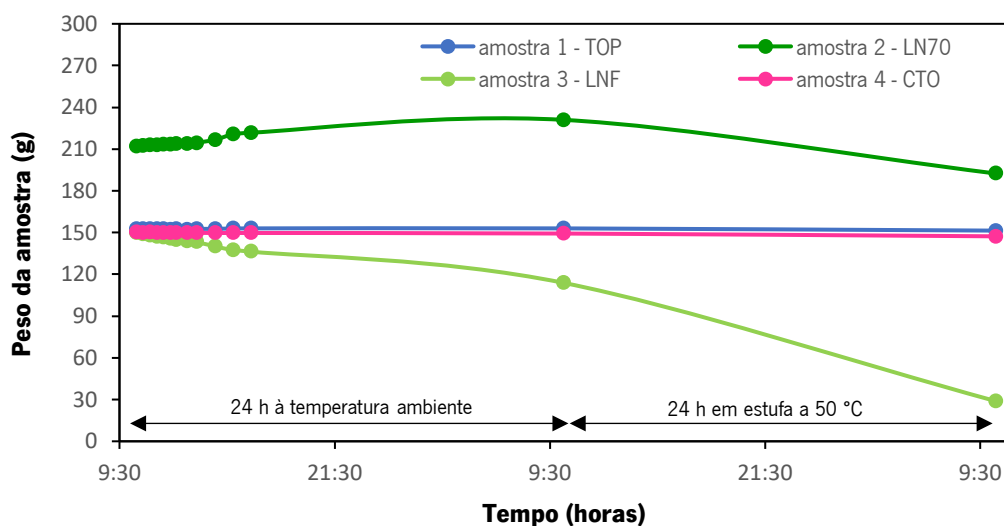


Figura 41 - Evolução do peso das amostras no ensaio de evaporação

Da figura é possível que perceber que o óleo que obteve maior perda de massa (81%) foi no LNF, cujo aspeto visual aparentava ter uma grande quantidade de água na sua constituição. Os óleos TOP e CTO tiveram perdas quase residuais. O LN70, que contem 70% de matéria sólida, ganhou massa numa fase inicial (por absorção de humidade do ar), apresentando em seguida uma perda total de massa de cerca de 9% durante a evaporação em estufa. Estas perdas podem ser mais bem identificadas na Tabela 9.

Tabela 9 - Percentagem de massa perdida e massa final após ensaio de evaporação

Tipo de óleo	Perda de massa (%)	Massa final (%)
TOP	0,79 %	99,21 %
CTO	1,87 %	98,13 %
LN70	9,28 %	90,72 %
LNF	80,67 %	19,33 %

Do ensaio de evaporação, ainda se tentou realizar ensaios de viscosidade dinâmica com as amostras resultantes, mas o resultado obtido foi pouco conclusivo, pois não foi possível a sua realização a todas as amostras, nem no intervalo de temperaturas pretendido, impossibilitando assim a comparação com os resultados obtidos anteriormente.

Após a realização do ensaio de evaporação, foi realizado o ensaio de termogravimetria (TGA). Este tinha como objetivo perceber melhor a gama de componentes existentes nos óleos e como se assemelhavam aos componentes do betume. Foram, por isso, analisados os cinco óleos (incluindo o WCO) e o betume. O ensaio ocorreu com varrimento de temperaturas entre os 20 e os 620 °C, e o seu resultado é traduzido através de uma curva de perda de massa em função da temperatura de ensaio, cujos resultados estão representados na Figura 42.

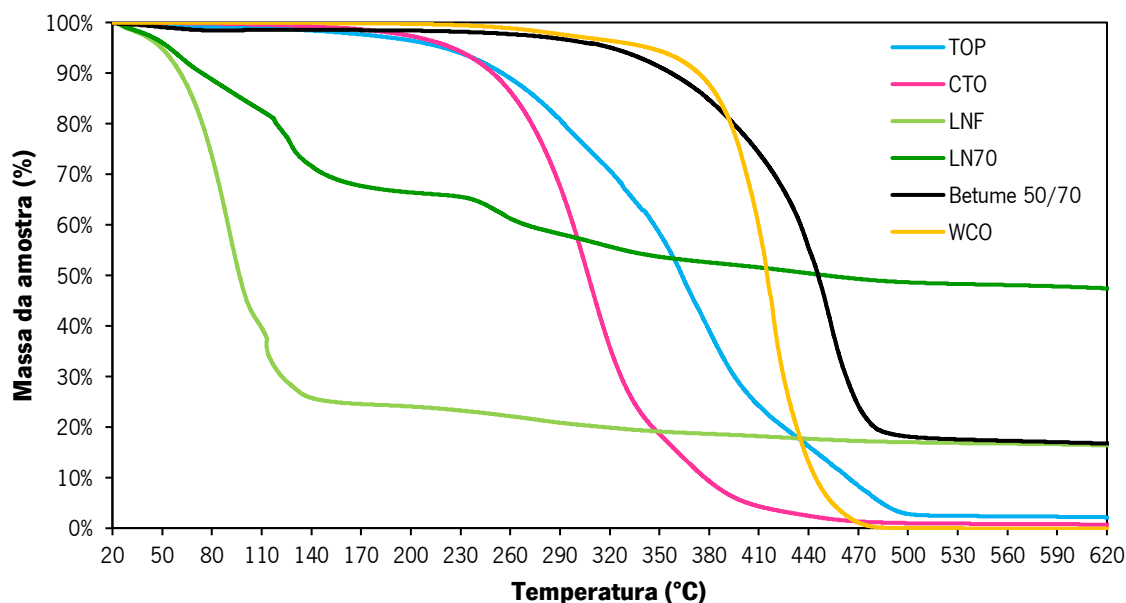


Figura 42 - Curva de perda de massa dos materiais em estudo registada nos ensaios de TGA

Na figura é possível observar as perdas de massa dos diferentes óleos e do betume. É visível que o óleo LNF perde cerca de 75% da sua massa a temperaturas relativamente baixas (até 140 °C), o que corresponde à evaporação da água presente neste material. Na mesma gama de temperaturas, o óleo LN70 tem uma perda muito inferior (menor do que 20%). Os restantes materiais têm perdas de massa residuais até aos 200 °C, que será a temperatura utilizada na produção dos novos ligantes.

O betume base e o óleo LN70 apresentam cerca de 20% de componentes inorgânicos no final do ensaio, valor este que sobe para 50% no caso do LN70, que correspondem a material que não evapora até aos 620 °C e fica no cadinho em forma de cinza no final do ensaio. Estes componentes inorgânicos são os

asfaltenos, no caso do betume, e matéria inorgânica adicionada na produção da pasta de papel e que fica retida no licor negro. A falta de matéria sólida nos óleos CTO, WCO e TOP, por comparação com o betume base, ajuda a justificar a necessidade de adicionar os polímeros (borracha e SBS) aos ligantes na fase seguinte do trabalho.

A Figura 43 que se segue, representa a curva da derivada da perda de massa no ensaio TGA, que ajuda a perceber a que temperaturas ocorrem os principais picos de perda de massa.

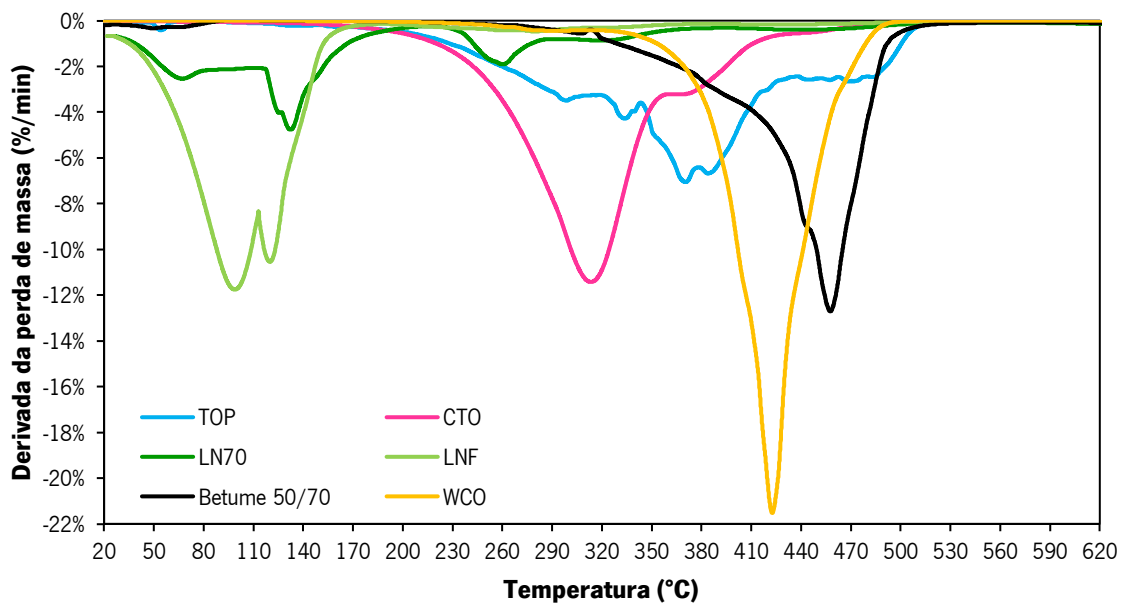


Figura 43 - Primeira derivada da curva de perda de massa dos materiais no ensaio TGA

Através da análise deste resultado é perceptível que as maiores perdas de massa ocorrem a diferentes temperaturas para os diferentes óleos e para o betume. Facilmente se compreende que as curvas com picos na zona mais à esquerda do gráfico (temperaturas de evaporação mais baixas) são compostas essencialmente por elementos de baixo peso molecular, enquanto a ocorrência de um pico da curva próximo da extremidade direita do gráfico (como acontece no betume base), significa uma forte presença de material orgânico com elevado peso molecular.

Tendo agora em conta os resultados anteriormente apresentados do ensaio de viscosidade, seria de esperar que os óleos com uma composição mais semelhante à o do betume seriam os óleos LN70 e LNF, pois apresentavam uma maior viscosidade ao serem adicionados ao betume. No entanto, como é visível nos resultados obtidos no TGA, isso não acontece porque os óleos LN70 e LNF têm os mais baixos picos de perda de massa, apenas conseguindo assegurar uma elevada viscosidade devido à elevada presença de matéria inorgânica na sua composição.

De salientar ainda, que o pico apresentado pelos óleos LN70 e LNF, na ordem dos 140 °C, confirma a presença de água nestes óleos, o que explica o estado líquido do LNF à temperatura ambiente, e a sua pouca compatibilidade com o betume. Assim a utilização do LNF ficou desde cedo excluída, sendo apenas utilizado o LN70 na produção de ligantes para comparação com os restantes óleos.

Ao avaliar os restantes óleos (WCO, TOP e CTO), verifica-se que o WCO é aquele que tem um pico de perda de temperatura mais bem definido, que ocorre aos 420 °C, e que se aproxima mais do pico de perda de temperatura do betume base (460 °C). O óleo TOP tem um pico de perda de massa menos bem definido (cerca de 370 °C), e continua a perder massa até aos 490 °C, o que poderá justificar a sua maior viscosidade comparativamente ao óleo WCO. O pico de perda de massa do óleo CTO ocorre aos 315 °C, o que justifica a menor viscosidade deste óleo em comparação com os restantes.

Em resumo, os óleos com uma estrutura molecular mais próxima do betume e que poderão ter melhor comportamento na sua substituição, para produção de novos ligantes, são os óleos WCO e TOP, o que levou à escolha destes óleos para o maior número de ligantes produzidos na fase seguinte do trabalho.

## **4.2. Caracterização dos ligantes betuminosos**

Depois de todos os materiais caracterizados, foi iniciada a produção dos diferentes ligantes. A percentagem de óleo a utilizar foi fixada em 12% nos primeiros ligantes produzidos, e a percentagem de borracha em 20%, estas quantidades foram definidas tendo em conta os resultados obtidos no trabalho anterior, tal como referido anteriormente. A quantidade de SBS utilizada nos ligantes (5%) é um valor usual na modificação.

O primeiro ligante produzido foi o PMB, que foi produzido para funcionar como ligante de controlo juntamente com o betume base. Após a produção de todos os ligantes, foram realizados os ensaios de caracterização mencionados no Capítulo 3, cujos resultados serão apresentados em seguida.

### **4.2.1. Caracterização básica dos ligantes**

Os primeiros ensaios realizados tinham como objetivo compreender o comportamento dos ligantes produzidos, e qual o efeito das percentagens dos diferentes materiais utilizados. Estes ensaios foram a penetração a 25 °C, a temperatura de amolecimento “anel e bola”, e a viscosidade dinâmica. Estes ensaios permitem uma visão mais concreta e rápida do comportamento dos ligantes, e possibilitam a atualização da composição e do método de produção dos ligantes nas fases seguintes do trabalho.

Inicialmente, foram produzidos quatro ligantes, o PMB, que fazia parte do grupo de controlo, e três ligantes novos com o óleo WCO. Destes três ligantes, o primeiro não apresenta modificador, o segundo é modificado com pó de borracha e o terceiro é modificado com SBS. Com os resultados dos ensaios realizados a estes ligantes, foi possível perceber se o ligante iria funcionar melhor com ou sem modificador, e qual modificador teria o melhor desempenho. Os resultados obtidos nesta primeira fase são apresentados na Figura 44.

