



**Ricardo Manuel Machado da Cruz**

Licenciado em Ciências de Engenharia Civil

**Avaliação da extracção e recuperação  
de betumes modificados com polímeros  
em misturas betuminosas**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Engenharia Civil – Perfil de Construção

Orientadora: Doutora Margarida da Fonseca Macedo Sá  
da Costa Guimarães, Investigadora Auxiliar, LNEC

Co-orientador: Professor Luís Manuel Trindade Quaresma,  
Professor Auxiliar, FCT/UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutora Maria Teresa Santana

Arguente: Prof. Doutor Rui Alexandre Lopes Baltazar Micaelo

Vogal: Doutora Margarida da Fonseca Macedo Sá da Costa Guimarães



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Junho de 2017

“Copyright” Ricardo Manuel Machado da Cruz, FCT/UNL e UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologias e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por outro qualquer meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objectivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

Dissertação redigida conforme o Acordo Ortográfico de 1945, aprovado pelo Decreto n.º 35.228, de 8 de Dezembro.



# Agradecimentos

Em primeiro lugar, gostaria de deixar um sincero agradecimento à minha orientadora e co-orientador, Doutora Margarida da Fonseca Macedo Sá da Costa Guimarães e ao Professor Luís Manuel Trindade Quaresma, por todos os conhecimentos transmitidos, o apoio e a enorme disponibilidade demonstrada.

Não posso deixar de agradecer ao Laboratório Nacional de Engenharia Civil, pela possibilidade de poder fazer uso de todos os seus equipamentos, aos seus funcionários especialmente à Ana Cruz, João Santos e à Doutora Ana Cristina Freire, pela simpatia, receptividade e disponibilidade.

Quero deixar, um sentido agradecimento, a toda a minha família e amigos, por todo o apoio e ânimo que me deram, sem eles esta etapa seria inatingível. Em especial, à minha namorada Joana.



# Resumo

Quando se quer caracterizar o betume de uma mistura betuminosa, nomeadamente, por questões de reciclagem, é necessário extraí-lo, por solubilização num solvente apropriado e separação dos constituintes minerais, e recuperá-lo por evaporação do solvente. É fundamental que o betume seja “retirado” da mistura com o mínimo de interferência possível nas suas propriedades, cuja dificuldade pode ser acrescida quando se está perante betumes modificados com polímeros.

Nesta dissertação faz-se uma avaliação ao processo de extracção e recuperação de dois betumes modificados (PMB 45/80-65), e de um betume 50/70, partindo de misturas betuminosas fabricadas e compactadas em laboratório. A extracção faz-se com tolueno e inclui a centrifugação a que se segue a separação da matéria mineral fina da solução de betume com centrífuga do tipo 1 e a recuperação do betume faz-se por destilação do solvente sob vácuo num evaporador rotativo, estando ambas baseadas na normativa europeia.

O processo de extracção e recuperação pode provocar o envelhecimento dos betumes e a degradação dos polímeros e deixar vestígios de solvente. O próprio fabrico das misturas betuminosas envelhece o betume, podendo, eventualmente, também degradar o polímero. Assim, avaliou-se separadamente o efeito da dissolução directa dos betumes e sua recuperação, e o efeito do envelhecimento dos betumes pelo método RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*).

A caracterização dos betumes focou-se na avaliação de: propriedades de especificação; oxidação do betume e degradação do polímero através de índices de carbonilo, de sulfóxido, de butadieno e estireno; microestrutura; comportamento reológico mediante ensaios de espectrometria mecânica de fluência e recuperação elástica.

Na análise dos resultados obtidos no estudo experimental conclui-se que: a dissolução e recuperação dos betumes não provoca alterações significativas nas propriedades dos betumes; a eficiência do processo de extracção e recuperação de betumes das misturas betuminosas é dependente do tipo de betume. Quando é utilizado o método do evaporador rotativo, é de extrema importância que não existam grandes flutuações de vácuo pois tal resultará numa recuperação pouco eficiente, evidenciada pela presença de solvente que adultera as propriedades dos betumes.

**Palavras chaves:** Betume; Betume modificado; Extracção; Recuperação; Mistura betuminosa



# Abstract

When it is desired to characterize the bitumen present on a bituminous mixture, namely for recycling purposes, it is necessary to extract the bitumen by solubilization in an appropriate solvent and separation of the mineral constituents, and to recover it by evaporation of the solvent. It is essential that the bitumen is recovered from the mixture with as little interference as possible in its properties, the difficulty of which can be increased when faced with modified bitumen with polymers.

The aim of this study was to evaluate the processes of extraction and recovery of binder modified (PMB 45/80-65) in bituminous mixtures. The materials used in the experimental component were two modified binders PMB 45/80-65 and a traditional binder 50/70, starting from bituminous mixtures fabricated in laboratory. The extraction was made with toluene and includes centrifugation. After that is made a separation of mineral matter (with a bucket centrifuge type 1). Bitumen is recovered by distillation using a rotary evaporator.

Extraction and recovery process may cause aging of binders and polymers degradation and also show some remaining solvent. The bituminous mixtures fabric itself ages bitumen and may also cause the degradation of the polymer. Therefore, we evaluated separately the effect of direct dissolution of bitumens and their recovery. Was also evaluated the aging effect of bitumens by the RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test) method.

The bitumens characterization focused on the evaluation of: specification properties; bitumen oxidation and polymer degradation through the indices of carbonyl, sulfoxide and elastomers (butadiene and styrene); polymer dispersion and rheological behavior.

Finally, the results were analyzed and compared. It was concluded that, regarding the dissolution and recovery of bitumen, this process doesn't cause significant changes in the properties of the studied bitumen. Concerning the extraction and recovery of bitumen from compacted bituminous mixtures, it's efficiency is dependent on the type of bitumen used. When the rotary evaporator method is used, it is extremely important that there are no large vacuum fluctuations during the process because it will result in an inefficient recovery, shown by the presence of large scale solvent, which adulterates the properties of the bitumen.

**Keywords:** Bitumen; Modified bitumen; Extraction; Recovery; Bituminous mixtures



# Índice

<i>Resumo</i> .....	v
<i>Abstract</i> .....	vii
<i>Índice de Figuras</i> .....	xi
<i>Índice de tabelas</i> .....	xv
<i>Lista de siglas e símbolos</i> .....	xvii
<b>1. Introdução</b> .....	<b>1</b>
1.1. <i>ENQUADRAMENTO</i> .....	1
1.2. <i>OBJECTIVOS</i> .....	3
1.3. <i>ORGANIZAÇÃO DA DISSERTAÇÃO</i> .....	4
<b>2. Revisão da literatura</b> .....	<b>7</b>
2.1. <i>CONSIDERAÇÕES SOBRE LIGANTES BETUMINOSOS</i> .....	7
2.2. <i>EXTRACÇÃO E RECUPERAÇÃO DE BETUMES DAS MISTURAS BETUMINOSAS</i> .....	8
2.2.1. <i>Extracção dos betumes</i> .....	10
2.2.2. <i>Recuperação dos betumes</i> .....	17
2.2.3. <i>Impacto da extracção e recuperação nas propriedades de especificação dos betumes</i> .....	18
2.2.4. <i>Impacto da extracção e recuperação nas propriedades reológicas dos betumes</i> .....	30
<b>3. Estudo Experimental</b> .....	<b>39</b>
3.1. <i>PROGRAMA EXPERIMENTAL</i> .....	39
3.2. <i>MATERIAIS</i> .....	41
3.2.1. <i>Betumes</i> .....	41
3.2.2. <i>Misturas betuminosas</i> .....	42
3.3. <i>DISSOLUÇÃO E RECUPERAÇÃO DOS BETUMES</i> .....	42
3.4. <i>EXTRACÇÃO E RECUPERAÇÃO DOS BETUMES A PARTIR DAS MISTURAS BETUMINOSAS COMPACTADAS</i> .....	44
3.5. <i>ENVELHECIMENTO DOS BETUMES</i> .....	46
3.6. <i>CARACTERIZAÇÃO DOS BETUMES</i> .....	46
3.6.1. <i>Propriedades enquadradas nas especificações europeias</i> .....	46
3.6.2. <i>Análise da estabilidade ao armazenamento</i> .....	49

3.6.3.	<i>Análise da estrutura por microscopia óptica com epifluorescência</i> .....	50
3.6.4.	<i>Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</i> .....	51
3.6.5.	<i>Análise reológica</i> .....	52
<b>4.</b>	<b>Apresentação e discussão dos resultados</b> .....	<b>57</b>
4.1.	<i>BETUMES B, BMI E BM2</i> .....	57
4.1.1.	<i>Propriedades enquadradas nas especificações europeias</i> .....	57
4.1.2.	<i>Análise da estrutura por microscopia óptica com epifluorescência</i> .....	58
4.1.3.	<i>Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</i> .....	59
4.1.4.	<i>Análise reológica</i> .....	60
4.1.5.	<i>Análise da estabilidade ao armazenamento</i> .....	67
4.2.	<i>BETUME B APÓS ENVELHECIMENTO, DISSOLUÇÃO, EXTRACÇÃO E RECUPERAÇÃO</i> .....	69
4.2.1.	<i>Propriedades enquadradas nas especificações europeias</i> .....	69
4.2.2.	<i>Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</i> .....	70
4.2.3.	<i>Análise reológica</i> .....	70
4.3.	<i>BETUME BMI APÓS ENVELHECIMENTO, DISSOLUÇÃO, EXTRACÇÃO E RECUPERAÇÃO</i> .....	76
4.3.1.	<i>Propriedades enquadradas nas especificações europeias</i> .....	76
4.3.2.	<i>Análise da estrutura por microscopia óptica com epifluorescência</i> .....	77
4.3.3.	<i>Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</i> .....	78
4.3.4.	<i>Análise reológica</i> .....	79
4.4.	<i>BETUME BM2 APÓS ENVELHECIMENTO, DISSOLUÇÃO, EXTRACÇÃO E RECUPERAÇÃO</i> .....	86
4.4.1.	<i>Propriedades enquadradas nas especificações europeias</i> .....	86
4.4.2.	<i>Análise da estrutura por microscopia óptica com epifluorescência</i> .....	87
4.4.3.	<i>Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier</i> .....	88
4.4.4.	<i>Análise reológica</i> .....	89
<b>5.</b>	<b>Considerações finais</b> .....	<b>97</b>
5.1.	<i>CONCLUSÕES</i> .....	97
5.2.	<i>DESENVOLVIMENTOS FUTUROS</i> .....	99
	<i>Bibliografia</i> .....	101

# Índice de Figuras

Figura 1.1 - Composição volumétrica de uma mistura betuminosa .....	2
Figura 2.1 - Esquema representativo dos vários métodos disponíveis para a realização das várias etapas para determinação do teor de betume numa mistura betuminosa.....	9
Figura 2.2 –Centrifugadora com papel de filtro existente no LNEC.....	11
Figura 2.3 – Frasco rotativo [23]. .....	12
Figura 2.4 - Aparelho utilizado para a extracção a quente pelo método do filtro de papel .....	13
Figura 2.5 - Aparelho utilizado para a extracção a quente com filtro de malha metálica .....	14
Figura 2.6 – Sistema de extracção com Soxhlet modificado .....	15
Figura 2.7 - Centrifugadora de fluxo contínua. ....	16
Figura 2.8 -Relação aceleração/tempo para a centrifugadora tipo 1.....	16
Figura 2.9 - Esquema de um evaporador rotativo .....	18
Figura 2.10 - Valores de penetração com agulha a 25°C obtidos por I. Nösler .....	20
Figura 2.11 - Valores de temperatura de amolecimento obtidos por I. Nösler .....	21
Figura 2.12 - Valores de recuperação elástica obtidos por I. Nösler .....	22
Figura 2.13 – Morfologias do betume LIN1 em várias fases .....	23
Figura 2.14- Desvio padrão do teor de betume .....	24
Figura 2.15- Desvio padrão relativo à penetração .....	25
Figura 2.16- Desvio padrão relativo à temperatura de amolecimento .....	26
Figura 2.17- Penetração e temperatura de amolecimento dos betumes originais extraídos e recuperados a partir de misturas betuminosas .....	27
Figura 2.18- Penetração e temperatura de amolecimento dos betumes extraídos e recuperados após dissolução em vários solventes .....	28
Figura 2.19 - Recuperação elástica dos betumes originais e após extracção e recuperação .....	28
Figura 2.20 - Dispersão dos polímeros nos betumes originais (factor de ampliação 200x) .....	29

Figura 2.21 – Dispersão do polímero no betume I (factor de ampliação 200x) .....	29
Figura 2.22 – Diagramas de Black de betumes obtidas por Xiaohu Lu .....	31
Figura 2.23 – Diagramas de Black de betumes caracterizados por Eckmann .....	32
Figura 2.24 – Diagramas de Black dos betumes originais avaliados no estudo de I. Nölser .....	33
Figura 2.25 – Diagrama de Black obtidos por Airey num betume modificado com SBS antes e após envelhecimento .....	34
Figura 2.26 – Diagramas de Black referentes ao betume LIN1 .....	35
Figura 2.27 – Exemplificação de uma sequência de ciclos de fluência e recuperação elástica no ensaio MSCRT, com dois níveis de carregamento .....	36
Figura 2.28 – Cálculo da susceptibilidade mecânica irrecuperável em cada ciclo de fluência e recuperação elástica .....	36
Figura 2.29 - Cálculo da percentagem de recuperação em cada ciclo de fluência e recuperação elástica . .....	37
Figura 2.30 – Análise gráfica da deformação residual e recuperação elástica com o envelhecimento [33]. .....	38
Figura 3.1 - Esquema geral do programa experimental.....	39
Figura 3.2 – Mistura solta no interior da centrífugadora a) antes b) durante c) após a lavagem.....	44
Figura 3.3 - Centrífugadora de tipo 1. ....	45
Figura 3.4- Evaporador rotativo. ....	45
Figura 3.5 – Penetrómetro semi-automático. ....	47
Figura 3.6 – Ensaio para determinar a temperatura de amolecimento. ....	48
Figura 3.7 – Realização do ensaio de força de ductilidade.....	49
Figura 3.8 – Tubos para avaliar a estabilidade ao armazenamento. ....	50
Figura 3.9 - Espectros IV de betumes.....	52
Figura 3.10 - Reómetro rotacional existente no LNEC.....	53
Figura 3.11 - Gráfico de uma carga e descarga após 10 ciclos .....	55

Figura 3.12 - Primeiro ciclo de fluência e recuperação elástica e os parâmetro que podem ser obtidos em cada ciclo (N=1 até 10) .....	56
Figura 4.1 - Microestrutura dos betumes modificados.....	59
Figura 4.2 - Diagramas de Black dos betumes no seu estado original. ....	61
Figura 4.3 Módulos conservativos dos betumes a 70°C e 60°C. ....	62
Figura 4.4 - Módulos conservativos dos betumes a 50°C e 40°C. ....	62
Figura 4.5 - Módulos conservativos dos betumes a 40°C e 30°C. ....	63
Figura 4.6 - Módulos conservativos dos betumes a 20°C dos betumes.....	63
Figura 4.7 - Módulos de perdas dos betumes a 70°C e 60°C. ....	64
Figura 4.8 - Módulos de perdas dos betumes a 50°C e 40°C. ....	64
Figura 4.9 - Módulos de perdas dos betumes a 40°C e 30°.....	65
Figura 4.10 - Módulos de perdas dos betumes a 20°C. ....	65
Figura 4.11 – Microestrutura do betume BM2 após o armazenamento .....	68
Figura 4.12 - Diagramas de Black do betume B nas diferentes fases.....	71
Figura 4.13 - Módulo conservativo a 60°C e 50°C do betume B nas diferentes fases.....	72
Figura 4.14 - Módulo conservativo a 40°C do betume B nas diferentes fases.....	73
Figura 4.15 - Módulo conservativo a 30°C e 20°C do betume B nas diferentes fases.....	73
Figura 4.16 - Módulo de dissipativo a 60°C e 50°C do betume B nas diferentes fases.....	74
Figura 4.17 - Módulo de dissipativo a 40°C do betume B nas diferentes fases. ....	74
Figura 4.18 - Módulo de dissipativo a 30°C e 20°C do betume B nas diferentes fases.....	75
Figura 4.19 - Microestrutura dos betumes BM1 e BM1_R.....	78
Figura 4.20 - Diagramas de Black do betume BM1 nas diferentes fases.....	80
Figura 4.21 - Módulo conservativo a 70°C e 60°C do betume BM1 nas diferentes fases. ....	81
Figura 4.22 - Módulo conservativo a 50°C e 40°C do betume BM1 nas diferentes fases. ....	81
Figura 4.23 - Módulo conservativo a 40°C e 30°C do betume BM1 nas diferentes fases.....	82

Figura 4.24 - Módulo conservativo a 20°C do betume BM1 nas diferentes fases.....	82
Figura 4.25 - Módulo de dissipativo a 70°C e 60°C do betume BM1 nas diferentes fases.....	83
Figura 4.26 - Módulo de dissipativo a 50°C e 40°C do betume BM1 nas diferentes fases.....	83
Figura 4.27 - Módulo de dissipativo a 40°C e 30°C do betume BM1 nas diferentes fases.....	84
Figura 4.28 - Módulo de dissipativo a 20°C do betume BM1 nas diferentes fases. ....	84
Figura 4.29 - Microestrutura dos betumes BM2 e BM2_R. ....	88
Figura 4.30 - Microestrutura do betumes BM2_RMC. ....	88
Figura 4.31 - Diagramas de Black do betume BM2 nas diferentes fases. ....	90
Figura 4.32 - Módulo conservativo a 70°C e 60°C do betume BM2 nas diferentes fases. ....	91
Figura 4.33 - Módulo conservativo a 50°C e 40°C do betume BM2 nas diferentes fases. ....	91
Figura 4.34 - Módulo conservativo a 40°C e 30°C do betume BM2 nas diferentes fases. ....	92
Figura 4.35 - Módulo conservativo a 20°C do betume BM2 nas diferentes fases.....	92
Figura 4.36 - Módulo de dissipativo a 70°C e 60°C do betume BM2 nas diferentes fases.....	93
Figura 4.37 - Módulo de dissipativo a 50°C e 40°C do betume BM2 nas diferentes fases.....	93
Figura 4.38 - Módulo de dissipativo a 40°C e 30°C do betume BM2 nas diferentes fases.....	94
Figura 4.39 - Módulo de dissipativo a 20°C do betume BM2 nas diferentes fases. ....	94

# Índice de tabelas

Tabela 2.1- Tipos de Solventes utilizados na extracção.....	10
Tabela 2.2 - Condições de destilação definidas na EN 12697-3. ....	18
Tabela 2.3- Siglas utilizadas por I. Nösler para a identificação das amostras nos gráficos com os resultados dos ensaios .....	20
Tabela 2.4 - Métodos utilizados para extracção e separação mineral de betume no projecto Re-road..	24
Tabela 2.5- Projecto Re-road – Valores de penetração e temperatura de amolecimento dos betumes recuperados .....	25
Tabela 2.6 - Betumes modificados utilizados no estudo de Martin Hugener na recuperação e extracção .....	26
Tabela 2.7- Parâmetros de destilação utilizados no processo de recuperação conduzido por Martin Hugener .....	27
Tabela 2.8 - Capacidade de recuperação de deformações a 60°C .....	38
Tabela 3.1 - Siglas utilizadas no trabalho para a identificação dos betumes .....	41
Tabela 3.2 – Formulação das misturas betuminosas .....	42
Tabela 3.3 - Resumo das condições utilizadas na recuperação dos betumes dissolvidos em tolueno ...	43
Tabela 3.4 -- Resultados da caracterização dos betumes após solubilização e recuperação.....	43
Tabela 4.1 – Propriedades de especificação no seu estado original.....	58
Tabela 4.2 - Índices de sulfóxido, butadieno e estireno dos betumes. ....	60
Tabela 4.3 – Resultados do ensaio MSCR relativos aos betumes originais. ....	66
Tabela 4.4 - Resultados da caracterização dos betumes modificados no estado original e após o armazenamento.....	67
Tabela 4.5 - Índices de sulfóxido, butadieno e estireno dos betumes BM1 e BM2 após o armazenamento. ....	69
Tabela 4.6 – Propriedades de especificação do betume B nas diferentes fases .....	70
Tabela 4.7 - Índices de carbonilo e sulfóxido do betume B nas diferentes fases. ....	70

Tabela 4.8 - Resultados relativos ao ensaio MSCRT nas diferentes fases. ....	76
Tabela 4.9 - Propriedades de especificação do BM1 nas diferentes fases.....	76
Tabela 4.10 - Índices de carbonilos, sulfóxido, butadieno e estireno do BM1 nas diferentes fases.....	79
Tabela 4.11 - Resultados do ensaio MSCR nas diferentes fases.....	86
Tabela 4.12 - Propriedades de especificação do BM2 nas diferentes fases.....	86
Tabela 4.13 - Índices de carbonilos, sulfóxido, butadieno e estireno do BM2 nas diferentes fases.....	88
Tabela 4.14 - Resultados do ensaio MSCR nas diferentes fases.....	95

# Lista de siglas e símbolos

Siglas	Significado
<b>B</b>	Betume de pavimentação da classe 50/70
<b>BM1</b>	Betume modificado 1
<b>BM2</b>	Betume modificado 2
<b>DSR</b>	Reômetro rotacional ou de corte dinâmico ( <i>Dynamic Shear Rheometer</i> )
<b>EN</b>	Norma Europeia
<b>LNEC</b>	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
<b>MSCRT</b>	Ensaio de fluência e recuperação elástica com múltiplos ciclos de tensão ( <i>Multiple Stress Creep and Recovery Test</i> )
<b>PAV</b>	<i>Pressure Aging Vessel</i>
<b>PMB</b>	Betume modificado com polímero ( <i>Polymer Modified Bitumen</i> )
<b>PP8</b>	Geometria de pratos paralelos com diâmetro de 8 mm
<b>PP25</b>	Geometria de pratos paralelos com diâmetro de 25 mm
<b>FTIR</b>	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier ( <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i> )
<b>RTFOT</b>	<i>Rolling Thin Film Oven Test</i>
<b>R</b>	Recuperado
<b>RMC</b>	Recuperado da Mistura Compactada
<b>R_N</b>	Recuperado segundo as condições da Norma Europeia EN12697-3
<b>rpm</b>	Rotações por minuto
<b>SB</b>	Copolímero de estireno-butadieno ( <i>Styrene-Butadiene</i> )
<b>SBS</b>	Copolímero de estireno-butadieno-estireno ( <i>Styrene-Butadiene-Styrene</i> )
<b>TA</b>	Temperatura de Amolecimento
<b>TTSP</b>	Princípio de sobreposição tempo-temperatura ( <i>Time Temperature Superposition Principle</i> )
<b>UV</b>	Ultravioleta

Símbolos	Significado
<b>G'</b>	Módulo conservativo (componente elástica do módulo corte complexo)
<b>G''</b>	Módulo dissipativo (componente dissipativa do módulo corte complexo)
<b>G*</b>	Módulo de corte complexo
<b><math>\omega</math></b>	Frequência angular
<b>J<sub>nr</sub></b>	Susceptibilidade mecânica irrecuperável

$\delta$  Ângulo de fase  
**% R** Percentagem de recuperação

# Capítulo 1

## Introdução

### 1.1. Enquadramento

Os pavimentos rodoviários revestidos são estruturas formadas por várias camadas, de espessura finita, sobrepostas, apoiadas na fundação, e que se diferenciam pelas suas características e papel a desempenhar no pavimento [1]. Este sistema multicamadas tem como função essencial assegurar uma superfície de rolamento que permita a circulação dos veículos em condições adequadas de segurança, conforto e economia, durante um determinado período de tempo (vida útil), sob a acção do tráfego e das condições climáticas [2]. É, assim, exigido ao pavimento qualidades funcionais e estruturais. As primeiras relacionam-se com as características da superfície do pavimento, entre as quais se referem a regularidade geométrica, a aderência e a capacidade de drenagem das águas superficiais. O pavimento deverá ter também características estruturais que lhe confirmem capacidade de carga suficiente para o tráfego a que se destina.

Em todo o mundo, mais de 90% dos pavimentos rodoviários revestidos utilizam como ligante, para as misturas das camadas mais resistentes ao tráfego, o betume, proveniente da destilação do petróleo bruto, e seus derivados [1]. As misturas betuminosas são constituídas por matéria mineral (constituente maioritário) e por um ligante betuminoso, havendo uma parte do seu volume ocupada por vazios. A Figura 1.1 é uma representação esquemática de uma mistura betuminosa em termos volumétricos, onde se exemplifica as proporções de cada constituinte. O ligante betuminoso tem uma função aglutinante do esqueleto mineral: o betume juntamente com o filler (< 2mm) forma um mástique que será responsável pela aglutinação das partículas de agregado grosso (>2 mm) cobrindo-as e “ligando-as” de forma a conceder à mistura betuminosa uma coesão adequada para o seu desempenho no pavimento.

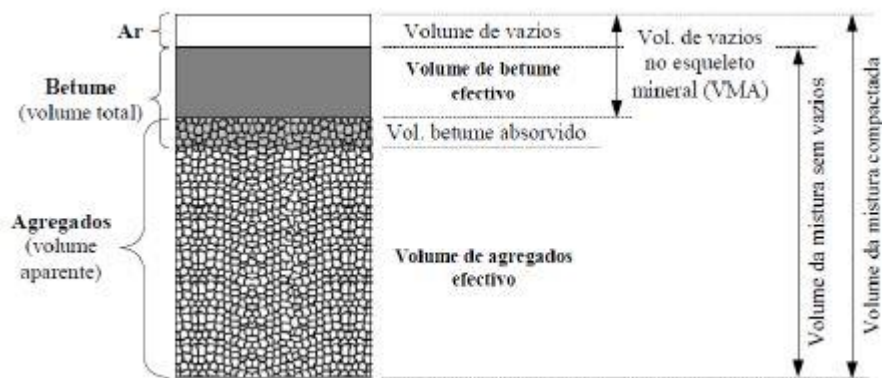


Figura 1.1 - Composição volumétrica de uma mistura betuminosa [3].

Em termos gerais, são exigidas às misturas betuminosas as seguintes características: trabalhabilidade, aderência, estabilidade, flexibilidade, resistência à fadiga, impermeabilidade e durabilidade [1]. O desempenho das misturas betuminosas depende de diversas variáveis, sendo, no entanto, atribuído ao ligante betuminoso um papel fundamental.

A partir da segunda metade do século XX observou-se uma evolução tecnológica que proporcionou o aparecimento de uma panóplia de novos materiais poliméricos, que passaram a fazer parte integrante de vários sectores económicos de países desenvolvidos, inclusive do sector rodoviário [4]. Os betumes modificados com polímeros são utilizados como uma das respostas para o aumento da agressividade do tráfego rodoviário, em termos de volume e de cargas por eixo, ao contribuírem para o melhor desempenho das misturas betuminosas, nomeadamente: a menor susceptibilidade térmica e a maior flexibilidade. A utilização deste tipo de ligantes surge também como resposta a pressões para economizar custos na manutenção e conservação da rede rodoviária, ao proporcionarem uma melhor resistência ao envelhecimento dos betumes e, conseqüentemente, uma maior longevidade da mistura betuminosa aplicada no pavimento. A já larga experiência na utilização de betumes modificados com polímeros, nomeadamente com os copolímeros de estireno e butadieno, como o SBS (*styrene-butadiene-styrene*), tem demonstrado melhorias do comportamento das misturas betuminosas, designadamente no que se refere à deformação e à resistência à fadiga e ao fendilhamento a baixas temperaturas [5], [6].

Os apelos à sustentabilidade e à economia circular têm vindo a ganhar cada vez maior impacto junto ao sector das infra-estruturas rodoviárias, destacando-se a reciclagem das misturas betuminosas e o reaproveitamento de resíduos de outras indústrias [7]. A reciclagem de uma mistura betuminosa passa pelo “reaproveitamento” do betume existente, ou seja, pela sua regeneração, o que se torna algo relevante para a nossa sociedade, por contribuir para a preservação de um recurso natural, como é o petróleo, e para a redução de resíduos. É assim necessário conhecer as propriedades do betume presente na mistura betuminosa a reciclar, uma vez que o betume sofre um processo de envelhecimento ao longo do seu percurso de vida, devido a alterações da sua composição química e estrutura que se reflectem no comportamento reológico.

Quando se pretende caracterizar o betume existente numa mistura betuminosa, por questões respeitantes à reciclagem, à avaliação do envelhecimento do betume em serviço, ao estudo dos fenómenos associados às degradações do pavimento, ou apenas para fins de controlo de produção da mistura ou de obra, é necessário primeiramente extrair o betume, o que inclui a sua solubilização com um solvente apropriado e a separação da matéria mineral, e, seguidamente, a sua recuperação, através da evaporação do solvente. É fundamental que este processo permita “retirar/isolar” o betume da mistura betuminosa com o mínimo de interferência possível nas suas propriedades.

Dada a importância deste assunto, foram incluídos na normalização europeia procedimentos experimentais como partes integrantes da série de normas EN 12597 [8], que inclui métodos de preparação de amostras e de ensaio relativos à caracterização das misturas betuminosas. Apesar da existência da EN 12697-1 [9] e da EN 12697-3 [10], que descrevem, respectivamente, os procedimentos experimentais para a extracção e recuperação do betume, há vários aspectos que são deixados ao critério de cada laboratório tais como: as temperaturas e as pressões utilizadas nas diferentes fases e a duração em que são mantidas as condições de pressão e temperatura. Esta abordagem de selecção/adaptação das condições experimentais torna necessário que cada laboratório optimize tais condições ao seu equipamento e aos betumes em análise.

Este tema está na ordem do dia, com vários trabalhos recentemente publicados [7] a demonstrarem o impacto que a extracção e recuperação podem ter nas propriedades dos betumes e em particular nos betumes modificados com polímeros. Se para aos betumes ditos tradicionais, a maior experiência, tem permitido a parametrização do procedimento de uma forma mais consolidada, a introdução no mercado de betumes modificados com polímeros, comparativamente mais recente, torna essencial a reavaliação do processo experimental.

## **1.2. Objectivos**

O principal objectivo deste trabalho é o de avaliar o processo de extracção e recuperação de betumes modificados com polímeros existentes em misturas betuminosas, ou seja, avaliar a sua influência nas propriedades dos betumes. Pretende-se fazer a extracção e recuperação dos betumes seguindo os métodos implementados no LNEC, que respeitam a metodologia europeia (EN 12697-1 [9] e EN 12697-3 [10]), e fazer uma exploração das condições de pressão/temperatura/tempo na fase de destilação do solvente sob vácuo (fase de recuperação do betume).

Quanto aos betumes modificados com polímeros a estudar, tem-se como propósito considerar ligantes que tenham uma aplicação expressiva nas infra-estruturas rodoviárias nacionais e que resultem da modificação quer por mistura física quer por reticulação usando como polímeros de elastómeros à base de estireno e butadieno. Ao incluir no trabalho um betume não modificado pretende-se ter um ponto de

comparação e de clarificação da influência que os processos de extracção e de recuperação possam ter quando aplicados a betumes sem polímeros.

Para a extracção e recuperação dos betumes parte-se de misturas betuminosas fabricadas e compactadas em laboratório. Este processo pode provocar o envelhecimento dos betumes e a degradação dos polímeros e deixar vestígios de solvente nos ligantes. O próprio fabrico das misturas betuminosas envelhece o betume, podendo, eventualmente, também degradar o polímero. Deste modo, pretende-se complementar o trabalho com a avaliação destes efeitos, isoladamente, através do seguinte: dissolução e recuperação dos betumes (sem serem misturados com os agregados) recorrendo aos mesmos métodos e às mesmas condições que foram utilizados para extracção e recuperação a partir das misturas betuminosas; envelhecimento dos betumes pelo método RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*), que pretende simular o envelhecimento que ocorre no fabrico das misturas betuminosas em central.

No que concerne ao programa experimental de caracterização dos betumes, tem-se como propósito o seu alargamento para além das propriedades usuais contempladas nas especificações europeias de produto (penetração, temperatura de amolecimento, recuperação elástica e coesão), considerando a análise da composição química, da estrutura e do comportamento viscoelástico através de medições efectuadas num reómetro rotacional ou de corte dinâmico.

### **1.3. Organização da dissertação**

A presente dissertação está dividida em cinco capítulos, incluindo o capítulo introdutório e as conclusões.

No Capítulo 1 é realizada uma introdução à temática da dissertação e são apresentados os objectivos e a estrutura da mesma.

No capítulo 2 são apresentados os métodos existentes possíveis de utilizar para se proceder à extracção e recuperação de betumes em misturas betuminosas, assim como os solventes e o impacto que estes que estes métodos têm nas propriedades dos betumes tradicionais e modificados com polímeros.

O capítulo 3 apresenta o programa experimental deste trabalho, mais propriamente os métodos utilizados para realizar a extracção e recuperação dos betumes estudados, tal como os materiais utilizados em todo o trabalho experimental e a metodologia experimental utilizada para caracterizar as propriedades dos betumes.

O capítulo 4 exhibe e discute os resultados obtidos através dos ensaios de caracterização dos betumes no seu estado original, após envelhecimento pelo método RTFOT, após passarem pelo processo de solubilização e recuperação e provenientes do processo de extracção e recuperação a partir de misturas betuminosas compactadas.

O último capítulo inclui as conclusões relativas ao trabalho realizado e sugestões para o desenvolvimento de trabalhos futuros, relacionados com o tema desta dissertação.



## Capítulo 2

### Revisão da literatura

#### 2.1. Considerações sobre ligantes betuminosos

O betume é encontrado na natureza, associado com material mineral, mais propriamente em jazigos que se situam em depósitos de superfície ou no subsolo, ou então, é obtido a partir da refinação do petróleo bruto. O betume e seus derivados que são utilizados nas infra-estruturas rodoviárias provêm fundamentalmente da refinação do petróleo bruto, constituindo a sua fracção mais pesada [11].

O betume agrega em si um conjunto de propriedades, como a sua flexibilidade, coesão, ductilidade e adesividade, que o torna num produto de excelência para a utilização nas infra-estruturas rodoviárias em diferentes camadas: de desgaste base, ligação, regularização e de base.

A aplicação dos ligantes betuminosos denotam-se em várias práticas como as seguintes: tratamentos superficiais, sendo que os mais utilizados a nível nacional são os revestimentos superficiais; misturas betuminosas a quente e a frio, regas betuminosas, como as de cura, de impregnação e as de colagem ou aderência. Conforme o tipo de aplicação em causa, o ligante betuminoso é aplicado directamente sobre a superfície ou sobre camadas existentes (regas e revestimentos superficiais), ou é empregue em misturas com agregados finos e/ou filler (lamas betuminosas, microaglomerados e argamassas betuminosas) ou em misturas com agregados grossos [12].

A par da evolução das novas tecnologias na construção, reabilitação e conservação dos pavimentos houve um desenvolvimento de novos produtos, originando uma grande variedade de betumes e dos seus derivados disponíveis no mercado. Deste modo, para além dos betumes de pavimentação, ditos tradicionais, existe um conjunto de outras soluções tais como: betumes especiais; betumes modificados; betumes fluidificados; emulsões betuminosas, incluindo as modificadas com polímero [13].

O aumento das exigências funcionais dos pavimentos rodoviários ao longo dos últimos anos conduziu à utilização de betumes com certas características melhoradas, recorrendo à introdução de polímeros, de

modo a melhorar, nomeadamente, a sua durabilidade, flexibilidade e resistência ao fendilhamento. Existem dois grupos de polímeros que são os mais usuais na modificação de betumes, podendo estes serem classificados de acordo com as suas características mecânicas em: plastómetros e elastómetros. Os plastómetros tem a capacidade de melhorar a rigidez e diminuir as deformações permanentes causadas pelas cargas, entre outras propriedades, enquanto que os elastómetros conferem melhores propriedades elásticas ao betume [14] [15].

Os betumes modificados com polímeros são produzidos em fábrica através da incorporação de polímeros, onde este e o betume são misturados, conferindo uma estrutura tridimensional à matriz do betume. Neste tipo de mistura deve ser tido em atenção o parâmetro da solubilidade, pois o polímero deve apresentar uma solubilidade semelhante à gama dos betumes, de modo a criar uma boa homogeneidade entre os dois componentes.

É possível averiguar que existem diversas acções que fragilizam a mistura betuminosa, como é o caso do fabrico das misturas betuminosas a quente, em central, que podem causar uma redução na capacidade do betume resistir a deformações permanentes, devido às altas temperaturas de fabrico, e ao surgimento de fendas devido às baixas temperaturas. As deformações permanentes e o fendilhamento por fadiga a temperaturas amenas devem-se principalmente à grande intensidade do tráfego de veículos pesados. McNally [16] apresenta alguns trabalhos em que explica que, através da aplicação de diversos tipos de aditivos, é possível melhorar as propriedades reológicas das misturas betuminosas fabricadas a quente, assim como a sua resistência à degradação. A utilização de betumes modificados com polímeros traduz-se num melhoramento de vários aspectos tais como: maior ductilidade; maior recuperação elástica; aumento da temperatura de amolecimento e; maior viscosidade [17] [18]. Conseguidas estas melhorias, os ligantes modificados têm vindo a ser aplicados com sucesso em pavimentos sujeitos as enormes tensões, como aeroportos, estradas bastante movimentadas e autódromos [19].

Com a introdução de polímeros em betumes modificados, surgiu muita discussão em torno da estrutura deste tipo de betume, isto porque após este passar por um processo de recuperação, existem dúvidas que a ligação entre o betume e o polímero se mantenha intacta, ou seja, não existe uma opinião consensual relativamente a este aspecto [7].

## **2.2. Extracção e recuperação de betumes das misturas betuminosas**

As misturas betuminosas são, na maior parte dos casos, constituídas por um conjunto de materiais minerais granulares e por um ligante betuminoso. Quando, por variadas razões (para efeitos de reciclagem das misturas betuminosas, avaliação do envelhecimento durante o fabrico das misturas betuminosas ou em serviço no pavimento, etc.), se pretende extrair e recuperar o betume de uma mistura

betuminosa, tem que se proceder a um conjunto de operações laboratoriais, que idealmente não devem alterar as propriedades do betume.

No processo de extracção pretende-se “retirar” o betume da mistura betuminosa, ou seja, separá-lo da mistura de agregados e fíler. Este processo tem como primeiro passo a selecção do solvente adequado para a dissolução do betume. A extracção ocorre através da solubilização do betume que está a envolver os agregados e que está misturado com o fíler, permitindo, através de vários tipos de sistemas, a separação física do betume da matéria mineral. É também necessário garantir que a solução de betume esteja livre da fracção dos fíleres, pelo que o processo de extracção é finalizado por uma operação própria para a remoção desses constituintes mais finos.

A norma europeia de ensaio EN 12697-1 [9], desenvolvida para a determinação do teor de ligante solúvel em misturas betuminosas, propõe um conjunto de metodologias alternativas para o processo de extracção do betume, incluindo a separação da matéria mineral mais fina, conforme é ilustrado na Figura 2.1.

A recuperação do betume extraído pode ser efectuada mediante destilação sob vácuo, num evaporador rotativo, ou através de uma coluna de fraccionamento, cujos procedimentos de ensaio estão descritos, respectivamente, na EN 12697-3 [10] e EN 12697-4 [20].