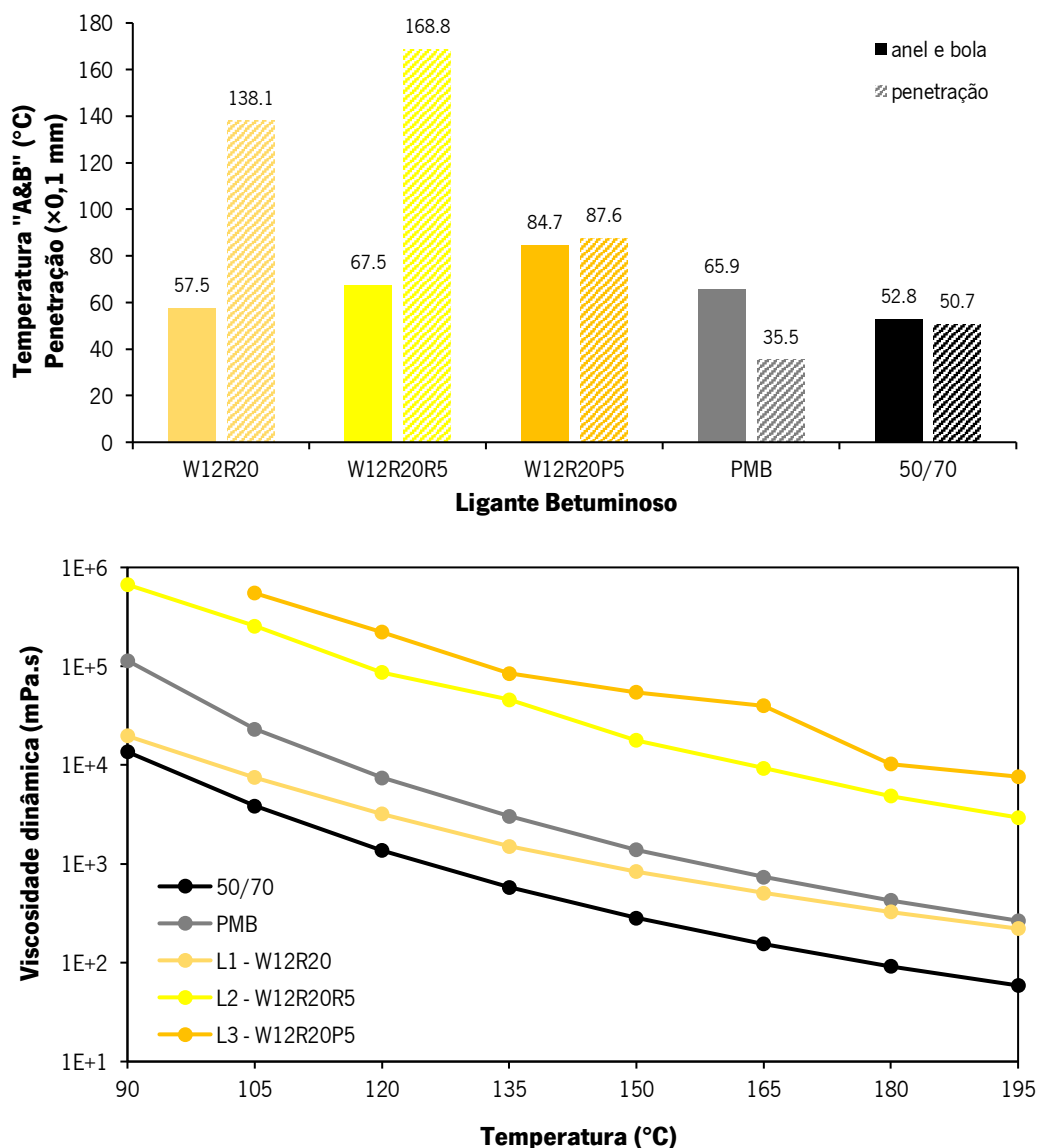


Figura 44 - Resultados dos ensaios “anel e bola” e penetração (em cima) e do ensaio de viscosidade dinâmica (em baixo) para os ligantes produzidos com WCO

Através da análise dos resultados é visível que o ligante W12R20 foi o que apresentou os resultados menos satisfatórios. Este, teve um valor de penetração muito alto para o pretendido, apesar de ter valores de viscosidade dinâmica relativamente próximos do betume base 50/70. Comparando com os restantes



ligantes produzidos com WCO, o que apresentou os melhores resultados foi o modificado com SBS. Este apresenta valores de “anel e bola” e penetração altos em relação ao betume base, o que deverá resultar em misturas com módulos baixos, mas resistentes à deformação permanente. Este ligante pode ser especialmente interessante para utilização em misturas recicladas. A viscosidade deste ligante é muito elevada, o que pode originar alguns problemas de trabalhabilidade que por vezes são referidos em misturas com elevadas quantidades de borracha (como é o caso).

A partir da análise destes três ligantes, foi possível concluir que a melhor solução seria continuar a modificar os ligantes apenas com SBS. Assim, foram produzidos mais três ligantes, desta vez já utilizando os novos óleos (LN70, TOP e CTO) obtidos a partir da indústria de produção de papel. O ligante L32P5, produzido com LN70, é o único que contém mais de 12% de óleo. A presença de muita matéria sólida nesse óleo fez com que a utilização da borracha não fosse necessária para melhorar a consistência desse ligante, utilizando-se a quantidade de óleo que corresponde à soma das percentagens de óleo e borracha dos outros ligantes. No entanto, o SBS foi utilizado como modificador nos três ligantes.

Os resultados dos três ligantes betuminosos produzidos com LN70, TOP e CTO encontram-se apresentados na Figura 45 e Figura 46.

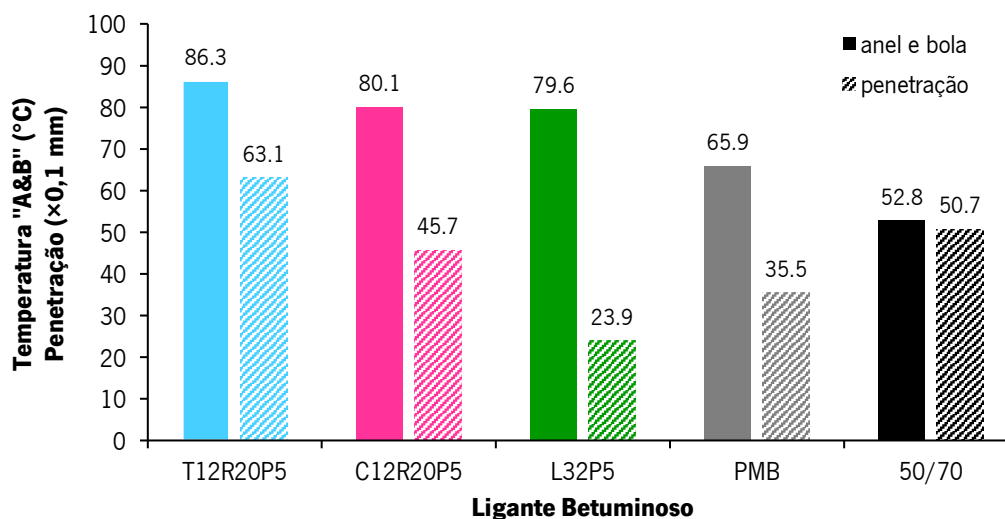


Figura 45 - Resultados dos ensaios de penetração e “anel e bola” dos ligantes com LN70, TOP e CTO

Considerando o melhor resultado obtido nos ligantes com WCO (temperatura “anel e bola” de 84,7 °C e penetração de 87,6 décimas de milímetro), os resultados obtidos com os novos ligantes produzidos com os óleos da indústria do papel são bastante promissores, apresentado todos eles valores de penetração mais baixos do que o ligante W12R20P5 produzido com WCO. Verifica-se que ligante com óleo TOP teve a maior resistência à deformação a temperaturas elevadas, mas o ligante com CTO obteve

uma menor penetração do que que o ligante com TOP (eventualmente devido a uma maior interação com a borracha e o SBS durante a fase de digestão). O L32P5 apresenta valores de penetração muito baixos e valores de “anel e bola” elevados, o que demonstra que a opção de não adicionar borracha a este ligante foi correta.

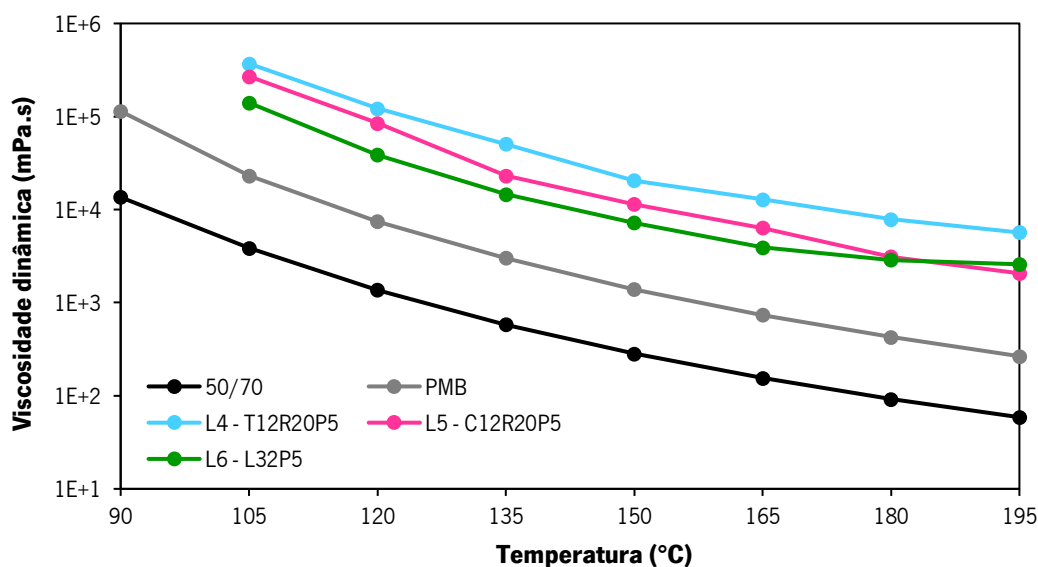


Figura 46 - Viscosidade dinâmica dos ligantes em estudo produzidos com LN70, TOP e CTO

Nos resultados do ensaio de viscosidade, os três novos ligantes mostram viscosidades muito elevadas e semelhante entre si, que podem originar os problemas de trabalhabilidade já referidos anteriormente para o ligante com WCO. No entanto, é de notar que o ligante L32P5 (com o óleo LN70) apresenta valores de viscosidade mais baixos do que os ligantes produzidos com os óleos TOP e CTO, o que demonstra que a matéria sólida presente no LN70 tem um menor efeito do que a borracha no aumento da viscosidade do ligante.

De facto, os resultados obtidos pelos ligantes T12R20P5 e C12R20P5, mostram como os polímeros incorporados juntamente com os óleos TOP e CTO são essenciais para o aumento da viscosidade do ligante final, oferecendo a consistência necessária ao óleo utilizado, pois estes apresentavam uma menor viscosidade quando foram analisados sozinhos.

Tendo em conta os resultados obtidos, considerou-se viável aumentar a quantidade de óleo a incorporar nos ligantes, de modo a aumentar a taxa de substituição do betume base. Assim, decidiu-se produzir mais dois ligantes, constituídos por 20% e 28% de TOP, 20% de borracha e 5% de SBS. Por dificuldade em prosseguir o trabalho com mais variáveis, optou-se por utilizar apenas o óleo TOP, apesar do ligante com óleo CTO também ter apresentado excelentes resultados nesta fase.

De facto, a escolha do óleo TOP teve em consideração os resultados de caracterização dos ligantes e dos óleos isolados, e em termos globais considerou-se que este óleo seria mais adequado para aumentar a taxa de substituição do betume. Não se selecionou o óleo LN70 porque o ligante produzido nesta fase já continha uma elevada percentagem (32%) de óleo.

Inicialmente, apenas se produziu o ligante com 20% de TOP, mas após uma breve análise dos resultados obtidos, foi produzido o ligante com 28% de TOP. Assim, houve um aumento de 8% entre cada um dos ligantes produzidos com o TOP. Os resultados da caracterização básica de todos os ligantes produzidos com diferentes quantidades de óleo TOP são apresentados na Figura 47, por comparação com os ligantes de controlo 50/70 e PMB.