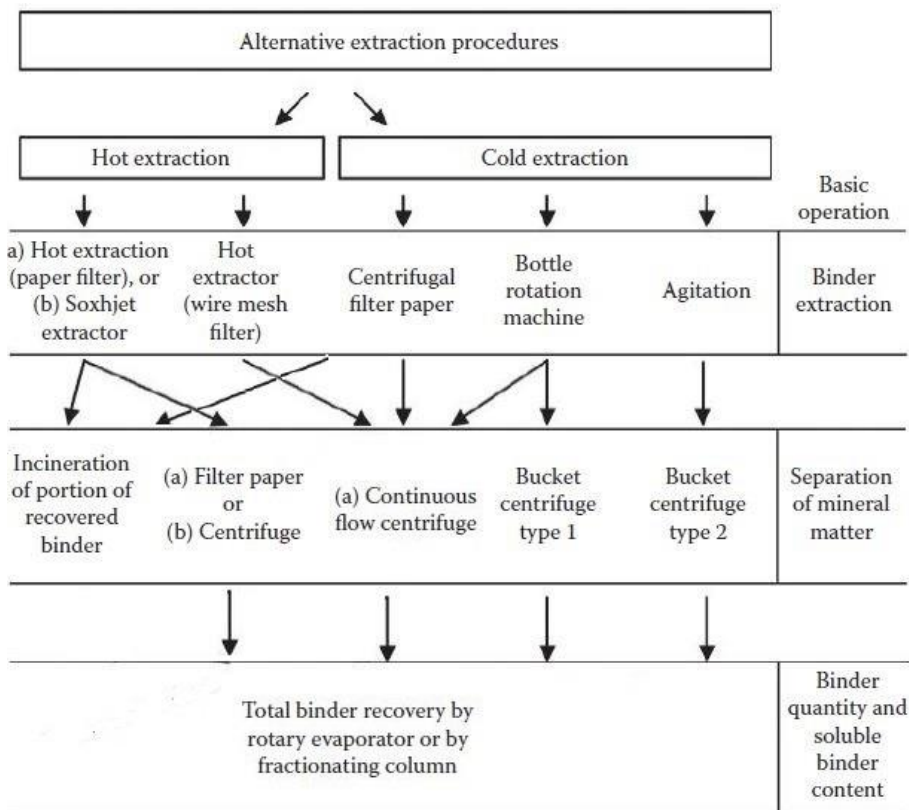


Figura 2.1 - Esquema representativo dos vários métodos disponíveis para a realização das várias etapas para determinação do teor de betume numa mistura betuminosa (adaptado de [21]).

## 2.2.1. Extracção dos betumes

### 2.2.1.1 Solventes para a dissolução dos betumes

A selecção do solvente para a dissolução dos betumes e dos betumes modificados com polímeros é o primeiro passo a que se deve atender no processo de extracção dos ligantes existentes nas misturas betuminosas. Na fase de extracção pretende-se que o solvente seja capaz de dissolver o betume/betume modificado que está misturado com a matéria mineral, podendo a operação de dissolução ser efectuada a frio ou a quente (para aumentar a capacidade de dissolução do betume). A selecção do solvente também deve ter em consideração certas propriedades, como a sua temperatura de ebulição, uma vez que na fase seguinte, de recuperação do betume extraído, pretende-se a remoção máxima do solvente, evitando contudo, a alteração das propriedades do betume por envelhecimento provocado pela exposição a temperaturas excessivamente elevadas, mesmo recorrendo à destilação sob vácuo, e a períodos de tempo de aquecimento prolongados que possam ser necessários para a evaporação do solvente.

A EN 12697-1 [9] deixa em aberto o campo da selecção do solvente para a extracção dos betumes. Contudo, a EN 12697-3 [10] propõe a utilização dos solventes indicados na Tabela 2.1, que pertencem a duas famílias: os hidrocarbonetos clorados e os hidrocarbonetos aromáticos.

No que diz respeito à dissolução dos betumes modificados com polímeros, mais especificamente os modificados com SBS, a EN 12697-1 propõe no seu anexo D, informativo, os seguintes solventes: tolueno, tricloroetileno, diclorometano e tetracloroetileno.

Tabela 2.1- Tipos de Solventes utilizados na extracção [9].

Tipo de Solvente	Nome	Temperatura de ebulição	Formula química
Hidrocarbonetos clorados	Diclorometano	40,0 °C	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>
	Tricloroetileno	87,0 °C	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>
	Tetracloroetileno	121 °C	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>
	1.1.1- Tricloroetanol	74,1 °C	CH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>
Hidrocarbonetos aromáticos	Benzeno	80,1 °C	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
	Tolueno	110,6 °C	C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>
	Xileno	~140 °C	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>

Existem estudos de investigação que têm utilizado misturas de solventes para melhorar a capacidade de extracção em misturas betuminosas com ligantes mais dificilmente solubilizáveis, como é o caso de betumes com elevado grau de envelhecimento. Há, contudo, que ter especiais cuidados: a composição da mistura tem que ser correctamente controlada, pois pequenas alterações nas proporções dos solventes podem ter repercussões acentuadas na capacidade de dissolução; a mistura dos solventes pode ser azeotrópica, o que significa que no caso de se misturarem dois solventes um deles vai evaporar mais rapidamente que o outro até se atingir uma proporção estável na mistura azeotrópica. Esta solução de

recorrer a misturas de solventes está, assim, à partida, mais restringida a laboratórios de investigação [7]. Outra alternativa, possivelmente mais viável, é a extracção sequencial com diferentes solventes [22].

### 2.2.1.2 Métodos de extracção dos betumes

A norma europeia EN 12697-1 [9] descreve seis métodos distintos para solubilizar e extrair os betumes existente nas misturas betuminosas e os separar da matéria mineral, recorrendo ao uso de um solvente apropriado e a diferentes métodos (ver Figura 2.1.). A solubilização do betume é efectuada na mistura betuminosa desagregada, que, normalmente, é previamente sujeita a um ligeiro aquecimento para facilitar a sua desintegração, de modo a garantir uma maior área de exposição em contacto com o solvente. A solubilização pode ser realizada à temperatura ambiente (extracção a frio) ou elevando a temperatura para aumentar o poder de dissolução do solvente (extracção a quente).

#### 2.2.1.2.1 Extracção a frio – Centrifuga com papel de filtro

O método de extracção a frio com o recurso a centrifugadora com papel de filtro é talvez o método mais utilizado em todo o mundo para a determinação do teor de ligante solúvel [21].

A centrífuga (Figura 2.2.) contém uma bacia, com um volume que permite acomodar 1500 g ou 3000 g de misturas betuminosas, e duas tampas, uma, interna, para tapar a bacia e outra, externa, para fechar a centrífuga. Quando em funcionamento, a centrífuga deve permitir a rotação da bacia a uma velocidade controlada até 3600 rpm (rotações por minuto). A centrífuga tem um dreno que permite recolher a solução com betume que vai sendo expelida durante a centrifugação.



Figura 2.2 –Centrifugadora com papel de filtro existente no LNEC.

A mistura betuminosa é colocada no interior da bacia e coberta com um solvente apropriado. De seguida, coloca-se um filtro, seco, em papel (em forma de anel) em torno do bordo da bacia e deixa-se a mistura em contacto com o solvente durante um período de tempo que não ultrapasse 1 hora.

Durante a centrifugação, a solução de betume vai sendo expelida da bacia através do filtro e conduzida para fora da centrífuga por meio do dreno e recolhida num recipiente. Quando a solução deixar de fluir através do dreno interrompe-se a centrifugação e é adicionada uma nova quantidade de solvente (cerca de 200 ml a 500 ml, dependendo da quantidade de amostra) e a mistura é novamente centrifugada. Este último procedimento é repetido tantas vezes quantas as necessárias até que a solução extraída seja praticamente incolor [9]. A solução recolhida irá passar por um procedimento que permite eliminar a matéria mineral mais fina que possa estar contida na solução; estando esta etapa descrita no subcapítulo 2.2.1.3.

#### **2.2.1.2.2 Extracção a frio – Frasco rotativo**

Na extracção com frasco rotativo (Figura 2.3) utilizam-se frascos de metal que são colocados num aparelho que permite a sua rotação. A mistura betuminosa e o solvente são colocados no interior de tubos metálicos que têm uma capacidade de 250 ml a 2000ml. A quantidade de solvente utilizada é estimada de modo a que a concentração da solução após a solubilização do betume não exceda os 4%. Os tubos são então colocados no interior dos frascos metálicos e, por sua vez, no aparelho onde são colocados a uma rotação máxima de 20rpm durante um certo período de tempo que dependerá do tipo de amostra que se pretende analisar. Após esta fase de rotação o sistema fica em repouso durante pelo menos 2 minutos, finalizando assim o processo de extracção [9]. Após terminada a extracção, a solução de betume terá de passar por um processo de separação mineral, cujo a explicação está contida no subcapítulo 2.2.1.3.



Figura 2.3 – Frasco rotativo [23].

#### **2.2.1.2.3 Extracção a frio – Agitação**

Na extracção a frio por agitação, a mistura betuminosa e o solvente são colocados em recipientes fechados, cuja capacidade pode variar (por exemplo, 2000 ml e 3000 ml), decorrendo a extracção sob agitação durante pelo menos 30 minutos; finalizada a agitação os recipientes são deixados em repouso no mínimo 5 minutos para que ocorra sedimentação [9]. A proporção de solvente, em massa, deve corresponder a 1,6 ou 0,8 vezes relativamente à massa da mistura, quando esta tem mais de 5% ou menos

de 5% de betume, respectivamente. A matéria mineral mais fina que é arrastada na solução de betume é separada seguindo os métodos indicados na Figura 2.1.

#### 2.2.1.2.4 Extracção a quente – Método do extractor com filtro de papel

Para a extracção a quente pelo método do filtro de papel utiliza-se um aparelho constituído por várias partes, conforme é ilustrado na Figura 2.4. Este método para além da extracção, também recolhe e quantifica a água que possa existir na mistura através de um tubo colector graduado, necessário quando se pretende determinar o teor de ligante.

Neste método, o extractor consiste num recipiente cilíndrico, feito de uma malha metálica com abertura de 1 mm a 2 mm, cujo interior é forrado com papel de filtro. O extractor é colocado no interior de um vaso cilíndrico.

A mistura betuminosa é vertida para dentro do extractor e o solvente para dentro do vaso. O vaso é aquecido na base começando a destilação do solvente e da água. Qualquer água presente na amostra será recolhida no tubo colector, enquanto o condensado de solvente vai sucessivamente lavando a amostra, dissolvendo o betume. Se a quantidade de água exceder a capacidade do colector, a destilação é interrompida e a água é removida. A destilação começa novamente após a remontagem do aparelho e continua até a extracção estar completa e o receptor deixar de recolher água. A conclusão da extracção só pode ser dada como terminada quando o aparelho é desmontado de forma a examinar o agregado. A matéria mineral mais fina que possa estar presente na solução de betume é retirada conforme está descrito no subcapítulo 2.2.1.3.

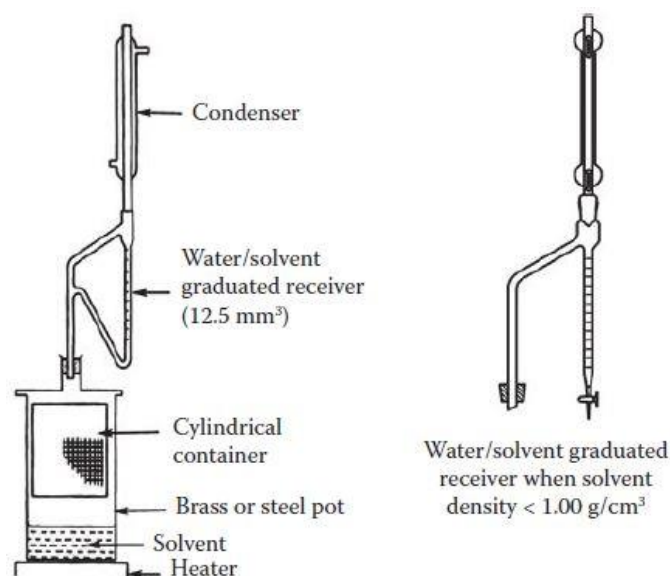


Figura 2.4 - Aparelho utilizado para a extracção a quente pelo método do filtro de papel [21].

#### **2.2.1.2.5 Extracção a quente – Método do extractor com filtro de malha metálica**

O método de extracção com filtro de malha metálica tem o mesmo princípio que o do método do filtro de papel, descrito anteriormente. Saliente-se como principal diferença as características do extractor, nomeadamente, o filtro, que neste caso é uma malha metálica com uma abertura de 63 µm, em forma de cartucho ou em forma cilíndrica [9]. O procedimento de extracção também é em tudo idêntico à extracção a quente com recurso a papel de filtro. A Figura 2.5 é a representação real de uma parte do aparelho utilizado neste tipo de extracção.



Figura 2.5 - Aparelho utilizado para a extracção a quente com filtro de malha metálica [24].

#### **2.2.1.2.6 Extracção a quente – Método do extractor Soxhlet**

Num outro método de extracção a quente recorre-se a um extractor do tipo Soxhlet modificado que é montado no sistema ilustrado na Figura 2.6. A mistura betuminosa é envolvida em papel de filtro, formando-se um invólucro que a retenha fisicamente. Esse involucro é colocado no Soxhlet. O solvente é introduzido no balão e por aquecimento procede-se à sua refluxagem, que vai permitindo a dissolução do betume nas sucessivas passagens do solvente pelo Soxhlet. A extracção é dada por terminada quando o solvente recolhido no extractor se tornar incolor. De modo a remover qualquer partícula mineral que possa estar contida na solução, esta terá de passar por um processo de separação descrito no subcapítulo 2.2.1.3.

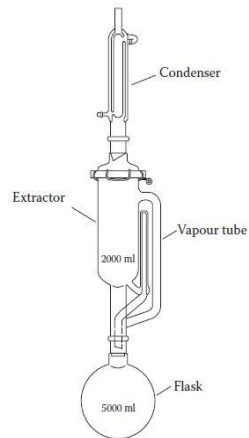


Figura 2.6 – Sistema de extração com Soxhlet modificado [21].

### 2.2.1.3 Separação de matéria mineral da solução com betume

Uma vez que, muito provavelmente, o extracto (solução de betume) irá conter matéria mineral fina, ou seja, uma parte da fracção do filler da mistura betuminosa, é necessário proceder à sua remoção. Essa separação é efectuada por sedimentação dos finos através de centrifugação. A norma europeia EN 12697-1 [9] preconiza três sistemas alternativos: centrifugadora de fluxo contínuo e centrifugadora do tipo 1 e do tipo 2. De acordo com essa mesma norma, os métodos de centrifugação devem ser seleccionados de acordo com o anterior processo de extração, conforme é indicado na Figura 2.1.

#### 2.2.1.3.1 Separação de matéria mineral – Centrifugadora de fluxo contínuo

O método de centrifugação de fluxo contínuo é utilizado para uma separação rápida, recorrendo a centrifugadora de fluxo contínuo com que permita atingir uma aceleração de  $3000 \text{ m/s}^2$ . No procedimento de ensaio, a solução com betume é depositada no funil situado na parte superior da centrifugadora e ajusta-se o fluxo da solução que entra para o copo da centrifugadora para aproximadamente  $100 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{min}$  [9]. Devido ao efeito centrífugo, as partículas minerais são depositadas no fundo do copo e o líquido espalha-se na parede e move-se para cima, sendo descarregado para fora através da tubagem de saída. A separação dá-se por finalizada quando toda a solução passou pela centrifugadora. A Figura 2.7 ilustra um tipo de centrifugadora de fluxo contínuo.



Figura 2.7 - Centrifugadora de fluxo continua.

### 2.2.1.3.2 Separação de matéria mineral – Centrifugadora do tipo 1

No método de separação mineral através da centrifugadora do tipo 1 utiliza-se uma centrifugadora com as seguintes características: 4 tubos com capacidade compreendida entre  $600 \times 10^3 \text{ mm}^3$  e  $1000 \times 10^3 \text{ mm}^3$ ; aceleração entre  $1,5 \times 10^4$  a  $3,0 \times 10^4 \text{ m/s}^2$  [9]. O tempo de centrifugação é calculado através de um gráfico apresentado na EN 12697-1 [9], anexo B2.3.1.1 (Figura 2.8) que está directamente relacionado com a aceleração da centrifugadora. A aceleração é obtida através da seguinte equação:

$$a = 1,097 \times \eta^2 \times r \times 10^{-5} \text{ [9]} \tag{2.1}$$

Onde:

- a é a aceleração da máquina, expressa em metros por segundo quadrado ( $\text{m/s}^2$ );
- $\eta$  é a velocidade angular, expressa em rotações por minuto (rpm);
- r é o raio interno dos tubos da centrifugadora, expressos em milímetros (mm)

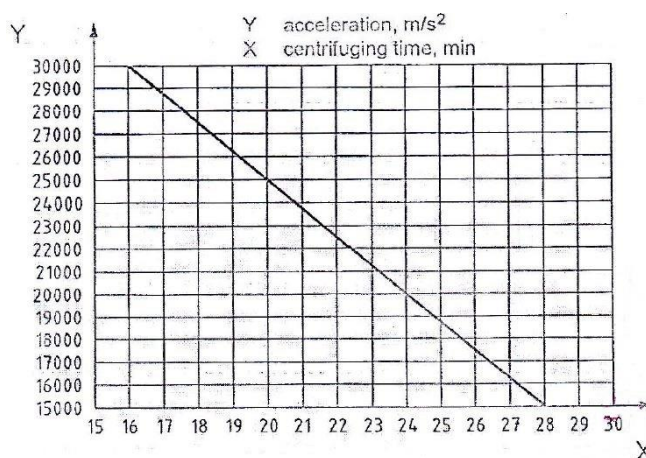


Figura 2.8 -Relação aceleração/tempo para a centrifugadora tipo 1[9].

### 2.2.1.3.3 Separação de matéria mineral – Centrifugadora do tipo 2

Este método é muito semelhante ao método anterior diferindo apenas na aceleração e na capacidade dos tubos. Neste processo, a centrifugadora terá de ter a capacidade de alcançar uma aceleração mínima de  $40 \times 10^3 \text{ m/s}^2$  e tem de estar equipada com tubos com uma capacidade mínima de  $40 \times 10^3 \text{ mm}^3$ . Em termos do procedimento, o é um tudo idêntico ao da separação através da centrifugadora do tipo 1, excepto na duração, que varia entre 15 minutos e 30 minutos, consoante o tipo de mistura [9].

## 2.2.2. Recuperação dos betumes

A recuperação do betume consiste na remoção do solvente por destilação utilizando dois métodos alternativos: do evaporador rotativo (EN 12697-3 [10]) ou da coluna de fraccionamento (EN 12697-3 [10]). A destilação sob vácuo com o evaporador rotativo é o mais recomendado para a recuperação de betumes modificados com polímeros [21].

O procedimento de destilação sob vácuo com o evaporador rotativo tem duas fases. Na primeira é onde se elimina a maior quantidade de solvente, sendo este processo relativamente simples, porque a solução apresenta uma baixa viscosidade. Na fase seguinte tem que se aumentar a temperatura e diminuir a pressão do vácuo, de um modo equilibrado, para remover vestígios de solvente que permanecem no betume sem, no entanto, alterar as propriedades do betume. As temperaturas e as pressões de vácuo são definidas em função do tipo de solvente utilizado no processo de extracção. A EN 12697-3 [10] sugere as condições de destilação que estão apresentadas na Tabela 2.2. Segundo esta norma é possível aplicar outras condições de temperatura e vácuo para ambas as fases, desde que as propriedades do betume não sejam alteradas. A norma refere ainda a eventual necessidade de se passar a uma terceira fase quando as condições de temperatura e de vácuo usadas na segunda fase não são suficientes (o borbulhar do betume permanece ao fim de 10 minutos).

As temperaturas requeridas para efectuar este procedimento são obtidas através do recurso a um banho de óleo aquecido e o vácuo através de uma bomba de vácuo. A solução de betume deve ser cuidadosamente vertida para o interior do balão de destilação, de modo a evitar um refluxo no interior do evaporador rotativo. O uso do evaporador rotativo para a recuperação de betume é usualmente menos demorada em relação às restantes possibilidades [5]. A Figura 2.9 é a representação esquemática de um típico evaporador rotativo.

Tabela 2.2 - Condições de destilação definidas na EN 12697-3 [10].

Solvent		First Phase		Second Phase		Extra
Description	Boiling Point °C	Temperature $T_1$ °C	Pressure $P_1$ kPa	Temperature $T_2$ °C	Pressure $P_2$ kPa	Temperature $T_3$ °C
Dichloromethane	40,0	45	85	150	1,3	175
1.1.1 Trichlorethane	74,1	80	30	160	2,0	185
Benzene	80,1	80	30	160	2,0	185
Trichlorethylene	87,0	90	40	160	2,0	185
Xylene	140	120	30	180	2,0	205
Toluene	110,6	110	40	160	2,0	185
Tetracloroethylene	121	110	40	160	2,0	180

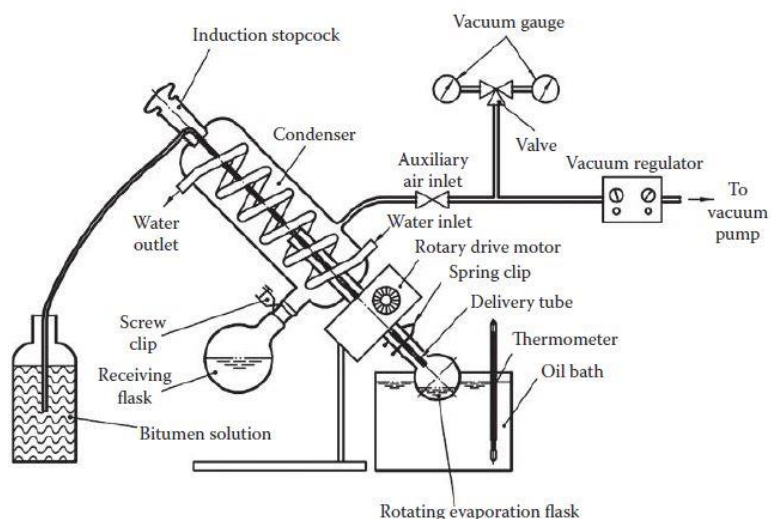


Figura 2.9 - Esquema de um evaporador rotativo [21].

### 2.2.3. Impacto da extracção e recuperação nas propriedades de especificação dos betumes

Quando se pretende caracterizar o betume existente numa mistura betuminosa por diferentes razões, entre outras, relacionadas com controlo de obra e com a reciclagem, é necessário extrair e recuperar o betume interferindo o menos possível nas suas propriedades. São diversas as possibilidades quanto aos solventes passíveis de dissolver e extrair o betume e quanto aos dispositivos e procedimentos para a extracção e recuperação, somando-se também a variabilidade dos próprios betumes.

Os betumes são produtos cuja a composição química está dependente da rama do petróleo, do perfil da refinaria e dos tratamentos posteriores à refinação. São também sistemas dinâmicos que evoluem (envelhecem) ao longo da sua utilização, evolução essa que está dependente das condições a que são sujeitos (temperatura, humidade, radiação ultravioleta, etc.), quer na fase de fabrico da mistura betuminosa e sua colocação em obra (envelhecimento na fase construtiva), quer durante a sua permanência no pavimento (envelhecimento em serviço). O aumento da polaridade dos compostos constituintes dos betumes decorrente do envelhecimento pode fazer variar os parâmetros de solubilidade

e também aumentar a afinidade para as superfícies dos agregados [7]. A introdução de polímeros nos betumes vem aumentar as variáveis do sistema interferindo, nomeadamente, nos parâmetros de solubilidade. Em betumes com elevado grau de modificação tem-se chegado mesmo a questionar a capacidade de extrair a totalidade do polímero [25]. Também tem sido questionado o modo como se olha para estes sistemas mais sofisticados, referindo-se como exemplo a sua estrutura: até que ponto é que o processo de extracção e recuperação alteram a morfologia, ou seja, a dispersão do polímero no betume. [7]

Encarando o processo de extracção e recuperação numa óptica de trabalho de laboratório mais corrente, é natural que se proponha a avaliação do seu impacto nas propriedades dos betumes e dos betumes modificados com polímeros que estão implementadas no quadro das especificações europeias (EN 12591 [26] e EN 14023 [27]). Deste modo, o mais comum é considerar propriedades como a penetração e a temperatura de amolecimento e também, no caso dos betumes modificados, a coesão e a recuperação elástica. Porém, numa perspectiva mais aprofundada, é necessário incluir estudos reológicos que contribuam para a avaliação do comportamento viscoelástico dos ligantes. É também importante considerar indicadores químicos e incluir ainda a análise da estrutura para a avaliação do grau de dispersão do polímero no betume.

Como vem sendo referido, não existe um processo de extracção e recuperação que se imponha de uma forma inequívoca e universal. Os laboratórios terão que fazer as suas opções para que a integridade dos ligantes seja respeitada o melhor possível. Na restante parte deste capítulo irão apresentar-se estudos que se consideram relevantes na avaliação do impacto dos processos de extracção e recuperação nas propriedades dos betumes, em especial dos betumes modificados com copolímeros de estireno e butadieno, que são o objecto desta dissertação.

I. Nösler [25] apresenta um trabalho muito interessante acerca deste tema, cujo objectivo foi avaliar a influência de diferentes condições de extracção nas propriedades de betumes modificados com elevado grau de modificação (PmB-H, *polymer modified bitumen – highly modified*), contendo 5% de polímero e todos do mesmo tipo (PMB40-160/65-H), dentro das exigências alemãs. Estudaram-se três betumes modificados com polímeros diferentes: SBS linear (betume LIN1), SB (betume LIN2) e SBS radial (betume RAD).

Foram efectuadas extracções dos betumes a partir de misturas fabricadas em laboratório usando diferentes métodos e solventes: extracção com Soxhlet usando como solvente o diclorometano; extracção com centrifugação usando como solvente o tricloroetileno; extracção com centrifugação usando como solvente o tolueno. A recuperação de todos os betumes foi realizada pelo método do evaporador rotativo seguindo a norma de ensaio EN 12697-3 [10]. Para avaliar isoladamente o efeito do fabrico das misturas betuminosas, os betumes foram dissolvidos nos referidos solventes e procedeu-se à sua recuperação. Neste último caso, para avaliação do efeito da presença de solventes, criaram-se duas

situações extremas: numa a evaporação do solvente não foi completa; na outra fizeram-se duas passagens no evaporador rotativo. Foram efectuados envelhecimentos pelo método *RTFOT* (*Rolling Thin-Film Oven Test*) na perspectiva de avaliar o efeito do envelhecimento que ocorre aquando do fabrico da mistura betuminosa. Na Tabela 2.3. apresentam-se as siglas utilizadas por I. Nösler, para a identificação dos tratamentos efectuados às amostras.

Tabela 2.3- Siglas utilizadas por I. Nösler para a identificação das amostras nos gráficos com os resultados dos ensaios [25].

Betumes caracterizados	Siglas
<i>Original</i>	O
<i>Envelhecido (RTFOT)</i>	RT
<i>Extraído com diclorometano pelo método do extractor Soxhlet e recuperado pelo método do evaporador rotativo</i>	S-M
<i>Extraído com tricloroetileno pelo método da centrífuga e recuperado pelo método do evaporador rotativo</i>	E-TC
<i>Extraído com tolueno pelo método da centrífuga e recuperado pelo método do evaporador rotativo</i>	E-T
<i>Dissolvido em tricloroetileno e insuficientemente recuperado pelo método do evaporador rotativo</i>	O-D-P
<i>Dissolvido em tricloroetileno e recuperado duas vezes pelo método do evaporador rotativo</i>	O-D

Na caracterização dos betumes obtiveram-se os valores de penetração com agulha a 25°C e de temperatura de amolecimento, pelo método do anel e bola apresentados, respectivamente, na Figura 2.10 e na Figura 2.11.

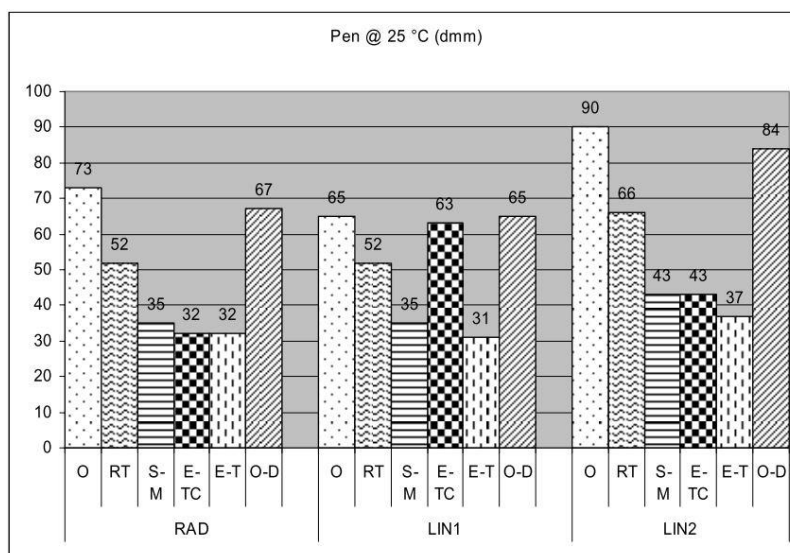


Figura 2.10 - Valores de penetração com agulha a 25°C obtidos por I. Nösler [25].

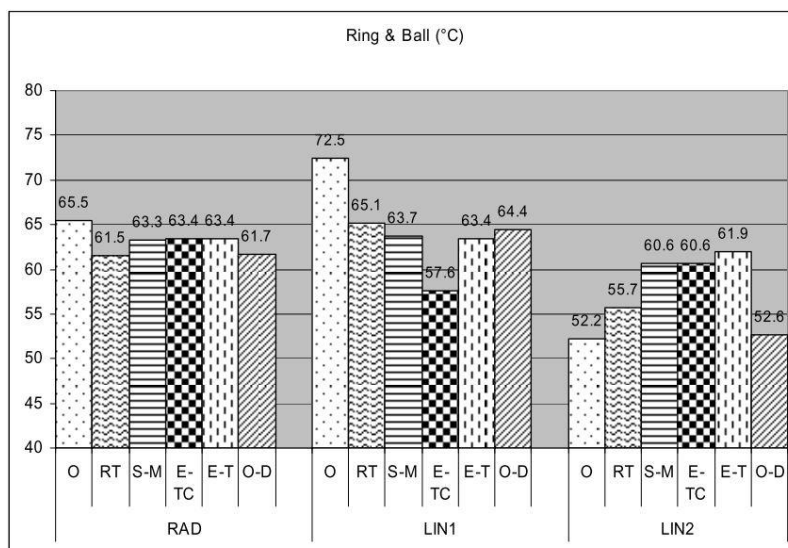


Figura 2.11 - Valores de temperatura de amolecimento obtidos por I. Nösler [25].

Com estes resultados de penetração, I. Nösler concluiu que com a extração e recuperação a penetração decresce, atingindo-se níveis próximos entre si (apenas a penetração do betume LIN1 extraído com tricloroetileno (E-TC) distancia desta tendência), o que significa que o endurecimento do betume é de um modo geral independente do método de extração e do solvente utilizado. Também é possível verificar que o betume dissolvido com tricloroetileno e recuperado, passando duas vezes pelo evaporador rotativo (O-D), é o que apresenta valores de penetração mais próximos do betume original (O).

Relativamente à temperatura de amolecimento, os resultados apresentados na Figura 2.11 indicam que estes são bastante independentes do processo de extração e do solvente utilizado, pois para cada betume os valores são muito próximos. O betume LIN1 extraído com tricloroetileno (E-TC) mantém-se como uma exceção, uma vez que tem uma temperatura de amolecimento significativamente menor comparativamente aos betumes LIN1 resultantes das outras extrações. Noutra constatação, verifica-se que os resultados após extração são bastante dependentes do tipo de ligante: para o betume RAD, modificado com SBS radial, as descidas da temperatura de amolecimento são muito ligeiras; para o betume LIN1, modificado com o BS linear, a descida dos valores é bastante mais acentuada; para o betume LIN2, modificado com SB, a alteração da temperatura dá-se no sentido inverso, isto é, registam-se aumentos da temperatura de amolecimento nos betumes extraídos. Os betumes RAD e LIN1 dissolvidos em tricloroetileno e recuperados (O-D) mostram descida da temperatura de amolecimento comparativamente com as amostras originais (O), porém não se detecta diferença relativamente ao betume LIN2.

I. Nösler também efectuou ensaios de recuperação elástica de modo a avaliar as propriedades elásticas após elevado alongamento dos betumes modificados, estando os resultados expostos na Figura 2.12. Observa-se que os betumes modificados RAD e LIN1 no seu estado original apresentam elevadas recuperações elásticas, enquanto que o LIN2 exhibe uma recuperação mais baixa, que pode ser devida à

estrutura do polímero: copolímero dibloco. Denota-se que todos os betumes após RTFOT demonstram uma ligeira diminuição da recuperação elástica. As perdas de elasticidade verificadas nos betumes extraído indicam que o comportamento é independente das condições de extracção para os três tipos de betumes, excepto para a amostra LIN2 extraída com tolueno que mostra uma queda muito maior comparativamente às das restantes extracções [25].

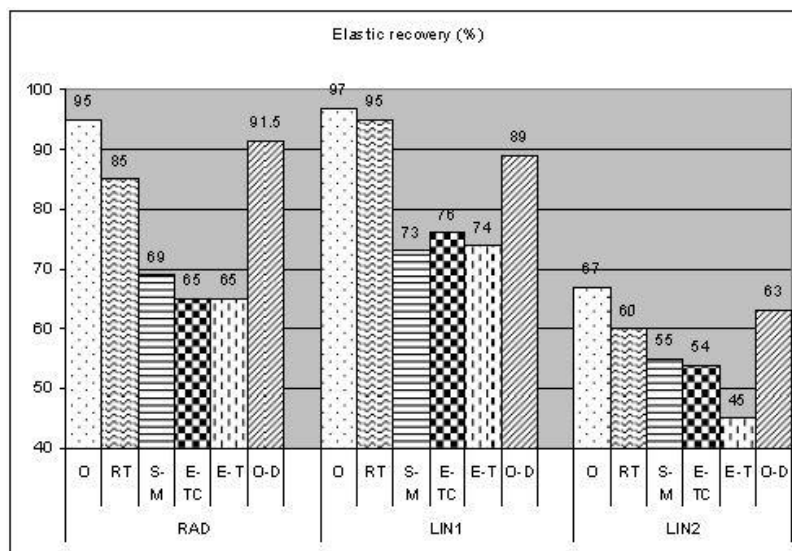


Figura 2.12 - Valores de recuperação elástica obtidos por I. Nösler [25].

A dissolução de um betume modificado e a sua recuperação, sem que seja efectuado um processo de mistura com os agregados, tem apenas alguma influência nas propriedades, com variações relativas aos valores dos betumes originais, dentro ou muito próximo dos 10% [25]. A extracção e recuperação dos betumes a partir das misturas betuminosas provocam alterações nas propriedades (aumento da consistência – endurecimento- e perda de resposta elástica) que, de um modo geral, são independentes do método de extracção e dos solventes utilizados. São várias as causas que são apontadas por I. Nösler que podem justificar essas alterações: envelhecimento durante o fabrico da mistura betuminosa e envelhecimento durante o processo de extracção e recuperação com possível degradação do polímero; extracção incompleta, com parte do polímero a permanecer junto da fracção mineral; evaporação incompleta do solvente. Através de análises químicas confirmou-se a presença de solvente nas amostras e a degradação dos polímeros durante a mistura dos betumes com os agregados. Assinala-se também que o RTFOT não conseguiu simular essas degradações dos polímeros [25].

Uma das principais mensagens do trabalho realizado por I. Nösler é a importância de minimizar a presença de vestígios de solvente, uma vez que pode alterar as propriedades dos betumes, tendo-se constatado, por exemplo, que 0,9% de solvente em massa pode resultar numa diminuição de 6°C na temperatura de amolecimento.

A morfologia, obtida na análise por microscopia óptica com fluorescência ultravioleta, foi também avaliada naquele estudo. Na Figura 2.13 mostram-se algumas das imagens respeitantes ao betume LIN1.

É observável que, de todas as amostras desse betume, a que mais se aproxima do original é a que resulta da dissolução em tricloroetileno e da recuperação com dupla passagem pelo evaporador rotativo (LIN O-D). A diferença constatável de morfologias nas amostras extraídas e recuperadas das misturas betuminosas deve-se à degradação dos polímeros, com quebra de cadeias e consequente diminuição das massas moleculares, e também à presença de solvente.

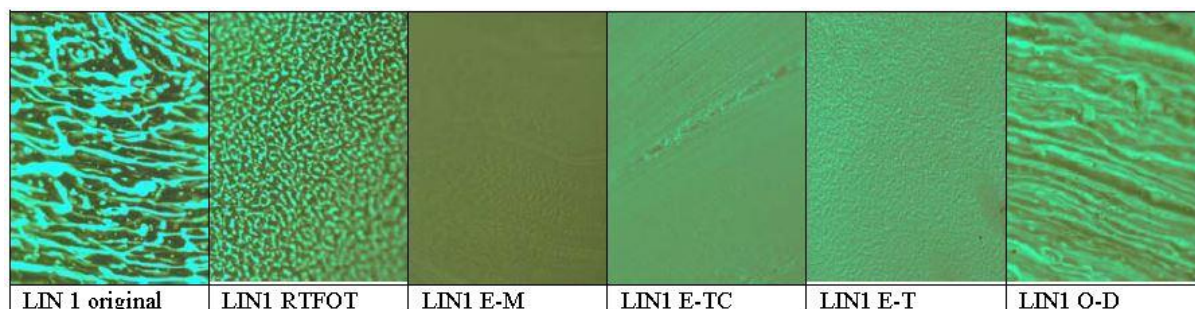


Figura 2.13 – Morfologias do betume LIN1 em várias fases [25].

No trabalho realizado por N. Piérard, em 2009 [28], foram avaliados dois métodos de extracção a frio (frasco rotativo e agitação), utilizando diferentes solventes (tolueno, diclorometano e tricloroetileno), a que se seguiu a recuperação do betume com evaporador rotativo. Foi também avaliada a dissolução dos betumes nos mesmos solventes. Os betumes alvo deste estudo são modificados com SBS e foram fabricados com betumes de base com diferentes proveniências, com vários teores de polímero e também com polímeros SBS e com diferentes características (estrutura (linear e radial), teor de estireno e massa molecular). As principais conclusões do estudo são as seguintes: o tolueno é mais eficiente na dissolução e extracção dos betumes modificados; quer os solventes quer os métodos de extracção causam alterações na penetração e na temperatura de amolecimento, embora esta última seja por vezes menos sensível.

No projecto Re-road [29] pretendeu avaliar-se a influência de diferentes métodos de extracção de betumes em três misturas betuminosas, recorrendo a diversas parcerias laboratoriais onde foram respeitadas a EN 12697-1 [9] e a EN 12697-3 [10], como se pode observar na Tabela 2.4. Duas dessas misturas, com 10 anos de serviço, são as seguintes: *RA(VI)* que contém betume modificado por mistura química com SBS; *PRA* que contém betume modificado por mistura física com SBS. Este projecto focou-se na análise das seguintes propriedades: penetração a 25°C, temperatura de amolecimento e no grau de oxidação por espectroscopia no infravermelho.

Tabela 2.4 - Métodos utilizados para extracção e separação mineral de betume no projecto Re-road [29].

Standard method :	BRRC	IBDiM	IFSTAR	LR-Aix	TUBS	ZAG
<b>1. EN-Methods for binder extraction</b>						
Hot extractor		X	X	X (1)	X (2)	
Soxhlet						
Bottle rotation machine	X (2,3)					
Centrifuge extractor						
Cold mix dissolution of bitumen by agitation				X (2)		
<b>Alternative method :</b>						
Automatic extraction and centrifuge apparatus	X (1)				X (1)	X
<b>2. EN-Methods for the separation of mineral matter</b>						
Continuous flow centrifuge	X (2,3)	X	X	X (1)	X (2)	
Pressure filter						
Bucket centrifuge type 1						
Bucket centrifuge type 2				X (2)		
<b>Alternative method :</b>						
Automatic extraction and centrifuge apparatus	X (1)				X (1)	X
<b>3. Solvent</b>						
Toluene (Tol)	X (2)				X (2)	
Trichlorethylene (TCE)	X (1)				X (1)	X
Dichloromethane (DCM)	X (3)					
Perchloroethylene (PCE)		X	X	X (1,2)		

Na Figura 2.14 verifica-se que para as misturas PRA e RA(VI), o método de extracção e o solvente utilizado têm algum impacto sobre o teor de betume que é extraído, o que pode ser devido ao seu estado avançado de envelhecimento, levando, conseqüentemente, à maior dificuldade na sua solubilização e recuperação. Deste modo, na escolha do método de extracção e do solvente tem que se ter em conta as características do betume [29]. Também se verifica que, para um dado solvente, o método utilizado para a extracção não conduz aos mesmos resultados, como é caso do percloroetileno, que apresenta resultados muito distintos quando o método de extracção é realizado a frio ou a quente.