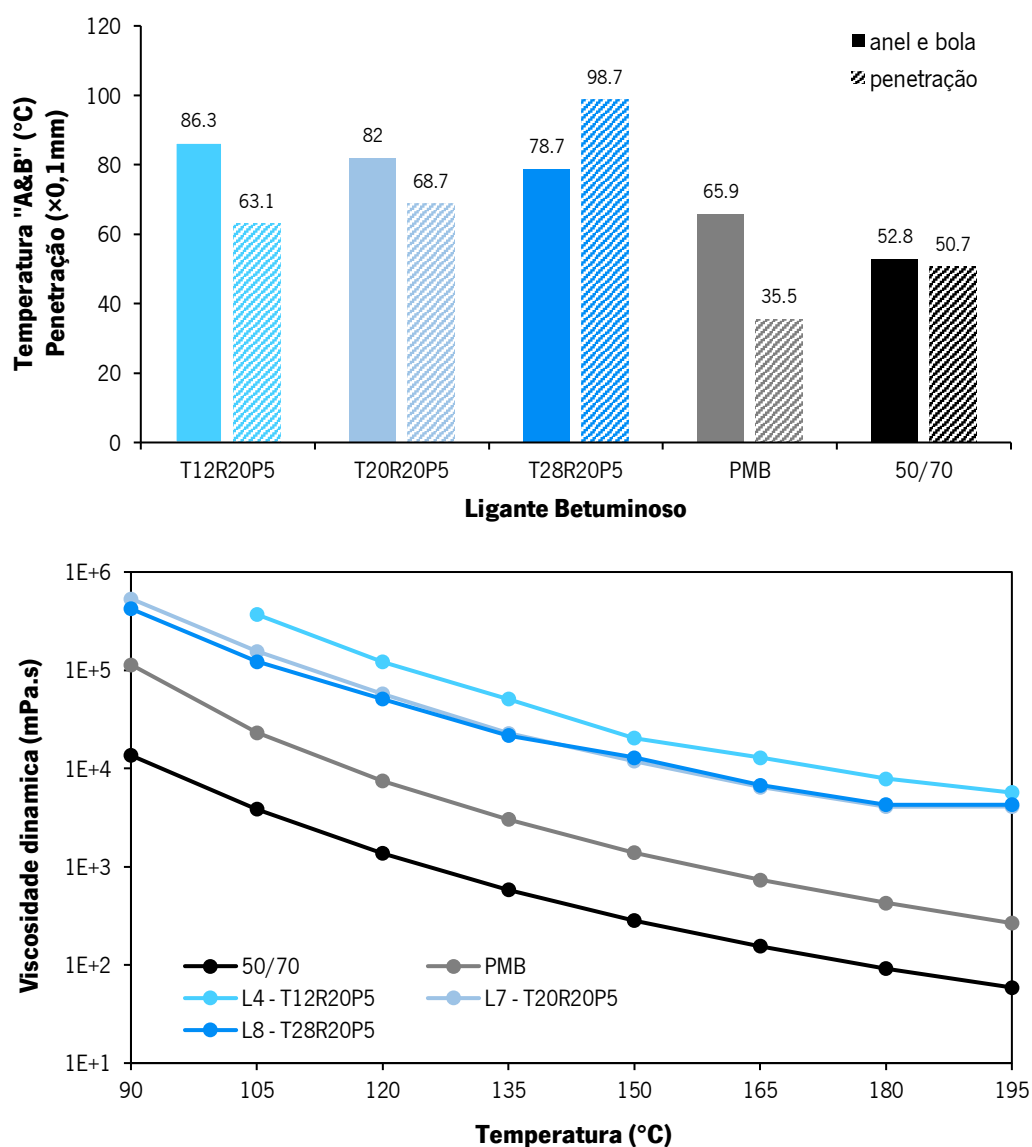


Figura 47 - Resultados dos ensaios “anel e bola” e penetração (em cima) e do ensaio de viscosidade dinâmica (em baixo) para os ligantes produzidos com TOP

Dos resultados obtidos, observa-se que os ligantes foram ficando mais moles com o aumento gradual da percentagem de óleo. No entanto, apesar de longe dos valores do grupo de controlo, os valores obtidos para os ligantes com maiores quantidades de TOP ainda são muito satisfatórios (valores de “anel e bola” superiores a 75 °C e valores de penetração inferiores a 100 décimas de milímetro). Os resultados do ligante T20R20P5 variaram pouco em relação ao T12R20P5, o que demonstra que é possível utilizar pelo menos 20% de TOP nestes novos ligantes. Esta foi a razão que levou a aumentar para 28% a quantidade de óleo TOP no último ligante, o que originou uma variação mais significativa da penetração, mas mantendo um elevado valor de “anel e bola”. De referir que uma boa utilização para estes ligantes com valores de penetração mais elevadas consiste na sua utilização em misturas betuminosas recicladas, solução essa que será avaliada mais à frente neste capítulo. Para além disso, é importante enfatizar que foi possível desenvolver uma solução de ligante inovador que permite uma substituição de mais de 50% do betume base.

Pelos valores de viscosidade obtidos, a variação da percentagem de óleo, como era de esperar, fez com que ocorresse uma diminuição na viscosidade do ligante à medida que a percentagem de óleo aumentou. No entanto, a diferença entre cada ligante é muito pequena, havendo praticamente uma sobreposição de valores entre o T20R20P5 e o T28R20P5.

Por último, foi possível classificar os ligantes produzidos quanto às suas propriedades segundo a norma NP EN 14023, como se verifica na Tabela 10, sendo que betume de controlo PMB encontra-se na classe 2 de penetração a 25 °C e na classe 5 para a temperatura de amolecimento.

Tabela 10 - Classificação de betumes modificados com polímeros (NP EN 14023)

<b>Propriedade</b>	<b>W12R20</b>	<b>W12R20R5</b>	<b>W12R20P5</b>	<b>T12R20P5</b>	<b>C12R20P5</b>	<b>L32P5</b>	<b>T20R20P5</b>	<b>T28R20P5</b>
Penetração a 25 °C	Classe 8	Classe 9	Classe 5	Classe 4	Classe 3	Classe 2	Classe 4	Classe 5
Temperatura de amolecimento	Classe 7	Classe 5	Classe 2	Classe 2	Classe 2	Classe 3	Classe 2	Classe 3

#### 4.2.2. Propriedades reológicas dos ligantes

Na Figura 44 apresenta-se a curva mestra de variação do módulo complexo ( $G^*$ ) dos vários ligantes produzidos neste trabalho com a frequência equivalente, para uma temperatura de referência de 40 °C. Devido à elevada complexidade deste novos ligantes, não se apresenta a variação do ângulo de fase devido à grande variação de resultados verificados, que dificultaram a obtenção da curva mestra.

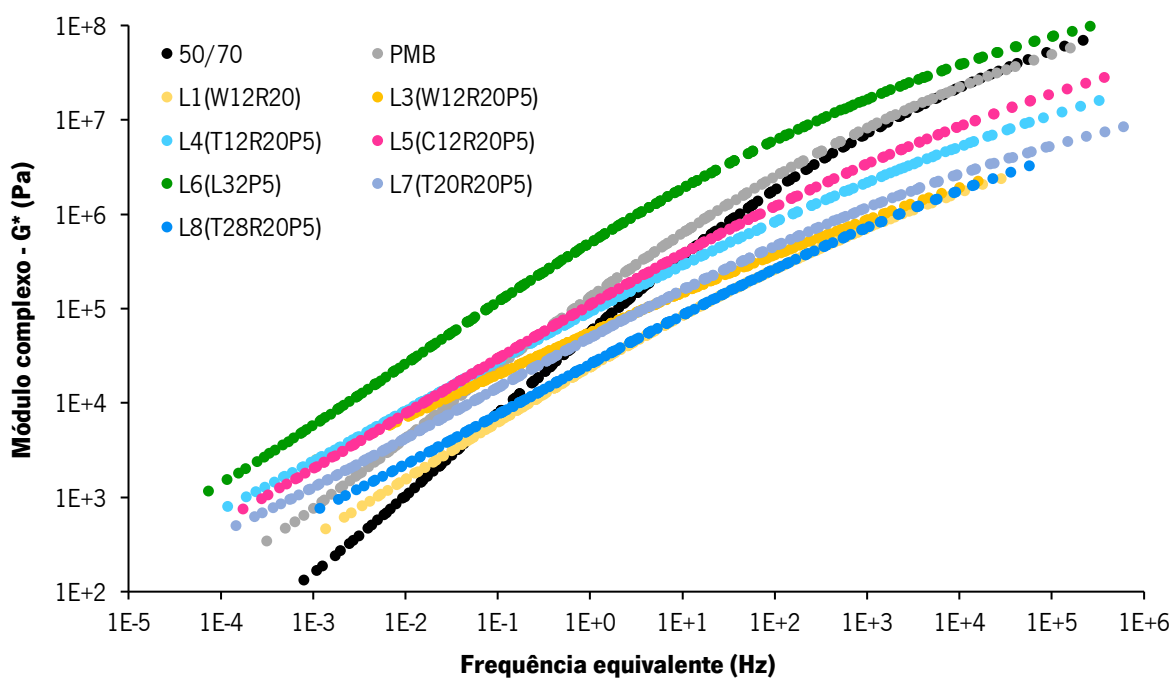


Figura 48 - Variação do módulo complexo ( $G^*$ ) dos vários ligantes com a frequência equivalente ( $T_{ref} = 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ )

A reologia dos ligantes permite verificar que a modificação com SBS permitiu aumentar o módulo, por comparação com o betume 50/70, essencialmente a baixas temperaturas. Os novos ligantes produzidos com óleos e borracha originaram uma redução do módulo a temperaturas mais baixas, o que deverá ter acontecido devido à menor viscosidade dos óleos a estas temperaturas, o que poderá originar misturas com menores módulos, mas mais flexíveis. Assim, estes novos ligantes podem ser particularmente interessantes para misturas betuminosas recicladas.

Já no que diz respeito às temperaturas mais altas, nas quais podem ocorrer deformações permanentes, alguns dos novos ligantes apresentam módulos que até são mais elevados do que o verificado para o PMB (e.g., L4 e L7 com TOP e L5 com CTO). Este bom desempenho a temperaturas altas resulta da utilização de borracha e SBS, que compensam a menor viscosidade dos óleos utilizados na mistura nesta gama de temperaturas. O ligante L6 (LN70) apresenta o módulo mais elevado para todas as frequências ou temperaturas, devido à elevada quantidade de material sólido existente no óleo, que fazem com que este ligante tenha um comportamento mais próximo de um mástique.

#### 4.2.3. Ensaio de recuperação de deformação (MSCR)

Enquanto o ensaio de recuperação elástica ocorre a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , e o de ductilidade a  $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , o ensaio de MSCR é realizado a uma temperatura elevada, e determina a capacidade de recuperação que os ligantes apresentam após ser aplicada uma força de torção (Liu *et al.*, 2021). O ensaio foi realizado a todos os

ligantes produzidos a uma temperatura de 64 °C, que corresponde à temperatura máxima que se prevê que ocorra no pavimento. O ensaio permite determinar dois parâmetros para cada nível de torção aplicado, a percentagem de recuperação (%R) e a deformação não recuperada ( $J_m$ ). Na Figura 49 é visível um ciclo de ensaio para o betume 50/70 e que ajuda a perceber como se processa o ensaio.

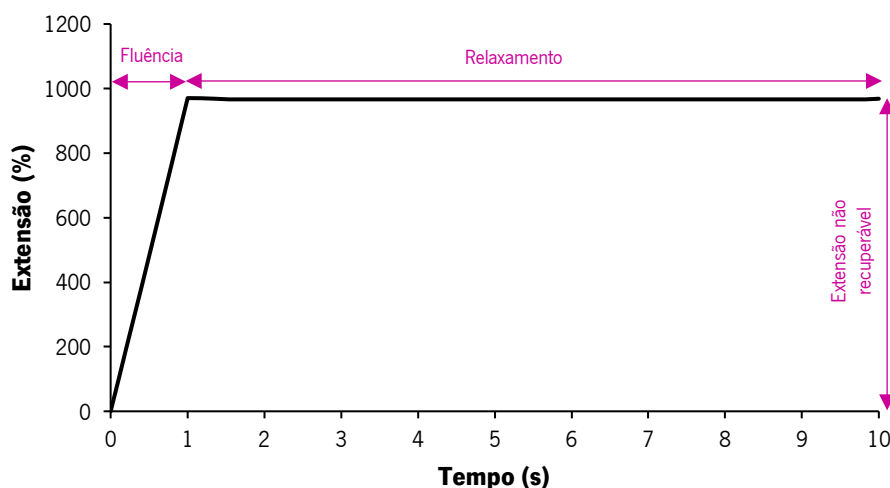


Figura 49 - Exemplo de um ciclo de carga a 3,2 kPa e a 64 °C no ensaio MSCR para o betume 50/70

Durante o ensaio é uma aplicação de carga durante 1 s, quando ocorre fluência, seguidos de 9 s de relaxamento, que permitem que o ligante recupere da deformação imposta pela torção. No caso do betume base 50/70 não existe qualquer recuperação, mantendo-se a extensão não recuperável do ligante durante o relaxamento. Na Figura 50 estão expostos exemplos de um ciclo de carga para cada ligante estudado, onde é visível a diferença entre o betume base e os modificados.

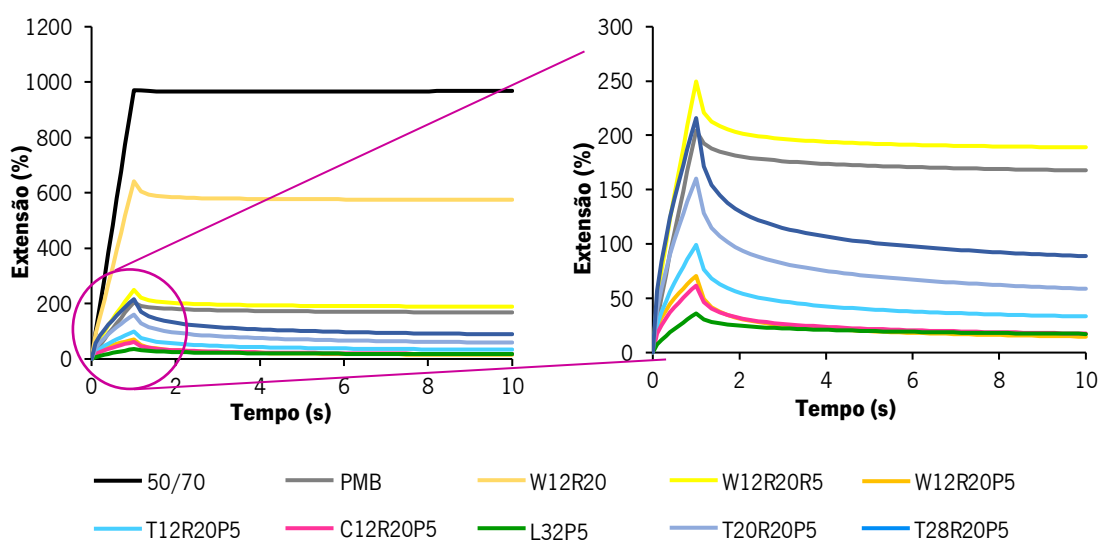


Figura 50 - Exemplo de um ciclo de carga no ensaio de MSCR para cada ligante a 3,2 kPa e a 64 °C

Os resultados demonstram que os ligantes modificados são sujeitos a extensões muito menores sob o efeito da carga de torção em relação ao betume base, e alguns dos ligantes modificados apresentam recuperações de deformação de cerca de 50%. A combinação destes dois efeitos só é possível devido à ação do SBS e da borracha, e demonstra que o desempenho dos novos ligantes é excelente para aplicação em climas muito quentes. Na Tabela 11 estão apresentados os resultados obtidos para a percentagem de recuperação (%R) e a deformação não recuperada ( $J_{nr}$ ), para as cargas de ensaio de 0,1 kPa e 3,2 kPa, bem como a diferença de resultados entre essas cargas.