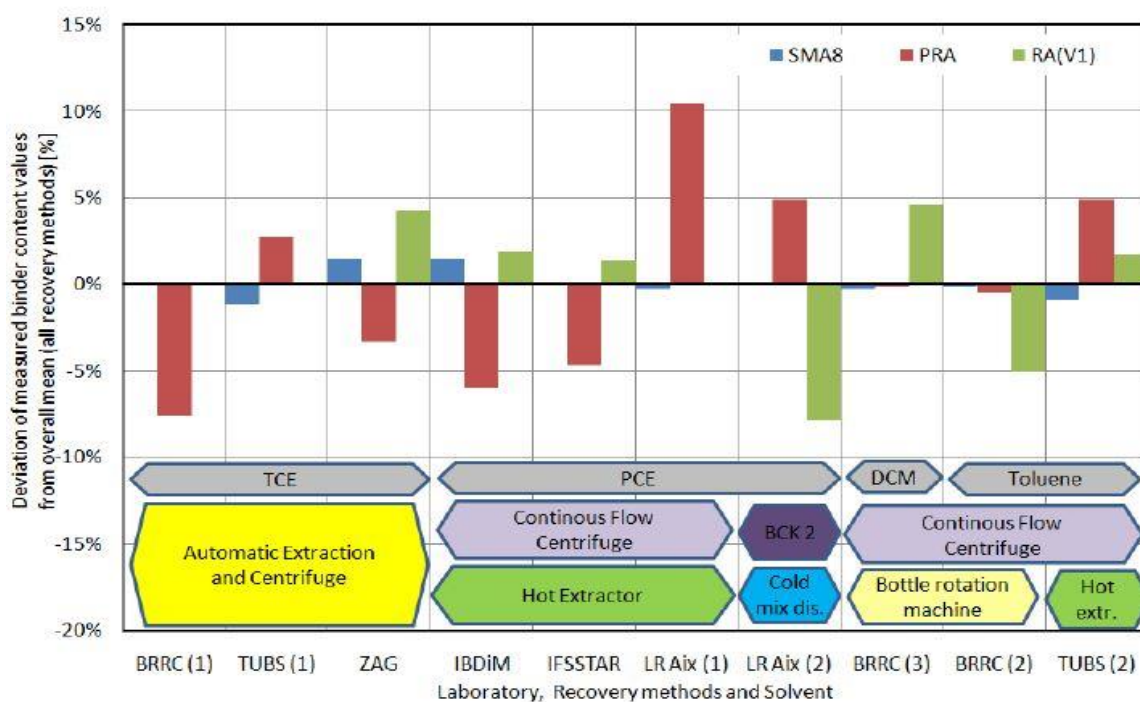


Figura 2.14- Desvio padrão do teor de betume [29]

No seguimento deste estudo [29] apura-se que o uso do tricloroetileno em conjunto com a extracção e centrifugação automáticas resulta em valores de penetração mais baixos em comparação com os restantes métodos, enquanto que a extracção com tolueno e diclorometano resulta em valores relativamente altos (Tabela 2.5 e Figura 2.15). Em relação à temperatura de amolecimento, a dispersão dos resultados está em torno da média, dentro dos 3%, salvo uma excepção (Tabela 2.5 e Figura 2.16).

Tabela 2.5- Projecto Re-road – Valores de penetração e temperatura de amolecimento dos betumes recuperados [29].

Lab / Sample	Solvent	Extraction method	PRA		RA(V1)	
			Pen [1/10mm]	T <sub>RA8</sub> [°C]	Pen [1/10mm]	T <sub>RA8</sub> [°C]
TUBS (1)	TCE	Automatic extraction and centri fuge (hot dissolution)		73.0	10	80.0
ZAG			10	74.1	9	83.8
IBDIM	PCE	Hot extractor		72.2	10	82.2
IFSSTAR				73.4	12	80.5
LR-Aix (3)	DCM	Cold dissolution	12	73.2	12	85.7
BRRC (3)		Bottle rotation machine (cold dissolution)		69.6	9	
BRRC (2)	Tol	Hot extractor		73.1	13	80.4
TUBS (2)					72.8	12
<b>Mean:</b>			<b>11</b>	<b>72.7</b>	<b>10.9</b>	<b>82.5</b>
<b>St. Dev.</b>			<b>1.4</b>	<b>1.4</b>	<b>1.6</b>	<b>2.3</b>

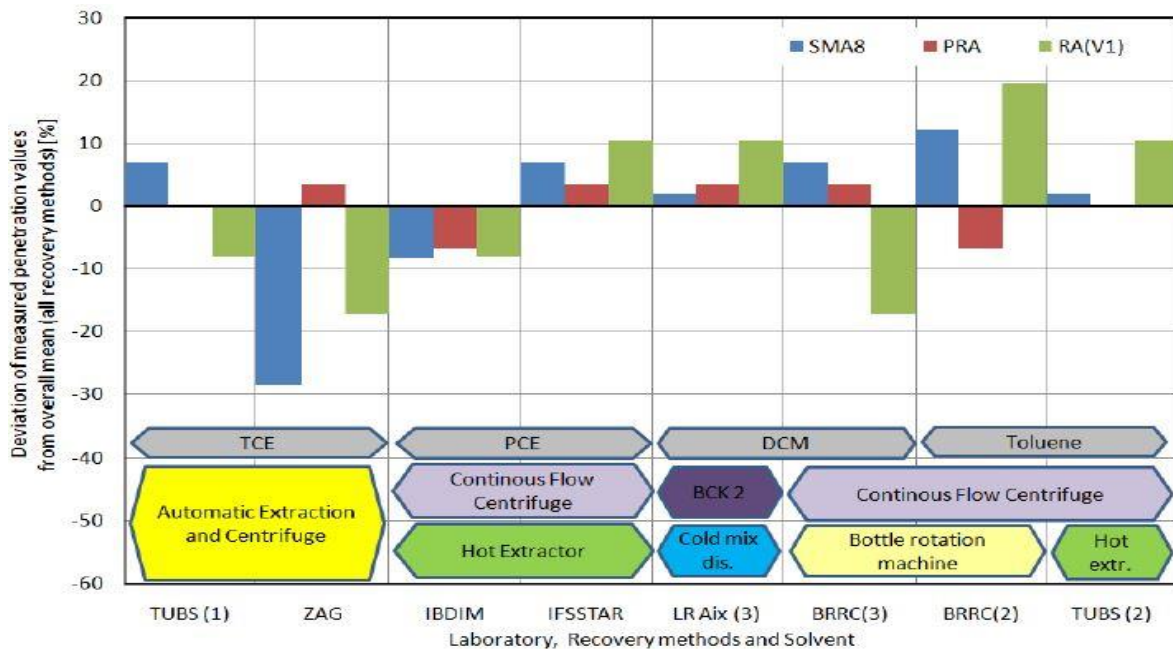


Figura 2.15- Desvio padrão relativo à penetração [29].

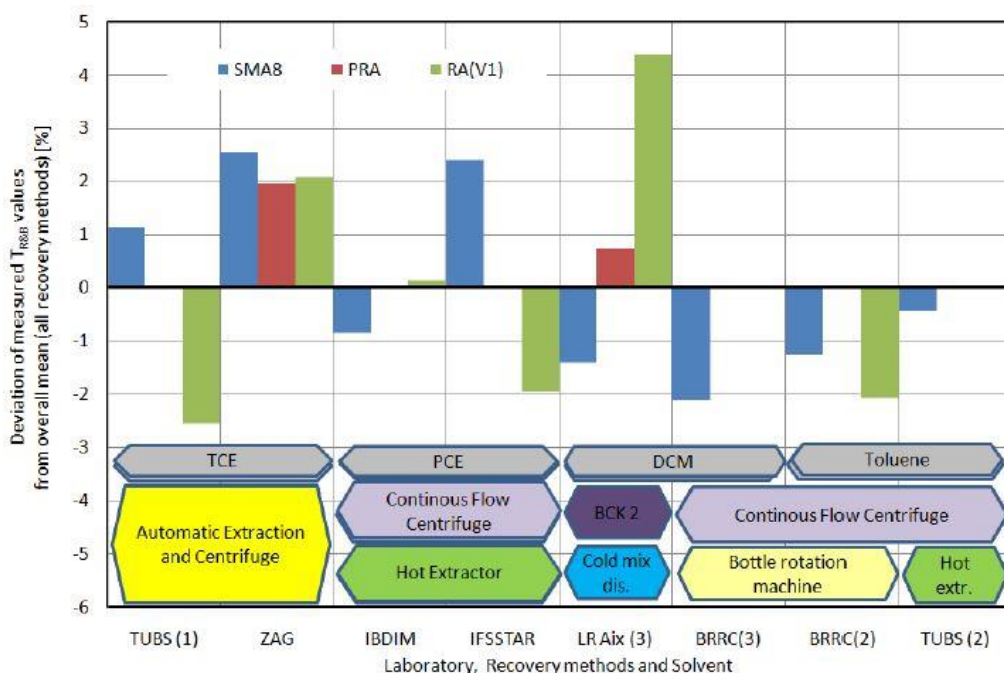


Figura 2.16- Desvio padrão relativo à temperatura de amolecimento [29].

V. L. Mouillet [29] afirma que quando se trata da recuperação de um betume envelhecido, a escolha do método de extração e do solvente pode conduzir a valores mais dispersos de penetração e de temperatura de amolecimento. Tal pode dever-se à dificuldade em extrair completamente o ligante quando está numa fase de envelhecimento considerável, para além da dificuldade acrescida pela existência de polímeros, no caso dos betumes modificados.

Martin Hugener [30] procurou uma abordagem que separasse o processo de recuperação do processo de extração da mistura, realizando primeiramente uma recuperação dos betumes sem extração (por dissolução directa do betume) e posteriormente uma recuperação do ligante de uma mistura betuminosa. Foram estudados cinco solventes e cinco betumes modificados, passando-se, no presente trabalho, a analisar apenas três desses betumes (Tabela 2.6).

Tabela 2.6 - Betumes modificados utilizados no estudo de Martin Hugener na recuperação e extração (adaptado de [30]).

Sigla	Classificação de acordo com a EN 14023	Penetração (10 <sup>-1</sup> mm)	Temperatura de amolecimento (°C)	Polímeros
A	PmB 65/105-45	74	54,1	SBS
C	PmB 65/105-60	78	81,0	SBS
I	PmB 45/80-65	62	74,2	SBS

O processo de recuperação é constituído por duas fases [30]. Na primeira fase é onde a maior parte do solvente é destilado a uma temperatura considerável e acompanhado com a presença de um ligeiro vácuo, enquanto que a segunda fase serve para remover o solvente residual através de baixas pressões, de temperaturas elevadas e durante um período de tempo definido. No estudo em causa, a recuperação

foi realizada de acordo com a norma EN 12697-3 [10], mas com ligeiras modificações sugeridas por Pittet [31]. Na Tabela 2.7 indicam-se as condições utilizadas.

Tabela 2.7- Parâmetros de destilação utilizados no processo de recuperação conduzido por Martin Hugener [30].

Solvente	Abreviatura	Temperatura de ebulição [°C]	1ª Fase		2ª Fase	
			Temperatura/Pressão [°C]/[kPa]	Tempo [min]	Temperatura/Pressão [°C]/[kPa]	Tempo [min]
Diclorometano	DCM	40	115/40	variável	150/1,3	10±0,5
Tetracloroetileno	TCE	121	145/40	variável	145/2,0	20±0,5
Tolueno	Tol	110,6	145/40	variável	145/2,0	20±0,5
Xileno	Xyl	140	120/18	variável	180/2,0	20±0,5

É possível constatar na Figura 2.17 algumas diferenças nos valores de penetração e de temperatura de amolecimento dos betumes dissolvidos e recuperados comparativamente aos originais (betumes A, C e I). Na generalidade, as características do ligante recuperado dependem do betume em análise, do tipo de solvente e das condições de ensaio. Conclui-se também que, para um dado betume e solvente, nem sempre a alteração da penetração corresponde a uma variação da temperatura de amolecimento e vice-versa [30].

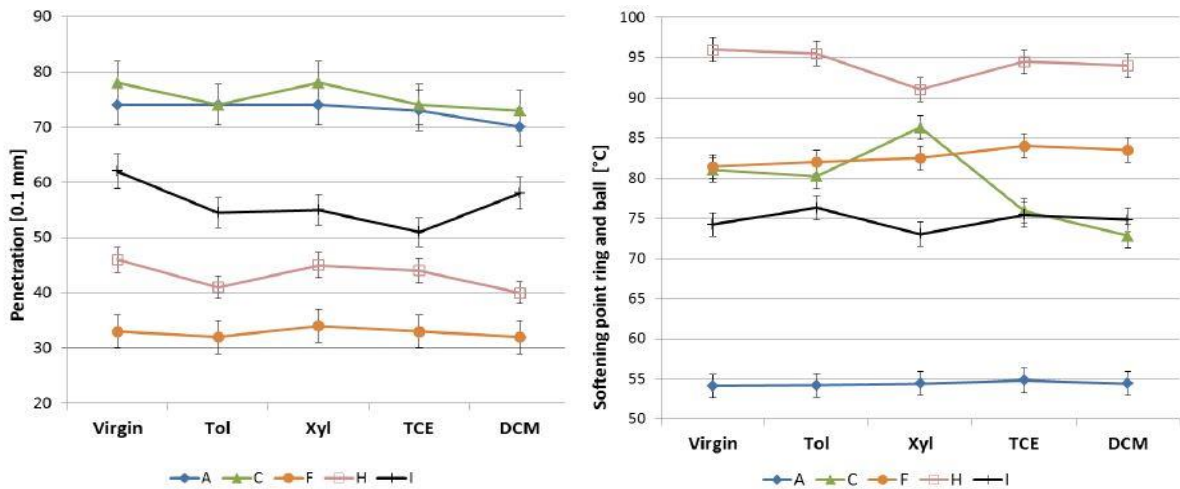


Figura 2.17- Penetração e temperatura de amolecimento dos betumes originais extraídos e recuperados a partir de misturas betuminosas [30].

No seguimento do seu trabalho, Martin Hugener avaliou a penetração e temperatura de amolecimento dos betumes extraídos e recuperados das misturas betuminosas utilizando os mesmos solventes (Figura 2.18). É possível observar para as três amostras a diminuição na penetração e o aumento da temperatura de amolecimento, que estão associados ao envelhecimento sofrido pelos betumes durante o processo de fabrico das misturas. O betume C é uma exceção porque apresenta valores variáveis relativamente à temperatura de amolecimento para cada solvente utilizado.

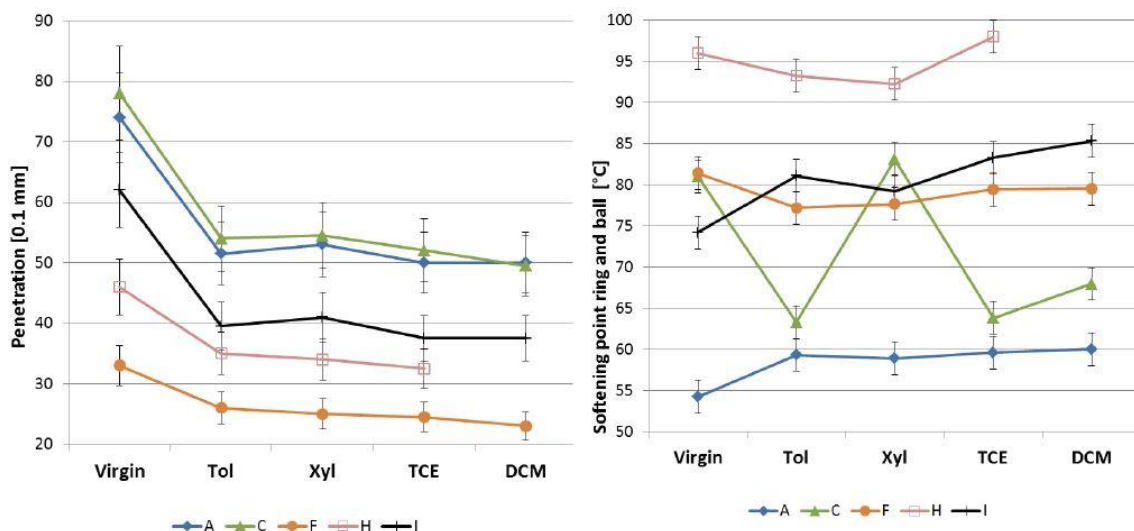


Figura 2.18- Penetração e temperatura de amolecimento dos betumes extraídos e recuperados após dissolução em vários solventes [30].

Ainda no âmbito do mesmo trabalho, analisou-se a influência que o processo de extracção e de recuperação causam na recuperação elástica dos betumes, tendo-se constatado que as variações registadas estão dentro da dispersão dos resultados (Figura 2.19) [30].

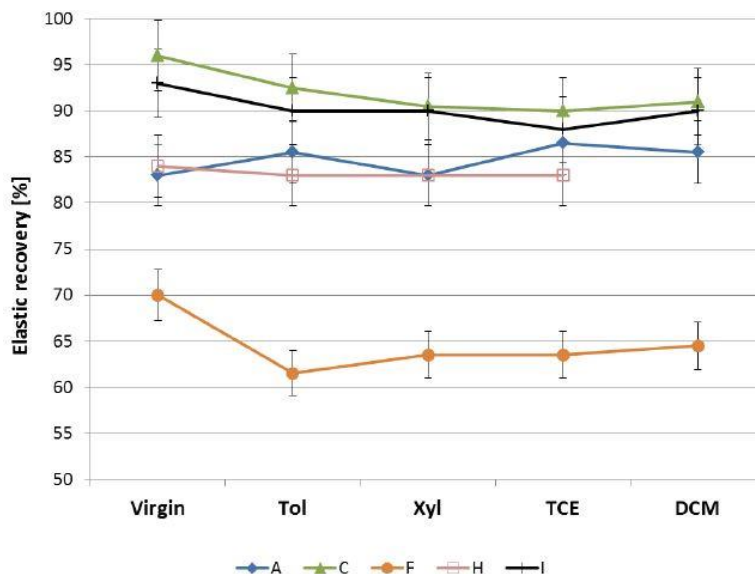


Figura 2.19 - Recuperação elástica dos betumes originais e após extracção e recuperação [30].

M. Hugener estudou a presença de solvente após os processos de extracção e recuperação, uma vez que pode causar alterações nas propriedades dos betumes. Deste modo, o conteúdo de solvente foi determinado por cromatografia de permeação de gel (GPC, *Gel Permeation Chromatography*) com detenção por UV. Os resultados de GPC indicaram a existência de resíduos de solventes inferiores a 0,3%, sendo que no caso do tolueno a presença de solvente anda em torno de 0,1%. Este fenómeno pode explicar alguns dos resultados anteriormente expostos, como o caso da temperatura de amolecimento após a extracção [30]. De acordo com I. Nösler [25], a presença de solvente nos betumes causa

diminuição da temperatura de amolecimento em aproximadamente 6°C quando a presença de solvente é cerca de 0,9%, em massa, particularmente para o caso do tricloroetileno.

Ainda no âmbito do trabalho realizado por Hugener [30] procedeu-se ao estudo da dispersão do polímero por microscopia de fluorescência, antes e após a extracção e recuperação, que se encontra representado na Figura 2.20 e Figura 2.21. Pode verificar-se que nos betumes virgens a dispersão dos polímeros é homogénea, mas por vezes apresenta uma maior aglomeração da fase polimérica. O betume A destaca-se dos restantes por ter uma fase polimérica homogénea e por não haver separação das regiões de betume e polímero. O betume I recuperado tem uma morfologia com alterações significativas quando se usam como solventes o tolueno, diclorometano e xileno. Em relação aos restantes betumes, estes não revelaram de alterações significativas durante o processo de extracção e recuperação [30]. Isto indica que não existe qualquer correlação entre a dispersão dos polímeros e as propriedades anteriormente apresentadas.

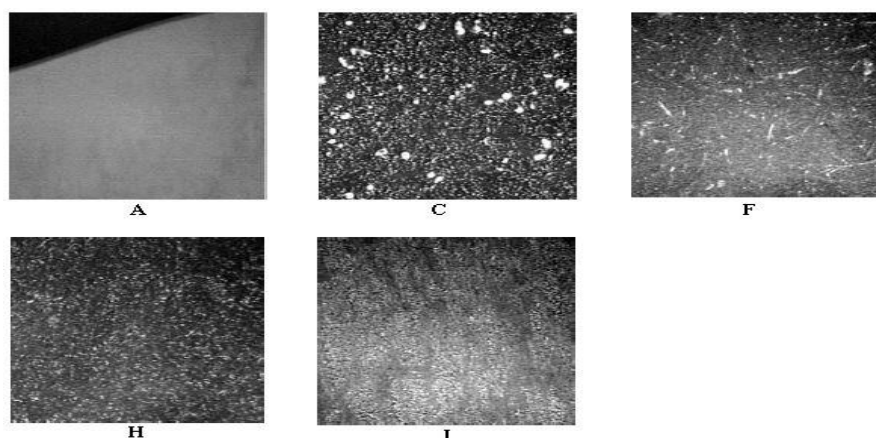


Figura 2.20 - Dispersão dos polímeros nos betumes originais (factor de ampliação 200x) [30].

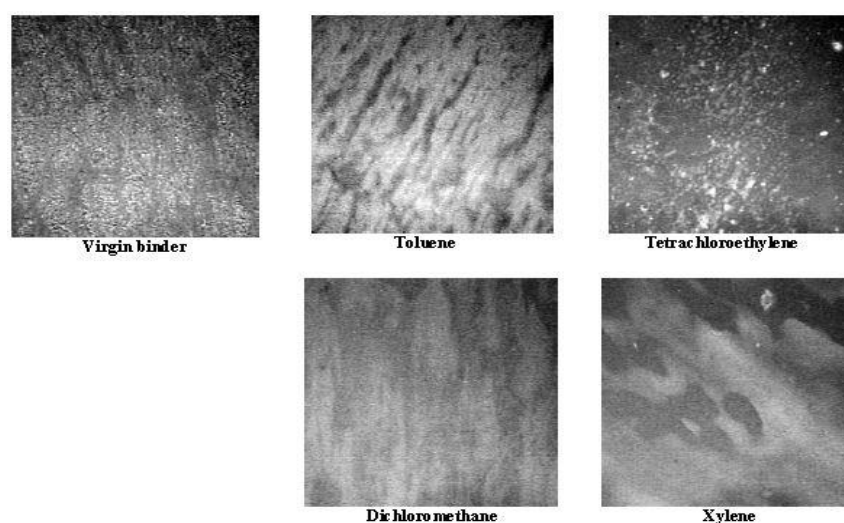


Figura 2.21 – Dispersão do polímero no betume I (factor de ampliação 200x) [30].

Hugener [30] concluiu que, para os betumes estudados, a solubilização do betume e sua posterior recuperação não afectam, de um modo geral, a penetração e a temperatura de amolecimento dos betumes. Contudo, quando se procede à extracção e recuperação, o efeito do envelhecimento é um aspecto preponderante pois provoca alterações pronunciadas nos betumes, diminuindo deste modo os valores da penetração. Em relação aos outros dois ensaios, o envelhecimento do betume não é tão notório.

#### **2.2.4. Impacto da extracção e recuperação nas propriedades reológicas dos betumes**

Até aqui foram apenas relatados resultados de propriedades, como a penetração e a temperatura de amolecimento, que têm servido de base para as especificações de betumes (EN 12591 [26]) e de betumes modificados com polímeros (EN 14023 [27]). Contudo, estas propriedades não permitem a avaliação do comportamento viscoelástico dos betumes, o que só pode ser conhecido através da caracterização reológica. São vários os meios de ensaio para o fazer, dando-se relevo aos ensaios dinâmicos mecânicos em que se mede a resposta a uma solicitação sinusoidal; os materiais são submetidos a uma deformação periódica medindo-se a tensão resultante, ou vice-versa. Estas medições são geralmente realizadas na região viscoelástica linear, na qual a resposta do betume é independente dos níveis de deformação e de tensão aplicados.

A partir daqueles ensaios reológicos pode calcular-se o módulo de corte complexo ( $G^*$ ), que é a função material directamente associada à resposta a uma deformação sinusoidal e que pode ser considerado como uma medida da resistência total de um material à deformação quando exposto a repetidas solicitações de corte. O módulo de corte complexo ( $G^* = G' + G''$ ) tem uma parte real ( $G'$ ), denominada por módulo conservativo, que está em fase com a deformação e que representa a sua componente elástica, ou seja, que está relacionada com energia armazenada em cada oscilação. A parte imaginária do módulo de corte complexo ( $G''$ ), denominada por módulo de perdas ou dissipativo, está em fase com a velocidade de deformação e representa a sua componente dissipativa. O ângulo de perdas ( $\delta$ ), também denominado por ângulo de fase, mede a diferença de fase entre a tensão e deformação, sendo o seu valor dado por:  $\tan \delta = G''/G'$ . O ângulo de fase é considerado como uma medida do balanço do comportamento viscoelástico dos betumes, permitindo a quantificação relativa entre a deformação instantânea e a retardada. Com o comportamento elástico puro tem-se  $\delta = 0^\circ$ , pois a tensão de resposta está em fase com a deformação, enquanto que no comportamento viscoso puro tem-se  $\delta = 90^\circ$ . Entre estes dois extremos o comportamento do material é considerado viscoelástico.

O Diagrama de Black é uma representação gráfica entre o módulo de corte complexo e o ângulo de fase e tem sido muito utilizado para avaliação do efeito da modificação dos betumes com polímeros, do envelhecimento e da extracção e recuperação dos betumes a partir das misturas betuminosas no comportamento viscoelástico. Os valores do gráfico são obtidos através de ensaios dinâmicos com

varrimento em frequência a determinadas temperaturas, havendo também quem considere os resultados de ensaios com varrimento de temperatura a determinadas frequências. No Diagrama de Black os valores não estão associados nem às temperaturas nem às frequências a que foram obtidos, ou seja, os valores são considerados como um todo, independentemente das condições de ensaio. Este tipo de representação faz sentido para os ligantes em que é cumprido o princípio de sobreposição tempo-temperatura (TTSP – *Time Temperature Superposition Principle*), de acordo com o qual o efeito do aumento do tempo de carregamento (ou diminuição da frequência) nas propriedades mecânicas do material é equivalente ao aumento da temperatura [16].

Num trabalho realizado por Xiaohu Lu [32] obtiveram-se os Diagramas de Black, que constam na Figura 2.22, de um betume 70/100 e de um betume modificado com SBS do tipo 70/100-75, ambos no seu estado original, após envelhecimento em laboratório (envelhecimento pelo *Rolling Thin Oven Tests*, RTFOT), seguido do envelhecimento em câmara sob pressão de ar – PAV, *Pressure Ageing Vessel*) e após envelhecimento em serviço (com recuperação do betume). Analisando as curvas do betume 70/100 denota-se a sua convergência quando se caminha tanto para a região dos módulos mais elevados, ou seja, no sentido do comportamento vítreo, com  $\delta$  a tender para  $0^\circ$ , como para a região dos módulos mais baixos, no sentido do comportamento de um líquido viscoso puro, com  $\delta$  a tender para  $90^\circ$ . A regularidade das três curvas revela o cumprimento do TTSP [16]. O envelhecimento do betume tem uma acção dupla: aumento do módulo de corte complexo, causado pelo endurecimento do betume; diminuição do ângulo de fase, devido ao aumento da resposta elástica [16]. O balanço das diferentes magnitudes destes dois efeitos deslocou a curva dos betumes envelhecidos (envelhecimento RTFOT+PAV e em serviço) para menores ângulos de fase quando se considera um determinado módulo.

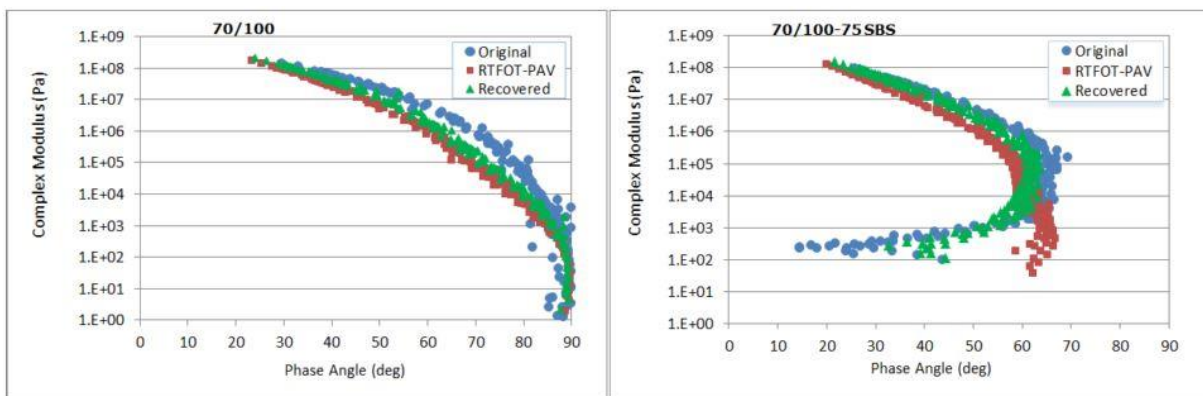


Figura 2.22 – Diagramas de Black de betumes obtidas por Xiaohu Lu [32].

O comportamento viscoelástico dos betumes está dependente da sua composição química e estrutura. Um estudo realizado por Eckmann [33] vem confirmar essa importância, envolvendo a caracterização reológica de três betumes pertencentes à mesma classe de penetração, 70/100, mas com diferentes estruturas: betumes A, B e C, com estruturas do tipo “GEL”, “SOL-GEL” e “SOL”, respectivamente. Na Figura 2.23 mostram-se os Diagramas de Black relativas a esses betumes após o seu envelhecimento

no RTFOT. Apesar das curvas convergirem na zona dos módulos elevados, a sua evolução é diferente. Quanto menor for a estruturação do betume (evolução do betume A para o C) mais elevado é o seu ângulo de fase (para um determinado módulo) e mais “rápida” é a evolução para um comportamento viscoso com a diminuição do  $G^*$ . Outra observação relaciona-se com a “regularidade” da curva. No betume C (tipo “SOL”), a sobreposição e a continuidade entre os resultados obtidos a diferentes temperaturas e frequências são bastante boas. O mesmo já não se verifica para os betumes A e B. Esse progressivo “afastamento” do princípio TTSP pode ser atribuído a um comportamento reológico mais complexo associado a certas interações que se estabelecem entre os constituintes dos betumes. Também Planche [34] e Chailleux [35] referem-se a este efeito causado pela estruturação dos betumes. Airey [36] salienta que os betumes com elevados teores de parafinas e com elevada estruturação causada pelos asfaltenos, e que os betumes modificados com elevados conteúdos em polímeros são sistemas que tendem a afastar-se da situação de TTSP.

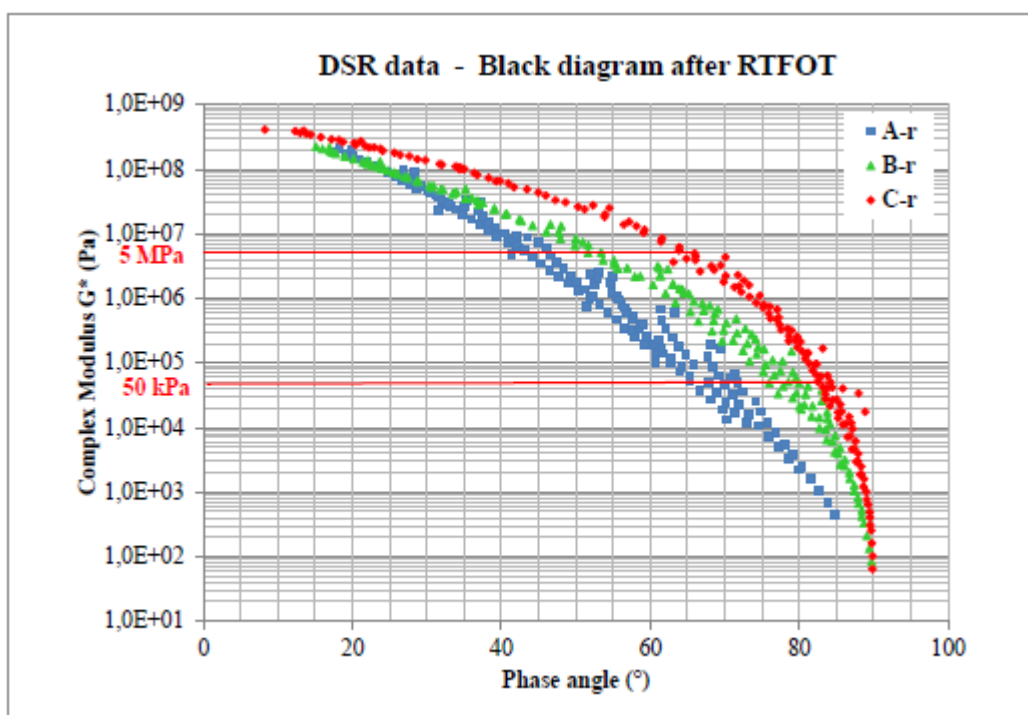


Figura 2.23 – Diagramas de Black de betumes caracterizados por Eckmann [33].

A introdução de polímeros elastoméricos vai afectar as propriedades reológicas dos betumes ao aumentar a gama de elasticidade ou de plasticidade. Os Diagramas de Black conseguem reflectir a presença dos copolímeros de estireno e butadieno, especialmente na gama das elevadas temperaturas ou das baixas frequências. A Figura 2.22 é disso um exemplo, verificando-se que, na gama das elevadas temperaturas ou das baixas frequências, os ângulos de fase do betume modificado com SBS diminuem, enquanto que os ângulos de fase do betume não modificado tendem para 90°. Este efeito é devido à marcada influência que o polímero tem no comportamento reológico assim que a matriz betuminosa começa a fluir. A diminuição do ângulo de fase na região das elevadas temperaturas (ou baixas frequências) mostra-se mais pronunciada ou menos pronunciada de acordo com o teor em polímero [16].

As características do polímero, como a estrutura (linear, ramificada, etc.), a composição (dibloco e tribloco) e a massa molecular, assim como as características do betume (química e estrutura), juntamente com o teor de polímero, vão influenciar o comportamento viscoelástico dos betumes modificados. No trabalho de I. Nösler [25], anteriormente referido, os Diagramas de Black referentes aos betumes modificados, com o mesmo teor de polímero (5%), mas que se distinguem pela composição e estrutura do polímero (SBS linear (betume LIN1), SB (betume LIN2) e SBS radial (betume RAD)), são diferentes na zona das temperaturas elevadas ou das baixas frequências conforme é possível constatar pela análise das curvas da Figura 2.24: o betume LIN1 é o que representa melhor o comportamento típico de um betume modificado com elastómero através do seu comportamento elástico mais acentuado na gama das temperaturas mais elevadas; o betume LIN2 não demonstra o comportamento elástico de um betume modificado.

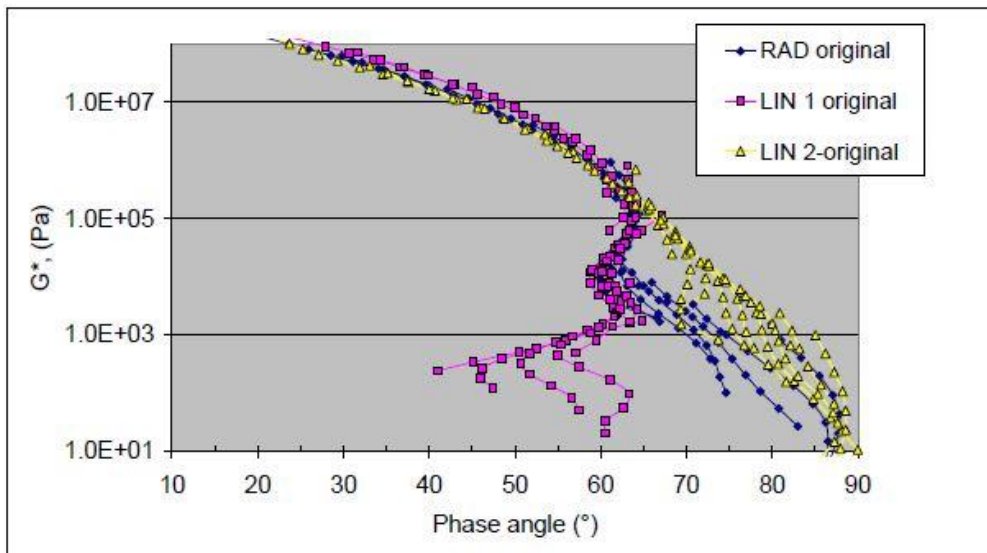


Figura 2.24 – Diagramas de Black dos betumes originais avaliados no estudo de I. Nösler [25].

No que diz respeito ao envelhecimento dos betumes modificados com SBS, apresentam-se na Figura 2.25 os Diagramas de Black obtidos num estudo experimental realizado por Airey [36]. As alterações no comportamento reológico causadas pelo envelhecimento podem ser avaliadas considerando duas regiões divididas pelo módulo de corte complexo a aproximadamente  $10^4$  Pa. Na região superior, dos módulos mais elevados (correspondente aos resultados obtidos a temperaturas baixas e a elevadas frequências), o betume de base tem um papel dominante; o comportamento é semelhante ao de um betume tradicional, isto é, como anteriormente referido, de aumento da rigidez e da resposta elástica; as curvas são deslocadas para menores ângulos de fase. Na região inferior, considerando os módulos inferiores a  $10^4$  Pa, as curvas deslocam-se no sentido oposto, ou seja, no sentido do aumento dos ângulos de fase, significando diminuição da rigidez e aumento da tendência para uma resposta mais viscosa. Geralmente esta alteração decorrente do envelhecimento nesta última região, dominada pelo polímero, pode ser associada à degradação devida à redução da massa molecular das cadeias poliméricas, detectada através da análise por cromatografia de permeação em gel [16] [36]. No envelhecimento dos betumes

modificados com SBS pode, assim, ter-se, na fase de polímero, uma degradação no sentido da redução da massa molecular (que tem sido associada à oxidação das duplas ligações do butadieno) e, na fase de betume, um aumento da fracção de compostos com maior tamanho molecular ou de maior polaridade (fracção dos asfaltenos) [16]. Outro factor que pode ser responsável pela alteração das propriedades reológicas dos betumes modificados com SBS com o envelhecimento é o da alteração da compatibilidade entre as duas fases, polímero e betume, devida a alterações químicas [16].

Do trabalho de Xiaohu Lu [32], com base nos Diagramas de Black da Figura 2.22, confirma-se que a modificação com o SBS aumenta a elasticidade (menor ângulo de fase), muito evidente na região dos módulos mais baixos (correspondentes às temperaturas elevadas e/ou às baixas frequências), mantendo-se esta tendência após o envelhecimento em serviço (recovered) e que é benéfica para a resistência às deformações permanentes.

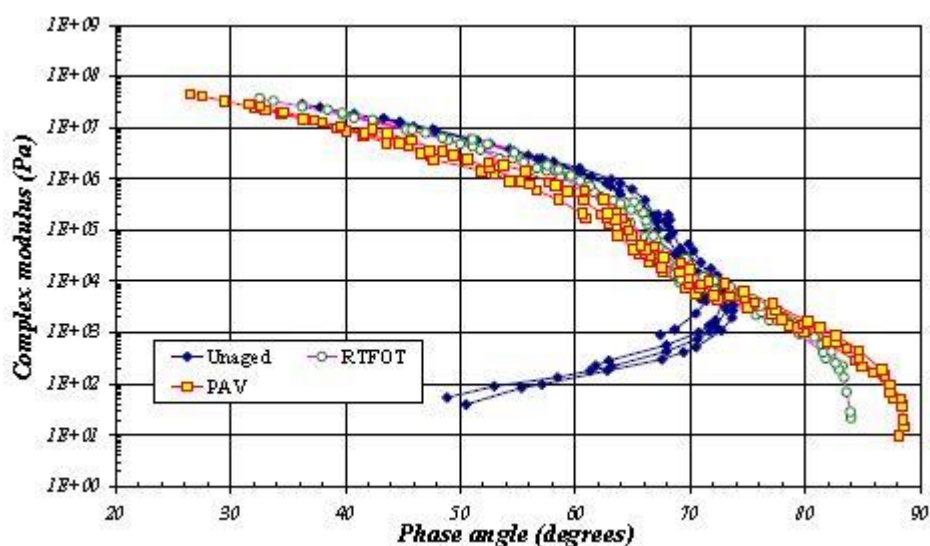


Figura 2.25 – Diagrama de Black obtidos por Airey num betume modificado com SBS antes e após envelhecimento [36].