Tabela 11 - Resultados obtidos no ensaio MSCR (64 °C) para os diferentes ligantes em estudo

<b>Ligante</b>	<b>%R<sub>0,1 kPa</sub> (%)</b>	<b>%R<sub>3,2 kPa</sub> (%)</b>	<b>R<sub>diff</sub> (%)</b>	<b>J<sub>nr 0,1 kPa</sub> (kPa<sup>-1</sup>)</b>	<b>J<sub>nr 3,2 kPa</sub> (kPa<sup>-1</sup>)</b>	<b>J<sub>nr diff</sub> (kPa<sup>-1</sup>)</b>
50/70	-2,82	0,33	111,63	2,93	3,03	3,44
PMB	21,94	16,82	23,31	0,47	0,53	13,60
W12R20	44,18	10,80	75,56	0,68	1,80	164,29
W12R20R5	68,24	21,07	69,12	0,16	0,58	268,08
W12R20P5	87,73	80,80	7,90	0,02	0,05	98,62
T12R20P5	85,39	70,17	17,83	0,03	0,11	300,42
C12R20P5	87,62	76,01	13,24	0,02	0,05	116,96
L32P5	63,51	58,18	8,38	0,04	0,05	25,12
T20R20P5	80,47	66,92	16,83	0,09	0,17	92,40
T28R20P5	85,82	54,68	36,29	0,08	0,34	327,24

Os ciclos de carga a 3,2 kPa representam melhor uma situação real a que poderá estar sujeito o ligante, e por isso os resultados obtidos para esses ciclos de carga demonstraram o comportamento dos ligantes de uma melhor forma. A %R traduz a capacidade de um ligante recuperar depois de lhe ser aplicada uma carga, quando este volta a ficar em relaxação, enquanto a  $J_{nr}$  é a deformação permanente que o ligante mantém após a aplicação da carga e relaxação.

Pelos resultados obtidos é possível perceber que a presença de SBS aumenta a percentagem de recuperação do ligante, enquanto o aumento de óleo tende a diminuir essa percentagem. Mas a combinação dos dois componentes faz com que a percentagem de recuperação seja quase sempre acima dos 50%. Os valores mais elevados de recuperação foram obtidos para os ligantes W12R20P5, seguido do C12R20P5 e o T12R20P5, pois todos eles apresentam valores acima de 70%. Para além disso, estes três ligantes apresentam um valor de  $R_{diff}$ , relativamente mais baixo que os restantes, o que é importante para reduzir os efeitos diferenciais da deformação quando os pavimentos são submetidos à aplicação de cargas muito diferentes.

Quanto aos valores de  $J_{nr}$ , as consequências da composição dos ligantes são similares às relatadas anteriormente. De notar que quanto mais elevado for o valor de  $J_{nr}$ , pior será a resistência do ligante a deformações permanentes a temperaturas elevadas. A ausência de SBS faz aumentar o valor de  $J_{nr}$ , tal como o aumento da percentagem de óleo. Em resumo, os óleos aumentam a deformabilidade dos ligantes sob a ação de cargas, mas esse problema é compensado pela utilização dos polímeros.

Os valores de diferença da percentagem de recuperação e de deformação não recuperada permitem analisar a sensibilidade dos ligantes ao aumento das cargas aplicadas. Pelos valores obtidos, esta sensibilidade é mais acentuada para os valores de deformação não recuperada do que na percentagem de recuperação.

Na Figura 51 é possível perceber a relação entre os valores da percentagem de recuperação e da deformação não recuperada, sendo visível que para cada valor baixo de %R existe um valor alto de  $J_{nr}$  e vice-versa. Tal como mencionado anteriormente, os novos ligantes desenvolvidos neste trabalho com óleo e polímeros têm um melhor comportamento neste ensaio, o que poderá favorecer a sua utilização futura em climas quentes.

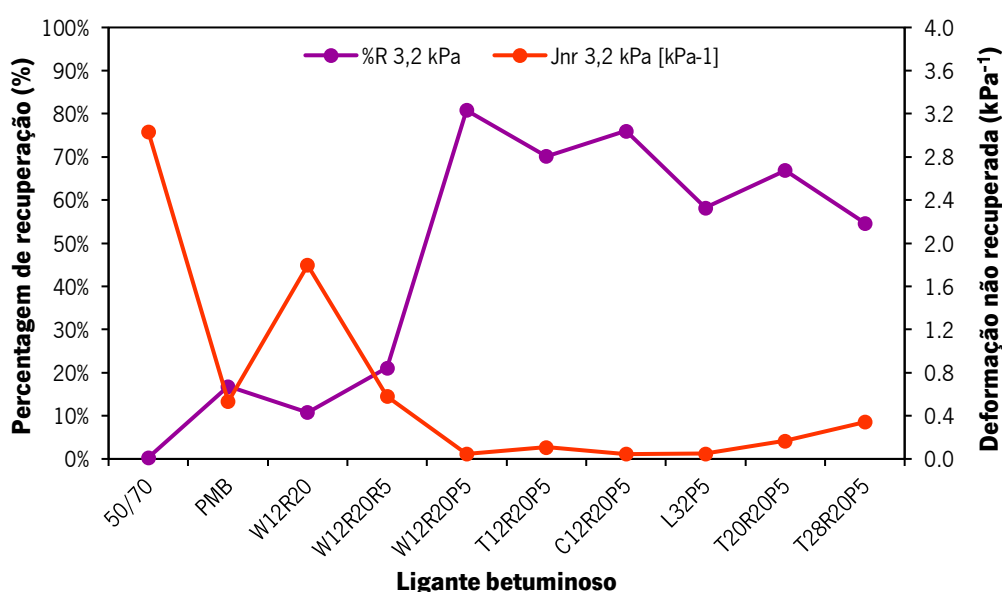


Figura 51 - Percentagem de recuperação e deformação não recuperada no ensaio MSCR (3,2 kPa e 64 °C) dos vários ligantes em estudo

#### 4.2.4. Recuperação elástica e ductilidade dos ligantes

O ensaio de recuperação ajuda a compreender a capacidade que um ligante tem de recuperar depois de imposta uma deformação a uma temperatura de serviço intermédia (25 °C). Para este ensaio, apenas



os ligantes modificados com SBS foram submetidos ao teste, visto que os ligantes não modificados não apresentam recuperação elástica. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados de recuperação elástica dos ligantes e classificação segundo a norma NP EN 14023

Ligante	W12R20P5	T12R20P5	C12R20P5	L32P5	T20R20P5	T28R20P5	PMB
Recuperação elástica	92,5%	96,3%	não verificado	não verificado	97,5%	98,5%	84,5%
Classe NP EN 14023	2	2	não verificado	não verificado	2	2	2

A simples adição de SBS faz com que a recuperação elástica do PMB atinga quase 85%. No entanto, a combinação dos dois polímeros (pó de borracha e SBS) com óleos faz com que a recuperação elástica ultrapasse os 90%, chegando quase a 100% em alguns casos. O tipo de óleo e a sua percentagem tem influência no resultado. Os três ligantes produzidos com TOP (T12R20P5, T20R20P5 e T28R20P5) apresentam sempre resultados acima de 95%, e o valor aumenta à medida que a percentagem de óleo também aumenta, o que poderá indicar que existe uma boa relação entre os componentes utilizados. Contudo, o mesmo não se verificou nos ligantes que continham CTO (C12R20P5) e LN70 (L32P5), onde não foram obtidos resultados por quebra da amostra antes da deformação pretendida.

Relativamente ao ensaio de ductilidade, este tem como objetivo determinar a energia convencional de deformação do betume em estudo. Para este ensaio, foram testados os mesmos ligantes indicados no ensaio de recuperação elástica. O ensaio decorreu a uma temperatura de 5 °C para todos os ligantes, sendo possível concluir o mesmo em cinco amostras em estudo, como é visível na Figura 52.

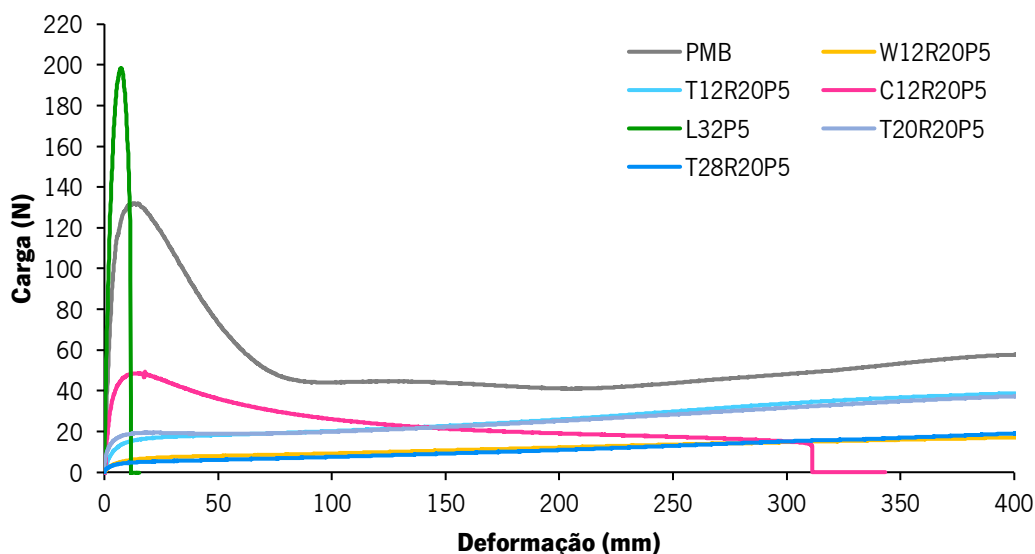


Figura 52 - Variação média da carga com a deformação para cada ligante em estudo no ensaio de ductilidade

Apenas dois ligantes (C12R20P5 e L32P5) tiveram uma rotura frágil no ensaio de ductilidade, tal como tinha acontecido no ensaio de recuperação elástica. Ao analisar os resultados de ductilidade é possível perceber que as curvas de carga vs. deformação obtidas para os novos ligantes são muito diferentes do que era esperado. Este efeito deve-se à alta percentagem de polímero existente em cada ligante, nomeadamente 25% (20% de borracha e 5% de SBS), bem como ao efeito que os óleos podem ter ao tornarem o ligante mais flexível.

Na Figura 53 é mais perceptível este fenómeno, onde estão representadas as curvas obtidas para o ligante PMB, que contém apenas 5% de SBS, e para o ligante T12R20P5, que contém 20% de borracha, 5% de SBS e 12% de óleo TOP.

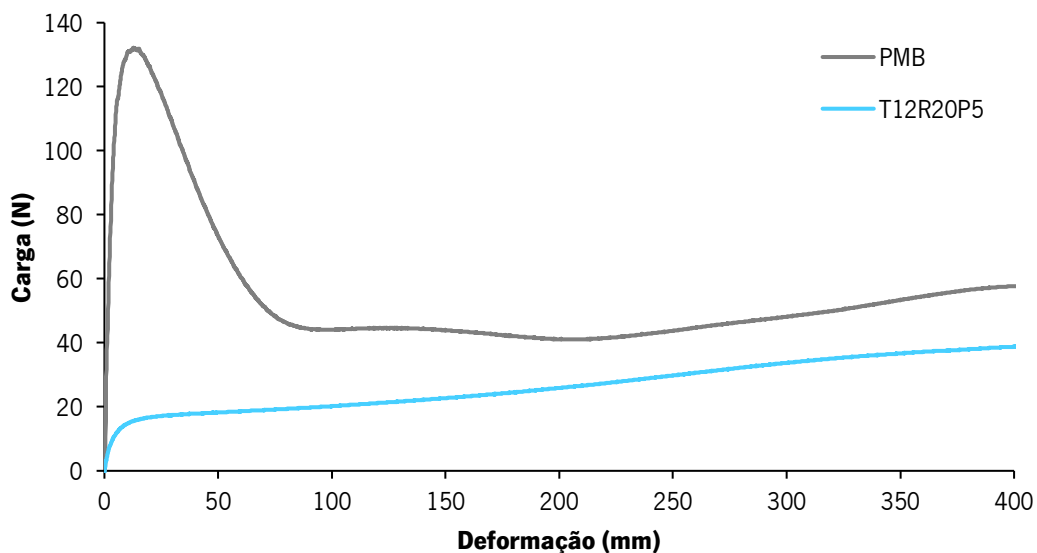


Figura 53 - Variação média da carga com a deformação no ensaio de ductilidade para o PMB e para um dos novos ligantes desenvolvidos neste trabalho (T12R20P5)

Tendo em conta a temperatura de ensaio (5 °C), o comportamento esperado seria o representado pela curva do PMB, onde existe um pico de carga no início do ensaio, que corresponde a uma resposta rápida do ligante. O polímero só começa a reagir mais tarde, quando já existe uma estabilização da carga e a deformação imposta é mais elevada. Este comportamento é verificado para o PMB a partir dos 200 mm com uma ligeira subida da curva. No entanto, a curva do novo ligante T12R20P5 não apresenta um pico de carga no início, o que poderá significar que os polímeros presentes estão em constante serviço, levando a um aumento de carga gradual suportado, para além disso, a presença do óleo poderá favorecer um rearranjo de partículas e a interação dos polímeros de modo a ativar os mesmos, podendo permitir o comportamento observado.