Relativamente à influência da extracção e recuperação no comportamento reológico dos betumes modificados com SBS, através dos Diagramas de Black, retoma-se o trabalho de I. Nösler [25], apresentando-se na Figura 2.26 os Diagramas de Black relativos ao betume LIN1 em diferentes estádios: original; envelhecido pelo RTFOT; extraído com diferentes condições de extracção e posteriormente recuperado; dissolvido em tricloroetileno e depois recuperado (a explicação das siglas consta na Tabela 2.3.). Consta-se que, independentemente das condições de extracção, os betumes extraídos das misturas betuminosas e recuperados têm comportamentos análogos e que são demonstrativos de perda de propriedades elásticas na gama das temperaturas mais elevadas. O mesmo acontece no betume que provém da dissolução em tricloroetileno, o que não seria expectável tendo por base os valores de recuperação elástica. De entre todos, o betume envelhecido (LIN1\_RT) é o que mantém um comportamento que se aproxima mais do betume original (LIN-O), exibindo maior elasticidade que os ligantes recuperados.

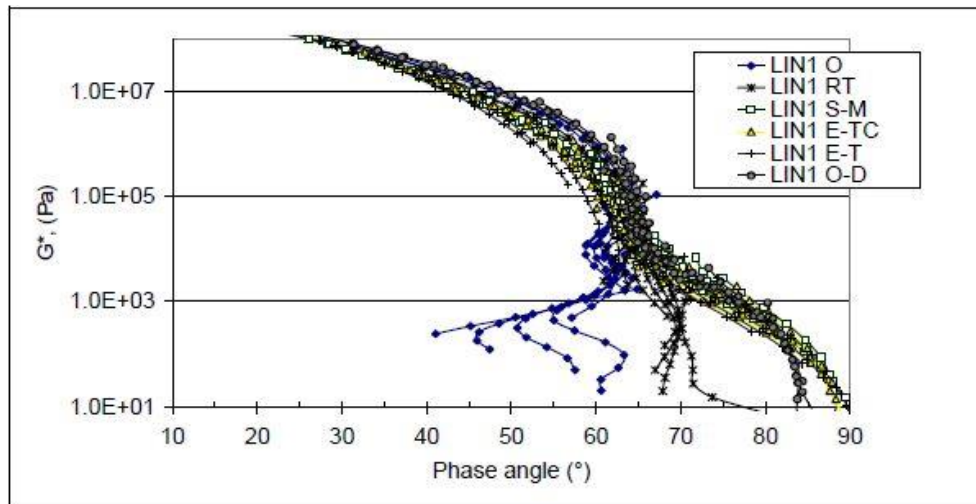


Figura 2.26 – Diagramas de Black referentes ao betume LIN1 [25].

O ensaio de fluência e recuperação elástica com múltiplos ciclos é outro dos ensaios que tem tido destaque na caracterização reológica dos betumes, sendo especialmente importante na avaliação do comportamento dos betumes relativamente às deformações permanentes das misturas betuminosas. Nos Estados Unidos da América foi desenvolvido um ensaio destes, conhecido pela sigla MSCRT (*Multiple Stress Creep and Recovery Test*), com vista ao melhoramento das especificações dos ligantes betuminosos baseadas nos Graus de Desempenho (PG – Performance Graded) [37]. Com este ensaio pretende-se ter uma melhor percepção acerca das propriedades reológicas dos betumes que influenciam a deformação permanente das misturas considerando o regime das temperaturas elevadas e ciclos repetidos de carregamento (com diferentes níveis de tensão) e recuperação, procurando-se uma aproximação mais representativa do que se passa nos pavimentos rodoviários [37].

As tensões a que uma mistura betuminosa está sujeita no pavimento estão dependentes das cargas aplicadas, da área de contacto dos pneus dos veículos, do tempo de carregamento e da temperatura [38]. Sabe-se que as deformações permanentes das misturas betuminosas são um fenómeno viscoelástico que não é linear, pelo que as propriedades viscoelásticas dos betumes no regime linear não poderão ser directamente correlacionadas [38]. Assim, é fundamental considerar um parâmetro relacionado com a resposta dos betumes a solicitações que estejam fora do seu domínio viscoelástico linear, tendo sido dentro deste contexto que se desenvolveu o MSCRT.

Actualmente existe uma norma de ensaio europeia para a realização do MSCRT - EN 16659 [39]-, que utiliza um reómetro rotacional onde a amostra de betume é sujeita a uma tensão constante durante 1 segundo, seguida de um período de recuperação de 9 segundos, repetindo-se este ciclo por 10 vezes com diferentes níveis de tensão, 100 Pa e 3200 Pa (as tensões são aplicadas por ordem crescente de magnitude), ou seja, cada uma das tensões é aplicada numa série de 10 ciclos. Este procedimento força a resposta do betume para além dos limites do comportamento linear [37]. Na Figura 2.27 exemplifica-se uma sequência de ciclos de fluência e recuperação elástica (consideram-se apenas 3 ciclos para cada nível de tensão).

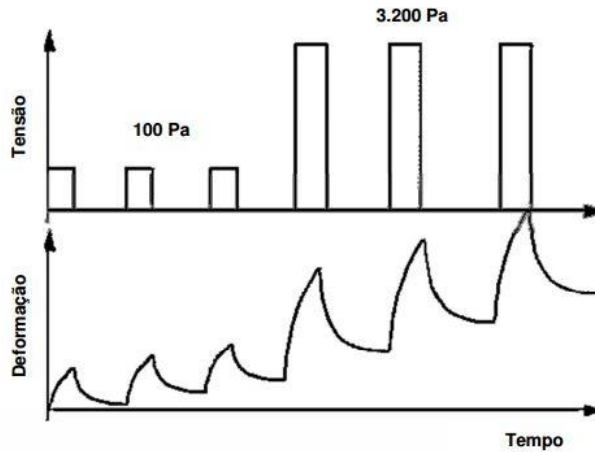


Figura 2.27 – Exemplificação de uma sequência de ciclos de fluência e recuperação elástica no ensaio MSCRT, com dois níveis de carregamento [38].

A partir das curvas obtidas no MSCRT determinam-se as seguintes propriedades:

- A susceptibilidade mecânica irrecuperável ( $J_{nr}$ ), determinada com diferentes níveis de tensão, é considerada como um indicador da sensibilidade dos betumes à deformação permanente (quanto menor for  $J_{nr}$ , melhor é a resistência às deformações permanentes [33]).  $J_{nr}$  está dependente da rigidez do betume e da sua capacidade de recuperação [37]. Na Figura 2.28 é mostrado o cálculo de  $J_{nr}$  resultante da razão entre a deformação irrecuperável (irreversível) no final de cada ciclo e a tensão aplicada.
- A recuperação (%), determinada com diferentes níveis de tensão, que é dada pela deformação que é recuperada após o período de repouso. Esta propriedade permite detectar a presença de elastómeros no betume e avaliar a actuação do polímero. Na Figura 2.29 é mostrado o cálculo da percentagem de recuperação para cada ciclo, resultante da razão entre a deformação recuperada (reversível) até ao final do período de repouso e a deformação registada no final do período de fluência.

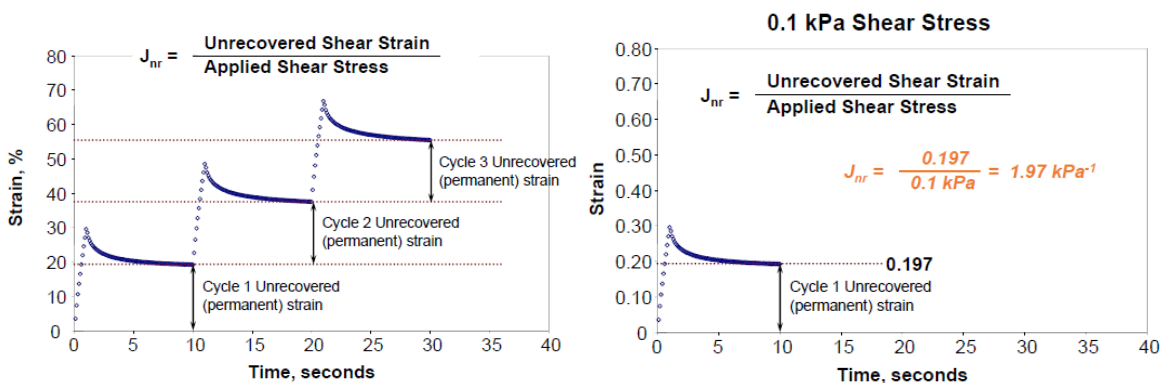


Figura 2.28 – Cálculo da susceptibilidade mecânica irrecuperável em cada ciclo de fluência e recuperação elástica [40].

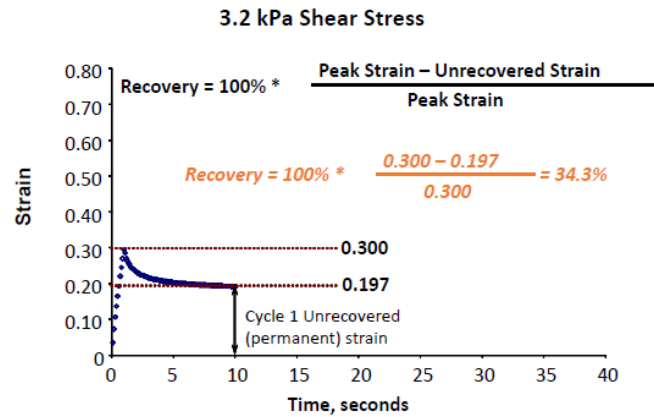


Figura 2.29 - Cálculo da percentagem de recuperação em cada ciclo de fluência e recuperação elástica [40].

Uma das questões que tem sido levantada relativamente ao ensaio MSCR diz respeito às tensões aplicadas, pois podem não ser representativas das verdadeiras cargas aplicadas sobre o betume presente numa mistura betuminosa [41]. Alguns estudos sugerem o uso de níveis de tensão mais elevados no ensaio MSCR, devido ao comportamento linear de vários betumes modificados quando sujeitos às tensões normalizadas [34] [42] [43] [44]. A utilização de maiores níveis de tensão pode conduzir a melhores correlações entre  $J_{nr}$  e as deformações permanentes das misturas betuminosas [45] [46] [47] [48].

Xiaohu Lu [32] comparou os resultados obtidos no ensaio MSCR (Tabela 2.8) efectuado em diferentes betumes que se encontravam no estado original, envelhecidos em laboratório (RTFOT+PAV) e em condições reais (a partir do betume recuperado de carotes extraídas de pavimentos com alguns anos de serviço). Da análise dos valores da percentagem de deformação recuperada conclui-se o seguinte: os betumes modificados como SBS têm recuperações bastante mais elevadas que os betumes não modificados e o modificado com EVA, como seria expectável; o envelhecimento dos betumes não modificados e do modificado com EVA provoca o aumento da deformação recuperável devido à oxidação dos betumes que os torna mais elásticos (a evolução é mais acentuada no betume envelhecido em laboratório); nos betumes modificados com SBS, o envelhecimento pode reduzir a deformação recuperável, provavelmente devido à oxidação do polímero. Mesmo assim, estes betumes mantêm os valores em níveis mais elevados comparativamente aos outros ligantes. Xiaohu realça também que através dos valores de  $J_{nr}$  se detectam diferenças entre os ligantes e também o efeito do envelhecimento. Independentemente do estado da amostra (original, envelhecida no laboratório ou recuperada de carotes do pavimento), os betumes modificados têm sempre valores de  $J_{nr}$ , mais baixos, indiciando a sua maior resistência às deformações permanentes.

Tabela 2.8 - Capacidade de recuperação após deformação e  $J_{nr}$  a 60°C [32].

Asphalt Layers	Binder Types	Strain Recovery, %			$J_{nr}$ 3200, $kPa^{-1}$		
		Original	RTFOT-PAV	Recovered	Original	RTFOT-PAV	Recovered
Wearing course	70/100	0	16	5	5.16	0.28	0.69
	50/100-75 SBS	96	70	87	0.04	0.05	0.04
Binder course	50/70	0	13	6	3.55	0.41	0.84
	50/70-53 EVA	6	54	34	1.76	0.04	0.15
	50/70-53 SBS	47	51	32	1.00	0.09	0.34
Base course	100/150-75 SBS	99	90	78	0.01	0.08	0.34

Bernard Eckmann [33] avaliou a evolução de  $J_{nr}$ , e da percentagem de recuperação com o envelhecimento de três betumes da classe 70/100 com diferentes estruturas (os betumes A, B e C, têm estruturas do tipo “GEL”, “SOL-GEL” e “SOL”, respectivamente). O ensaio MSCR foi realizado à temperatura de 60°C e com três níveis de tensão: 0,1 kPa, 3,2 kPa e 6,4 kPa. Constata-se, pela análise da Figura 2.30, que os valores de  $J_{nr}$  do betume A são os mais baixos, o que seria de esperar por este ser o ligante mais estruturado, sendo este também o único que mostra alguma recuperação elástica que aumenta com o envelhecimento. O betume A é também o mais sensível ao nível de tensão que é aplicada. O envelhecimento provoca diminuição de  $J_{nr}$ , que vai sendo mais acentuada à medida que se passa do betume com estrutura “GEL” (betume A) para o de estrutura “SOL” (betume C). Esta evolução é consistente com as características de um gel: com a oxidação formam-se mais grupos funcionais polares, proporcionando mais interacções moleculares, fazendo com que um “gel se torne ainda mais gel”.

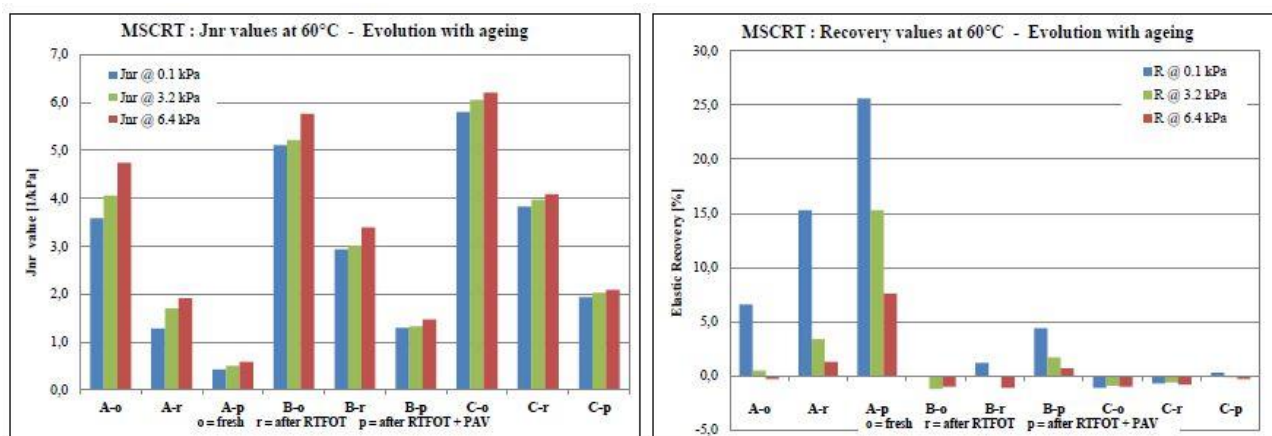


Figura 2.30 – Análise gráfica da deformação residual e recuperação elástica com o envelhecimento [33].

# Capítulo 3

## Estudo Experimental

### 3.1. Programa experimental

Para se alcançar os objectivos do trabalho realizou-se um estudo experimental de avaliação do processo de extracção e recuperação de betumes modificados com polímeros em misturas betuminosas, que se encontra sistematizado na Figura 3.1.

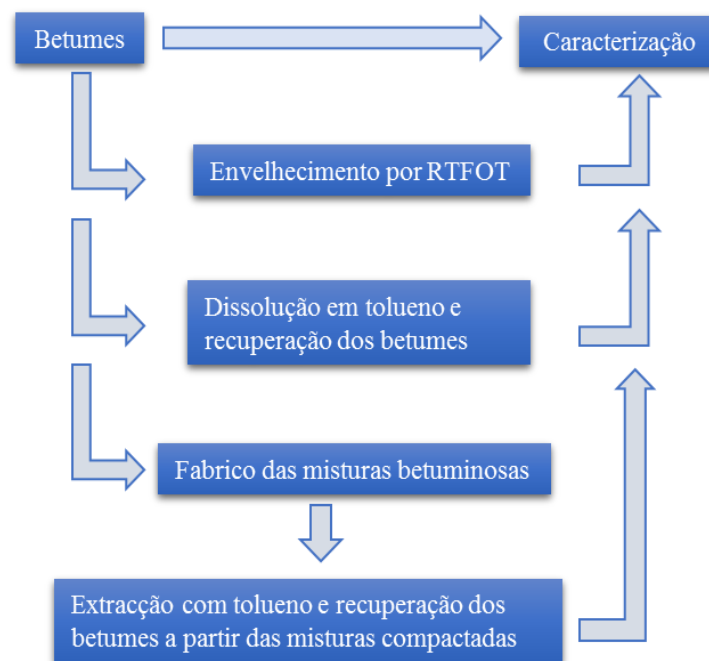


Figura 3.1 - Esquema geral do programa experimental.

O capítulo 3 do presente documento descreve o estudo experimental, nomeadamente, os materiais (betumes seleccionados e misturas betuminosas fabricadas em laboratório) e os métodos utilizados para a dissolução dos betumes, para a sua extracção a partir de misturas betuminosas e para a sua recuperação. Incluiu-se também no programa experimental o envelhecimento dos

betumes pelo RTFOT. A caracterização dos betumes, originais e resultantes dos diversos procedimentos experimentais, contemplou a determinação de propriedades preconizadas nas especificações europeias de betumes a análise da composição química, da estrutura e do comportamento reológico.

Para a realização do trabalho experimental foram seleccionados três betumes de pavimentação, sendo um deles não modificado e os outros dois modificados com polímeros, todos eles comercializados em Portugal. Incluiu-se no trabalho um betume, do tipo 50/70, com o propósito de ter um ponto de comparação e de clarificação da influência que os processos de extracção e de recuperação possam ter quando aplicados a betumes sem polímeros. Na selecção desse betume procurou-se um que tivesse uma consistência próxima da dos ligantes modificados. Escolheram-se dois betumes modificados com elastómeros que pertencessem à mesma classe (PMB 45/80-65) e que tivessem uma aplicação expressiva nas infra-estruturas rodoviárias nacionais. Um dos betumes é modificado por mistura física com o copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS, *styrene-butadiene-styrene*) e o outro por reticulação química usando o copolímero de estireno-butadieno (SB, *styrene-butadiene*).

Os betumes seleccionados foram utilizados para o fabrico, em laboratório, de misturas betuminosas, seguindo-se uma única formulação. São estas as misturas, previamente compactadas, que foram submetidas aos processos de extracção e recuperação dos betumes realizadas no presente trabalho.

A extracção e a recuperação dos betumes a partir das misturas foram efectuadas com base nas Normas europeias EN 12697-1 [9] e EN 12697-3 [10], respectivamente, seguindo métodos já implementados no LNEC e que respeitam as condições experimentais indicadas nestas normas. Procedeu-se à extracção a frio, tendo-se seleccionado como solvente o tolueno, através de centrifugação com filtro de papel a que se seguiu a separação da matéria mineral fina da solução de betume com uma centrífuga do tipo 1. A recuperação do betume existente em solução foi efectuada por destilação do solvente sob vácuo, num evaporador rotativo, com base na EN 12697-3 [10]. Segundo esta norma é possível aplicar outras condições de temperatura e vácuo para além das que se encontram descritas, desde que as propriedades dos betumes não sejam alteradas. Deste modo, foram efectuadas diversas recuperações com condições de destilação diferentes (pressão/temperatura/tempo) de modo a auferir qual das condições utilizadas provoca menos alterações nas propriedades dos betumes.

O processo de extracção e recuperação pode provocar o envelhecimento dos betumes e a degradação dos polímeros e deixar vestígios de solvente nos ligantes. O próprio fabrico das misturas betuminosas envelhece o betume, podendo, eventualmente, também degradar o polímero. Com o objectivo de avaliar estes efeitos, isoladamente, complementou-se o estudo experimental com: dissolução e recuperação dos betumes (sem serem misturados com os agregados) recorrendo aos mesmos métodos e às mesmas condições que foram utilizados para extracção e recuperação a partir das misturas betuminosas;

envelhecimento dos betumes pelo método RTFOT, que pretende simular o envelhecimento que ocorre no fabrico das misturas betuminosas em central.

A Tabela 3.1 apresenta as siglas que foram utilizadas neste trabalho para a identificação dos betumes originais e resultantes de cada um dos procedimentos experimentais realizados.

Tabela 3.1 - Siglas utilizadas no trabalho para a identificação dos betumes

Betume original	Betume envelhecido pelo RTFOT	Betume dissolvido em tolueno e recuperado	Betume extraído com tolueno e recuperado das misturas betuminosas compactadas
B	B_RTFOT	B_R	B_RMC
BM1	BM1_RTFOT	BM1_R	BM1_RMC
BM2	BM2_RTFOT	BM2_R	BM2_RMC

Os betumes foram caracterizados respeitando o enquadramento europeu no que concerne aos betumes (EN 12591 [26]) e aos betumes modificados com polímeros (EN 14023 [27]). Deste modo, foram considerados ensaios para a avaliação da consistência (penetração e temperatura de amolecimento) e ensaios especificamente desenvolvidos para betumes modificados para determinação da coesão e a recuperação elástica. Como caracterização inicial dos betumes modificados, avaliou-se ainda a sua estabilidade ao armazenamento.

O programa experimental de caracterização dos betumes foi mais longe ao considerar análises da composição química, da estrutura e do comportamento reológico. Foram avaliadas a oxidação dos betumes e a degradação do polímero, através de índices espectroscópicos, associados aos carbonilos, sulfóxido, e ao estireno e butadieno, obtidos através da análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared Spectroscopy*). A avaliação da microestrutura dos betumes modificados foi feita por microscopia óptica com epifluorescência. A análise do comportamento viscoelástico dos betumes baseou-se nos resultados dos ensaios efectuados em regime dinâmico com varrimento de frequência e em regime transitório de fluência e recuperação elástica.

## 3.2. Materiais

### 3.2.1. Betumes

Neste trabalho foram utilizados três betumes existentes no mercado nacional:

- Betume 50/70, identificado no trabalho por B
- Betume PMB 45/80-65 modificado por mistura física com SBS, identificado no trabalho por BM1 (betume modificado 1)
- Betume PMB 45/80-65 modificado por reticulação química com SB, identificado no trabalho por BM2 (betume modificado 2)

### 3.2.2. Misturas betuminosas

As misturas betuminosas foram fabricadas em laboratório segundo a EN 12697-35 [49] e compactadas conforme as indicações relatadas na EN 12697-30 [50]. Fabricaram-se três misturas contendo, cada uma delas, um dos betumes seleccionados para o trabalho e agregados de origem basáltica e calcária com granulometrias diferentes. A formulação das misturas betuminosas é apresentada na Tabela 3.2. As temperaturas utilizadas para o fabrico e compactação das misturas das misturas foram 160°C e 150°C, respectivamente.

Tabela 3.2 – Formulação das misturas betuminosas

Material	Percentagem (%)	Massa (g)
Brita 10/20 (mm)	13,5	165
Brita 4/12 (mm)	37,2	454
Pó 4/0 (mm)	41,6	508
Filler calcário	2,4	29
Betume	5,3	65
Total	100	1220

### 3.3. Dissolução e recuperação dos betumes

Para se proceder à solubilização e recuperação dos betumes recorreu-se à norma europeia EN 12697-3 [10], onde se encontra designado que, para se dissolver 150g de betume, é necessário recorrer a 1,5L de solvente. Após a solubilização é realizada a recuperação pelo método do evaporador rotativo, onde são avaliadas várias condições de recuperação (temperatura e pressão).

Para o processo de dissolução é colocado num copo (3000ml) 150g de betume e 1,5 L de tolueno [10]. A dissolução só se encontra finalizada ao fim de 50 min, sendo que durante este período deve-se proceder a uma agitação suave, em intervalos entre 5 a 10 min, de modo a facilitar a solubilização do betume. Após finalizada esta fase, é iniciado o processo de recuperação pelo evaporador rotativo. Segundo a EN 12689-3 [10] este método pode ser realizado noutras condições para além das que são propostas, desde que estas não alterem as propriedades do betume. Posto isto, foram avaliadas três condições de destilação que se encontram apresentadas na Tabela 3.3. Em todos os métodos o balão com a solução de betume é colocado a rodar a 75 rpm.

Relatando o procedimento implementado pelo Departamento de Transporte do LNEC, a solução betuminosa é colocada no balão do evaporador rotativo a 75 rpm, com uma pressão de 30 kPa e com o banho de óleo a uma temperatura de 120°C, cujas condições dizem respeito à primeira fase de destilação do solvente. Esta fase apenas se dá por terminada quando a destilação deixar de ocorrer, iniciando-se

assim a segunda fase da destilação cujas as condições temperatura e pressão se alteram para 160°C e 8 kPa, respectivamente. Estas fase dá-se por concluída ao fim 40±5 minutos. Através da análise da Tabela 3.3 constata-se que apenas a norma EN 12689-3 [10] apresenta uma terceira fase, cuja implantação só se sucede quando o betume é exposto às condições de temperatura e pressão de 185°C e 2,0 kPa, respectivamente, durante 10 minutos e continuar a apresentar um borbulhar. Esta fase só se dá por terminada quando o betume terminar de borbulhar.

Tabela 3.3 - Resumo das condições utilizadas na recuperação dos betumes dissolvidos em tolueno

Método EN	Solvente	1ª Fase		2ª Fase		3ª Fase	
		Temperatura/Pressão [°C]/[kPa]	Tempo [min]	Temperatura/Pressão [°C]/[kPa]	Tempo [min]	Temperatura/Pressão [°C]/[kPa]	Tempo [min]
LNEC (_R)	Tolueno	120/30	variável	160/8,0	40±5,0	-	-
EN 12697-3 (_R_N)	Tolueno	110/40	variável	160/2,0	10±0,5	185/2,0	variável

Da caracterização dos betumes, verificou-se que o processo que se revelou mais eficiente foi o método implementado no Departamento de Transportes do LNEC. Como é possível verificar na Tabela 3.4, este procedimento é o único que não causa qualquer alteração nas características de especificação dos betumes, ao contrário do procedimento normativo EN 12689-3 [10] que apresenta condições de recuperação que são mais nocivas para os betumes, que por sua vez provocaram um aumento de rigidez (B\_R\_N e BM2\_R\_N). Nesta análise verifica-se que a penetração é mais sensível a alterações do que a temperatura de amolecimento.

Tabela 3.4 – Resultados da caracterização dos betumes originais e após solubilização e recuperação pelo método do LNEC e pela norma EN 12697-3.

Amostra	Penetração (0,1mm)	TA (°C)
BM2	54	66,6
BM2_R	53	67
BM2_R_N	48	68,6
B	62	51
B_R	63	50
B_R_N	56	52

### **3.4. Extracção e recuperação dos betumes a partir das misturas betuminosas compactadas**

O processo de extracção e recuperação do ligante existente nas misturas betuminosas compactadas abrange quatro passos: descompactação da mistura; dissolução do betume ou “lavagem” dos agregados; separação da matéria mineral mais fina através de uma centrifugadora do tipo 1, destilação do solvente. Todas as extracções e recuperações foram efectuadas com base no procedimento que está implementado no Departamento de Transportes do LNEC e que respeita as condições impostas na EN12687-1 [9] e EN12687-3 [10].

A extracção do betume modificado tem início com desagregação da mistura compactada, onde esta é introduzida numa estufa a uma temperatura de cerca de 100°C durante 30 minutos de modo a facilitar a desagregação da mistura compactada. A desagregação da mistura é feita manualmente ou com recurso a uma espátula. Estando a mistura betuminosa solta, iniciou-se a “lavagem” da mesma com tolueno. Para tal, colocou-se aproximadamente 1200g de mistura solta na centrifugadora, onde se adicionou 1 litro de solvente, de modo a garantir que todos os agregados fiquem totalmente submersos, como ilustrado na Figura 3.2. De seguida a solução ficou em repouso durante 50 minutos. Após esta etapa, procede-se à separação da solução de betume com o recurso à centrifugadora com filtro de papel, realizando uma centrifugação a 1500 rpm até que toda a solução seja retirada da centrifugadora por meio de um tubo lateral. Após concluída esta primeira centrifugação, foi adicionado mais 500 ml de tolueno para lavagem da matéria mineral. O processo de centrifugação é repetido até que a solução extraída da centrifugadora de filtro se apresente incolor. Pode-se constatar que os agregados presentes na centrifugadora após o procedimento referido anteriormente apresentam poucos ou nenhuns vestígios de betume, o que indica que o processo de extracção do ligante foi eficiente fig.3.2 c).

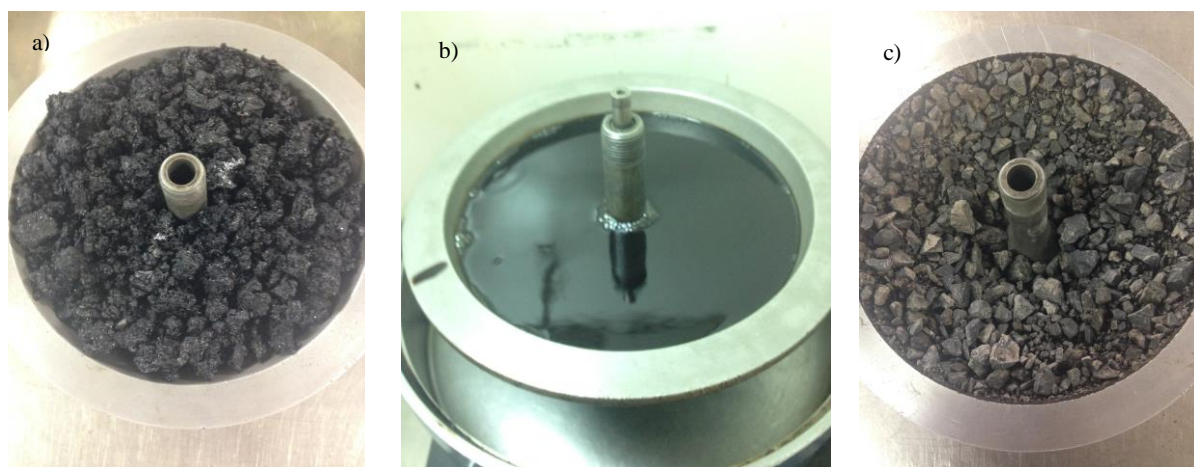


Figura 3.2 – Mistura solta no interior da centrifugadora a) antes b) durante c) após a lavagem.

O próximo passo tem como objectivo efectuar uma separação do material mineral fino que poderá ter sido arrastado na solução de betume resultante do procedimento anterior. A separação de matéria mineral é efectuada com o recurso a uma centrifugadora do tipo 1, programada para uma aceleração rotacional que se deve situar-se nos 6200 rpm. De modo a assegurar o equilíbrio no interior da centrifugadora, a massa dos copos deve ser controlada de modo a não diferirem entre si mais do que meia grama. A totalidade da solução de betume faz-se passar pela centrifugadora de tipo 1 (Figura 3.3) estando a centrifugar durante 16 minutos. No final de cada ciclo de centrifugação, a solução de betume é colocada num novo recipiente submetendo-se a um outro ciclo de centrifugação até deixar de se detectar matéria mineral depositada no fundo do recipiente.



Figura 3.3 - Centrifugadora de tipo 1.

Para a recuperação dos betumes que está em solução procede-se à destilação do solvente (tolueno) por meio de um evaporador rotativo como ilustrado na Figura 3.4, mediante das condições referidas no subcapítulo 3.3.



Figura 3.4- Evaporador rotativo.

### **3.5. Envelhecimento dos betumes**

O envelhecimento pelo método RTFOT (“*Rolling Thin-Film Oven Test*”) foi realizado segundo a norma EN 12607-1 [51]. O condicionamento decorre numa película fina móvel de betume sob o efeito combinado de calor e de ar, simulando o envelhecimento que um ligante betuminoso pode sofrer durante a fase de fabrico de uma mistura betuminosa numa central de produção.

O betume é introduzido no interior de frascos com dimensões específicas, numa quantidade de  $35\text{g} \pm 0,5\text{g}$  por frasco. Os frascos contendo betume, são colocados horizontalmente num tambor rotativo existente numa estufa, o qual deve rodar a  $15\text{ rpm} \pm 0,2\text{ rpm}$ . O envelhecimento processa-se à temperatura  $163^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  sob o efeito de um jacto de ar com um fluxo de  $4 \pm 0,2\text{L}/\text{min}$ , durante  $75 \pm 1\text{min}$ .

### **3.6. Caracterização dos betumes**

#### **3.6.1. Propriedades enquadradas nas especificações europeias**

##### **3.6.1.1 Preparação das amostras para ensaio**

A preparação de amostras para a realização dos ensaios é executada de acordo com a norma europeia EN 12594 [52]. As amostras foram colocadas numa estufa à temperatura de  $190^\circ\text{C}$  no caso dos betumes modificados e a  $135^\circ\text{C}$  no caso do betume 50/70. Após o betume se apresentar suficientemente fluido procede-se à homogeneização manual com o recurso a vareta, de uma forma cuidada, de modo evitar a formação de bolhas de ar. Depois de finalizado o processo de homogeneização do betume este é colocado nos respectivos moldes ou cápsulas de ensaio.

##### **3.6.1.2 Penetração com agulha**

O ensaio de penetração com agulha foi efectuado de acordo com a norma europeia EN 1426 [53] cujo objectivo é determinar a consistência do betume a  $25^\circ\text{C}$ . O ensaio mede a distancia a que uma agulha normalizada penetra no betume, sob condições específicas de temperatura, carga e tempo. As medições foram efectuadas a  $25^\circ\text{C}$ , sob uma carga total de 100g durante cinco segundos. Os resultados são expressos em décimos de milímetros [53].

A cápsula de penetração é preenchida com betume até ao bordo e imediatamente a seguir é coberta por um vidro de relógio, de modo a evitar a formação de bolhas de ar e evitar a possibilidade de acumulação de impurezas sobre a superfície. A amostra arrefecerá durante 60 a 90 minutos à temperatura ambiente sendo posteriormente colocada num banho de água destilada a uma temperatura de  $25^\circ\text{C}$  durante 60 a 90 minutos. Após o período de condicionamento a  $25^\circ\text{C}$ , efectuaram-se as medições num penetrómetro semi-automático, representado na Figura 3.5. São realizadas três penetrações em cada cápsula, usando uma agulha distinta para cada penetração, que devem estar distanciadas entre si pelo menos 10mm e a

uma distância do bordo da cápsula mínima de 10mm. O resultado do ensaio corresponde à média aritmética referente dos valores das três penetrações.



Figura 3.5 – Penetrómetro semi-automático.

### 3.6.1.3 Temperatura de amolecimento pelo método do anel e bola

A temperatura de amolecimento pelo método do anel e bola é determinada segundo a EN 1427 [54]. O betume é moldado em dois anéis de latão, sobre os quais são colocadas duas esferas de aço. O conjunto é colocado no interior de um banho que é aquecido a uma determinada taxa controlada. Com o aumento da temperatura o betume vai amolecendo e sob a carga das esferas desloca-se até a uma altura de  $(25,0 \pm 0,4)$  mm. A temperatura de amolecimento é alcançada quando o betume atinge aquele deslocamento em carga.

O betume depois de vertido para os anéis é arrefecido à temperatura ambiente durante 30 minutos. Ao fim dos 30 minutos, o betume é rasado com o propósito de os nivelar com os bordos dos anéis, sendo deixado novamente à temperatura ambiente durante 30 minutos. Em seguida, os provetes são introduzidos no suporte de ensaio que é colocado no banho de ensaio em que consiste num copo com água destilada previamente fervida, quando a temperatura de amolecimento é inferior a  $80^{\circ}\text{C}$ , ou com glicerina quando a temperatura de amolecimento é superior a  $80^{\circ}\text{C}$ . Para estabelecer a temperatura inicial adequada do banho de ensaio, o copo é colocado num banho termostático para o arrefecer até  $(5 \pm 1)^{\circ}\text{C}$  (quando o banho é de água), ou é aquecido num banho de aquecimento até atingir  $(30 \pm 1)^{\circ}\text{C}$  (quando o banho é de glicerina). Estas temperaturas devem ser mantidas durante 15 min e não mais do que 20 min com o suporte colocado no banho. Posteriormente são colocadas as esferas sobre os anéis, e coloca-se todo o conjunto no equipamento de ensaio. O aparelho de ensaio aumenta a temperatura a uma taxa de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . O ensaio terminará no momento em que o betume atinge a parte inferior do suporte com o respectivo registo da temperatura (Figura 3.6).

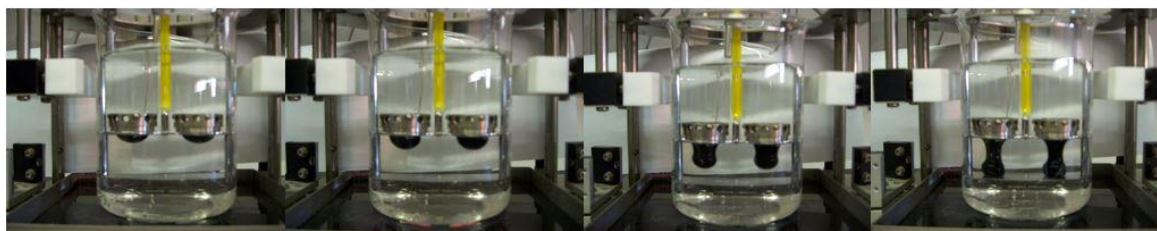


Figura 3.6 – Ensaio para determinar a temperatura de amolecimento.

#### 3.6.1.4 Recuperação elástica

O ensaio de recuperação elástica é realizado segundo as condições definidas na norma europeia EN 13398 [55] com o objectivo de avaliar a capacidade de recuperação elástica dos betumes. Este ensaio aplica-se especificamente a betumes modificados com elastómetros e termoplásticos [55].

O betume é vertido para moldes com forma e dimensões específicas. De seguida, os provetes são mantidos à temperatura ambiente durante 1 hora, para o arrefecimento do betume. O betume é então rasado com o auxílio de uma faca quente, seguidamente os provetes são colocados num banho de água destilada a  $25^{\circ}\text{C} \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ , onde permanecem durante 90 minutos até se proceder o ensaio. Por fim, colocam-se os provetes no ductilímetro para ensaio, sendo removidos os apoios laterais dos moldes. Os provetes sofrem um alongamento de  $200 \pm 1\text{mm}$  a uma velocidade de  $50 \pm 2,5\text{mm/min}$ . De seguida, os provetes são cortados na zona central e ficam em repouso durante um período de 30 minutos ao fim do qual mede-se a distância entre as extremidades. Os resultados são expressos em percentagem e são obtidos através da seguinte expressão:

$$R_E = \frac{d}{200} \times 100 (\%) \quad (3.1)$$

Onde:

$R_E$  é a recuperação elástica, expressa em percentagem (%);

$d$  é a distância entre as extremidades das metades do provete alongado, expressa em milímetros (mm);

#### 3.6.1.5 Coesão pelo método da força de ductilidade

Um dos meios para avaliar a coesão dos betumes modificados com polímeros e de os distinguir dos betumes não modificados é o da tracção pelo método força de ductilidade de acordo com a EN 13589 com objectivo de avaliar o comportamento elástico que o betume apresenta [56]. O betume é submetido a um alongamento, num ductilímetro, de 400mm (Figura 3.7) a uma velocidade de  $(50 \pm 2,5)\text{mm/min}$ . Ao longo do ensaio é registada a força necessária para o alongamento do provete, obtendo-se uma representação gráfica da força versus alongamento.

O ensaio é executado em provetes de betume moldados em forma de altere com dimensões especificadas. O betume depois de vazado para os moldes é deixado a arrefecer durante 1 hora à

temperatura ambiente. O betume é posteriormente rasado com o recurso a uma faca quente, e os provetes são colocados num banho à temperatura de  $(10 \pm 0,5)^\circ\text{C}$  durante um período de tempo de  $(90 \pm 10)$  min. Por fim, removem-se as peças laterais dos moldes de modo a libertar a secção do betume que vai ser traccionada e colocam-se os provetes no ductilímetro, iniciando-se o ensaio.

O resultado do ensaio é expresso em termos de energia convencional, expressa em Joules/cm<sup>2</sup> e é obtida através da área restrita (dos 200mm aos 400mm) presente no gráfico referido anteriormente, sendo que esta área é calculada recorrendo a uma integração como se encontra definido na EN 13703 [57].