Apesar desses resultados menos comuns, também foi possível determinar a energia convencional de deformação dos vários ligantes, representados na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados obtidos para a energia convencional de deformação, no ensaio de ductilidade

<b>Ligante</b>	<b>W12R20P5</b>	<b>T12R20P5</b>	<b>C12R20P5</b>	<b>L32P5</b>	<b>T20R20P5</b>	<b>T28R20P5</b>	<b>PMB</b>
Energia 0,4 m (J/cm <sup>3</sup> )	4,78	10,44	NA	NA	7,63	4,57	20,67
Energia 0,2 m (J/cm <sup>3</sup> )	1,80	3,96	NA	NA	2,75	1,53	11,63
Energia convencional (J/cm <sup>3</sup> )	2,97	6,49	NA	NA	4,88	3,04	9,05
Classe NP EN 14023	3	2	não verificado	não verificado	2	2	2
Deformação máxima (mm)	503,8	401,9	343,4	15,4	505,1	500,5	499,2
Carga máxima (N)	17,9	38,8	49,5	198,3	39,4	22,6	132,2

Os resultados da energia representados são obtidos através do cálculo da área sob a curva média que resulta do ensaio. A energia convencional de deformação é dada pela subtração do valor da energia aos 0,2 m ao valor da energia aos 0,4 m. Para todos os ensaios foi também retirada a deformação e carga máxima registadas, sendo que nos ligantes que atingiram os 0,4 m, o ductilómetro permaneceu ligado para se perceber a que deformação ocorria a rotura. De notar que a carga máxima registada nem sempre ocorreu na deformação máxima.

A energia determinada neste ensaio corresponde á quantidade de energia que um betume absorve quando está em situações de limite. Deste modo, o ligante com maior capacidade de absorver energia é o PMB, com 9,05 J/cm<sup>3</sup>, seguido pelo ligante T12R20P5 com 6,49 J/cm<sup>3</sup>, tendo os restantes ligantes apresentado valores inferiores a estes. Esta diminuição da energia convencional de deformação no ensaio de ductilidade poderá significar que a presença de elevadas quantidades de borracha ou de óleo nos novos ligantes reduz a sua capacidade dúctil.

#### 4.2.5. Envelhecimento dos ligantes (RTFOT)

O ensaio de envelhecimento através do RTFOT ajuda a perceber o comportamento que o ligante terá depois de sujeito ao envelhecimento que ocorre a curto prazo (fase de produção e aplicação das misturas). Este ensaio, foi realizado aos ligantes selecionados para o estudo das misturas, nomeadamente o W12R20P5, T12R20P5, L32P5, T28R20P5 e PMB. O objetivo foi compreender se a adição de óleos mais voláteis poderá aumentar o envelhecimento dos ligantes.

No ensaio foi determinada a perda de massa, e posteriormente recolhidas amostras para o ensaio de temperatura de amolecimento, reologia e MSCR. Os resultados obtidos na perda de massa e no ensaio de temperatura de amolecimento encontram-se disponíveis na Tabela 14.

Tabela 14 - Perda de massa e variação do ponto de amolecimento após o ensaio de envelhecimento RTFOT

<b>Ligante</b>	<b>W12R20P5</b>	<b>T12R20P5</b>	<b>L32P5</b>	<b>T28R20P5</b>	<b>PMB</b>
Perda de massa média (%)	0,16	0,36	0,34	0,76	0,11
Classe NP EN 14023	Classe 2	Classe 3	Classe 3	Classe 4	Classe 2
Temperatura “anel e bola” antes (°C)	84,7	86,3	79,6	78,7	65,9
Temperatura “anel e bola” após (°C)	88,1	88,9	82,8	78,2	72,3
Variação de temp. “anel e bola” (°C)	3,4	2,6	3,2	-0,5	6,4
Classe NP EN 14023	Classe 2	Classe 2	Classe 2	Classe 2	Classe 2

Através dos resultados obtidos é possível compreender como o envelhecimento influenciou os ligantes estudados. Os ligantes que continham mais óleo foram os que perderam maior percentagem de massa. Este fenómeno pode ser explicado em conjugação com os ensaios TGA realizados aos diversos óleos, visto que alguns óleos começam a perder pequenas quantidades de massa a temperaturas relativamente baixas (inferiores a 200 °C).

Em relação ao ensaio de temperatura de amolecimento, tal como esperado, a temperatura “anel e bola” aumentou para todas as amostras (com exceção do ligante com maior quantidade de óleo), havendo um aumento médio de cerca de 3 °C. Esta subida é explicada pelo endurecimento de ligante betuminoso quando sujeito ao envelhecimento oxidativo provocado pela temperatura e pelo oxigénio. No entanto, é importante salientar que a variação da temperatura de amolecimento foi muito inferior nos novos ligantes do que no ligante PMB de controlo, o que é um resultado muito positivo.

Para uma análise adicional seria necessário efetuar ensaios complementares aos ligantes envelhecidos. No entanto, a recolha das amostras para ensaio foi dificultada devido ao endurecimento do betume, dando apenas para recolher amostras de “anel e bola” e reologia. Por dificuldade na realização dos ensaios de reologia aos betumes envelhecidos, os mesmos não foram incluídos neste documento.

#### 4.2.6. Afinidade dos ligantes aos agregados

O ensaio de afinidade foi realizado apenas a uma seleção de ligantes, nomeadamente àqueles que demonstraram ser os mais indicados para a produção e estudo de misturas betuminosas. Assim este ensaio foi realizado apenas com cinco ligantes: W12R20P5, T12R20P5, L32P5, T28R20P5 e PMB.

Depois de todos os agregados estarem cobertos com o ligante correspondente, é visível a diferença entre eles, e a influência que os seus constituintes provocam, como é observado na Figura 54. O principal aspeto afetado pela presença dos óleos e da borracha é o brilho do ligante. Para além disso, os novos ligantes eram muito pegajosos, o que variava dependendo do óleo que utilizavam, sendo necessário ter sempre as mãos molhadas para manuseamento dos agregados.

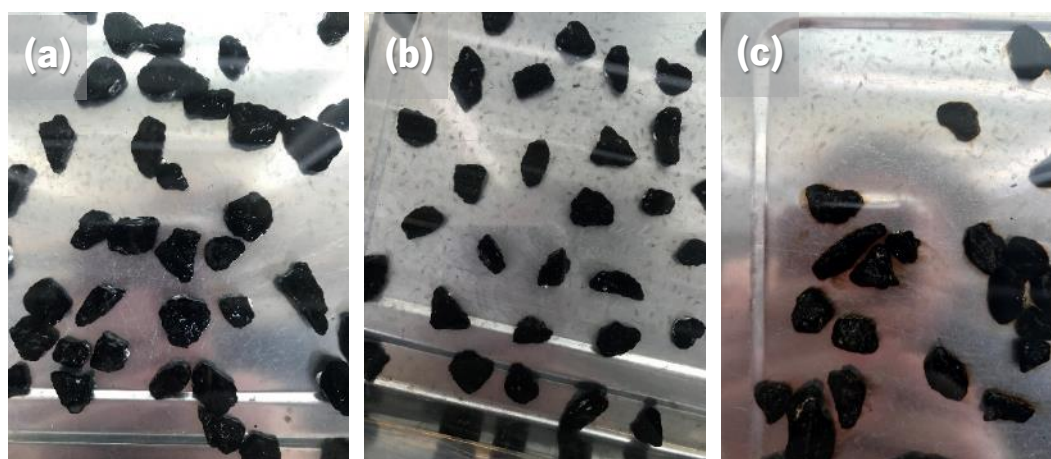


Figura 54 - Agregados com ligantes antes do ensaio: (a) PMB; (b) W12R20P5; (c) L32P5

O ligante de controlo PMB (apenas com SBS) é o que apresenta mais brilho, mostrando um aspeto mais vítreo, enquanto os restantes ficam baços. Para além disso, a partir deste ensaio foi possível perceber que o ligante L32P5, produzido com o óleo LN70, iria reagir com a água, nomeadamente ao libertar parte do óleo que o constituía. Esta situação ocorre porque uma parte da matéria sólida presente no LN70 é lenhina, que é solúvel em água.

Na Tabela 15 encontram-se expostos os resultados obtidos no decorrer do ensaio de afinidade para cada uma das amostras analisadas.

Tabela 15 - Superfície de agregado coberta por ligante no ensaio de afinidade dos betumes aos agregados

Ligante	PMB		W12R20P5		T12R20P5		L32P5		T28R20P5	
	1	2	1	2	1	2	1	2	1	2
Observador										
6 horas	70%	70%	90%	95%	90%	90%	65%	65%	95%	95%
Tempo de ensaio										
24 horas	30%	35%	70%	70%	60%	60%	20%	20%	60%	60%
48 horas	15%	15%	35%	35%	40%	45%	5%	5%	20%	20%
72 horas	5%	5%	10%	10%	10%	10%	0%	0%	10%	10%
Média após 72 horas	5%		10%		10%		0%		10%	

Ao fim de 6 horas de ensaio já foi visível a diferença entre as diferentes amostras (Figura 55). Os ligantes com maior perda de adesividade ao fim deste período foram o PMB e o L32P5. O PMB não continha nenhum óleo, enquanto o ligante L32P5 continha LN70, onde se verificou que existe libertação de óleo mal os agregados entram em contacto com a água. As restantes amostras mantiveram uma boa adesividade a grande parte do ligante. Isto deveu-se essencialmente ao facto dos diferentes óleos conferirem uma componente pegajosa que fazia com que os agregados, apesar de serem colocados separados, se aglomerassem no início da rotação.

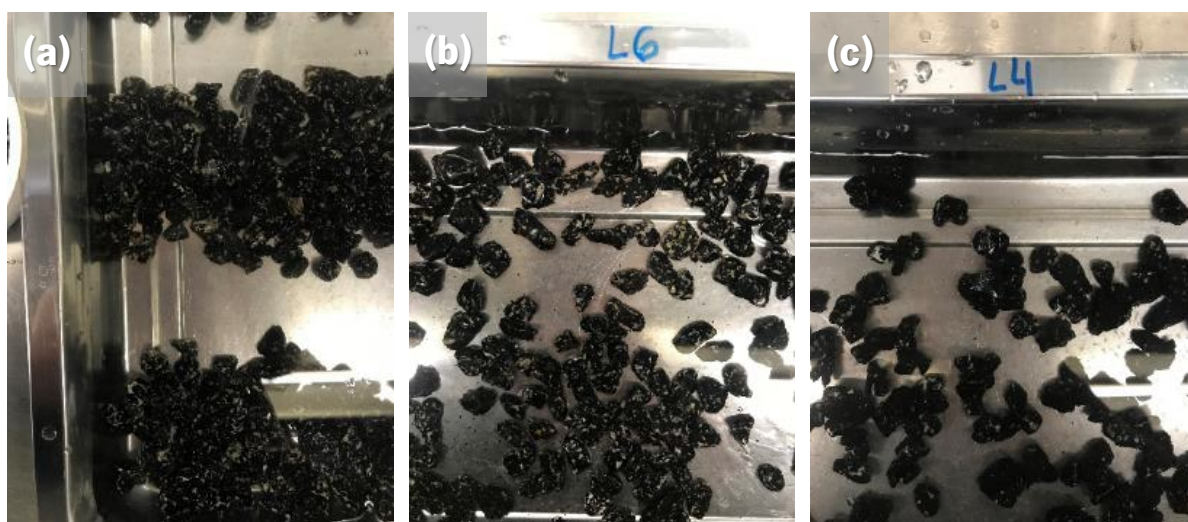


Figura 55 - Amostras após 6 horas de ensaio de afinidade: (a) PMB; (b) L32P5; (c) T12R20P5

Depois de 24 horas de ensaio decorrido, algumas amostras ainda se aglomeravam um pouco, mas já era perceptível o seu desgaste. Como os agregados tiveram de ser retirados das garrafas para avaliação da superfície, foi possível separá-los entre si quando voltados a pôr no frasco. Este processo faz com o desgaste fosse maior e que o ensaio decorresse como pressuposto.

Analisando os resultados é possível observar a influência positiva que a presença dos óleos tem no ligante e na sua capacidade de assegurar uma boa afinidade com os agregados. Para além disso, a presença dos dois polímeros (borracha e SBS) no ligante, que tinham como função melhorar a consistência e a sua elasticidade, também ajudaram na ligação do ligante ao agregado.

Após terem decorrido 48 horas de ensaio começaram a ser visíveis partículas de ligante que indicavam a presença de polímeros. No entanto, os ligantes W12R20P5, T12R20P5 e T28R20P5, apesar de já apresentarem um desgaste visível, ainda tinham uma maior superfície coberta quando comparados com o PMB e o L32P5 (que apenas continham 15% e 5%, respetivamente). Mesmo depois de 72 horas, os

ligantes com óleos WCO e TOP apresentavam uma percentagem de área coberta maior do que os restantes ligantes (PMB e o L32P5), como se pode ver na Figura 56.