Com o recurso a um programa de cálculo, sendo determina-se a área delimitada entre os 200mm e os 400mm, de onde resulta a energia convencional através do recurso das seguintes equações:

$$E = E_{0,4} - E_{0,2} \quad (3.2)$$

$$E'_{0,2-0,4} = \frac{E}{S} \quad (3.3)$$

Onde:

E é a energia de deformação, expressa em Newton milímetro (N.mm);

$E'_{0,2-0,4}$  é a energia convencional, expressa em Joule por centímetro quadrado (J/cm<sup>2</sup>);

S é a secção inicial dos provetes, expressos em centímetro quadrado (cm<sup>2</sup>)

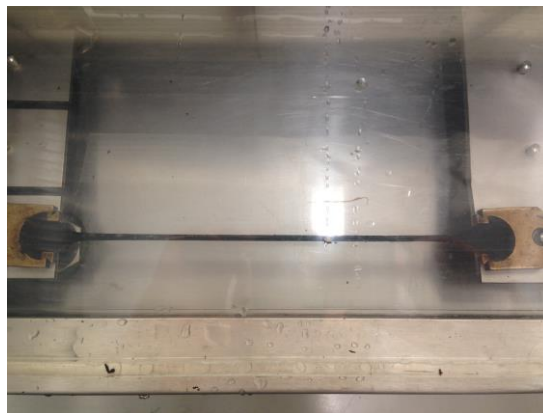


Figura 3.7 – Realização do ensaio de força de ductilidade.

### 3.6.2. Análise da estabilidade ao armazenamento

A estabilidade ao armazenamento realiza-se em conformidade com a EN 13399 [58] e tem como objectivo analisar a estabilidade ao armazenamento de betumes modificados a elevadas temperaturas e sem agitação. Este condicionamento é particularmente importante no caso dos betumes modificados com polímeros por mistura física, pois estes podem sofrer de segregação do polímero [58].

Neste ensaio são utilizados tubos de alumínio, do mesmo género que o das pastas de dentes com uma altura superior a 160mm. Estes são preenchidos com betume, de uma forma cuidada, de maneira a evitar

a formação de bolhas de ar até a uma altura entre 100 mm e 120 mm. Em seguida fecham-se os tubos, para impedir que o betume esteja em contacto com o ar durante o armazenamento. Colocam-se os tubos fechados na estufa à temperatura de  $180 \pm 5$  °C, onde permanecem durante  $72 \pm 1$  h, devendo ser garantida a verticalidade dos tubos durante todo o condicionamento. Depois, retiram-se os tubos da estufa e deixam-se à temperatura ambiente para que arrefeçam. Após o arrefecimento, transferem-se os tubos para uma câmara frigorífica durante o tempo necessário para que se possa retirar mais facilmente o revestimento de alumínio (Figura 3.8). O betume modificado é dividido em três partes iguais e recolhem-se separadamente as partes “superior” e “inferior”, sendo que a parte central é desprezada. Realizam-se em cada uma das partes os ensaios para a determinação da penetração (EN 1426), temperatura de amolecimentos (EN 1427), energia de coesão (EN 13589), e recuperação elástica (EN 13398) e faz-se também uma avaliação da microestrutura (EN 13632). Com estes ensaios é possível avaliar a variação das características entre as duas partes.



Figura 3.8 – Tubos para avaliar a estabilidade ao armazenamento.

### **3.6.3. Análise da estrutura por microscopia óptica com epifluorescência**

Na observação dos betumes modificados por microscopia óptica com epifluorescência pretende-se identificar a fase de polímero uma vez que esta, contrariamente à fase de betume, emite fluorescência apreciável aquando da incidência de uma radiação na zona dos UV ou do azul. Deste modo, pode identificar-se a natureza da matriz (fase de betume, fase de polímero, ou ambas) e avaliar as características da fase dispersa, como a homogeneidade, o tamanho e a forma. Com esta técnica pode não ser possível observar a microestrutura quando esta é demasiado fina para as ampliações do microscópio o que pode acontecer em betumes modificados por reticulação química.

As observações dos betumes modificados foram efectuadas num microscópio óptico da marca Zeiss, modelo Axioskop, com ocular de ampliação 10x, e objectivas de 20x, 40x e 63x. Para a fluorescência com excitação na zona do ultravioleta utilizou-se uma lâmpada de mercúrio de elevada pressão com 50W (HBO 50), filtro de excitação G 365, divisor cromático FT 395 e filtro barreira LP 420.

Na preparação das amostras para ensaio, o betume é vertido para moldes em papel de alumínio, (35 a 40 mm de comprimento, 7 a 10 mm de largura e 7 a 10 mm de espessura), e arrefecido de imediato em gelo seco. Posteriormente, o provete é fracturado e a superfície de fractura é colocada numa lamela de vidro. As observações no microscópio são feitas através da lamela.

### 3.6.4. Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, *Fourier Transform Infrared*) é uma técnica de análise em que se mede a absorção de radiação electromagnética na região do infravermelho. A absorção deve-se principalmente à excitação de modos vibracionais moleculares cujas frequências próprias dependem dos arranjos e das distribuições dos átomos na estrutura molecular [59].

O conhecimento detalhado da distribuição espectral das bandas de absorção características de diversos grupos químicos possibilita a interpretação do espectro dos betumes com identificação de tais entidades químicas. Da análise do espectro de infravermelho de um betume identifica-se um conjunto de bandas de absorção características de uma significativa contribuição de estruturas de hidrocarbonetos [60]. É possível detectar a presença de polímeros no espectro dos betumes modificados desde que as bandas que lhes são características não se sobreponham às dos betumes. No caso dos polímeros com estireno e butadieno é possível distinguir, a banda a  $966\text{ cm}^{-1}$  e a  $700\text{ cm}^{-1}$  relativas, respectivamente, a cada um desses blocos [61]. Outra potencialidade da aplicação desta técnica à análise dos betumes é o acompanhamento do seu envelhecimento oxidativo com formação de grupos funcionais contendo oxigénio, como os carbonilos (C=O) e os sulfóxidos (S=O) [59], [62]. Também se tem utilizado a análise por FTIR para a detecção da presença de certos solventes utilizados na extracção dos betumes, como o tricloroetileno, que permanecem no betume após o processo de recuperação. Porém, nem todos os solventes têm bandas características que sejam distintas das do betume como é o caso do tolueno que foi utilizado neste trabalho.

A análise por FTIR foi efectuada como objectivo de avaliar as alterações que os processos de dissolução, extracção e recuperação e o envelhecimento no RTFOT possam provocar no espectro de infravermelho dos betumes. Essa avaliação centrou-se nas bandas de absorção dos carbonilos ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) dos sulfóxidos ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ) do betume e nas bandas associadas à dupla ligação do butadieno ( $966\text{ cm}^{-1}$ ) e ao anel aromático do estireno ( $700\text{ cm}^{-1}$ ). Para tal, formularam-se diferentes índices que resultam da razão entre as áreas de cada uma das referidas bandas e o somatório das bandas do betume a  $1470\text{ cm}^{-1}$  e a  $1376\text{ cm}^{-1}$  referentes, respectivamente, aos grupos metilo (-CH<sub>3</sub>) e metileno (-CH<sub>2</sub>-), assumindo-se que estes grupos não sofrem modificações significativas no envelhecimento dos betumes. Formularam-se, assim, índices de carbonilos, de sulfóxidos, de butadieno e de estireno de acordo com as seguintes equações:

$$I_{CO} = \frac{A_{1700\text{cm}^{-1}}}{\sum A} \quad (3.4)$$

$$I_{SO} = \frac{A_{1030\text{cm}^{-1}}}{\sum A} \quad (3.5)$$

$$I_{BT} = \frac{A_{966\text{cm}^{-1}}}{\sum A} \quad (3.6)$$

$$I_{ET} = \frac{A_{700\text{cm}^{-1}}}{\sum A} \quad (3.7)$$

$$\sum A = A_{1460\text{cm}^{-1}} + A_{1376\text{cm}^{-1}} \quad (3.8)$$

Os espectros de infravermelho foram adquiridos num espectrofotómetro da marca Bruker, modelo Tensor 27, equipado com um detector DTGS, nas seguintes condições de análise:

- Número de interferométricos: 32;
- Resolução espectral: 4  $\text{cm}^{-1}$ ;
- Região espectral: 4000  $\text{cm}^{-1}$  a 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Os betumes foram por analisados por transmitância, para o que foi necessário formar filmes de betume a quente em janelas de cloreto de sódio. Na Figura 3.9 apresentam-se espectros de infravermelho (IV) de betumes em que estão assinaladas as bandas de absorção consideradas para o cálculo dos índices espectroscópicos.

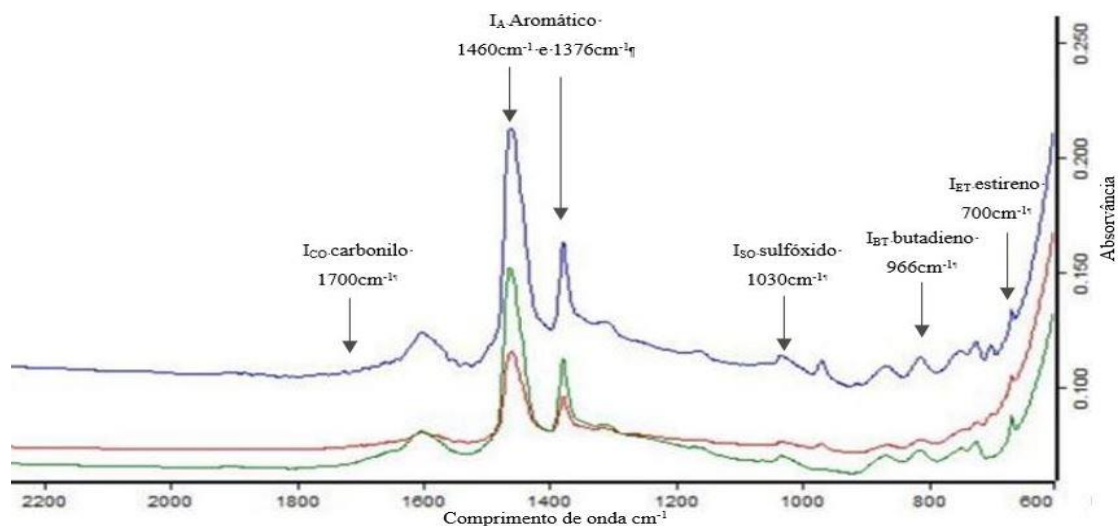


Figura 3.9 - Espectros IV de betumes.

### 3.6.5. Análise reológica

Na análise reológica dos betumes realizaram-se ensaios dinâmicos mecânicos e ensaios de fluência e recuperação elástica com repetidos ciclos num reómetro rotacional de tensão controlada da marca Bohlin, modelo Gemini 200, equipado com câmara de regulação da temperatura por convecção forçada de ar (Figura 3.10). O equipamento é controlado por um software dedicado da Malvern versão 6.51. As

medidas reológicas foram efectuadas usando geometrias de pratos paralelos com 25 mm de diâmetro (PP25), para as temperaturas de ensaio mais elevadas, de 70°C, 60°C, 50°C e 40°C, e com diâmetro de 8 mm (PP8) para as temperaturas de ensaio mais baixas, de 20°C, 30°C e 40°C. A distância entre os pratos é mantida durante o ensaio a 1 mm quando se utiliza a geometria PP25 e a 2 mm quando se utiliza a geometria PP8 [15] [63]. Os provetes foram preparados em moldes de silicone com diâmetro adequado à geometria e com uma altura que permita proporcionar provetes com espessura adequada à distância que se quer manter entre os pratos. Em cada ensaio foram analisados dois provetes.



Figura 3.10 - Reómetro rotacional existente no LNEC.

Para os ensaios dinâmicos mecânicos seguiu-se de perto a norma europeia EN 14770 [63]. Começou-se por fazer varrimentos em deformação a frequência constante para a detecção das regiões de comportamento viscoelástico linear nas várias temperaturas seleccionadas (70°C, 60°C, 50°C e 40°C, 30°C e 20°C). Esta análise é efectuada a 0,1 rad/s e a 100 rad/s (por vezes incluiu-se a frequência intermédia de 1 rad/s), que correspondem aos extremos do intervalo estabelecido para os ensaios de varrimento em frequência.

Os ensaios em regime dinâmico com varrimento em frequência foram realizados a temperatura contante (70°C, 60°C, 50°C e 40°C, 30°C e 20°C) no intervalo de 0,1 rad/s a 100 rad/s, sendo as medidas efectuadas em tensão controlada dentro da zona viscoelástica linear. A partir destes ensaios obtém-se o módulo de corte complexo ( $G^*$ ) que é uma medida da resistência total de um material à deformação quando exposto a repetidas solicitações de corte. O módulo de corte complexo ( $G^* = G' + G''$ ) tem uma parte real ( $G'$ ), denominada por módulo conservativo, que está em fase com a deformação e que representa a sua componente elástica, ou seja, que está relacionada com energia armazenada em cada oscilação. A parte imaginária do módulo complexo ( $G''$ ), denominada por módulo de perdas ou dissipativo, está em fase com a velocidade de deformação e representa a sua componente dissipativa. Também se obtém o ângulo de perdas ( $\delta$ ), também denominado por ângulo de fase que mede a diferença de fase entre a tensão e deformação, sendo o seu valor dado por:  $\tan \delta = G''/G'$ . O ângulo de fase é

considerado como uma medida do balanço do comportamento viscoelástico dos betumes, permitindo a quantificação relativa entre a deformação instantânea e a retardada. Com o comportamento elástico puro tem-se  $\delta = 0^\circ$ , pois a tensão de resposta está em fase com a deformação, enquanto, no comportamento viscoso puro tem-se  $\delta = 90^\circ$ . Entre estes dois extremos o comportamento do material é considerado viscoelástico.

Para cada betume traçaram-se isotérmicas de  $G'$  e de  $G''$  em função da frequência e o diagrama de Black que é uma representação gráfica entre o módulo de corte complexo e o ângulo de fase e que tem sido muito utilizado para avaliação do efeito da modificação dos betumes com polímeros, do envelhecimento e da extracção e recuperação dos betumes a partir das misturas betuminosas no comportamento viscoelástico. No diagrama de Black os valores não estão associados nem às temperaturas nem às frequências a que foram obtidos, ou seja, os valores são considerados como um todo, independentemente das condições de ensaio. Este tipo de representação faz sentido para os ligantes em que é cumprido o princípio de sobreposição tempo-temperatura (TTSP – *Time Temperature Superposition Principle*), de acordo com o qual o efeito do aumento do tempo de carregamento (ou diminuição da frequência) nas propriedades mecânicas do material é equivalente ao aumento da temperatura [16].

O ensaio de fluência e recuperação elástica com múltiplos ciclos (conhecido pela sigla MSCRT, *Multiple Stress Creep and Recovery Test*), baseou-se na norma europeia EN 16659 [39]. Neste ensaio, a amostra é carregada com uma tensão constante durante 1s, depois é deixada a recuperar durante 9 s, o que corresponde a um ciclo. São realizados dez ciclos de carga e recuperação a uma tensão de 0,100kPa a que se segue de imediato uma sequência com outros dez ciclos, mas a uma tensão de 3,200 kPa (Figura 3.11). O ensaio foi efectuado às temperaturas de 50°C, 60°C e de 70°C (esta última temperatura não foi utilizada na amostra de betume 50/70 devido à sua baixa viscosidade a esta temperatura que pode conduzir ao escoamento do betume para fora dos pratos). A preparação das amostras é realizada segundo a EN 14770 [63]. Neste ensaio a amostra é carregada com uma tensão constante durante 1s, depois é deixada a recuperar durante 9s a isto corresponde 1 ciclo. São repetidos dez ciclos de carga e recuperação, em que os primeiros 10 ciclos são executados a uma tensão de 0,100kPa e seguida de outros dez ciclos adicionais a uma tensão de 3,200 kPa (Figura 3.11).

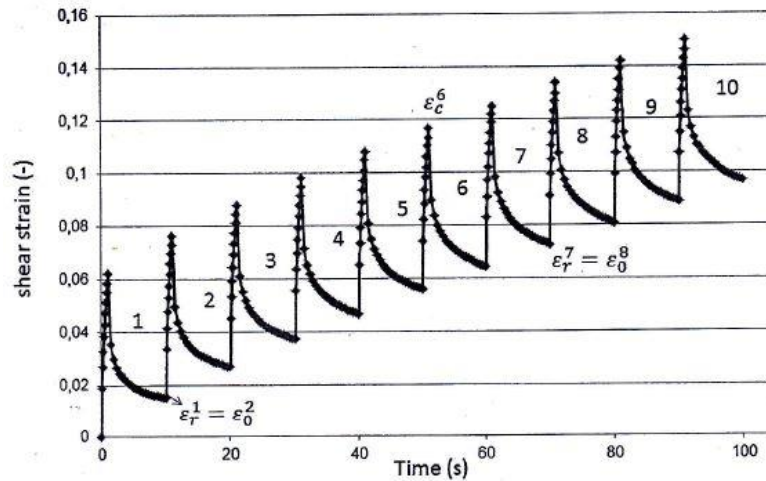


Figura 3.11 - Gráfico de uma carga e descarga após 10 ciclos [39].

A partir das curvas obtidas no MSCRT determinam-se as seguintes propriedades:

- A susceptibilidade mecânica irre recuperável ( $J_{nr}$ ), é considerada como um indicador da sensibilidade dos betumes à deformação permanente (quanto menor for  $J_{nr}$ , melhor é a resistência às deformações permanentes [33]).  $J_{nr}$  está dependente da rigidez do betume e da sua capacidade de recuperação [37].
- A percentagem de recuperação, que é dada pela deformação que é recuperada após o período de repouso. Esta propriedade permite detectar a presença de elastómeros no betume e avaliar a actuação do polímero.

Para se obter a percentagem de recuperação (%R) referente às cargas aplicadas é necessário recorrer às seguintes equações:

Percentagem de recuperação relativa à carga de 0,100kPa para cada ciclo (N-número do ciclo)

$$\%R_{0,1kPa}^N = 100 \times (\varepsilon_1^N - \varepsilon_{10}^N) / \varepsilon_1^N \quad [39] \quad (3.9)$$

Percentagem de recuperação relativa à carga de 3,200kPa para cada ciclo (N-número do ciclo)

$$\%R_{3,2kPa}^N = 100 \times (\varepsilon_1^N - \varepsilon_{10}^N) / \varepsilon_1^N \quad [39] \quad (3.10)$$

Média da percentagem de recuperação relativa à carga de 0,100kPa

$$\%R_{0,1kPa} = \frac{1}{10} \times \sum_{N=1}^{10} \%R_{0,1kPa}^N \quad [39] \quad (3.11)$$

Média da percentagem de recuperação relativa à carga de 3,200kPa

$$\%R_{3,2kPa} = \frac{1}{10} \times \sum_{N=1}^{10} \%R_{3,2kPa}^N \quad [39] \quad (3.12)$$

O cálculo da susceptibilidade mecânica irre recuperável ( $J_{nr}$ ) é efectuado através das seguintes equações:

Deformação residual relativa à carga de 0,100kPa para cada ciclo (N-número do ciclo)

$$J_{nr\ 0,1kPa}^N = \frac{\varepsilon_{10}^N}{0,100} \quad [39] \quad (3.13)$$

Deformação residual relativa à carga de 3,200kPa para cada ciclo (N-número do ciclo)

$$J_{nr\ 3,2kPa}^N = \frac{\varepsilon_{10}^N}{3,200} \quad [39] \quad (3.14)$$

Média da deformação residual relativa à carga de 0,100kPa

$$J_{nr\ 0,1kPa} = \frac{1}{10} \times \sum_{N=1}^{10} J_{nr\ 0,1kPa}^N \quad [39] \quad (3.15)$$

Média da deformação residual relativa à carga de 3,200kPa

$$J_{nr\ 3,2kPa} = \frac{1}{10} \times \sum_{N=1}^{10} J_{nr\ 3,2kPa}^N \quad [39] \quad (3.16)$$

A Figura 3.12 é uma representação esquemática detalhada de um ciclo do ensaio de MSCRT, para uma melhor percepção do ensaio, onde é possível identificar as zonas de recuperação de deformação residual.

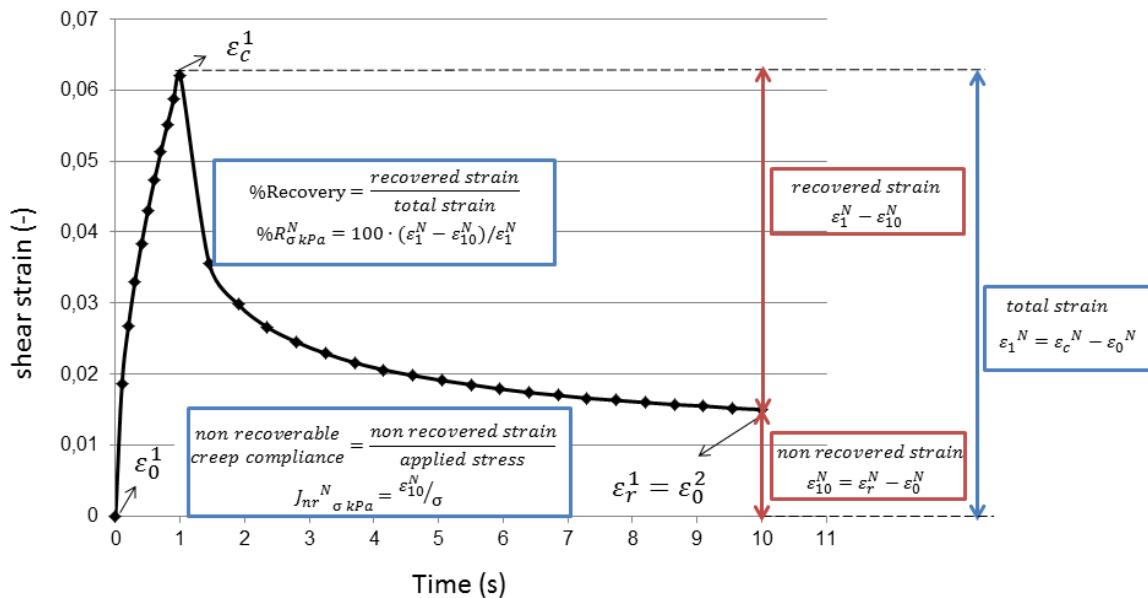


Figura 3.12 - Primeiro ciclo de fluência e recuperação elástica e os parâmetros que podem ser obtidos em cada ciclo (N=1 até 10) [39].

## Capítulo 4

### Apresentação e discussão dos resultados

Nesta parte do trabalho apresentam-se e analisam-se os resultados obtidos nas diferentes fases do estudo experimental. Começa-se pela caracterização dos três betumes (B, BM1 e BM2) no estado original, seguindo-se a avaliação dos betumes após envelhecimento e após a sua passagem pelo processo de dissolução em tolueno e recuperação e pelo processo de extracção (com tolueno) a partir das misturas betuminosas e de recuperação.

No subcapítulo 4.1 são apresentados e discutidos os resultados obtidos na caracterização dos betumes no seu estado original através dos ensaios referidos no capítulo 3. Ainda neste subcapítulo é incluí-se os resultados para avaliação da estabilidade ao armazenamento dos betumes modificados.

Nos subcapítulos 4.2, 4.3 e 4.4 são exibidas individualmente as propriedades de cada um dos betumes depois destes passarem pelas diferentes fases ou etapas, ou seja, é feita a comparação dos resultados dos betumes, no seu estado original, com o betume dissolvido e recuperado, com o betume extraído e recuperado e por fim com o betume envelhecido pelo método RTFOT (isto para cada betume).

#### **4.1. Betumes B, BM1 e BM2**

##### **4.1.1. Propriedades enquadradas nas especificações europeias**

A Tabela 4.1 sintetiza os resultados obtidos na caracterização dos betumes no seu estado original, isto é, através dos ensaios para a determinação da penetração com agulha, temperatura de amolecimento (TA), recuperação elástica e energia convencional.

Tabela 4.1 – Propriedades de especificação dos betumes no seu estado original.

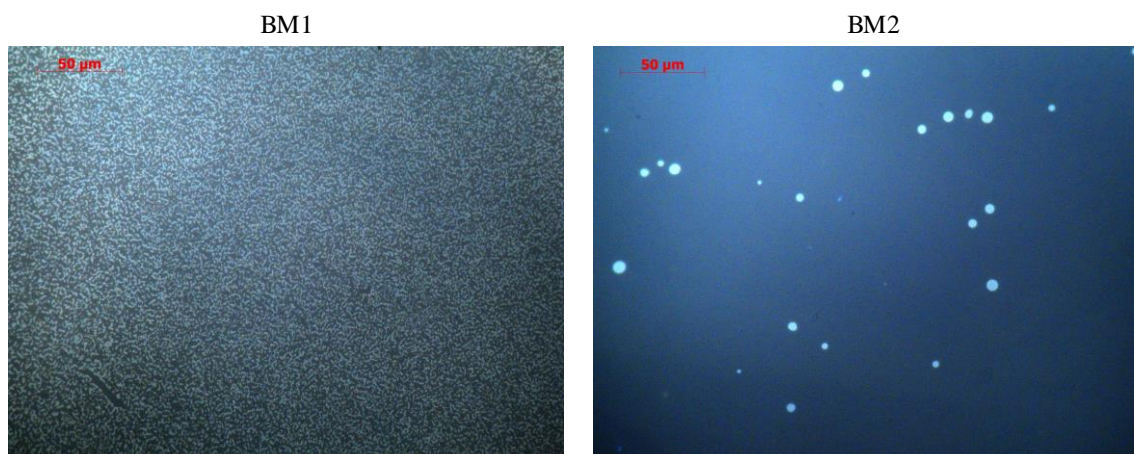
Betume	Penetração @ 25°C (0,1mm)	TA (°C)	Energia convencional @ 10°C (J/cm <sup>2</sup> )	Recuperação elástica @ 25°C (%)
BM1	51	74,4	4,52	96
BM2	54	66,6	4,73	84
B	62	51,0	-	-

Os betumes modificados, BM1 e BM2, cumprem as recomendações nacionais baseadas na especificação europeia e que constam no anexo informativo NA da versão portuguesa NP EN 14023:2013 [27], para um betume do tipo PMB 45/80-65 relativamente às propriedades analisadas. Evidenciam-se diferenças na temperatura de amolecimento e na recuperação elástica entre os betumes modificados, em que o BM1 apresenta valores superiores nestas duas propriedades.

O betume B cumpre a especificação europeia EN 12591 [26] para um betume do tipo 50/70. Este betume é mais mole que os betumes modificados por ter uma penetração superior e uma temperatura de amolecimento inferior.

#### 4.1.2. Análise da estrutura por microscopia óptica com epifluorescência

Na Figura 4.1 apresentam-se as imagens obtidas na análise dos betumes modificados por microscopia óptica por epifluorescência através das quais é possível avaliar a sua microestrutura. Verifica-se que a microestrutura dos betumes modificados é diferente entre eles. Relativamente ao BM1, detecta-se uma matriz de fase betuminosa, na qual está dispersa uma fase polimérica que é homogénea e que tem uma morfologia do tipo vermicular. Em relação ao BM2, como se trata de um betume modificado com polímero por reticulação química, a microestrutura é demasiado fina para ser observável nas ampliações do microscópio óptico. Deste modo, as partículas de polímero que são visíveis neste betume, podem tratar-se de polímero que ficou por reagir aquando do fabrico do betume modificado.



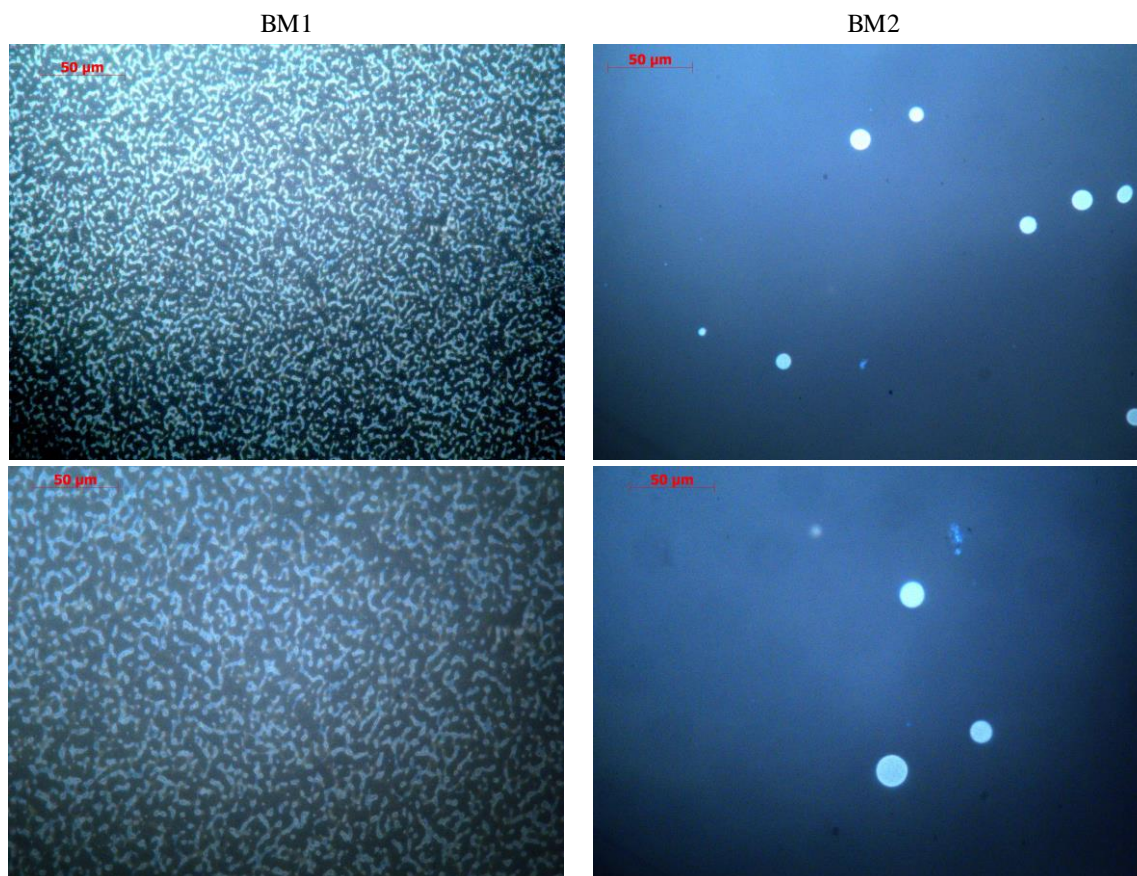


Figura 4.1 - Microestrutura dos betumes modificados.

### 4.1.3. Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

A Tabela 4.2 compila os resultados expressos em índices espectroscópicos relativos ao betume (índices de carbonilos e sulfóxidos) e ao polímero (índices de butadieno e de estireno) obtidos a partir da análise por FTIR. A banda dos sulfóxidos, contrariamente à dos carbonilos, é detectada nos espectros de todos os betumes no seu estado original. É visível que existe o índice de sulfóxidos do betume modificado BM2 e do betume B são idênticos e inferiores ao do betume modificado BM1. Relativamente ao índice de butadieno, verifica-se que o BM1 apresenta valores superiores ao do BM2.

Tabela 4.2 - Índices de sulfóxidos, butadieno e estireno dos betumes originais.

Betume	Índice ( $\times 10^{-2}$ )					
	Sulfóxidos		Butadieno		Estireno	
		Média		Média		Média
BM1	5,1	5,6	3,1	3,1	1,0	1,1
	5,4		3,1		1,1	
	5,2		3,0		1,1	
BM2	4,5	4,6	2,5	2,3	0,9	0,9
	4,7		2,1		0,9	
	4,5		2,3		0,9	
B	5,0	4,7				
	4,6					
	4,4					

#### 4.1.4. Análise reológica

No que diz respeito às curvas do Diagrama de Black dos betumes, a Figura 4.2 ilustra que os três betumes têm andamentos diferentes, ou seja, têm relações diferentes entre o ângulo de fase e o módulo de corte complexo, quando sujeitos às mesmas condições. Verifica-se que, na gama das elevadas temperaturas ou das baixas frequências, os ângulos de fase do betume não modificado (B) tendem para  $90^\circ$ , enquanto que os ângulos de fase do betume modificado BM1 diminuem. Este efeito é devido à marcada influência que o polímero tem no comportamento reológico assim que a matriz betuminosa começa a fluir [25], [32], [36]. O betume BM2 é um betume de mistura química o que aumenta a complexidade do seu comportamento, verificando-se na sua curva de Black descontinuidades, não cumprindo deste modo o princípio de sobreposição tempo-temperatura (TTSP), devido à sua estrutura mais complexa, como afirmam Planche [34] e Chailleux [35] nos seus trabalhos. Os resultados obtidos foram realizados numa zona viscoelástica-linear, o que faz mais uma vez prever que no betume modificado 2 não verifica o princípio TTSP.

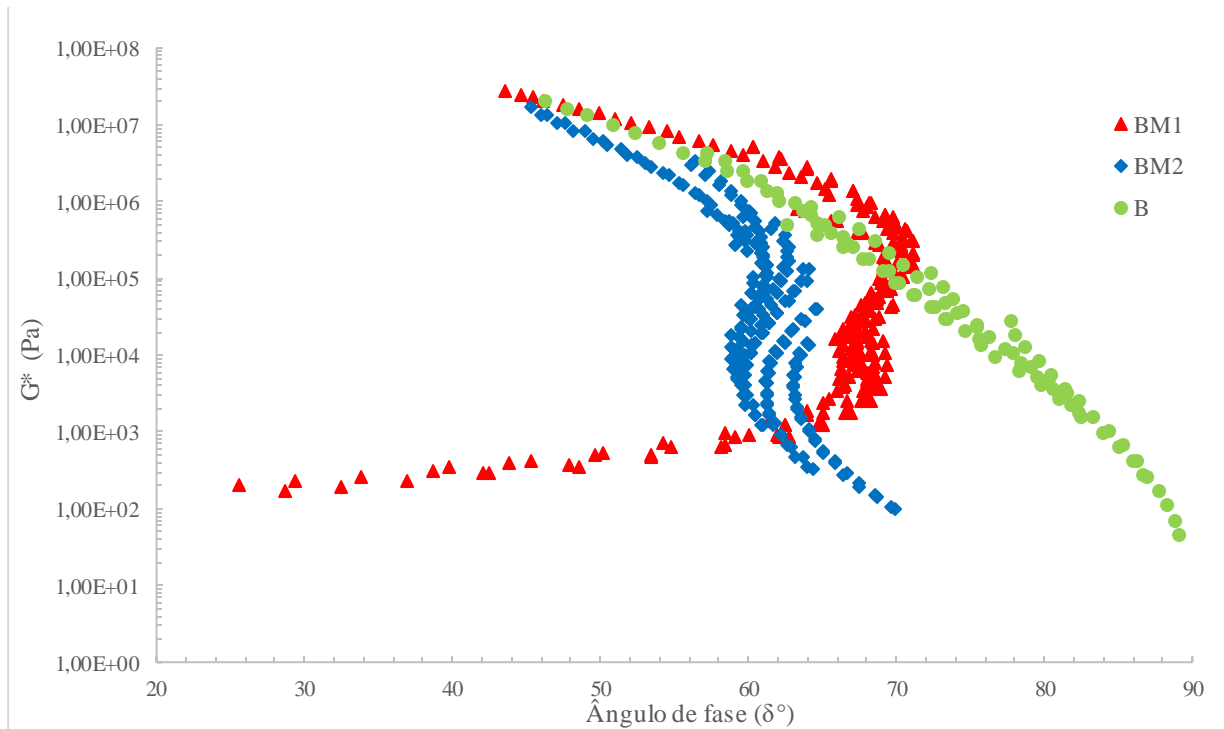


Figura 4.2 - Diagramas de Black dos betumes no seu estado original.

Com o estudo reológico efectuado, obtiveram-se os módulos dinâmicos conservativo ( $G'$ , componente elástica do módulo de corte complexo) e dissipativo ( $G''$ , componente dissipativa do módulo de corte complexo) às temperaturas de 20°C, 30°C, 40°C, 50°C, 60°C e 70°C dos betumes (da Figura 4.3 à Figura 4.10).

É possível distribuir os betumes em duas zonas, relativamente à componente elástica. Os dois betumes modificados apresentam valores mais próximos, apesar de, de um modo geral, se distanciarem um pouco entre si em frequências mais baixas. Relativamente ao betume B, este apresenta inicialmente valores de  $G'$  mais baixos para temperaturas mais altas, mas com a diminuição da temperatura o módulo aproxima-se gradualmente dos valores dos betumes modificados.

Em relação ao módulo dissipativo,  $G''$ , os dois betumes modificados apresentam valores mais elevados do que o betume tradicional, sendo verificado a proximidade de valores do módulo dissipativo, que se inicia nas temperaturas de 40°C.

Em resumo, na comparação entre betumes modificados e o betume tradicional, constata-se que ocorre uma maior diferenciação de valores na componente dissipativa do que na componente conservativa, devido à contribuição do polímero para o comportamento do betume.

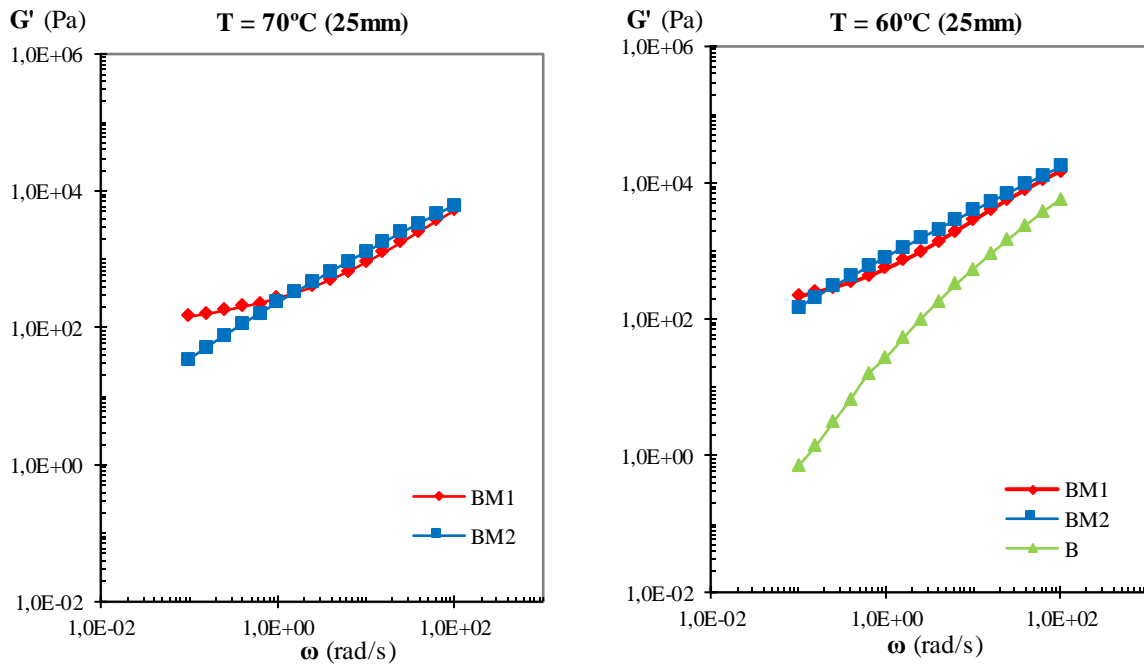


Figura 4.3 Módulos conservativos dos betumes a 70°C e 60°C.

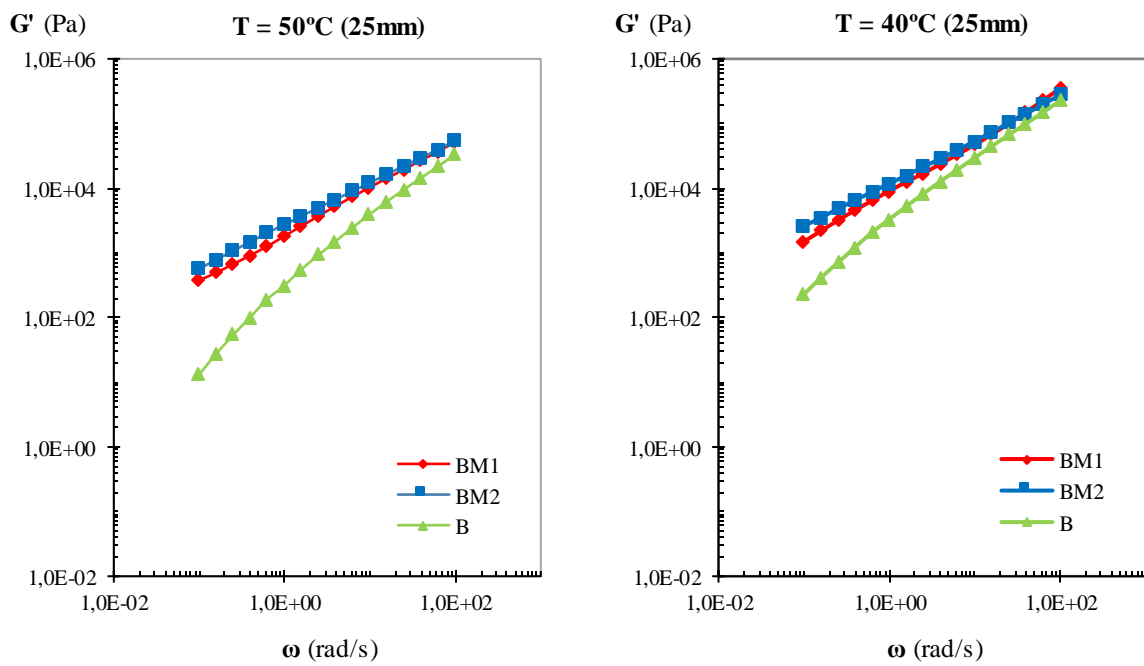


Figura 4.4 - Módulos conservativos dos betumes a 50°C e 40°C.

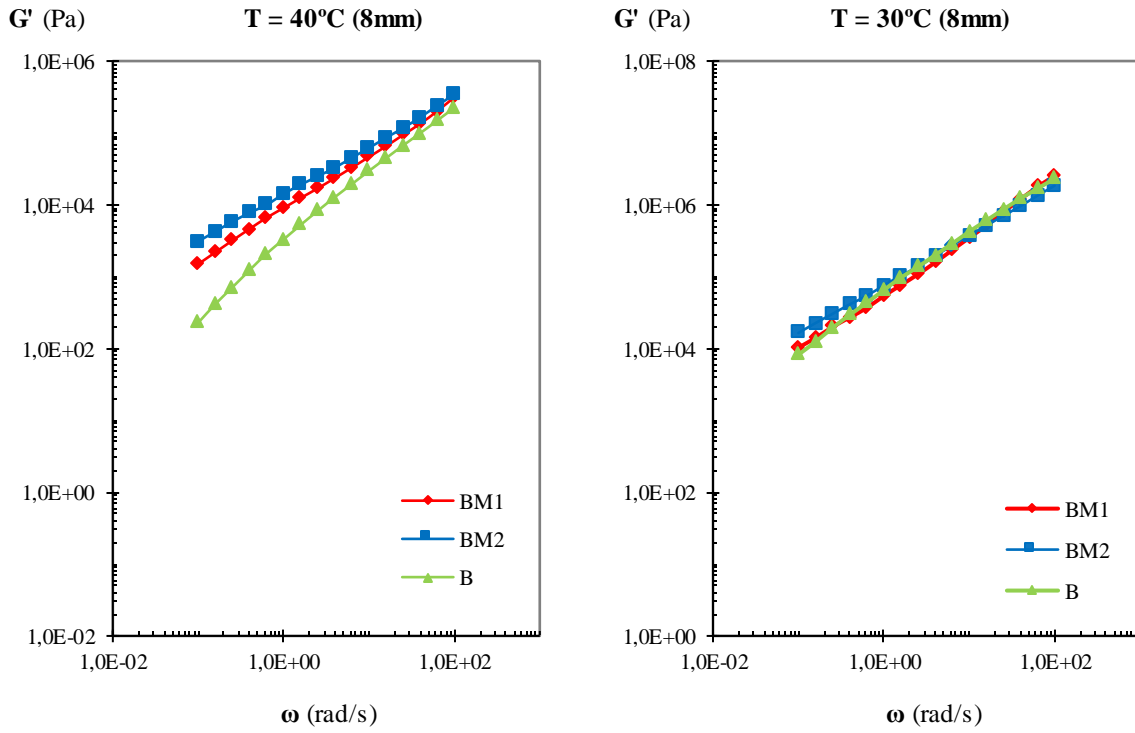


Figura 4.5 - Módulos conservativos dos betumes a 40°C e 30°C.

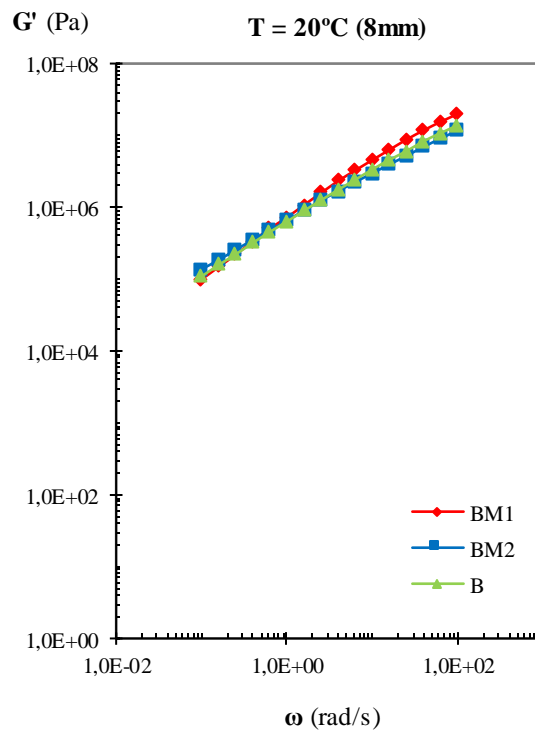


Figura 4.6 - Módulos conservativos dos betumes a 20°C dos betumes.

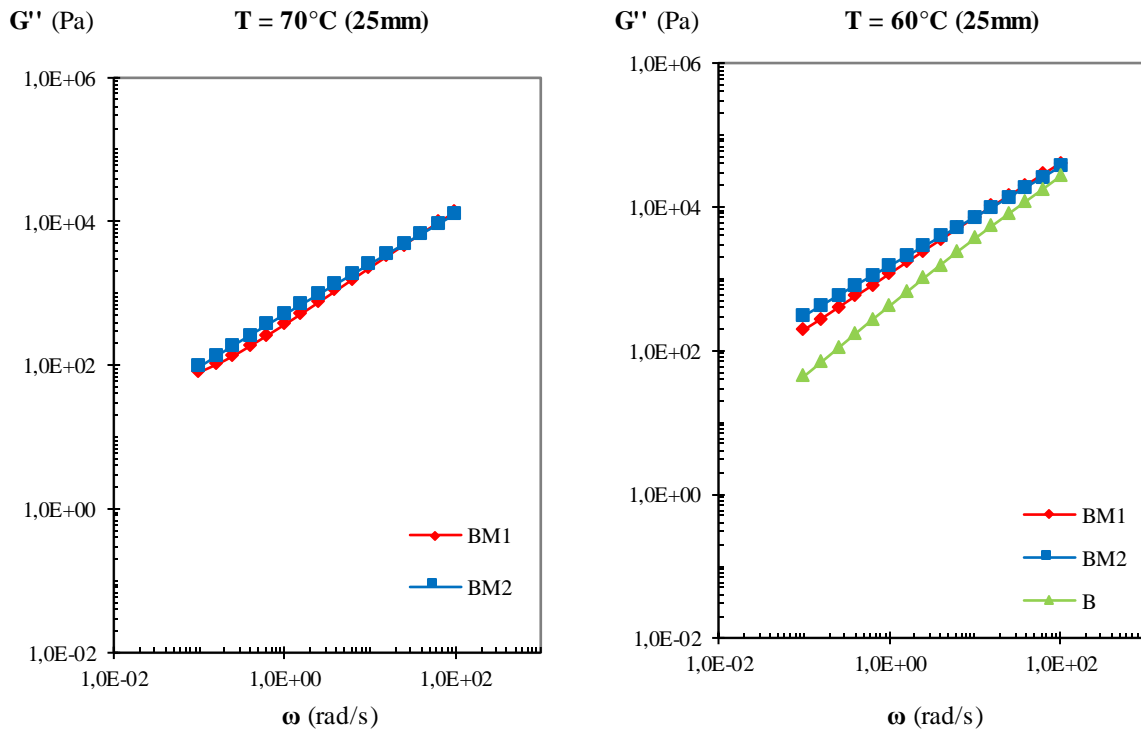


Figura 4.7 - Módulos de perdas dos betumes a 70°C e 60°C.

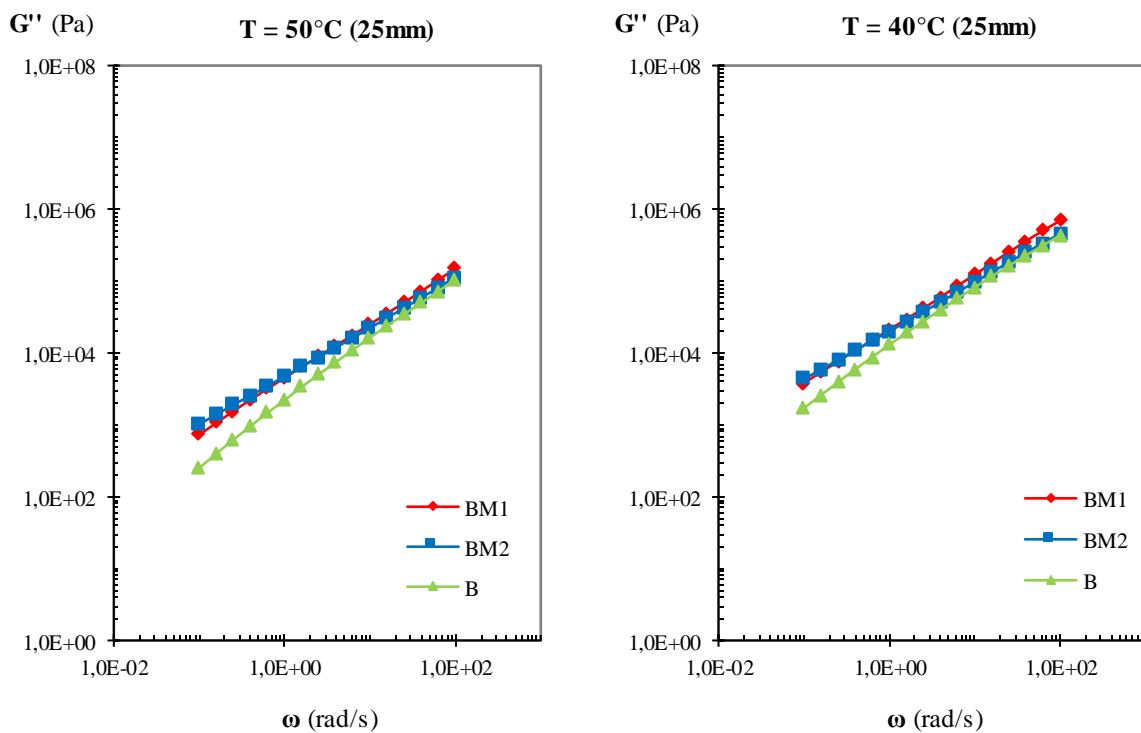


Figura 4.8 - Módulos de perdas dos betumes a 50°C e 40°C.

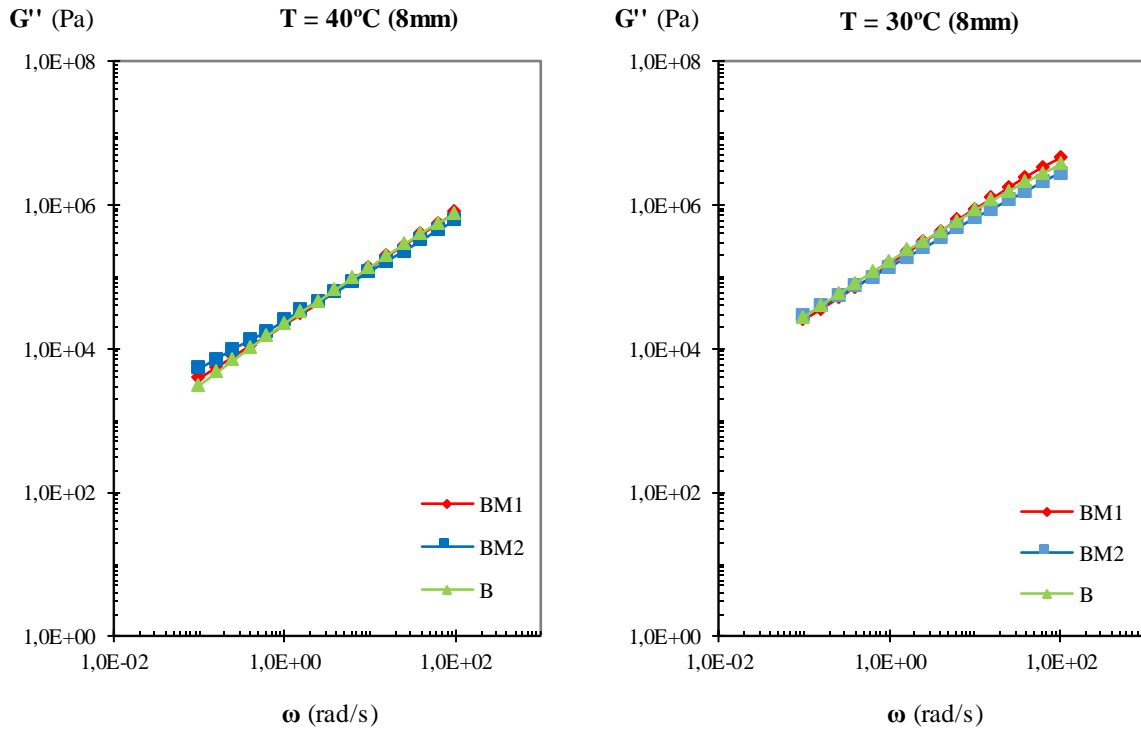


Figura 4.9 - Módulos de perdas dos betumes a 40°C e 30°.

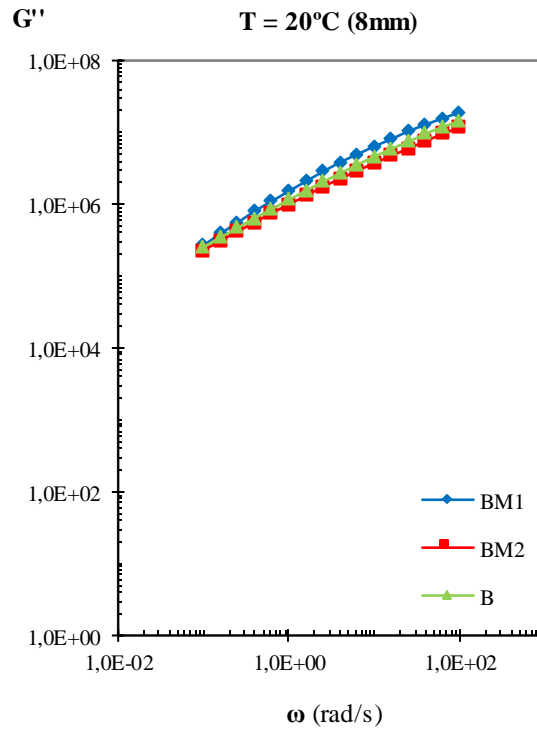


Figura 4.10 - Módulos de perdas dos betumes a 20°C.

Relativamente aos valores de percentagem de recuperação e de  $J_{nr}$  obtidos no ensaio MSCR, a 50°C, 60°C e 70°C (Tabela 4.3), constata-se o seguinte:

- O betume B apresenta, relativamente aos betumes modificados, valores de percentagem de recuperação consideravelmente inferiores tal como seria expectável. Através de  $J_{nr}$  também se tem a clara percepção da presença do polímero e da sua actuação ( $J_{nr}$  mais baixos). De entre os betumes modificados, é o BM2 que tem as menores percentagem de recuperação e os maiores valores de  $J_{nr}$ , independentemente da temperatura e da tensão aplicada.
- O aumento da tensão provoca no betume B diminuição dos valores de percentagem de recuperação para qualquer uma das temperaturas. No caso dos betumes modificados o aumento de tensão apenas é notório à temperatura de 70°C, onde é visível uma diminuição dos valores referentes à percentagem de recuperação. Para os betumes BM1 e B é evidenciado um aumento dos valores de  $J_{nr}$  a partir dos 60°C com o aumento da tensão e para o betume BM2 o aumento de  $J_{nr}$  apenas ocorre à temperatura de 70°C.
- Os betumes B e BM2 apresentam uma diminuição da percentagem de recuperação com o aumento da temperatura, contrariamente ao betume BM1. Em relação ao  $J_{nr}$  é notório que os seus valores aumentam com a subida da temperatura, para todos os betumes.

Tabela 4.3 – Resultados do ensaio MSCR relativos aos betumes originais.

Temperatura	Betume	% Recuperação		$J_{nr}$ (kPa <sup>-1</sup> )	
		Tensão 0,1 kPa	Tensão 3,2 kPa	Tensão 0,1 kPa	Tensão 3,2 kPa
50°C	BM1	83,12	83,07	0,035	0,036
	BM2	79,00	78,10	0,043	0,044
	B	20,89	16,20	0,329	0,355
60°C	BM1	93,79	92,38	0,046	0,058
	BM2	74,79	74,90	0,169	0,169
	B	9,64	2,50	1,972	2,323
70°C	BM1	96,98	94,81	0,065	0,109
	BM2	67,25	55,43	0,655	0,950

#### 4.1.5. Análise da estabilidade ao armazenamento

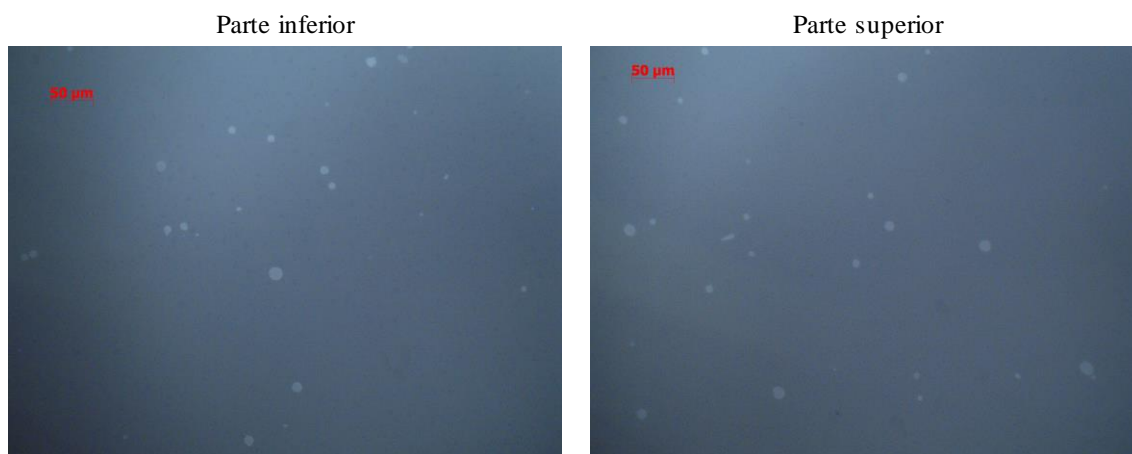
Nesta etapa procurou-se verificar se os betumes modificados seriam estáveis ao armazenamento nas condições preconizadas na norma EN 13399. A avaliação da estabilidade ao armazenamento foi efectuada pela determinação das seguintes propriedades penetração, temperatura de amolecimento, energia convencional, recuperação elástica. Procedeu-se também à análise por FTIR e por microscopia óptica.

Na Tabela 4.4 estão presentes os resultados dos ensaios de caracterização, verificando-se que ambos os betumes se podem considerar estáveis ao armazenamento, uma vez que os valores obtidos nos ensaios realizados para cada parte (superior e inferior) são muito semelhantes.

Tabela 4.4 - Resultados da caracterização dos betumes modificados no estado original e após o armazenamento.

Betume		Penetração @ 25°C (0,1mm)	TA (°C)	Energia convencional @ 10°C (J/cm <sup>2</sup> )	Recuperação elástica @ 25°C (%)	
BM1	Original	51,0	74,4	4,52	96	
	Após armazenamento	Superior	56,0	78,3	4,59	90
		Inferior	58,0	78,9	4,56	91
BM2	Original	54,0	66,6	4,73	84	
	Após armazenamento	Superior	54,0	65,3	3,55	83
		Inferior	53,0	65,9	3,33	85

As imagens da Figura 4.11 seguintes comprovam que não ocorre qualquer tipo de alteração na estrutura do betume modificado BM2, uma vez que as partes inferiores e superiores apresentam imagens bastante semelhantes e que também são idênticas às do betume original (Figura 4.1).



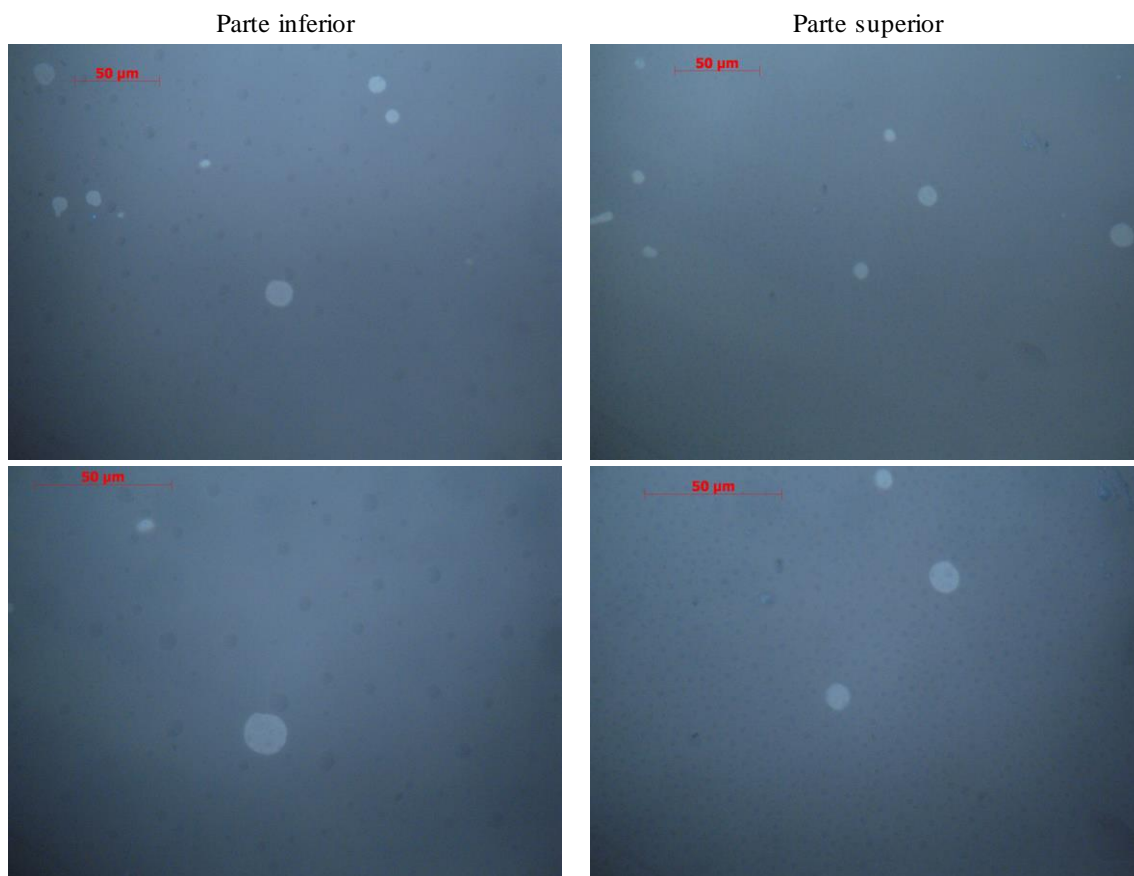


Figura 4.11 – Microestrutura do betume BM2 após o armazenamento

Relativamente à microestrutura do betume BM1, deixa de ser visível a fase de polímero, ilustrando uma alteração relativamente ao betume no seu estado original, mas no entanto, as suas propriedades elásticas mantiveram-se inalteradas.

A Tabela 4.5 apresenta os resultados referentes à análise por FTIR dos betumes modificados após o armazenamento. Para ambos os betumes é visível uma diferença ao nível do índice de sulfóxidos, onde a parte superior apresenta valores mais elevados do que a parte inferior, o que revela uma oxidação sofrida na parte superior. Verifica-se também que, para os dois betumes analisados, os índices referentes ao butadieno e ao estireno da parte inferior e superior são muito próximos, indicando a existência de uma boa estabilidade.

Tabela 4.5 - Índices de sulfóxido, butadieno e estireno dos betumes BM1 e BM2 após o armazenamento.

Betume	Armazenamento	Índice x 10 <sup>-2</sup>					
		Sulfóxidos		Butadieno		Estireno	
			Média		Média		Média
BM1	Inferior	3,9	3,9	3,2	3,2	1,2	1,1
		4,1		3,1		1,0	
		3,8		3,2		1,2	
	Superior	5,0	5,0	3,0	3,1	1,0	1,1
		5,0		3,1		1,1	
BM2	Inferior	4,0	4,2	3,2	3,2	1,1	1,1
		4,7		3,1		1,0	
		4,0		3,3		1,1	
	Superior	7,7	6,5	2,9	3,1	1,1	1,1
		5,3		3,2		1,0	

## 4.2. Betume B após envelhecimento, dissolução, extracção e recuperação

### 4.2.1. Propriedades enquadradas nas especificações europeias

Através dos resultados obtidos dos ensaios de penetração e temperatura de amolecimento foi possível construir a Tabela 4.6 onde se apresentam os resultados do betume tradicional 50/70 nas diferentes fases. Examinando os resultados dos betumes B e B\_R, constata-se que os seus valores de penetração e de temperatura de amolecimento são idênticos, o que comprova que as condições utilizadas para efectuar a recuperação deste betume revelaram-se eficazes. O betume B\_RMC apresenta maior rigidez, através da diminuição da penetração e do aumento da temperatura de amolecimento, sendo que este tipo de variações já era expectável, uma vez que este betume resulta da extracção e recuperação das misturas betuminosas compactadas. Por fim, no betume envelhecido pelo método RTFOT, com o qual se procura simular o processo de envelhecimento que o betume sofre aquando do fabrico de misturas em central, (betume B\_RTFOT), verifica-se uma diminuição ainda mais acentuada da penetração, indicando que este condicionamento foi indutor de um maior envelhecimento que o decorrente do fabrico da mistura em laboratório (betume B\_RMC). Contudo, em relação à temperatura de amolecimento, ambos os betumes, B\_RMC e B\_RTFOT, têm valores iguais.

Tabela 4.6 – Propriedades de especificação do betume B nas diferentes fases

Betume	Penetração @ 25°C (0,1mm)	TA (°C)
B	62	51,0
B_R	63	50,0
B_RMC	51	55,6
B_RTFOT	39	55,0

#### 4.2.2. Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Em seguida são apresentados na **Erro! Autorreferência de marcador inválida.** os índices de carbonilos e sulfóxidos, que demonstram que apenas se deteta o envelhecimento oxidativo no betume B\_RTFOT pois foi o único em aqueles índices aumentaram.

Tabela 4.7 - Índices de carbonilo e sulfóxido do betume B nas diferentes fases.

Betume	Índice x 10 <sup>-2</sup>			
	Carbonilos		Sulfóxidos	
		Média		Média
B	-	-	5,0	4,7
	-		4,6	
	-		4,4	
B_R	-	-	5,7	5,2
	-		5,1	
	-		5,1	
	-		5,0	
B_RMC	-	-	4,3	4,3
	-		4,0	
	-		4,3	
	-		4,5	
B_RTFOT	1,1	1,1	8,4	8,3
	1,2		8,2	
	1,2		8,5	
	1,1		8,0	

#### 4.2.3. Análise reológica

A Figura 4.12 ilustra os Diagramas de Black relativos ao betume B nas diferentes fases. Analisando estas quatro curvas, verifica-se que todas elas apresentam o mesmo tipo de andamento. Relativamente ao betume original e recuperado (B e B\_R), é visível que na zona correspondente aos módulos de corte complexos mais baixos ocorre uma maior proximidade entre as curvas, enquanto que na região com valores mais elevados de módulos de corte complexos observa-se um afastamento, na qual ocorre uma diminuição dos valores do módulo de corte complexo e do ângulo de fase do betume B\_R. É notório

que o envelhecimento sofrido pelos betumes B\_RMC e B\_RTFOT tem uma acção dupla: aumento do módulo de corte complexo, causado pelo endurecimento do betume; diminuição do ângulo de fase, devido ao aumento da resposta elástica [16]. O balanço das diferentes magnitudes destes dois efeitos deslocou a curva dos betumes envelhecidos (B\_RMC e B\_RTFOT) para menores ângulos de fase, quando se considera um determinado módulo. Este aumento de elasticidade evidenciado pelos betumes B\_RMC e B\_RTFOT nos Diagramas de Black também é comprovado pelos resultados obtidos no ensaio MSCRT, em que se verifica um aumento da percentagem de recuperação e uma diminuição da deformação residual nos betumes B\_RMC e B\_RTFOT, comparativamente ao betume B (Tabela 4.8).

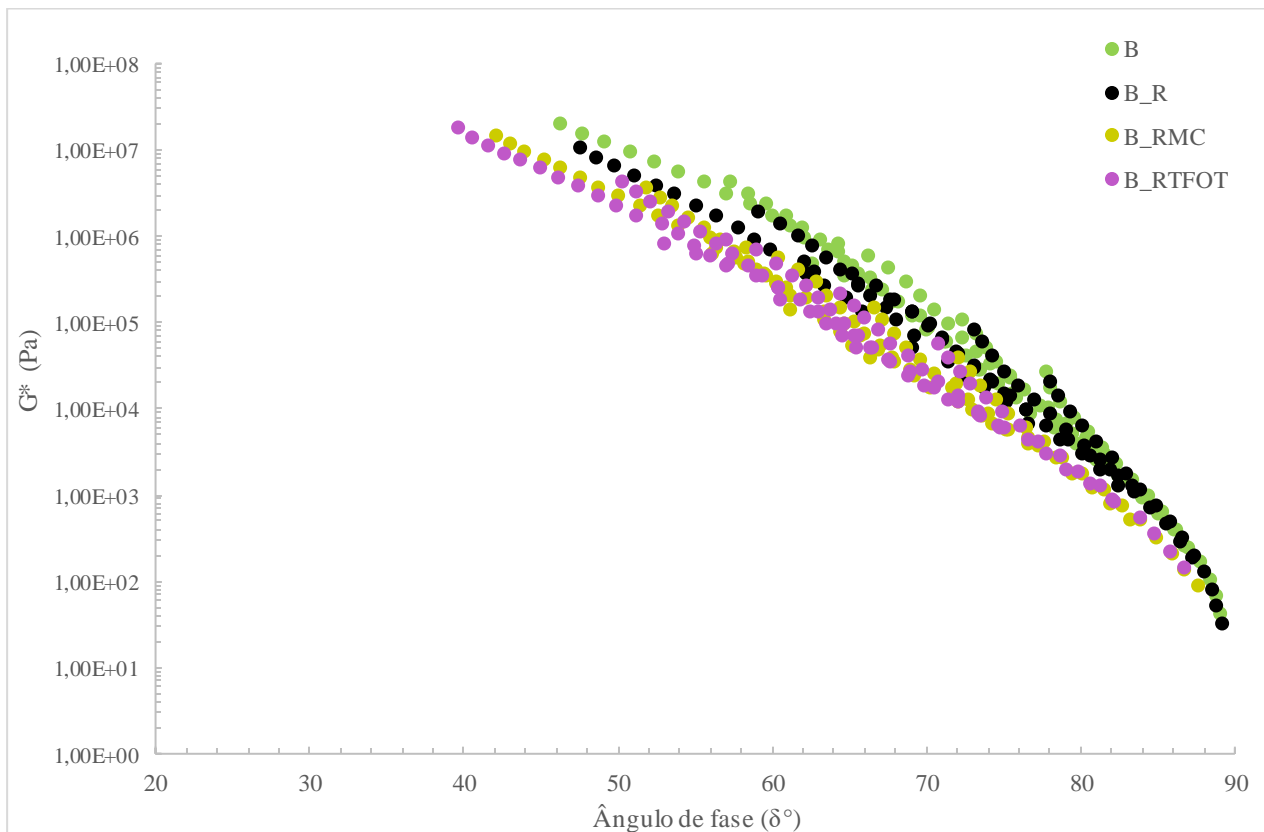


Figura 4.12 - Diagramas de Black do betume B nas diferentes fases.

As figuras seguintes (da Figura 4.13 à Figura 4.15) apresentam os valores dos módulos conservativo e dissipativo a diferentes temperaturas relativas ao betume B nas diferentes fases. Denota-se uma certa proximidade entre as curvas dos betumes B e B\_R em relação ao módulo conservativo até à temperatura de 40°C, sendo que nas restantes temperaturas (30°C e 20°C) é evidenciado um afastamento em que o betume B\_R mantém sempre módulos conservativos inferiores aos do betume original. Tal como o Diagrama de Black, que demonstra um melhoramento da elasticidade dos betumes B\_RMC e B\_RTFOT, também os módulos conservativos a diferentes temperaturas confirmam esta melhoria de elasticidade, uma vez que os valores de  $G'$  destes betumes são bastante superiores aos do betume B (original). Verifica-se que o B\_RMC apresenta valores de módulo conservativo mais elevados que os

do betume original. Assinala-se também que o B\_RTFOT é o que apresenta sempre valores mais elevados de  $G'$ .

Analisando o módulo dissipativo (Figura 4.16 à Figura 4.18) verifica-se que ocorre o mesmo tipo de comportamento descrito para o módulo conservativo em relação aos betumes B e B\_R. Nos ensaios realizados a 20°C e 30°C, os betumes B, B\_RMC e B\_RTFOT apresentam módulos dissipativos mais próximos, principalmente nos módulos obtidos nas frequências compreendidas entre 100rad/s e 1rad/s. Os betumes B\_RMC e B\_RTFOT ostentam sempre valores de módulos dissipativos superiores aos do betume no seu estado original em todas as temperaturas ensaiadas, sendo que o betume B\_RTFOT é o que se distancia mais.

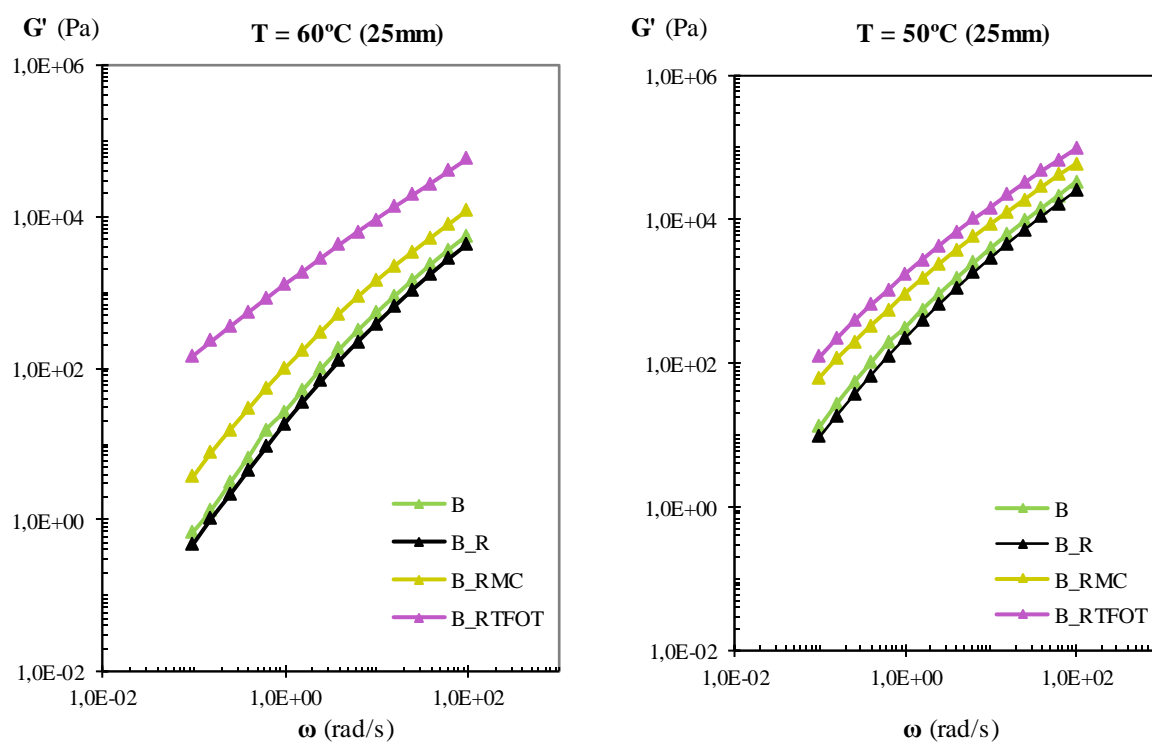


Figura 4.13 - Módulo conservativo a 60°C e 50°C do betume B nas diferentes fases.

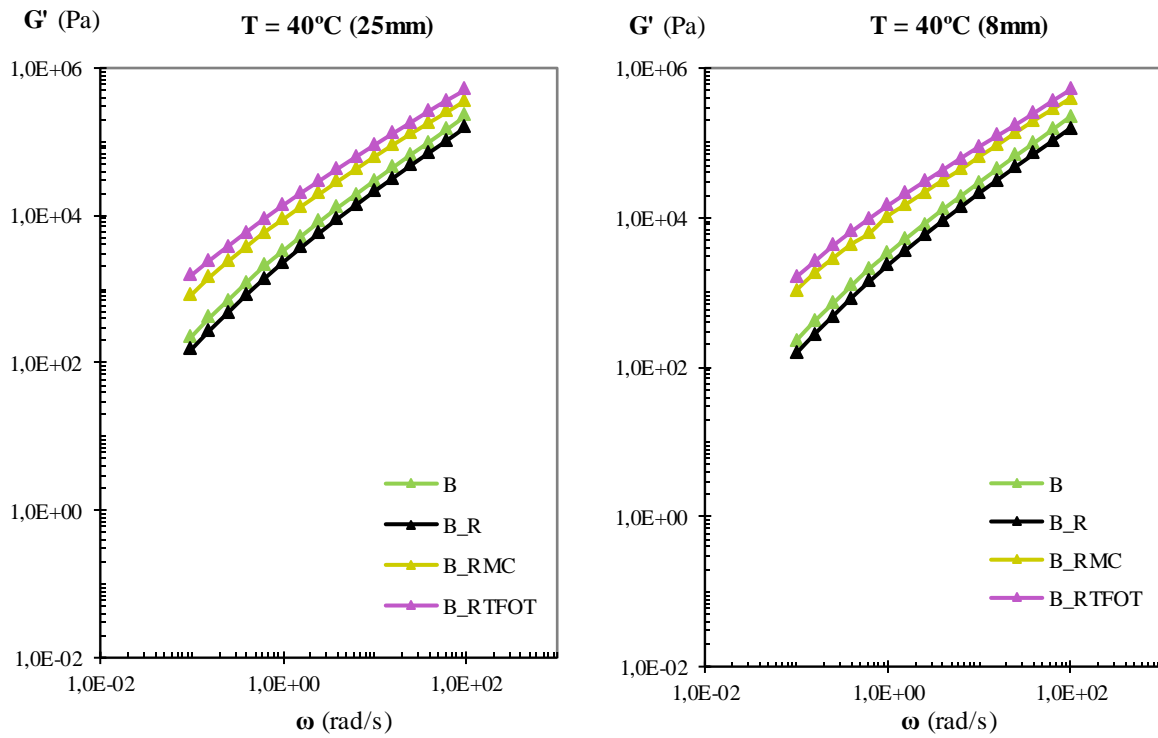


Figura 4.14 - Módulo conservativo a 40°C do betume B nas diferentes fases.