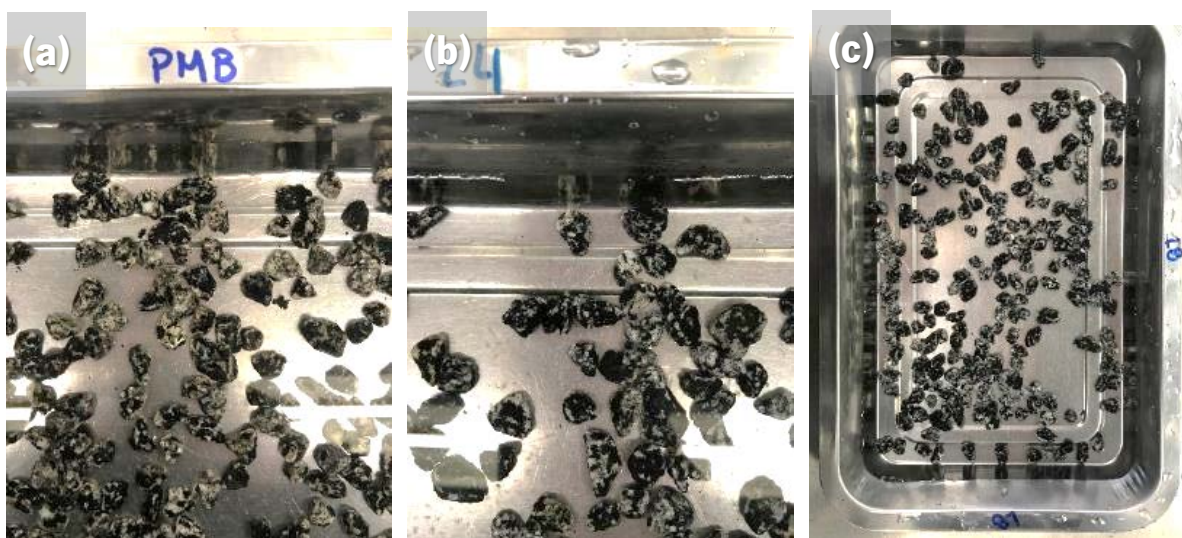


Figura 56 - Amostras após 72 horas de ensaio de afinidade: (a) PMB; (b) T12R20P5; (c) T28R20P5

#### 4.2.7. Estabilidade ao armazenamento

O ensaio de estabilidade ao armazenamento permite perceber a tendência à ocorrência de separação de fase entre os componentes de um betume modificado com polímeros quando sujeito a um armazenamento prolongado a temperaturas elevadas. Devido à morosidade associada à realização deste ensaio, o mesmo foi realizado apenas a dois ligantes, nomeadamente o ligante de controlo PMB com 5% de SBS, e o ligante T12R20P5 (que representa o resultado expectável para os novos ligantes). A escolha do segundo ligante teve por base os resultados obtidos até ao momento, sendo este, dos que continham um óleo novo, o que demonstrava ter melhores características para o seu uso numa fase seguinte.

Assim os resultados obtidos são demonstrados através de ensaios de penetração e “anel e bola” ao topo e base do tubo ensaiado, que são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16 - Estabilidade ao armazenamento do PMB vs. novo ligante modificado com óleo

Ensaio	Penetração a 25 °C (×0,1 mm)			Temperatura “anel e bola” (°C)		
	Cima	Baixo	Variação	Cima	Baixo	Variação
PMB	74,0	75,0	1,0	54,8	17,1	37,7
T12R20P5	46,2	53,3	7,1	93,9	93,0	0,9

Pelos resultados obtidos, observa-se que apenas a adição de 5% de SBS já influencia a estabilidade do ligante em termos de armazenamento, principalmente no que diz respeito ao ponto de amolecimento.

No entanto, no ligante com a presença de óleo, borracha desvulcanizada e SBS, a variação do ponto de amolecimento é muito menor, embora se verifique uma variação de 7 décimas de milímetro no valor da penetração. Segundo a norma NP EN 14023, o ligante T12R20P5 apresenta uma classe 2 para a variação do ponto de amolecimento no ensaio de estabilidade ao armazenamento.

### 4.3. Propriedades das misturas betuminosas modificadas

Para as misturas betuminosas, tal como referido anteriormente no Capítulo 3.5, apenas alguns ligantes foram selecionados, tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios de caracterização dos ligantes, bem como a variabilidade dos seus constituintes. Para uma fácil interpretação de dados, foi definida uma nomenclatura para as misturas, tendo em conta se a mistura era convencional ou reciclada, e qual o identificador do ligante utilizado. Esta nomenclatura pode ser consultada na Tabela 17.

Tabela 17 - Nomenclatura utilizada na identificação das misturas betuminosas produzidas

<b>Nome</b>	<b>MP5</b>	<b>MW12</b>	<b>MT12</b>	<b>ML32</b>	<b>MT28</b>	<b>MRP5</b>	<b>MRW12</b>	<b>MRT28</b>
Tipo de mistura	Convencional	Convencional	Convencional	Convencional	Convencional	Reciclada	Reciclada	Reciclada
Ligante	PMB	W12R20P5	T12R20P5	L32P5	T28R20P5	PMB	W12R20P5	T28R20P5

A primeira análise realizada às misturas betuminosas foi a determinação da sua baridade. Assim, inicialmente foi determinada a baridade máxima (BM) de cada mistura e posteriormente a baridade aparente de cada provete. Estes dois valores foram utilizados mais tarde para a determinação do volume de vazios, cujos resultados serão analisados na secção 4.3.2.

Os valores da baridade máxima das misturas betuminosas convencionais e recicladas produzidas com os ligantes selecionados estão expostos na Tabela 18.

Tabela 18 - Baridade máxima das misturas betuminosas convencionais e recicladas

<b>Mistura betuminosa</b>	<b>Misturas convencionais</b>					<b>Misturas recicladas</b>		
	<b>MP5</b>	<b>MW12</b>	<b>MT12</b>	<b>ML32</b>	<b>MT28</b>	<b>MRP5</b>	<b>MRW12</b>	<b>MRT28</b>
Baridade máxima - BM (kg/m <sup>3</sup> )	2469	2458	2477	2485	2478	2465	2463	2454

Quanto aos valores obtidos para a baridade aparente dos diversos provetes compactados neste trabalho, os mesmos são apresentados na Tabela 19. Todos os valores de baridade máxima e baridade aparente estão dentro da gama habitual de valores de misturas betuminosas do tipo AC 14 surf (BBr).



Tabela 19 - Baridade aparente dos diversos provetes compactados com as misturas convencionais e recicladas

Mistura betuminosa	Misturas convencionais					Misturas recicladas		
	MP5	MW12	MT12	ML32	MT28	MRP5	MRW12	MRT28
Provete 1	2396	2360	2357	2383	2364	2413	2364	2377
Provete 2	2396	2352	2338	2376	2358	2410	2343	2377
Provete 3	2390	2352	2353	2372	2352	2406	2368	2353
Provete 4	2384	2352	2347	2356	2355	2406	2349	2368
Baridade aparente (kg/m <sup>3</sup> )	Provete 5	2399	2342	2355	2340	2325	2397	2377
	Provete 6	2390	2364	2356	2349	2359	2382	2377
	Provete 7	2387	2351	2376	2351	2354	2413	2374
	Provete 8	2393	2366	2350	2363	2349	2403	2386
	Provete 9	2396	2352	2354	2358	2365	2406	2355
Média	2392	2355	2354	2361	2353	2404	2366	2369

#### 4.3.1. Sensibilidade à água das misturas betuminosas

O ensaio de sensibilidade à água foi realizado aos provetes das cinco misturas convencionais e aos provetes das três misturas recicladas. O principal objetivo era perceber como a presença dos óleos iria influenciar a sensibilidade das misturas na presença de água, reduzindo a durabilidade da mistura.

Numa fase inicial foi necessário determinar os resultados de resistência à tração indireta dos provetes secos (ITS<sub>d</sub>) e condicionados em água (ITS<sub>w</sub>), para cada uma das misturas betuminosas em estudo, que se encontram expostos na Figura 57.

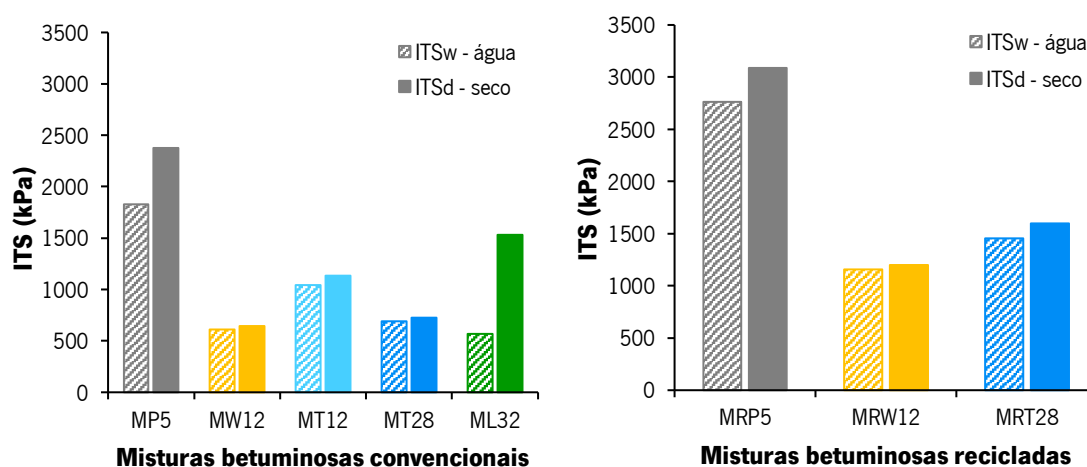


Figura 57 - Resultados de ITS dos provetes secos e molhados das misturas betuminosas convencionais e recicladas em estudo

Analisando esses resultados é possível perceber que a presença de qualquer um dos óleos provoca uma diminuição considerável nos valores de ITS, em comparação com os valores obtidos para a mistura produzida com o PMB. No entanto, os diferentes óleos influenciam o valor de ITS de formas distintas. No caso da mistura com W12R20P5 (MW12) o valor de ITS cai cerca de 70% em relação à mistura com PMB, mas a mistura com T12R20P5 (MT12) apenas tem uma redução de cerca de 45%. A mistura com L32P5 (ML32) apresenta uma grande diferença entre o valor de  $ITS_w$  e  $ITS_d$ , devido à sensibilidade do óleo à presença de água que provoca uma diminuição da resistência à tração indireta dos provetes.

A partir destes resultados também foi determinado o valor de ITSR, o rácio de resistência entre os provetes molhados e os provetes secos. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 58. Pela análise dos mesmos é possível verificar que a utilização dos óleos WCO e TOP aumentaram os valores de ITSR, o que não aconteceu na mistura com LN70 (ML32). Estes resultados já eram espectáveis, tendo em conta os resultados obtidos no ensaio de afinidade e comprovados pelo valor de  $ITS_w$ .

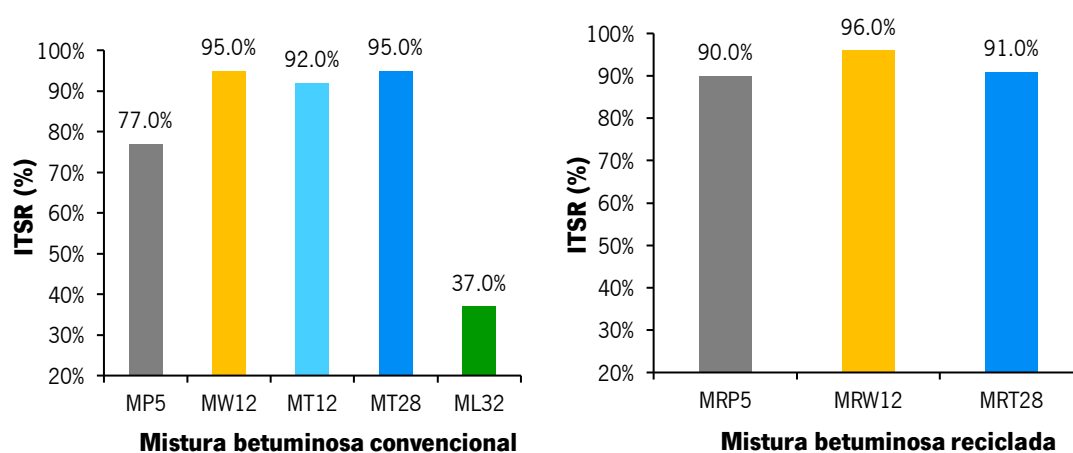


Figura 58 - Valores de ITSR para as misturas betuminosas convencionais e recicladas em estudo

No caso das misturas recicladas, todas apresentam elevados valores de ITSR, demonstrando pouca sensibilidade à água, sendo o valor mais elevado o da mistura com o ligante W12R20P5. De salientar que apesar das misturas com os ligantes inovadores apresentarem valores de ITSR altos, acima de 90%, os valores de ITS são relativamente baixos, sendo mais elevados nas misturas recicladas.

#### 4.3.2. Volume de vazios dos provetes

Os volumes de vazios dos provetes foram determinados tendo em conta a Equação 3 e são apresentados na Tabela 20.