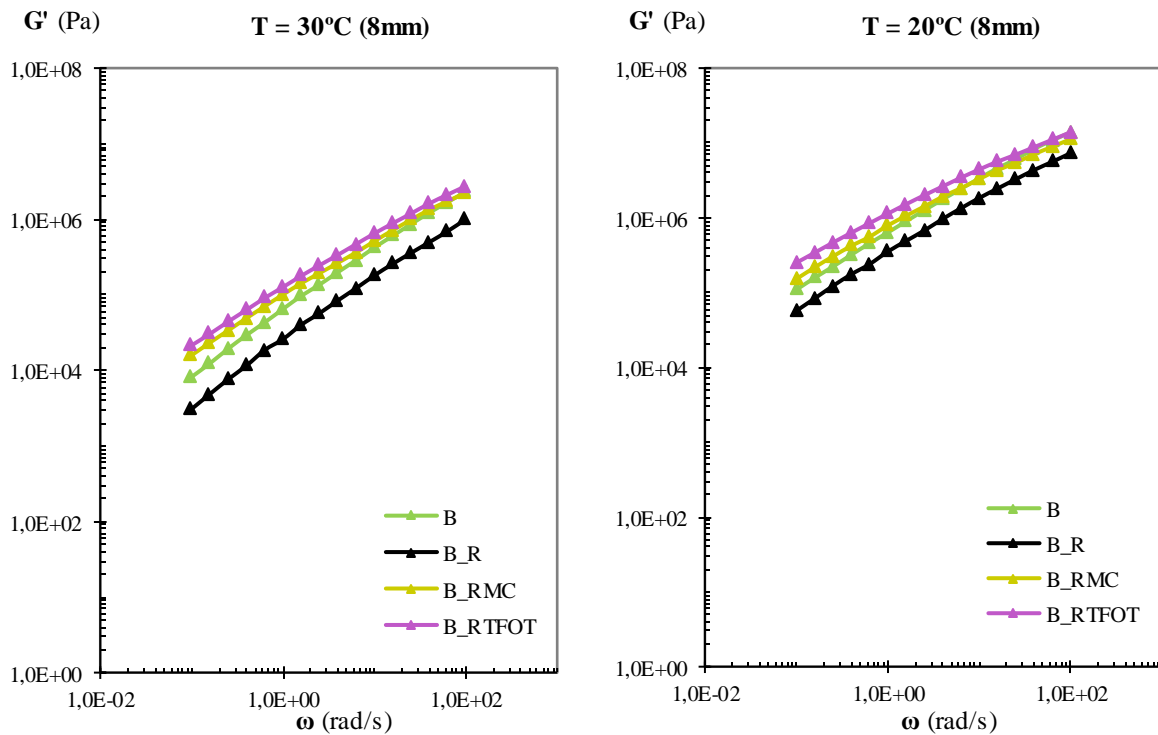


Figura 4.15 - Módulo conservativo a 30°C e 20°C do betume B nas diferentes fases.

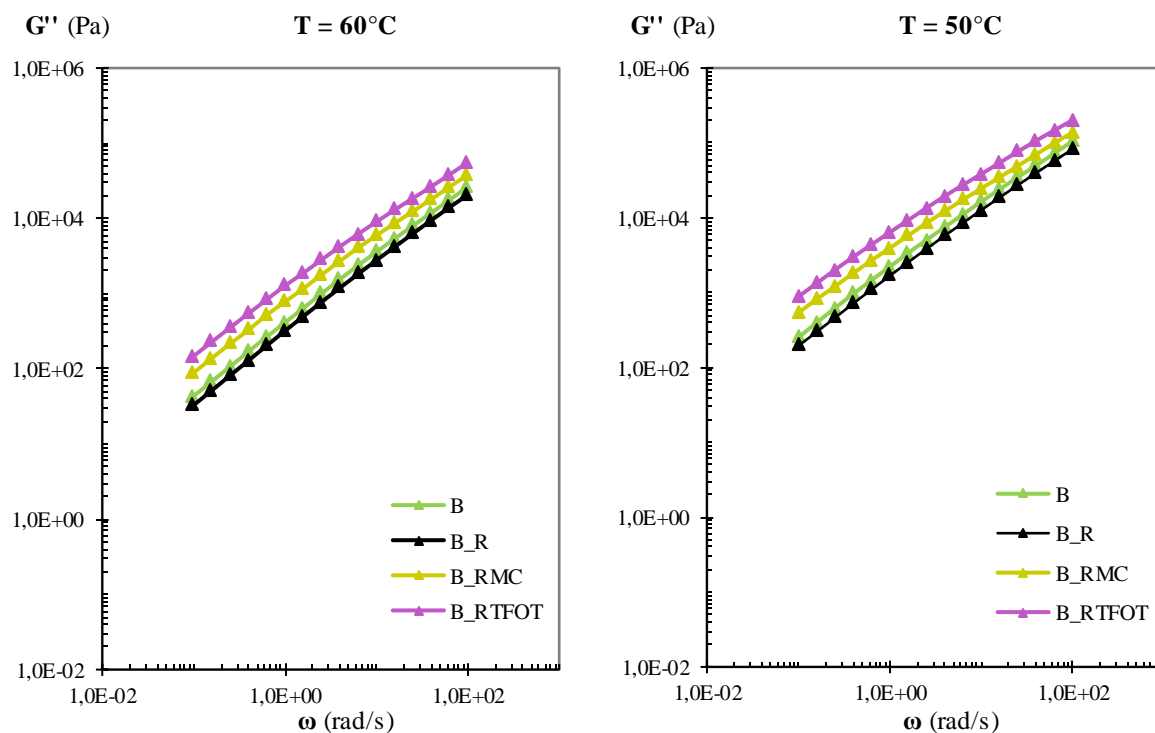


Figura 4.16 - Módulo de dissipativo a 60°C e 50°C do betume B nas diferentes fases.

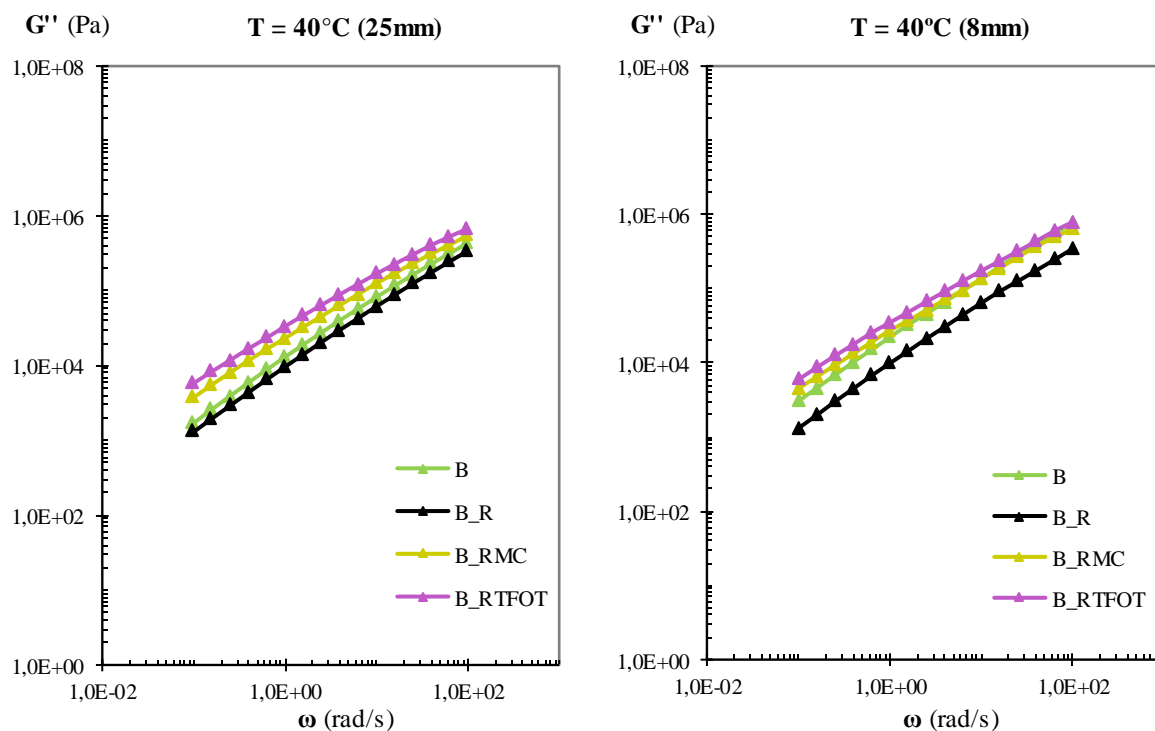


Figura 4.17 - Módulo de dissipativo a 40°C do betume B nas diferentes fases.

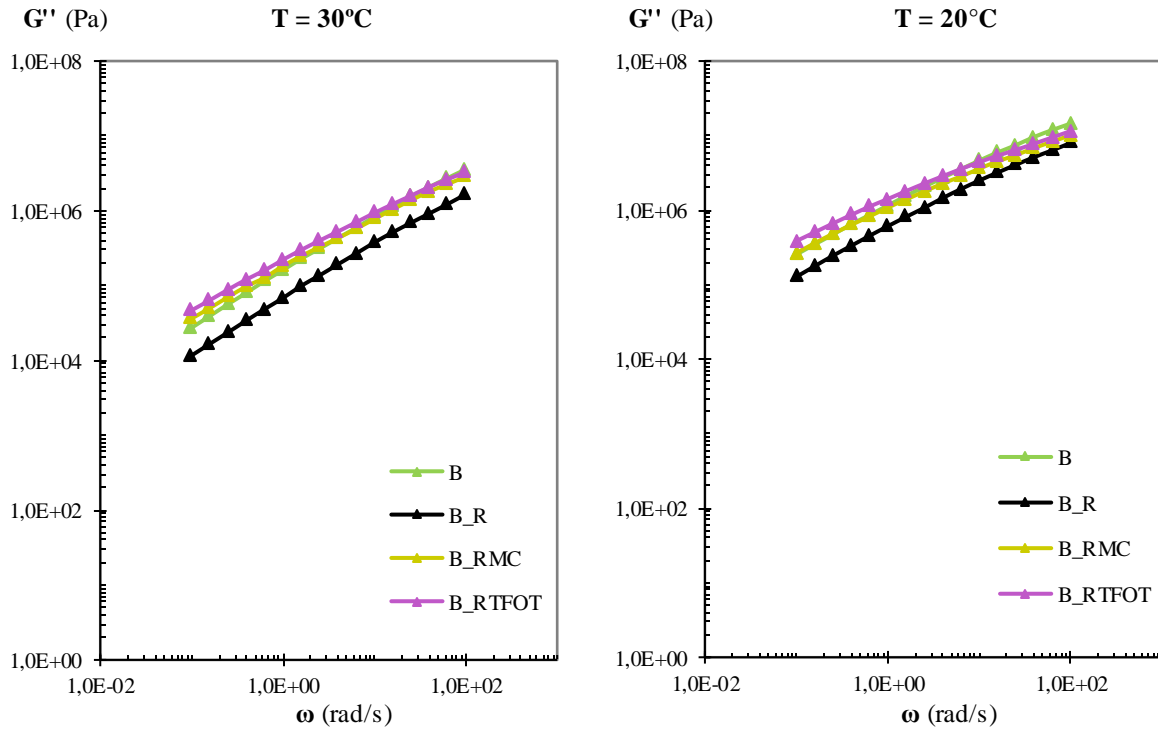


Figura 4.18 - Módulo de dissipativo a 30°C e 20°C do betume B nas diferentes fases.

A Tabela 4.8 resume os resultados referentes ao ensaio MSCR do betume B nas diferentes fases obtidas a duas temperaturas (50°C e 60°C). Comparando os betumes B e B\_R (fixando a temperatura e tensão) verifica-se a diminuição da percentagem de recuperação e o aumento de  $J_{nr}$  por parte B\_R. O efeito contrário é evidenciado no betume extraído e recuperado, B\_RMC, e no betume envelhecido pelo método RTFOT, B\_RTFOT, sendo mais acentuado neste último. Desta forma, apura-se que apenas o processo de solubilização e recuperação causou um impacto prejudicial nos parâmetros obtidos no ensaio MSCR, isto é, provocou uma perda da capacidade elástica e um aumento na deformação residual.

Tabela 4.8 - Resultados relativos ao ensaio MSCR no betume B nas diferentes fases.

Temperatura	Betume	% de Recuperação		J <sub>nr</sub> (kPa <sup>-1</sup> )	
		0,1 kPa	3,2kPa	0,1 kPa	3,2kPa
50°C	B	20,89	16,20	0,329	0,355
	B_R	15,50	12,03	0,559	0,597
	B_RMC	34,62	31,41	0,156	0,161
	B_RTFOT	42,70	37,16	0,090	0,100
60°C	B	9,64	2,50	1,972	2,323
	B_R	7,34	1,58	3,009	3,634
	B_RMC	19,19	6,77	1,078	1,338
	B_RTFOT	24,22	11,72	0,679	0,819

### 4.3. Betume BM1 após envelhecimento, dissolução, extracção e recuperação

#### 4.3.1. Propriedades enquadradas nas especificações europeias

Na **Erro! Autorreferência de marcador inválida.** apresentam-se os resultados obtidos dos ensaios preconizados nas especificações europeias para o betume BM1 nas diferentes fases. Começando por analisar o processo de solubilização e recuperação (comparação entre os betumes BM1 e BM1\_R), constata-se que a alteração nos valores de penetração não são relevantes tendo em consideração a repetibilidade deste ensaio após a recuperação (10% da média entre os resultados) descrita na norma EN 12697-3. Relativamente à energia convencional e recuperação elástica, o betume BM1\_R apresenta uma diminuição dos valores destas propriedades, que mesmo assim, se mantém relativamente próximos dos do original.

Em relação ao processo de extracção e recuperação do betume a partir da mistura betuminosa compactada, a sua avaliação resulta da comparação com as propriedades do betume BM1\_RMC, incluindo-se também o BM1\_RTFOT, uma vez que o fabrico da mistura pode provocar um envelhecimento no betume. Assim, pode-se constatar que ocorre endurecimento dos betumes BM1\_RMC e BM1\_RTFOT, detectado através da diminuição da penetração do em relação ao BM1, sendo mais acentuado no BM1\_RTFOT. Relativamente à temperatura de amolecimento, este betume

BM1 revelou-se de difícil caracterização, pois durante os repetitivos ensaios registou-se uma variabilidade de resultados, com um valor de desvio padrão de 6,8 °C para o betume original. Posto isto, é natural que tenha ocorrido uma grande variação nos valores de temperatura de amolecimento entre os betumes BM1 e BM1\_R e BM1\_RMC e que revelou o efeito contrário demonstrado pela penetração. Pode assim considerar-se, que a temperatura de amolecimento não será uma propriedade adequada para avaliação do processo de extracção e recuperação neste caso. No que diz respeito à energia convencional, é visível uma perda das propriedades elásticas através de uma redução perto de 0,5 J/cm<sup>2</sup> no betume BM1\_RMC, o mesmo acontece com a recuperação elástica com uma perda de 10%. Comparando o BM1\_RMC com o BM1\_RTFOT comprova-se um aumento da energia convencional e da recuperação elástica; o melhoramento da capacidade de recuperação elástica está também patente nos resultados obtidos no ensaio MSCR, tal como constatado no subcapítulo 4.3.3.

Tabela 4.9 - Propriedades de especificação do BM1 nas diferentes fases.

Betume	Penetração @25°C (0,1mm)	TA (°C)	Energia convencional @ 10°C (J/cm <sup>2</sup> )	Recuperação elástica @ 25°C (%)
BM1	51	74,4	4,52	96
BM1_R	55	91,4	4,31	90
BM1_RMC	46	68,4	4,07	86
BM1_RTFOT	38	89,0	5,12	90

### 4.3.2. Análise da estrutura por microscopia óptica com epifluorescência

Na Figura 4.19 apresenta-se a microestrutura com diversas ampliações dos betumes BM1 e BM1\_R. Da visualização destas imagens verifica-se que a estrutura deste betume mantém-se, ou seja, o processo de solubilização e recuperação não provocou alterações na microestrutura.



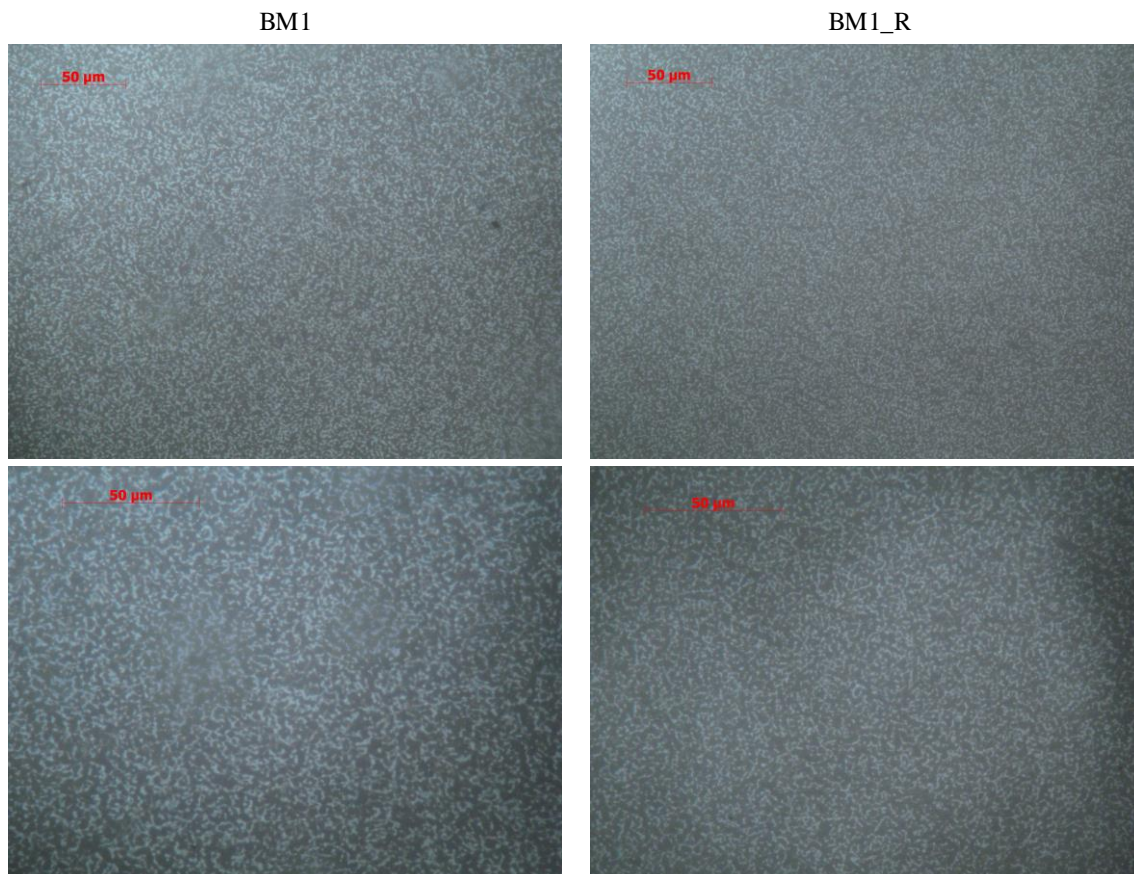


Figura 4.19 - Microestrutura dos betumes BM1 e BM1\_R

### 4.3.3. Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Verifica-se através da Tabela 4.10, que o betume BM1\_RTFOT foi o que sofreu o maior envelhecimento oxidativo uma vez que apenas neste betume foi possível detectar a banda relativa aos carbonilos e é também aquele que apresenta o índice mais elevado de sulfóxidos com um valor médio de  $14,1 \times 10^{-2}$ . Relativa mente ao BM1\_R os resultados não são conclusivos. No caso do betume extraído e recuperado a partir das misturas betuminosas compactadas (BM1\_RMC), constata-se um envelhecimento próprio do fabrico da mistura betuminosa, comprovado com o aumento do índice de sulfóxidos.

Tabela 4.10 - Índices de carbonilos, sulfóxido, butadieno e estireno do BM1 nas diferentes fases.

Betume	Índice x 10 <sup>-2</sup>							
	Carbonilos		Sulfóxidos		Butadieno		Estireno	
		Média		Média		Média		Média
BM1	-	-	5,1	5,6	3,1	3,1	1,0	1,1
	-		6,2		2,9		1,0	
	-		5,4		3,1		1,1	
	-		5,2		3,0		1,1	
BM1_R	-	-	4,1	4,1	4,1	3,9	1,3	1,4
	-		4,3		4,1		1,5	
	-		3,9		3,7		1,5	
BM1_RMC	-	-	8,6	8,7	3,0	2,8	1,3	1,2
	-		8,5		2,8		1,2	
	-		8,6		3,0		1,2	
	-		8,9		2,6		1,2	
BM1_RTFOT	3,0	3,0	14,4	14,1	2,3	2,6	1,1	1,2
	2,0		20,9		2,5		1,1	
	4,0		10,9		2,8		1,3	
	3,0		10,1		2,8		1,3	

#### 4.3.4. Análise reológica

Através da Figura 4.20 é verificada uma significativa alteração do comportamento reológico após o envelhecimento que ocorre no fabrico das misturas betuminosas e condicionamento pelo método RTFOT. É também constatado que o processo de recuperação não provoca alterações tão consideráveis ao nível da curva de Black deste betume, não se registando alterações no tipo de curva. A alteração provocada pelo envelhecimento é mais evidente quando os módulos de corte complexos são inferiores a 10<sup>4</sup> Pa, isto é, na zona que é dominada principalmente pelo polímero, demonstrando uma perda de elasticidade. A diminuição de elasticidade é mais evidenciada entre o betume original e o BM1\_RTFOT, sendo que no betume resultante da solubilização e recuperação (BM1\_RMC) a curva é mais próxima da do original. Como afirma Airey [36], esta perda de elasticidade pode estar ligada à redução do tamanho molecular do polímero SBS, sendo necessário a comprovação por cromatografia de permeação em gel. Outra das possibilidades para esta ocorrência é a alteração da compatibilidade entre o betume e o polímero [36]. Na zona onde o módulo de corte complexo é superior a 10<sup>5</sup> Pa, zona mais vincada pela rigidez dos betumes, verifica-se que não há uma evidência tão clara da existência de alterações significativas entre os diferentes betumes.

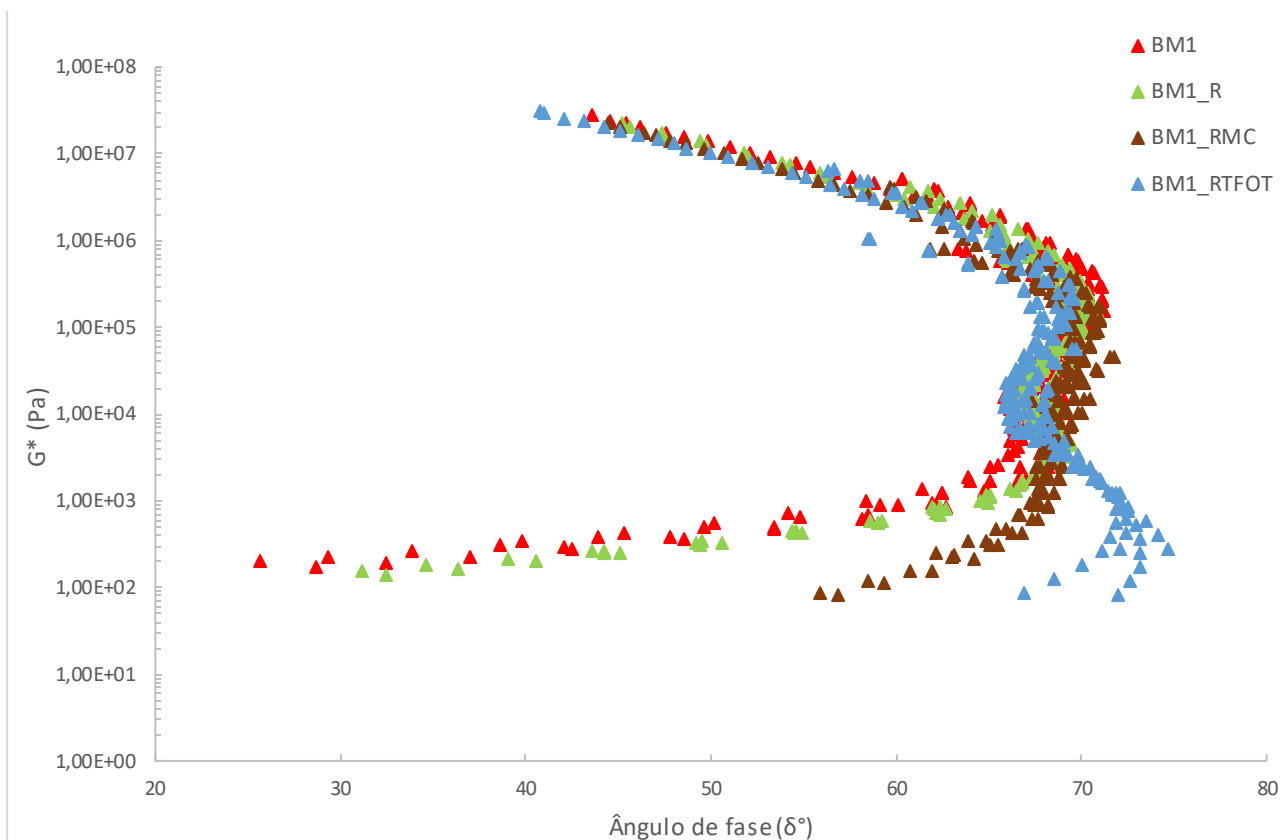


Figura 4.20 - Diagramas de Black do betume BM1 nas diferentes fases.

Da Figura 4.21 à Figura 4.24 está representado o módulo conservativo do BM1 para cada fase. Observa-se que nas temperaturas mais elevadas (70°C e 60°C) o BM1\_RMC e BM1\_RTFOT apresentam diminuição dos valores do módulo conservativo em frequências mais baixas, corroborando os resultados obtidos nos Diagramas de Black, que também demonstram um aumento dos valores dos módulos de corte complexos. Nas restantes temperaturas denota-se uma proximidade nos módulos conservativos entre o betume modificado no estado original, BM1\_R e o betume BM1\_RMC, principalmente em temperaturas mais baixas, enquanto o BM1\_RTFOT à medida que a temperatura dos ensaios diminui distancia-se cada vez mais do betume original, apresentando módulos conservativos superiores.

Na análise do módulo dissipativo, é visível, através da Figura 4.25 à Figura 4.28, uma maior similaridade entre os diferentes betumes em quase todas as temperaturas, mas continua a verificar-se que o betume BM1\_RTFOT mantém valores de  $G''$  superiores aos dos restantes betumes.

Em resumo, há uma tendência para o BM1\_RTFOT apresentar valores de módulos dinâmicos ( $G'$  e  $G''$ ) mais elevados que os restantes betumes.

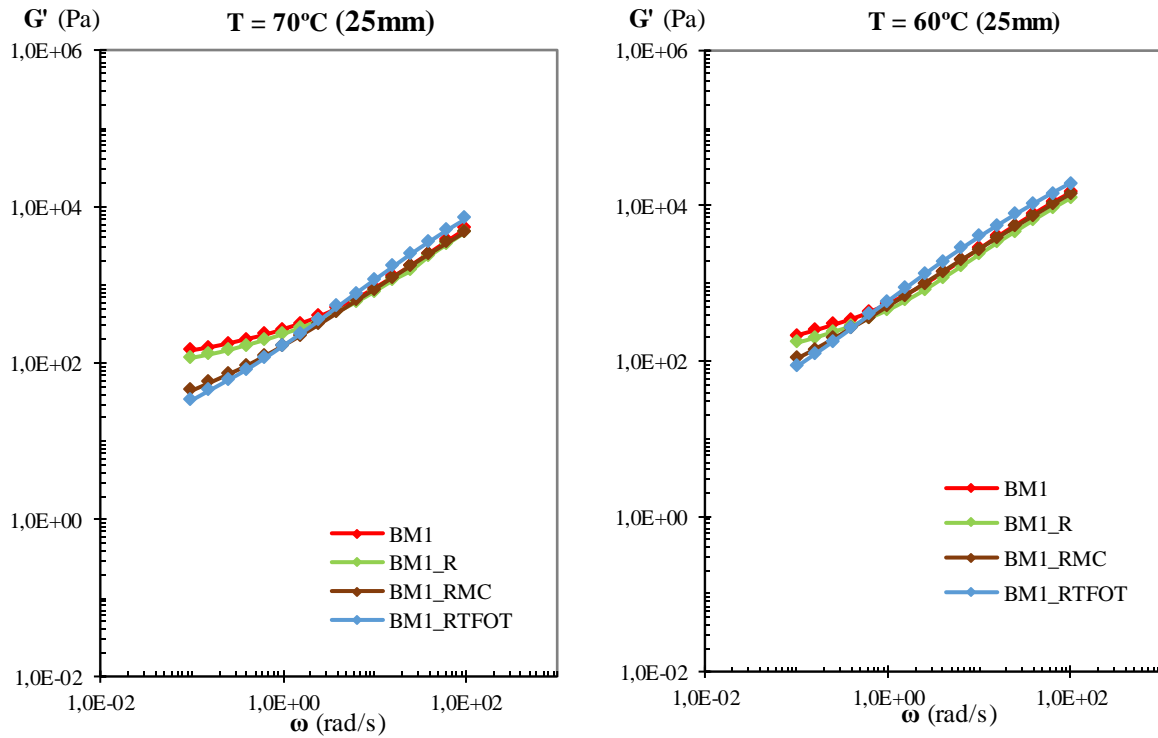


Figura 4.21 - Módulo conservativo a 70°C e 60°C do betume BM1 nas diferentes fases.

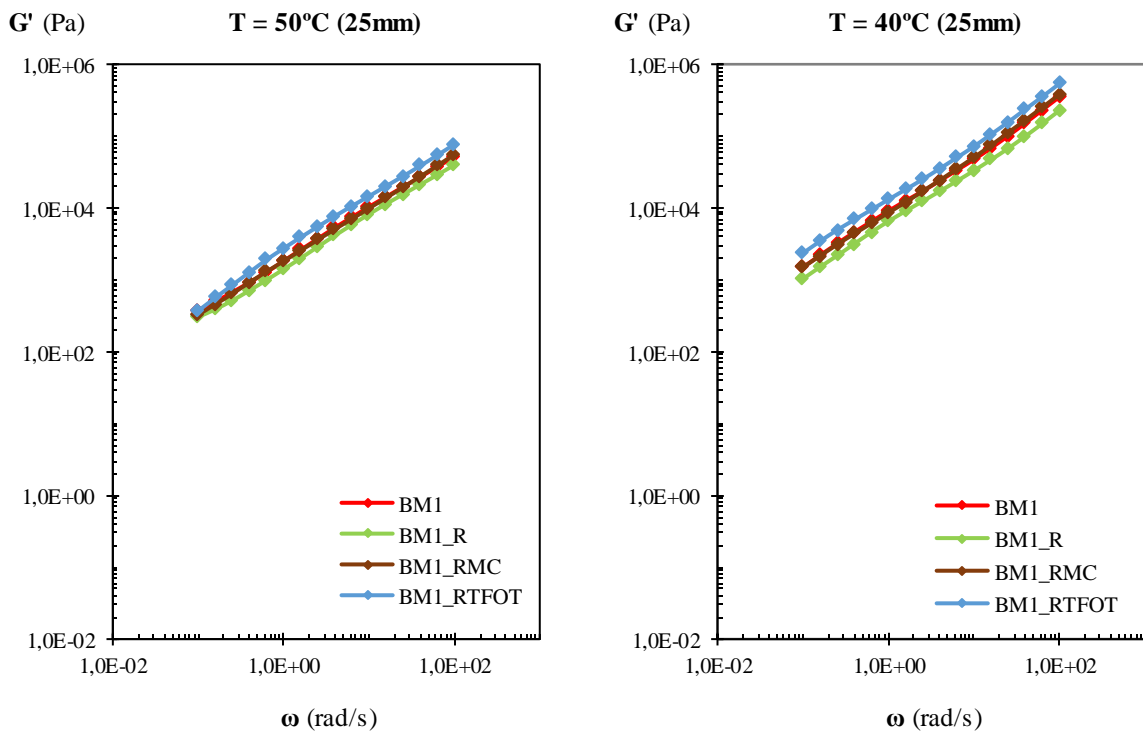


Figura 4.22 - Módulo conservativo a 50°C e 40°C do betume BM1 nas diferentes fases.

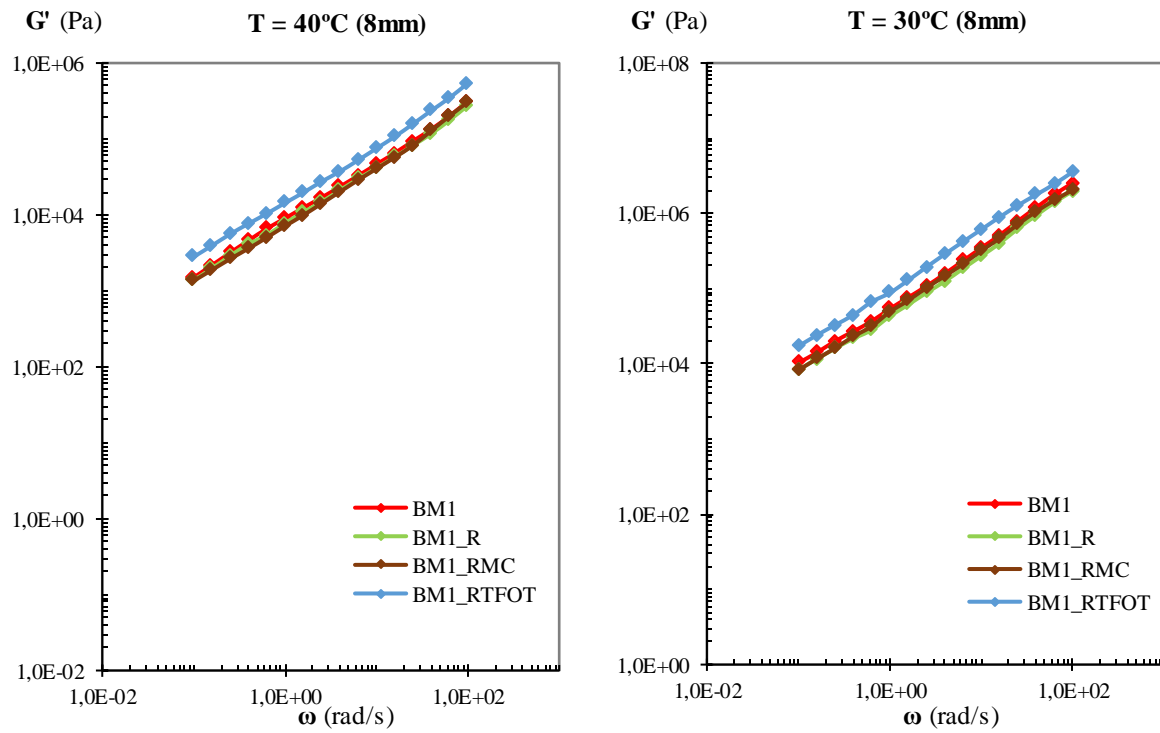


Figura 4.23 - Módulo conservativo a 40°C e 30°C do betume BM1 nas diferentes fases.

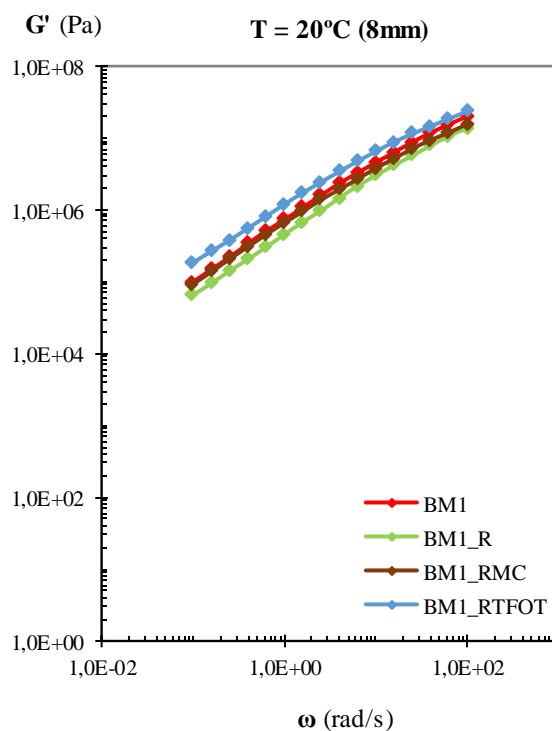


Figura 4.24 - Módulo conservativo a 20°C do betume BM1 nas diferentes fases.

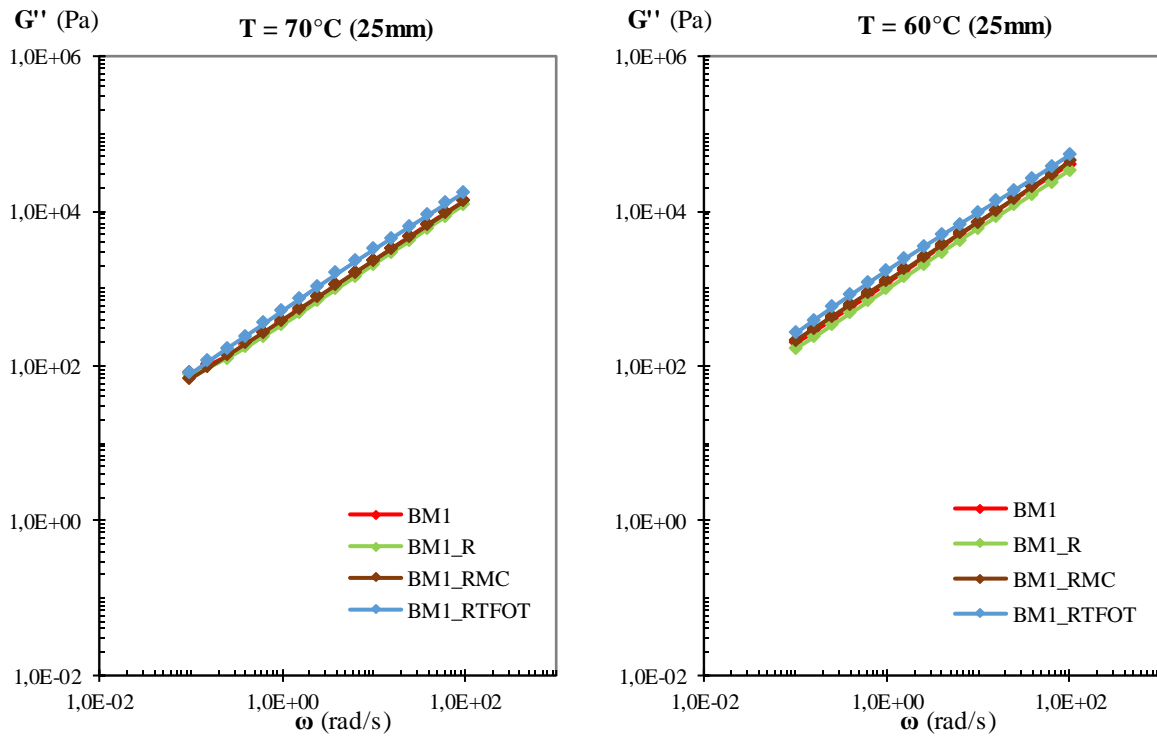


Figura 4.25 - Módulo de dissipativo a 70°C e 60°C do betume BM1 nas diferentes fases.