Tabela 20 - Volume de vazios dos diversos provetes das misturas betuminosas convencionais e recicladas

Mistura betuminosa	Misturas convencionais					Misturas recicladas			
	MP5	MW12	MT12	ML32	MT28	MRP5	MRW12	MRT28	
Provete 1	3,0	4,0	4,8	4,1	4,6	2,1	4,0	3,1	
Provete 2	3,0	4,3	5,6	4,4	4,8	2,3	4,9	3,1	
Provete 3	3,2	4,3	5,0	4,5	5,1	2,4	3,9	4,1	
Provete 4	3,4	4,3	5,2	5,2	5,0	2,4	4,6	3,5	
Volume de vazios (%)	Provete 5	2,8	4,7	4,9	5,8	6,2	2,8	3,5	3,6
	Provete 6	3,2	3,8	4,9	5,5	4,8	3,4	3,5	2,9
	Provete 7	3,3	4,3	4,1	5,4	5,0	2,1	3,6	2,6
	Provete 8	3,1	3,7	5,1	4,9	5,2	2,5	3,1	3,4
	Provete 9	3,0	4,3	5,0	5,1	4,6	2,4	4,4	4,9
Média	3,1	4,2	5,0	5,0	5,0	2,5	3,9	3,5	

Tendo em conta os resultados obtidos, é possível perceber que a presença dos óleos e de borracha nas misturas convencionais faz aumentar ligeiramente o volume de vazios em relação à mistura de controlo com PMB. No entanto, todos os valores se encontram dentro do intervalo ( $V_{\min} = 3,0$ ;  $V_{\max} = 6,0$ ) definido pelo caderno de encargos do IP para uma mistura rugosa AC 14 surf (BBr), mesmo no caso da mistura MP5 que se encontra junto ao limite mínimo, o que despista o eventual problema de trabalhabilidade.

Quanto às misturas recicladas, o volume de vazios mais baixo pode ser explicado pela presença de betume não contabilizado no fresado utilizado. Uma quantidade mais elevada de betume permite a ocupação de uma maior percentagem de vazios, levando assim a um decréscimo de vazios existente.

#### 4.3.3. Ensaio de estabilidade Marshall

O ensaio de estabilidade Marshall foi o último realizado para a caracterização do comportamento das misturas produzidas a temperaturas elevadas. Segundo o caderno de encargos do IP, uma mistura rugosa AC 14 surf (BBr) deve cumprir uma estabilidade mínima  $S_{\min} = 12,5$  kN. Os resultados obtidos para esta propriedade estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 - Estabilidade Marshall das misturas betuminosas convencionais e recicladas em estudo

Mistura betuminosa	Misturas convencionais					Misturas recicladas		
	MP5	MW12	MT12	ML32	MT28	MRP5	MRW12	MRT28
Estabilidade Marshall corrigida - S (kN)	18,7	13,0	14,2	14,0	10,2	19,8	16,6	16,4

Pelos resultados obtidos, apenas uma mistura betuminosa convencional (MT28) não cumpre o limite mínimo estipulado, que pode ser explicado pela alta percentagem de óleo TOP utilizado no ligante. Para as restantes, a sua estabilidade foi conseguida pela presença dos polímeros (borracha e SBS). De referir que a estabilidade da mistura de controlo, com PMB, é consideravelmente mais alta do que para as misturas com os restantes ligantes. No entanto, essa diferença é atenuada nas misturas recicladas, o que demonstra que estes novos ligantes com bio-óleo podem ter um interesse especial para esse tipo de misturas.

De salientar, que as misturas com valores de estabilidade baixa (MW12 e MT28) foram produzidas com os óleos e apresentavam um valor de penetração mais elevado, tendo sido seleccionados com o objetivo de produzir misturas recicladas. Como é visível na tabela, as misturas recicladas apresentam valores mais elevados de estabilidade, demonstrando que estes dois ligantes (W12R20P5 e T28R20P5) têm um perfil mais indicado para a utilização em misturas recicladas, oferecendo soluções construtivas ainda mais sustentáveis.

## 5. CONSIDERAÇÕES FINAIS

### 5.1. Conclusões

O objetivo principal desta dissertação passava pela substituição parcial do betume por biomateriais e analisar as características dos ligantes resultantes. Devido à baixa viscosidade dos biomateriais, utilizou polímeros que ajudariam a dar consistência ao ligante. Para além disso, outro objetivo definido era perceber como é que funcionariam estes novos ligantes em ensaios de recuperação elástica e de envelhecimento. De modo a apresentar um trabalho mais completo, os ligantes foram utilizados na produção de misturas rugosas do tipo AC 14 surf (BBr). Sabendo à partida da baixa viscosidade dos óleos que seriam utilizados, ficou também definida a produção de misturas recicladas do mesmo tipo.

Inicialmente, foi importante definir o comportamento dos óleos recebidos. Os diferentes ensaios realizados revelaram que a trabalhabilidade dos óleos era diferenciada, e que teriam de ser tomadas algumas precauções no seu manuseamento. Dos cinco óleos utilizados, o menos viscoso foi o WCO, e os mais viscosos os óleos da Navigator. No entanto estes óleos provaram que à partida não seriam a opção mais viável para a substituição do betume devido à sua composição, e ao comportamento reativo em contacto com alguns materiais.

Assim, foi possível chegar a oito soluções de ligantes diferentes, desenvolvidos em três fases. Inicialmente, e de modo a ajustar as quantidades e constituintes dos ligantes, optou-se por uma solução que continha 12% de WCO e 20% de borracha, sem e com modificadores (5% de borracha ou 5% de SBS). A partir destas soluções ficou claro que os ligantes funcionariam melhor quando modificados com SBS. Quando foram incorporados os novos óleos, foi seguida a mesma lógica de incorporação de matérias, 12% de óleo, 20% de borracha e 5% de SBS. Destes ligantes, surgiram resultados promissores que permitiram estudar novas soluções que continham 20% e 28% de óleo TOP.

De todos os ligantes produzidos, houve quatro que se destacaram pela positiva, nomeadamente o W12R20P5, o T12R20P5, o T20R20P5 e o T28R20P5. Apesar dos valores de “anel e bola” e penetração obtidos não estarem sempre compreendidos no intervalo admissível de um betume 50/70, o conjunto de características faz com que esses ligantes possam ser opções mais viáveis para utilização em misturas betuminosas. Já o único ligante produzido com LN70 apresentava uma penetração muito baixa (23,9 décimas de milímetro) e um ponto de amolecimento de 79,6 °C. Este ligante, mesmo quando aquecido,

era de difícil manuseamento e, para além disso, o óleo LN70 continha elementos solúveis em água que faziam com que o ligante fosse instável ao estudar a recuperação elástica e a ductilidade.

Os resultados obtidos para recuperação elástica demonstram uma elasticidade obtida pelos novos ligantes superior a 90% de recuperação, com o ligante de controlo PMB a atingir cerca de 85%. Estes resultados justificam-se pela utilização de polímeros elastómeros (borracha e SBS). Por outro lado, no ensaio de ductilidade o ligante com mais capacidade de absorção de energia foi o ligante PMB de controlo com SBS, com uma energia convencional de  $9,05 \text{ J/cm}^3$ . No entanto, os restantes ligantes apresentaram uma capacidade de deformação muito elevada que em muitos casos atingiu os 0,5 m.

A partir destes resultados, foi possível selecionar cinco ligantes para a produção de misturas convencionais, nomeadamente o PMB, o W12R20P5, o T12R20P5, o L32P5, e finalmente o T28R20P5. A seleção do ligante L32P5 teve como objetivo perceber qual seria o comportamento desse ligante quando aplicado numa mistura, apesar das suas propriedades menos satisfatórias anteriormente referidas. A presença dos óleos permitiu atingir valores de sensibilidade à água superiores a 90%. No entanto, os valores de  $ITS_w$  e  $ITS_d$  são relativamente baixos em comparação com a mistura MP5 de referência. Já nos ensaios de Marshall, a generalidade das novas misturas apresenta valores de estabilidade acima do valor especificado, e um volume de vazios superior ao da mistura de controlo MP5, o que se explica pela alta percentagem de borracha e SBS utilizada na produção do ligante.

No caso das misturas recicladas, estas foram produzidas com três ligantes, o ligante de controlo, e os dois ligantes que apresentavam um valor de penetração mais elevado para cada um dos óleos utilizados. Foram utilizados o ligante W12R20P5 e o T28R20P5, que apresentaram valores de penetração de 87,6 e 98,7 décimas de milímetro, respetivamente. Estes ligantes foram também utilizados em misturas convencionais, e os resultados obtidos para as misturas recicladas foram, de certa forma, mais promissores. Os resultados de sensibilidade à água foram novamente superiores a 90%, e a maior diferença foi nos resultados de estabilidade de Marshall, em que os valores obtidos foram mais elevados do que para as misturas convencionais correspondentes, no caso da mistura MRW12 o valor passou de 13,0 kN para 16,6 kN, e na mistura MRT28 foi de 10,2 kN para 16,4 kN.

Em síntese, este trabalho permitiu chegar a algumas soluções de bio-ligantes com uma substituição parcial de betume entre 37% e 53%. É possível selecionar duas soluções que utilizam 12% de óleo, nomeadamente uma com WCO e outra com TOP, que demonstraram ter um bom desempenho ao serem aplicadas como bio-ligantes nas misturas betuminosas. O ligante com uma substituição de 53% utiliza o

óleo TOP, e os seus resultados levam a crer que a melhor utilização passaria pela sua incorporação em misturas recicladas, tal como foi perceptível na diferença de valores obtidos entre as duas misturas betuminosas produzidas neste trabalho.

## 5.2. Trabalhos futuros

O trabalho desenvolvido nesta dissertação permitiu obter resultados muito promissores na modificação de betumes com a utilização de bio-óleos e polímeros. Atualmente, a maioria das utilizações dadas aos bio-óleos na indústria da pavimentação é como rejuvenescedores. No entanto, a urgência de alternativas permite olhar para os bio-óleos como possíveis substitutos do betume convencional. A utilização de polímeros, por outro lado, já é mais comum devido à sua capacidade de melhoramento dos ligantes.

Sendo este um assunto ainda pouco explorado, existem ainda vários caminhos que podem ser percorridos, de modo a desenvolver um ligante que possa ser utilizado comercialmente. Em seguida serão anunciadas algumas sugestões que ajudariam a colmatar o estudo produzido até ao momento.

Com o trabalho desenvolvido, percebeu-se que uma possível percentagem ótima de óleo a utilizar seria 12%. No entanto, esta percentagem foi sempre utilizada para 20% de borracha. Seria interessante verificar quais seriam os resultados quando a percentagem de borracha fosse alterada (por exemplo, para 15%), sabendo que o ligante seria igualmente modificado com 5% de SBS.

Para além disso, o estudo aplicado aos óleos pode ser aprofundado. Era vantajoso para o estudo, uma avaliação mais aprofundada dos diferentes óleos, e perceber qual aquele que melhor interage com o betume convencional e com os polímeros. Adicionalmente, poderiam ser realizados tratamentos adicionais aos óleos provenientes da *The Navigator Company*, para que estes perdessem os compostos solúveis em água que causam a maior instabilidade do ligante e, conseqüentemente, da mistura.

A borracha de pneu é uma opção para a melhoria das propriedades dos ligantes, e também para melhorar a baixa viscosidade dos óleos, e apesar de a sua utilização trazer vantagens para o ambiente, com a redução de resíduos expostos em aterro, outra solução a explorar poderia ser a lenhina. A lenhina é um polímero natural, presente na madeira, e que pode ser obtida quando é realizada a extração da celulose pelo processo kraft, para a produção de papel.

Este trabalho incluiu também a utilização de alguns ligantes para a produção de misturas. Para uma avaliação mais completa, seria ainda necessário realizar um conjunto de ensaios adicionais que

permitted to perceive the behavior of the mixture regarding permanent deformation and fatigue cracking. To conclude, another valuable aspect would be the realization of an experimental section on a road to evaluate the transposition for a central and the practical application of the solutions. Finally, it was important to carry out an economic and environmental study, in the scope of a life cycle analysis, application and maintenance of these solutions in order to determine their viability.



## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Al-Sabaei, A.M., Napiah, M.B., Sutanto, M.H., Alaloul, W.S., Usman, A. (2020). A systematic review of bio-asphalt for flexible pavement applications: Coherent taxonomy, motivations, challenges and future directions, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 249, pp. 119357.
- Barzegari, S., Solaimanian, M. (2020). Rheological behavior of bio-asphalts and effect of rejuvenators, *Construction and Building Materials*, Vol. 251, pp. 118137.
- Bonemazzi, F., Giavarini, C. (1999). Shifting the bitumen structure from sol to gel, *Journal of Petroleum Science and Engineering*, Vol. 22 (1-3), pp. 17-24.
- Caputo, P., Porto, M., Angelico, R., Loise, V., Calandra, P., Oliviero Rossi, C. (2020). Bitumen and asphalt concrete modified by nanometer-sized particles: Basic concepts, the state of the art and future perspectives of the nanoscale approach, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 285, pp. 102283.
- Carpani, C., Bocci, E., Prosperi, E., Bocci, M. (2022). Evaluation of the rheological and performance behaviour of bitumen modified with compounds including crumb rubber from waste tires, *Construction and Building Materials*, Vol. 361, pp. 129679.
- Cepsa (2014). *Manual de pavimentação*, Cepsa, Barcelona, Espanha.
- Chen, M., Xiao, F., Putman, B., Leng, B., Wu, S. (2014). High temperature properties of rejuvenating recovered binder with rejuvenator, waste cooking and cotton seed oils, *Construction and Building Materials*, Vol. 59, pp. 10-16.
- Connan, J., Jones, M.K., Briggs, D.E.G., Eglinton, G., Hagelberg, E. (1999). Use and trade of bitumen in antiquity and prehistory: Molecular archaeology reveals secrets of past civilizations, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series B: Biological Sciences*, Vol. 354 (1379), pp. 33-50.
- Costa, L.M.B. (2017). *Estudo e otimização de ligantes modificados e misturas betuminosas inovadoras com resíduos plásticos*, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.
- Costa, L.M.B., Silva, H.M.R.D., Peralta, J., Oliveira, J.R.M. (2019). Using waste polymers as a reliable alternative for asphalt binder modification – Performance and morphological assessment, *Construction and Building Materials*, Vol. 198, pp. 237-244.
- Costa, N.L.S. (2022). *Estudo sobre a Potencial Utilização de Biomateriais em Infraestruturas de Transporte*, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.
- Diab, A., Enieb, M., Singh, D. (2019). Influence of aging on properties of polymer-modified asphalt, *Construction and Building Materials*, Vol. 196, pp. 54-65.

- Dinis-Almeida, M., Castro-Gomes, J., Sangiorgi, C., Zoorob, S.E., Afonso, M.L. (2016). Performance of Warm Mix Recycled Asphalt containing up to 100% RAP, *Construction and Building Materials*, Vol. 112, pp. 1-6.
- Dizhbite, T., Telysheva, G., Jurkjane, V., Viesturs, U. (2004). Characterization of the radical scavenging activity of lignins—natural antioxidants, *Bioresource Technology*, Vol. 95 (3), pp. 309-317.
- Fakhri, M., Hosseini, S.A. (2017). Laboratory evaluation of rutting and moisture damage resistance of glass fiber modified warm mix asphalt incorporating high RAP proportion, *Construction and Building Materials*, Vol. 134, pp. 626-640.
- Fakhri, M., Norouzi, M.A. (2022). Rheological and ageing properties of asphalt bio-binders containing lignin and waste engine oil, *Construction and Building Materials*, Vol. 321, pp. 126364.
- Fernandes, S.R.M. (2013). *Desenvolvimento de betumes inovadores modificados com resíduos*, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.
- Fonseca, P., Guimarães, C., Gomes, V., Palha, D., Silva, H.M.R.D., Oliveira, J., Abreu, L. (2013). Estudo de material fresado para incorporação em misturas betuminosas a quente com altas taxas de reciclagem, *7º Congresso Rodoviário Português*, Lisboa, Portugal.
- Gao, J., Wang, H., Liu, C., Ge, D., You, Z., Yu, M. (2020). High-temperature rheological behavior and fatigue performance of lignin modified asphalt binder, *Construction and Building Materials*, Vol. 230, pp. 117063.
- Hansen, K.R., Copeland, A. (2017). *Asphalt pavement industry survey on recycled materials and warm-mix asphalt usage: 2016*, National Asphalt Pavement Association, Lanham, Estados Unidos.
- Heitzman, M. (1992). Design and construction of asphalt paving materials with crumb rubber modifier, *Transportation research record*, Vol. 1339, pp. 1-8.
- Hu, W., Shu, X., Huang, B. (2019). Sustainability innovations in transportation infrastructure: An overview of the special volume on sustainable road paving, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 235, pp. 369-377.
- Jing, W., Ding, S., Wang, L., Lu, W., Ge, D. (2023). Performance evaluation of styreneic methyl copolymer regenerated SBS-modified asphalt and its mixture with high content RAP, *Case Studies in Construction Materials*, Vol. 19, pp. e02657.
- Joshi, J.B., Pandit, A.B., Kataria, K.L., Kulkarni, R.P., Sawarkar, A.N., Tandon, D., Ram, Y., Kumar, M.M. (2008). Petroleum residue upgradation via visbreaking: A review, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 47 (23), pp. 8960-8988.
- 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.

- Karimi, M.M., Amani, S., Jahanbakhsh, H., Jahangiri, B., Alavi, A.H. (2021). Induced heating-healing of conductive asphalt concrete as a sustainable repairing technique: A review, *Cleaner Engineering and Technology*, Vol. 4, pp. 100188.
- Khusnutdinov, I., Goncharova, I., Safiulina, A. (2021). Extractive deasphalting as a method of obtaining asphalt binders and low-viscosity deasphalted hydrocarbon feedstock from natural bitumen, *Egyptian Journal of Petroleum*, Vol. 30 (2), pp. 69-73.
- 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.
- Li, C., Zhao, X., Wang, A., Huber, G.W., Zhang, T. (2015). Catalytic Transformation of Lignin for the Production of Chemicals and Fuels, *Chemical Reviews*, Vol. 115 (21), pp. 11559-11624.
- Liang, M., Liang, P., Fan, W., Qian, C., Xin, X., Shi, J., Nan, G. (2015). Thermo-rheological behavior and compatibility of modified asphalt with various styrene-butadiene structures in SBS copolymers, *Materials & Design*, Vol. 88, pp. 177-185.
- Liu, G., Nielsen, E., Komacka, J., Greet, L., van de Ven, M. (2014). Rheological and chemical evaluation on the ageing properties of SBS polymer modified bitumen: From the laboratory to the field, *Construction and Building Materials*, Vol. 51, pp. 244-248.
- Liu, H.Q., Zeiada, W., Al-Khateeb, G.G., Shanableh, A., Samarai, M. (2021). Use of the multiple stress creep recovery (MSCR) test to characterize the rutting potential of asphalt binders: A literature review, *Construction and Building Materials*, Vol. 269, pp. 121320.
- Liu, Q., Fang, R., Wu, J., Cha, W., Liu, P. (2023). Effect of SARA fractions on the physical, structural and dynamic properties of bitumen using molecular dynamics simulation, *Construction and Building Materials*, Vol. 392, pp. 132097.
- Liu, Y., Su, P., Li, M., You, Z., Zhao, M. (2020). Review on evolution and evaluation of asphalt pavement structures and materials, *Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)*, Vol. 7 (5), pp. 573-599.
- Lu, X.H., Isacsson, U. (2002). Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology, *Construction and Building Materials*, Vol. 16 (1), pp. 15-22.
- Ma, X., Ma, X., Wang, Z., Song, S., Sheng, Y. (2023). Investigation of changing SARA and fatigue properties of asphalt bitumen under ageing and analysis of their relation based upon the BP neural network, *Construction and Building Materials*, Vol. 394, pp. 132163.
- Mangiafico, S., Di Benedetto, H., Sauzéat, C., Olard, F., Pouget, S., Planque, L. (2016). Effect of colloidal structure of bituminous binder blends on linear viscoelastic behaviour of mixtures containing Reclaimed Asphalt Pavement, *Materials & Design*, Vol. 111, pp. 126-139.

- Mendes, S.F. (2011). *Caracterização mecânica de misturas betuminosas a aplicar em infra-estruturas de transportes*, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- Minhoto, M., Pais, J., Pereira, P. (2002). A optimização das misturas betuminosas com betume modificado com borracha reciclada de pneus usados, *2º Congresso Rodoviário Português–Estrada 2002*, Lisboa, Portugal, pp. 257-268.
- Mirwald, J., Werkovits, S., Camargo, I., Maschauer, D., Hofko, B., Grothe, H. (2020). Investigating bitumen long-term-ageing in the laboratory by spectroscopic analysis of the SARA fractions, *Construction and Building Materials*, Vol. 258, pp. 119577.
- Moreno-Navarro, F., Rubio-Gámez, M.C. (2016). A review of fatigue damage in bituminous mixtures: Understanding the phenomenon from a new perspective, *Construction and Building Materials*, Vol. 113, pp. 927-938.
- Özel, F., Deniz, M.T., Yüce, M.İ. (2023). Evaluation of olive pomace and SBS modified bitumen to the performance characteristics, *Case Studies in Construction Materials*, Vol. 19, pp. e02432.
- Pais, J., Pereira, P., Gardete, D., Minhoto, M. (2008). O comportamento de misturas betuminosas com betume modificado com borracha, *5º Congresso Luso-Moçambicano de Engenharia*, Maputo, Moçambique
- .Peralta, E.J.F. (2009). *Study of the interaction between bitumen and rubber*, Dissertação de Mestrado, Universidade do Minho, Guimarães, Portugal.
- Peralta, J., Williams, R.C., Silva, H.M.R.D., Machado, A.V. (2014). Recombination of asphalt with bio-asphalt: Binder formulation and asphalt mixes application, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 83, pp. 1-36.
- Pinheiro, J.M. (2012). *Formulação de Betumes da Refinaria de Matosinhos*, Dissertação de Mestrado, Universidade de Aveiro, Aveiro, Portugal.
- Polacco, G., Filippi, S., Merusi, F., Stastna, G. (2015). A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 224, pp. 72-112.
- Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Zanzotto, L. (2006). Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 11 (4), pp. 230-245.
- Poulikakos, L.D., Papadaskalopoulou, C., Hofko, B., Gschösser, F., Falchetto, A.C., Bueno, M., Arrigada, M., Sousa, J., Ruiz, R., Petit, C., Loizidou, M., Partl, M.N. (2017). Harvesting the unexplored potential of European waste materials for road construction, *Resources Conservation and Recycling*, Vol. 116, pp. 32-44.

- Read, J., Whiteoak, D. (2003). *The shell bitumen handbook*, Thomas Telford.
- Reis, C.M.R.C. (2014). *Simulação de um processo de pirólise rápida de biomassa*, Dissertação de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Porto, Portugal.
- Ren, S., Liu, X., Varveri, A., Khalighi, S., Jing, R., Erkens, S. (2023). Aging and rejuvenation effects on the rheological response and chemical parameters of bitumen, *Journal of Materials Research and Technology*, Vol. 25, pp. 1289-1313.
- Ren, S.S., Liu, X.Y., Lin, P., Jing, R.X., Erkens, S. (2022). Toward the long-term aging influence and novel reaction kinetics models of bitumen, *International Journal of Pavement Engineering*, pp. 1-16.
- Schweyer, H.E. (1973). Asphalt rheology in the near-transition temperature range, *Highway Research Record*, Vol. 468, pp. 1-15.
- Sun, D.Q., Lu, T., Xiao, F.P., Zhu, X.Y., Sun, G.Q. (2017). Formulation and aging resistance of modified bio-asphalt containing high percentage of waste cooking oil residues, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 161, pp. 1203-1214.
- Sun, L., Wang, Y., Zhang, Y. (2014). Aging mechanism and effective recycling ratio of SBS modified asphalt, *Construction and Building Materials*, Vol. 70, pp. 26-35.
- Sun, Z., Yi, J., Huang, Y., Feng, D., Guo, C. (2016). Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil, *Construction and Building Materials*, Vol. 102, pp. 496-504.
- Tabaković, A., Lemmens, J., Tamis, J., van Vliet, D., Nahar, S., Suitela, W., van Loosdrecht, M., Leegwater, G. (2023). Bio-polymer modified bitumen, *Construction and Building Materials*, Vol. 406, pp. 133321.
- Wang, C., Xue, L., Xie, W., You, Z., Yang, X. (2018). Laboratory investigation on chemical and rheological properties of bio-asphalt binders incorporating waste cooking oil, *Construction and Building Materials*, Vol. 167, pp. 348-358.
- Wang, H., Jing, Y., Zhang, J., Cao, Y., Lyu, L. (2021). Preparation and performance evaluation of swine manure bio-oil modified rubber asphalt binder, *Construction and Building Materials*, Vol. 294, pp. 123584.
- Wen, H., Bhusal, S., Wen, B. (2013). Laboratory evaluation of waste cooking oil-based bioasphalt as an alternative binder for hot mix asphalt, *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 25 (10), pp. 1432-1437.
- Xu, G.J., Wang, H., Zhu, H.Z. (2017). Rheological properties and anti-aging performance of asphalt binder modified with wood lignin, *Construction and Building Materials*, Vol. 151, pp. 801-808.

- Yang, X., You, Z., Dai, Q. (2013). Performance evaluation of asphalt binder modified by bio-oil generated from waste wood resources, *International Journal of Pavement Research and Technology*, Vol. 6 (4), pp. 431-439.
- Yang, X., You, Z., Dai, Q., Mills-Beale, J. (2014). Mechanical performance of asphalt mixtures modified by bio-oils derived from waste wood resources, *Construction and Building Materials*, Vol. 51, pp. 424-431.
- Yousefi, A.A., Haghshenas, H.F., Shane Underwood, B., Harvey, J., Blankenship, P. (2023). Performance of warm asphalt mixtures containing reclaimed asphalt pavement, an anti-stripping agent, and recycling agents: A study using a balanced mix design approach, *Construction and Building Materials*, Vol. 363, pp. 129633.
- Yu, X., Burnham, N.A., Tao, M. (2015). Surface microstructure of bitumen characterized by atomic force microscopy, *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 218, pp. 17-33.
- Zabelkin, S., Bikbulatova, G., Grachev, A., Bashkirov, V., Burenkov, S., Makarov, A. (2019). Modification of bitumen binder by the liquid products of wood fast pyrolysis, *Road materials and pavement design*, Vol. 20 (5), pp. 1182-1200.
- Zahoor, M., Nizamuddin, S., Madapusi, S., Giustozzi, F. (2021). Sustainable asphalt rejuvenation using waste cooking oil: A comprehensive review, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 278, pp. 123304.
- Zhang, R., Wang, H., Gao, J., You, Z., Yang, X. (2017). High temperature performance of SBS modified bio-asphalt, *Construction and Building Materials*, Vol. 144, pp. 99-105.
- Zhang, Y., Bahia, H.U. (2021). Effects of recycling agents (RAs) on rutting resistance and moisture susceptibility of mixtures with high RAP/RAS content, *Construction and Building Materials*, Vol. 270, pp. 121369.