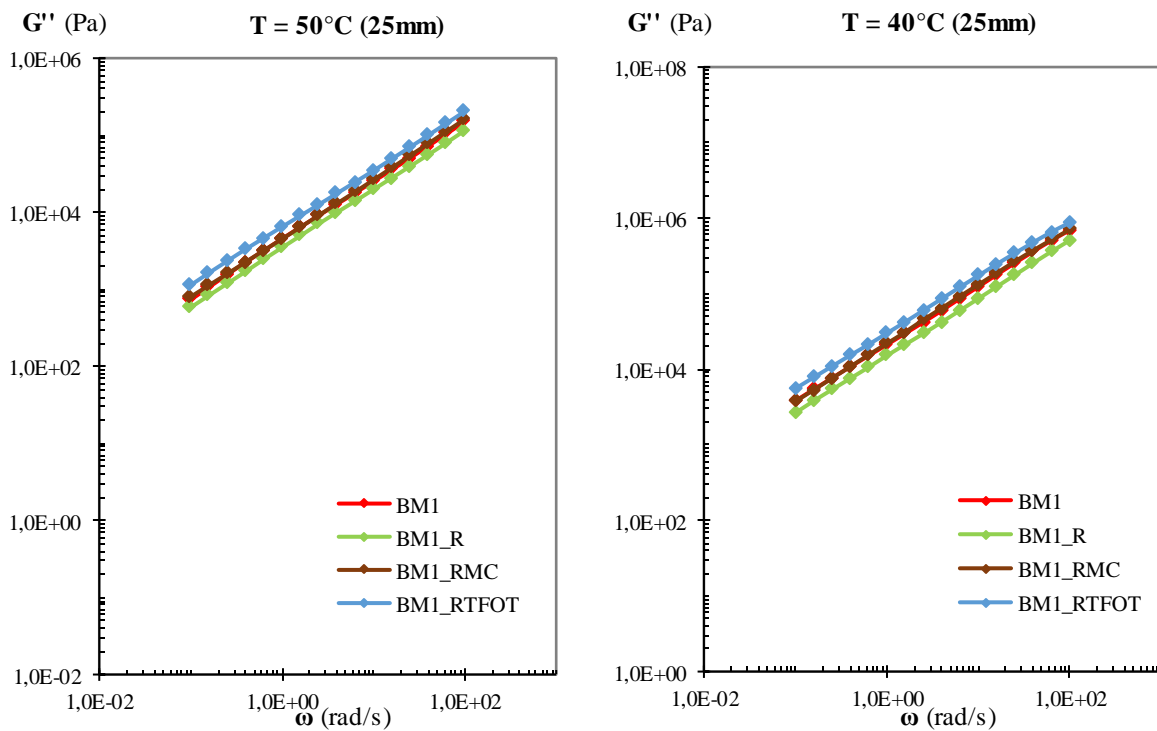


Figura 4.26 - Módulo de dissipativo a 50°C e 40°C do betume BM1 nas diferentes fases.

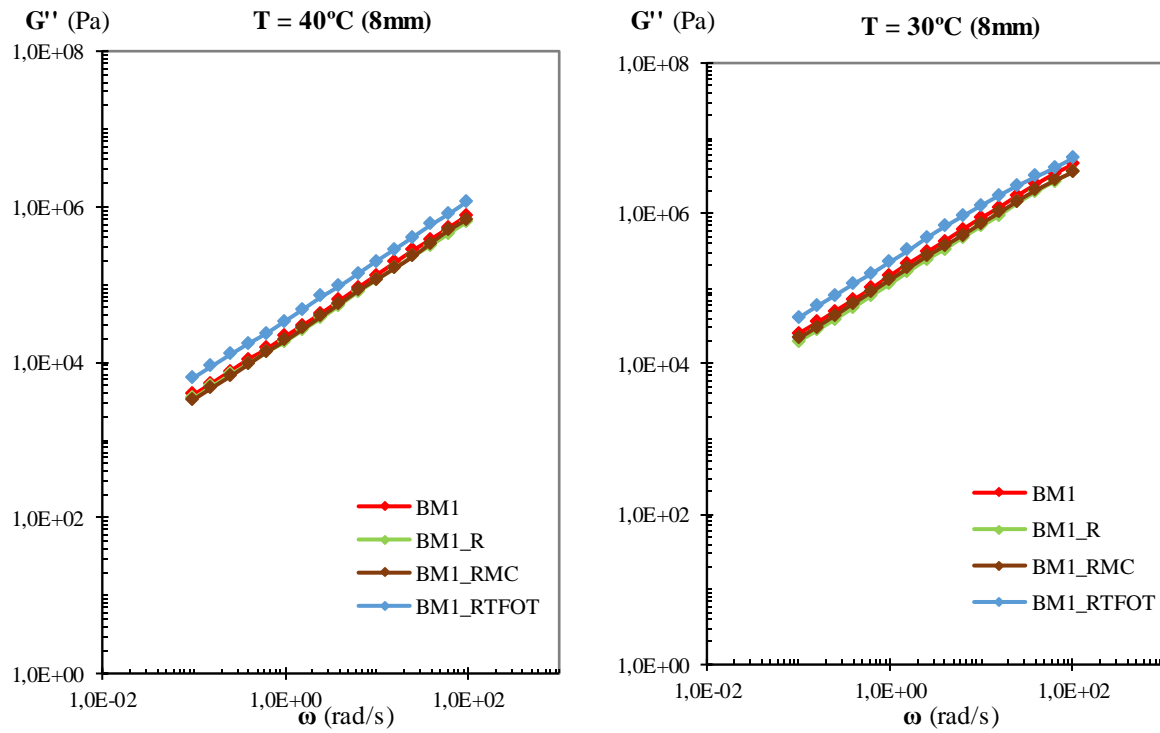


Figura 4.27 - Módulo de dissipativo a 40°C e 30°C do betume BM1 nas diferentes fases.

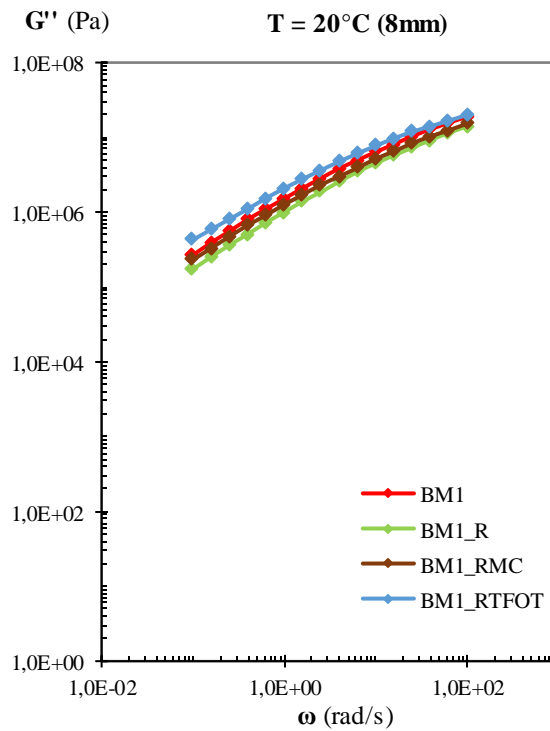


Figura 4.28 - Módulo de dissipativo a 20°C do betume BM1 nas diferentes fases.

No ensaio MSCR obtiveram-se os resultados relativos à percentagem de recuperação e à deformação residual para cada betume que se apresentam na Tabela 4.11.

Comparando o BM1\_R com o BM1 é possível afirmar que o processo de solubilização e recuperação não provoca alterações significativas no betume, na percentagem de recuperação, uma vez que os valores são da mesma ordem de grandeza para todas as temperaturas e tensões ensaiadas. Em relação ao  $J_{nr}$ , o processo de recuperação e solubilização causa algum impacto, aumentando o seu valor, sendo este aumento mais vincado a 60°C e 70°C. No betume extraído da mistura compactada (BM1\_RMC) é visível a diminuição da percentagem de recuperação em todas as temperaturas, como é reforçado pelas propriedades elásticas do betume avaliados por outras grandezas ou correlações (recuperação elástica, energia convencional, Diagrama de Black e módulo conservativo).

Comparando os betumes BM1\_RMC e BM1\_RTFOT, observa-se uma proximidade nos valores de percentagem de recuperação a 50°C e 60°C para ambas as tensões ensaiadas. A 70°C há uma diminuição da percentagem de recuperação por parte do betume BM1\_RTFOT, isto para ambas as tensões aplicadas. Ainda na comparação destes dois betumes, verifica-se que a 50°C e 60°C o BM1\_RTFOT regista valores inferiores de deformação residual, mas, no entanto, esta relação inverte-se a 70°C.

Ressalva-se ainda que os betumes envelhecidos (BM1\_RMC e BM1\_RTFOT) apresentam diminuição da percentagem de recuperação e aumento do  $J_{nr}$ , para ambas as tensões, quando comparados com os restantes betumes (BM1 e BM1\_R). De um modo geral todos os betumes registaram um aumento dos valores da percentagem de recuperação com o aumento da temperatura. O mesmo se sucedeu com a deformação residual.

Tabela 4.11 - Resultados do ensaio MSCR do betume BM1 nas diferentes fases.

Temperatura	Betume	% Recuperação		J <sub>nr</sub> (kPa <sup>-1</sup> )	
		Tensão 0,1 kPa	Tensão 3,2 kPa	Tensão 0,1 kPa	Tensão 3,2 kPa
50°C	BM1	83,12	83,07	0,035	0,036
	BM1_R	82,96	82,77	0,050	0,051
	BM1_RMC	72,70	70,31	0,055	0,060
	BM1_RTFOT	69,11	69,45	0,049	0,049
60°C	BM1	93,79	92,38	0,046	0,058
	BM1_R	91,49	89,96	0,083	0,101
	BM1_RMC	77,02	76,85	0,180	0,186
	BM1_RTFOT	78,86	78,48	0,145	0,148
70°C	BM1	96,98	94,81	0,065	0,109
	BM1_R	95,84	92,76	0,099	0,165
	BM1_RMC	81,55	73,93	0,439	0,618
	BM1_RTFOT	70,15	56,07	0,677	0,978

## 4.4. Betume BM2 após envelhecimento, dissolução, extracção e recuperação

### 4.4.1. Propriedades enquadradas nas especificações europeias

A Analisando os betumes BM2\_RMC e BM2\_RTFOT, observa-se o seu endurecimento relativamente ao betume original, traduzido pela diminuição da penetração e pelo aumento da temperatura de amolecimento, mas, no entanto, o BM2\_RTFOT é o que se revela mais endurecido, isto apenas detectável pela penetração. Estes betumes comparativamente ao betume original apresentam uma diminuição nos valores de energia convencional, mas mantém o nível de recuperação elástica.

Através destes resultados pode considerar-se que o processo de extracção e recuperação do betume BM2 em misturas betuminosas compactadas em si não tem influência significativa nas propriedades de especificação analisadas.

Tabela 4.12 resume os resultados da caracterização enquadrados nas especificações europeias do betume BM2 nas diferentes fases. Da análise deste quadro comprova-se que o procedimento utilizado na

dissolução e recuperação do betume não provoca alterações significativas na penetração, temperatura de amolecimento e recuperação elástica. No entanto verifica-se uma diminuição nos valores de energia convencional.

Analisando os betumes BM2\_RMC e BM2\_RTFOT, observa-se o seu endurecimento relativamente ao betume original, traduzido pela diminuição da penetração e pelo aumento da temperatura de amolecimento, mas, no entanto, o BM2\_RTFOT é o que se revela mais endurecido, isto apenas detectável pela penetração. Estes betumes comparativamente ao betume original apresentam uma diminuição nos valores de energia convencional, mas mantém o nível de recuperação elástica.

Através destes resultados pode considerar-se que o processo de extracção e recuperação do betume BM2 em misturas betuminosas compactadas em si não tem influência significativa nas propriedades de especificação analisadas.

Tabela 4.12 - Propriedades de especificação do BM2 nas diferentes fases.

Betume	Penetração @ 25°C (0,1mm)	TA (°C)	Energia convencional @ 10°C (J/cm <sup>2</sup> )	Recuperação elástica @ 25°C (%)
BM2	54	66,6	4,73	84
BM2_R	53	67,0	4,07	87
BM2_RMC	42	73,0	3,43	80
BM2_RTFOT	35	74,2	3,20	84

#### 4.4.2. Análise da estrutura por microscopia óptica com epifluorescência

Na Figura 4.29 e na Figura 4.30 são apresentadas imagens, com diversas ampliações, relativas à microestrutura do betume modificado 2, no seu estado original, após a dissolução e recuperação do betume e depois da extracção e recuperação a partir da mistura betuminosa. Visualizando estas imagens verifica-se que nos betumes BM2\_R e BM2\_RMC existe uma maior quantidade de partículas de polímero mais finas comparativamente ao original, o que, de acordo com as considerações anteriores (subcapítulo 4.1.2), serão partículas de polímero que ficaram por reagir no processo de modificação, ou seja, o processo de solubilização desaglomerou o polímero que ficou por reagir, justificando deste modo o aumento de partículas mais finas de polímero presentes na microestrutura deste betume.

BM2

BM2\_R

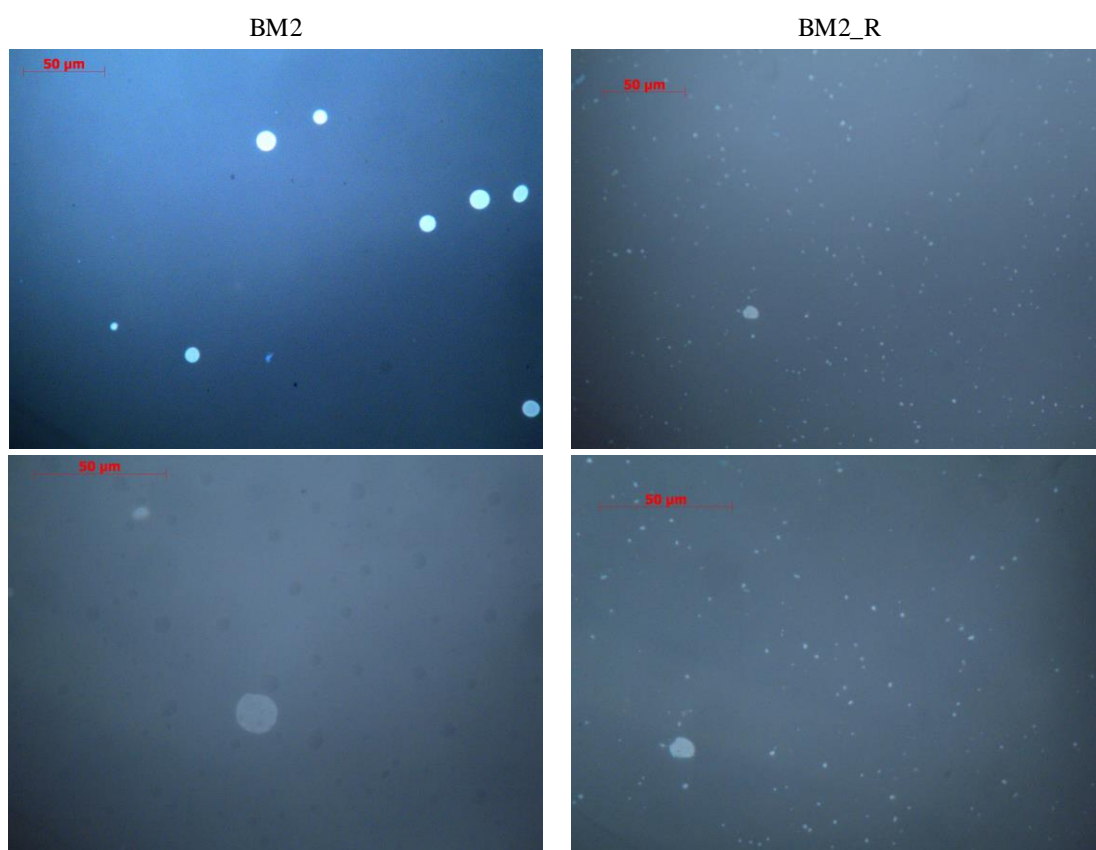
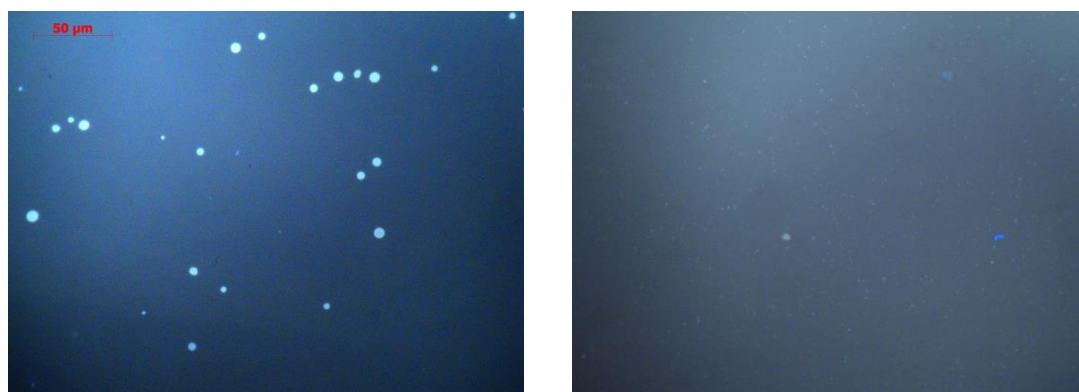


Figura 4.29 - Microestrutura dos betumes BM2 e BM2\_R.

BM2\_RMC

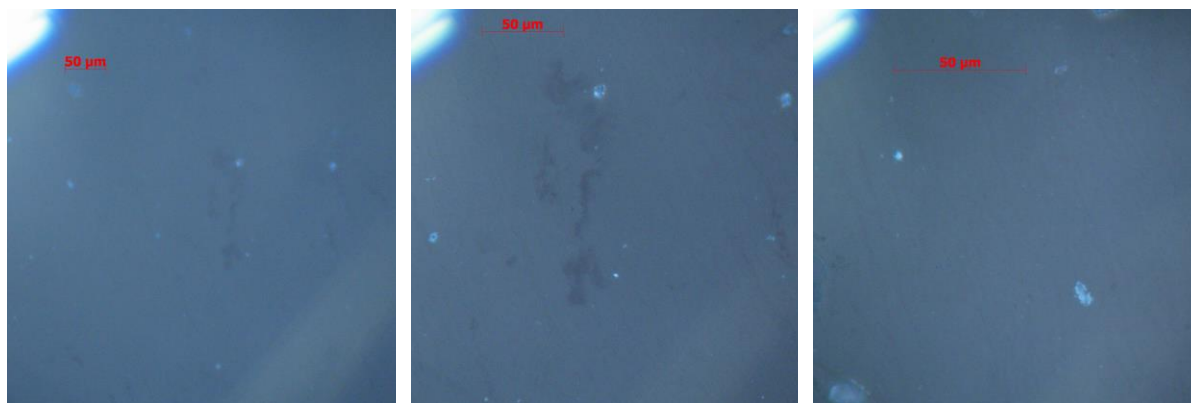


Figura 4.30 - Microestrutura do betumes BM2\_RMC.

### 4.4.3. Análise química por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

Através da análise dos espectros IV dos vários betumes foi possível calcular os índices da **Erro! Autorreferência de marcador inválida.** Apenas no betume BM2\_RTFOT é que se detecta a presença de carbonilos, indicando um maior envelhecimento oxidativo sofrido por parte deste betume comparativamente com os restantes. Nos betumes BM2\_RMC e BM2\_RTFOT constata-se a ocorrência de oxidação com formação de grupos sulfóxidos devido ao aumento do correspondente índice, o que é expectável devido às condições de exposição a que estas amostras foram sujeitas. Relativamente aos índices que representam o polímero SBS, verifica-se que não ocorre degradação do polímero nos betumes analisados, isto porque não ocorre nenhuma variação acentuada nos índices de butadieno e estireno. Esta análise também vem corroborar a avaliação feita anteriormente, indicando que o processo de extracção e recuperação decorreu de forma eficaz, não afectando as propriedades do polímero.

Tabela 4.13 - Índices de carbonilos, sulfóxido, butadieno e estireno do BM2 nas diferentes fases.

Betumes	Índice x 10 <sup>-2</sup>							
	Carbonilo		Sulfóxidos		Butadieno		Estireno	
		Média		Média		Média		Média
BM2	-	-	4,5	4,6	2,5	2,3	0,9	0,9
	-		4,7		2,1		0,9	
BM2_R	-	-	4,5	4,3	3,0	2,7	1,2	1,2
	-		4,4		2,7		1,2	
	-		4,0		2,6		1,3	
BM2_RMC	-	-	10,6	11,1	2,2	2,3	1,1	1,1
	-		10,5		2,3		1,1	
	-		12,0		2,4		1,1	
	-		10,9		2,4		1,2	
BM2_RTFOT	0,5	0,5	12,3	12,9	2,0	2,0	1,0	1,1
	0,5		13,4		2,0		1,1	

### 4.4.4. Análise reológica

No que se refere aos Diagramas de Black relativos ao betume BM2, a Figura 4.31 ilustra o andamento das curvas das diferentes etapas. De salientar que, devido ao incumprimento do princípio de sobreposição tempo-temperatura (TTSP) demonstrado por este betume, não se pode obter conclusões plausíveis através da análise dos diagramas. Deste modo pode apenas constatar-se que ocorre uma sobreposição dos Diagramas de Black entre os betumes BM2 e BM2\_R e entre os betumes BM2\_RMC e BM2\_RTFOT.

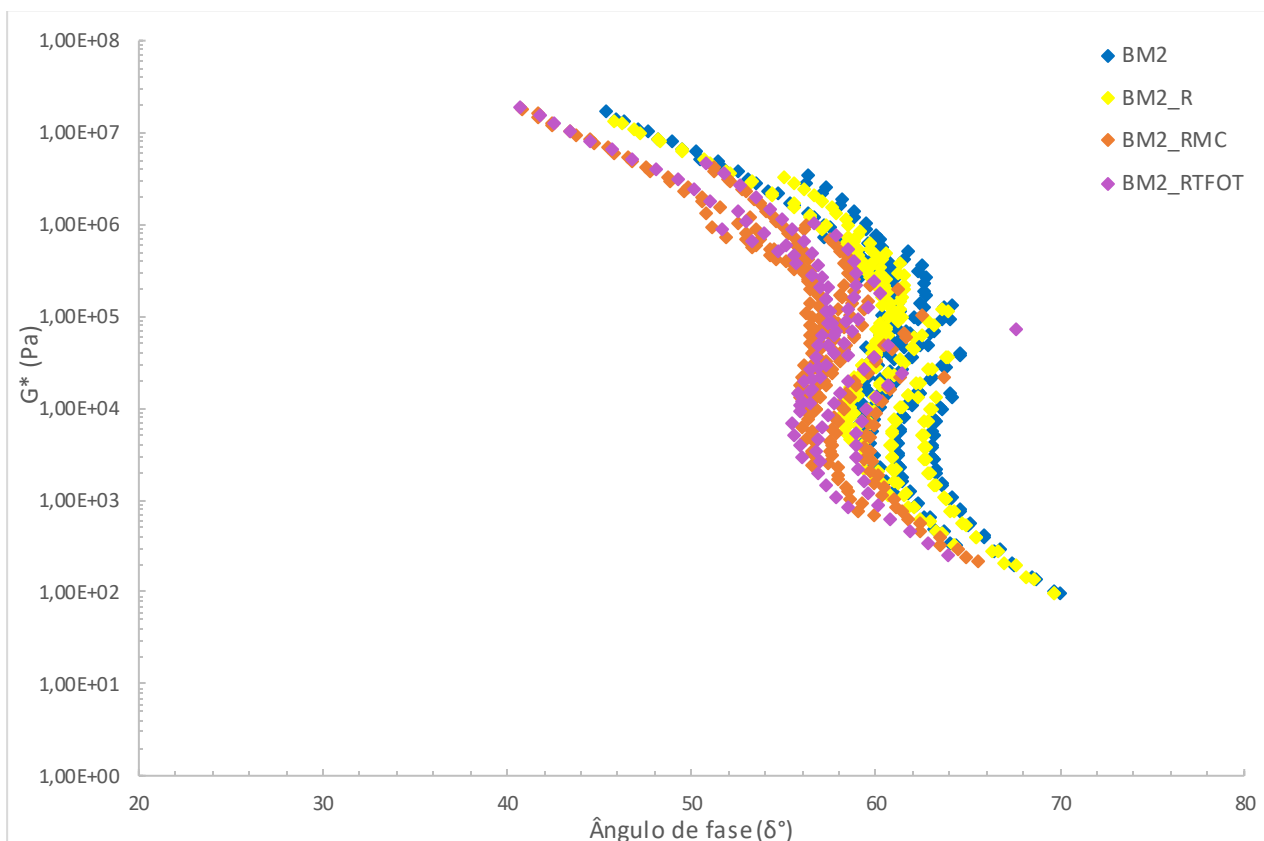


Figura 4.31 - Diagramas de Black do betume BM2 nas diferentes fases.

Pela análise da Figura 4.32 à Figura 4.35 verifica-se que o módulo conservativo dos betumes BM2 e BM2\_R se aproximam para todas as temperaturas. O mesmo se sucede com os betumes BM2\_RMC e BM2\_RTFOT revelando uma similaridade nos seus resultados. Pode realçar-se também o aumento do valor do módulo conservativo com o envelhecimento sofrido pelos betumes através do processo de fabrico da mistura e pelo condicionamento em laboratório pelo método RTFOT.

Recorrendo da Figura 4.36 à Figura 4.39 é possível constatar que os módulos dissipativos apresentam o mesmo tipo de parêntese constatado nos módulos conservativos. As curvas do módulo dissipativo mostram que os betumes BM2\_RMC e BM2\_RTFOT exibem módulos superiores ao betume original (BM2).

Em síntese as alterações que se detectam nos módulos dinâmicos ( $G'$  e  $G''$ ) no betume extraído e recuperado das misturas betuminosas compactadas (BM2\_RMC) podem-se atribuir essencialmente ao envelhecimento do betume a quando do fabrico das misturas em laboratório.

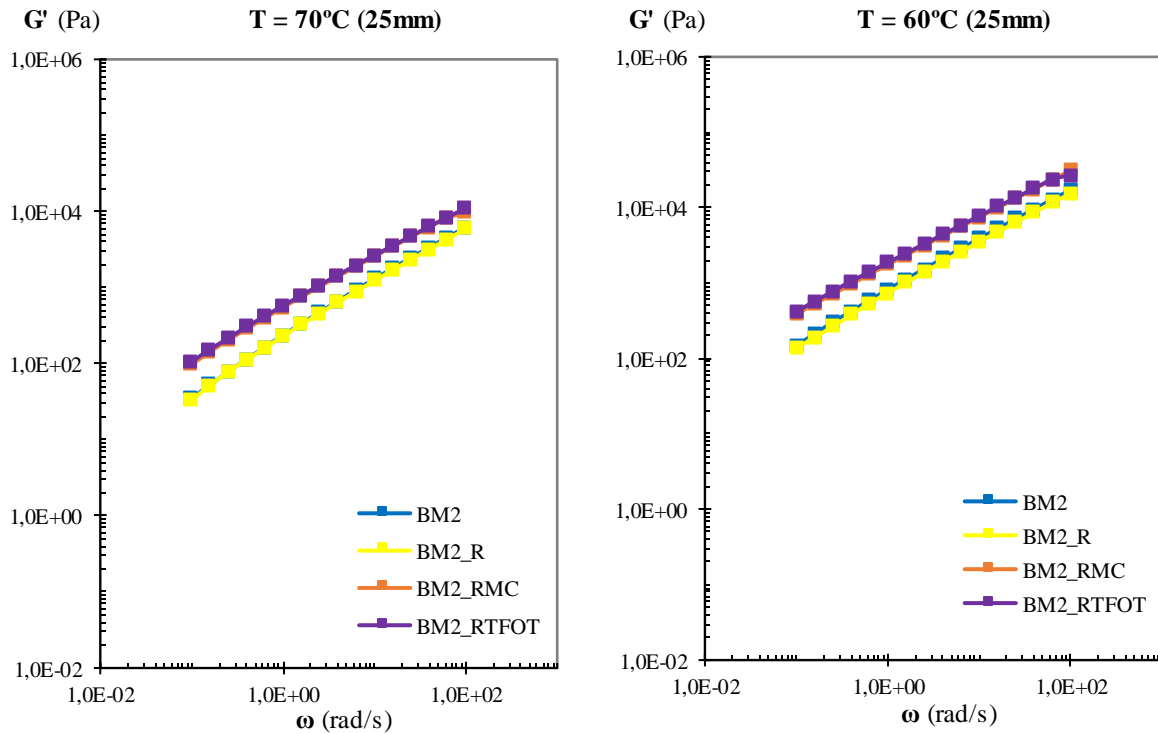


Figura 4.32 - Módulo conservativo a 70°C e 60°C do betume BM2 nas diferentes fases.

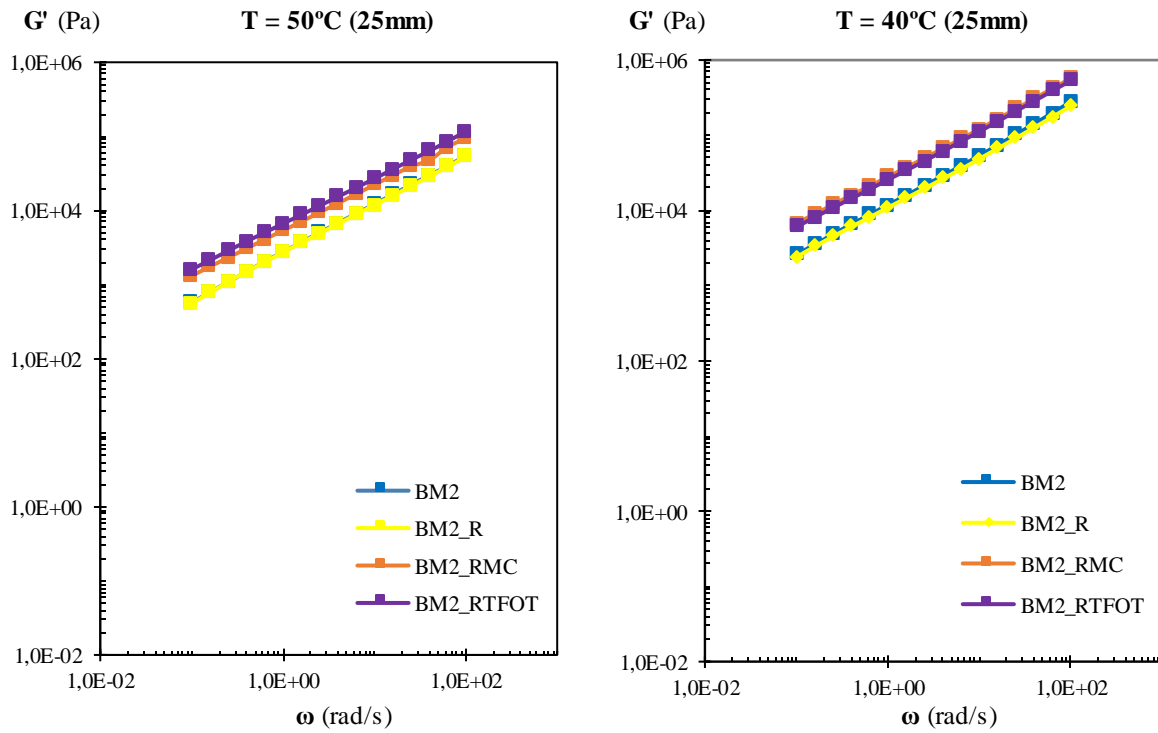


Figura 4.33 - Módulo conservativo a 50°C e 40°C do betume BM2 nas diferentes fases.

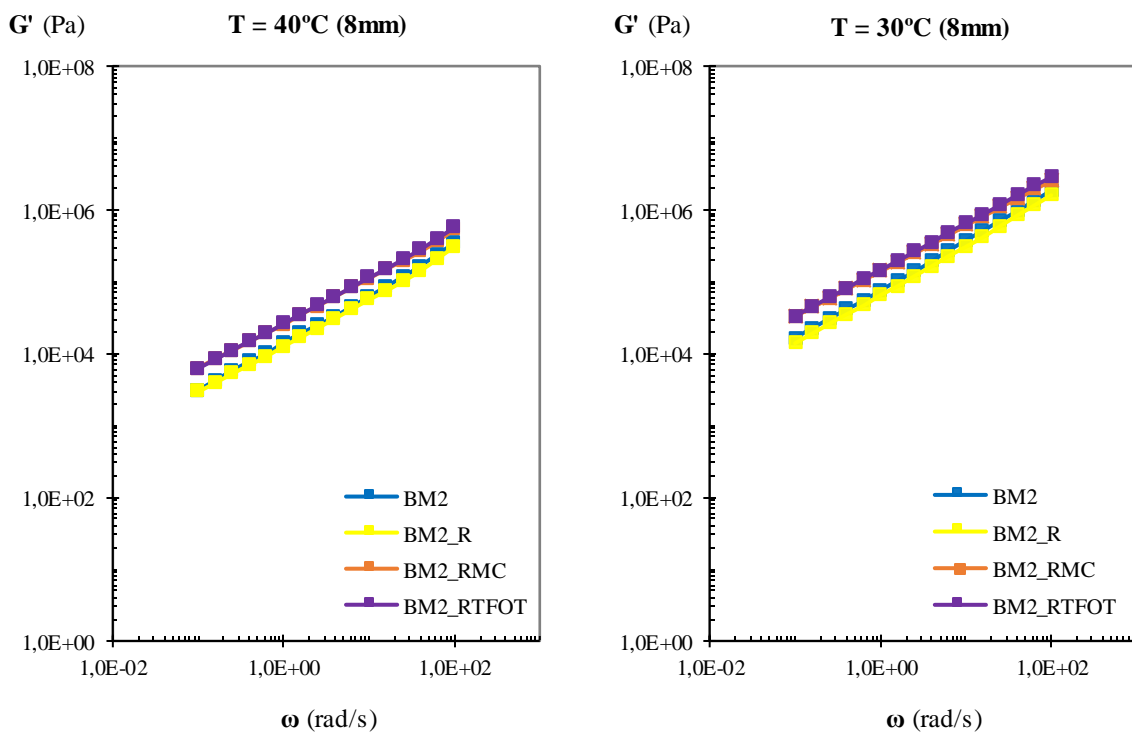


Figura 4.34 - Módulo conservativo a 40°C e 30°C do betume BM2 nas diferentes fases.

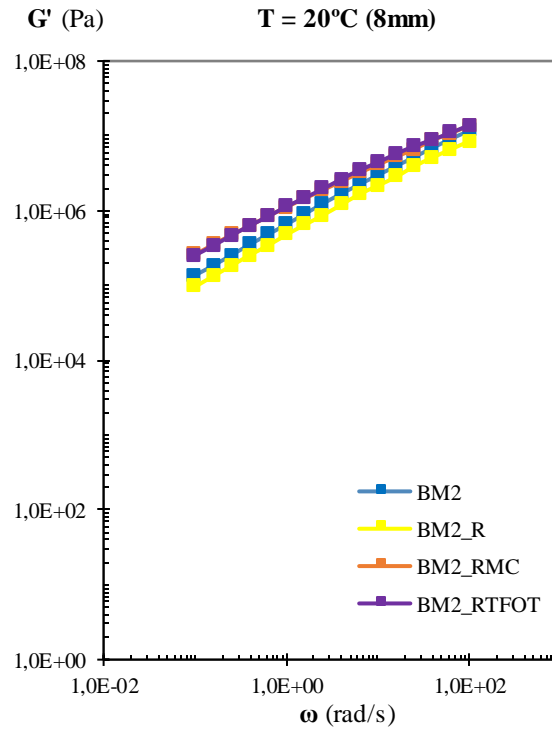


Figura 4.35 - Módulo conservativo a 20°C do betume BM2 nas diferentes fases.

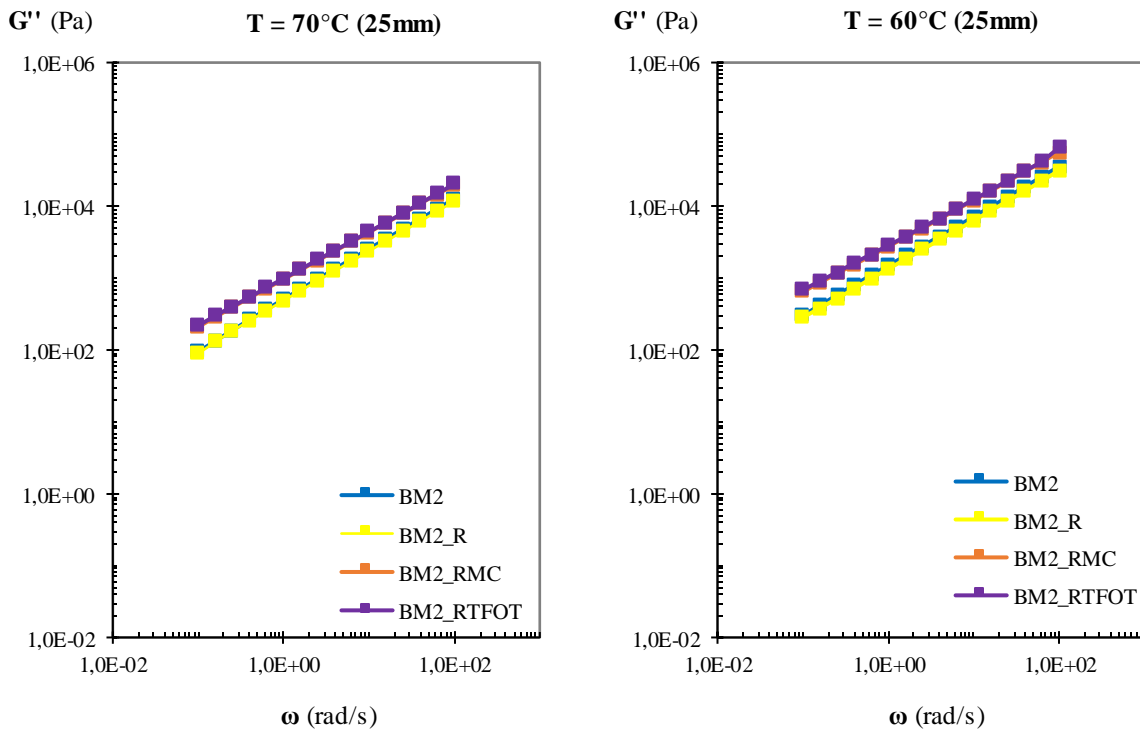


Figura 4.36 - Módulo de dissipativo a 70°C e 60°C do betume BM2 nas diferentes fases.

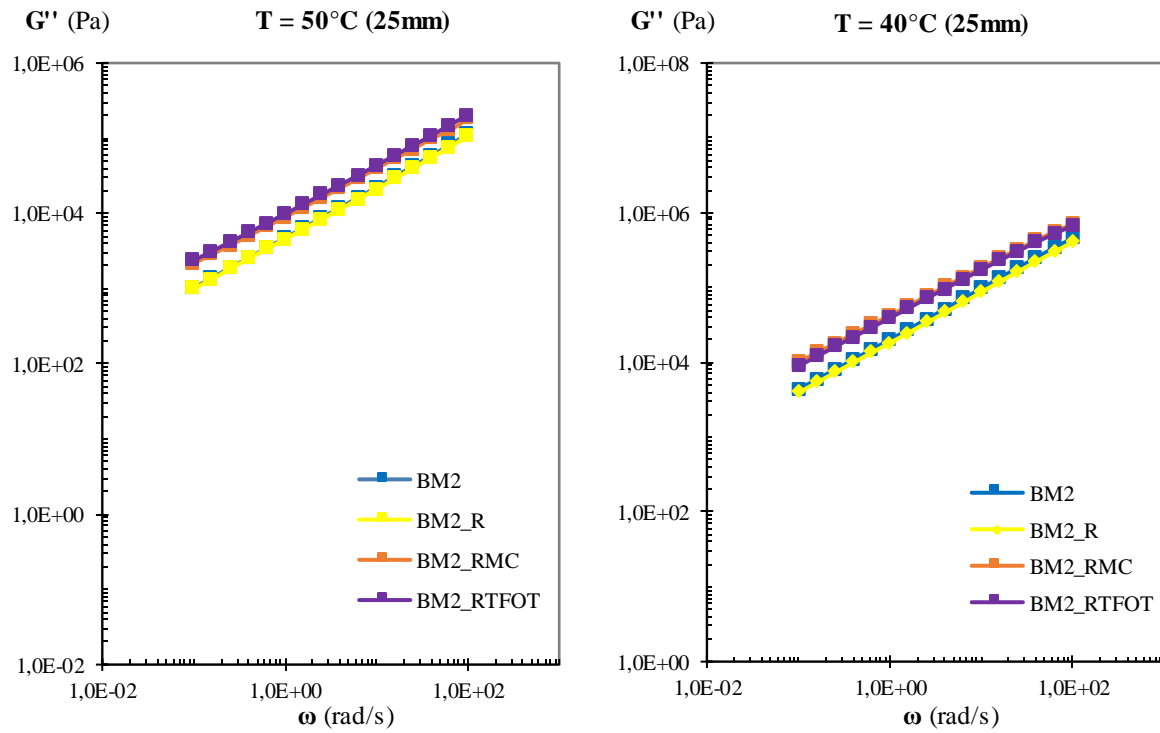


Figura 4.37 - Módulo de dissipativo a 50°C e 40°C do betume BM2 nas diferentes fases.

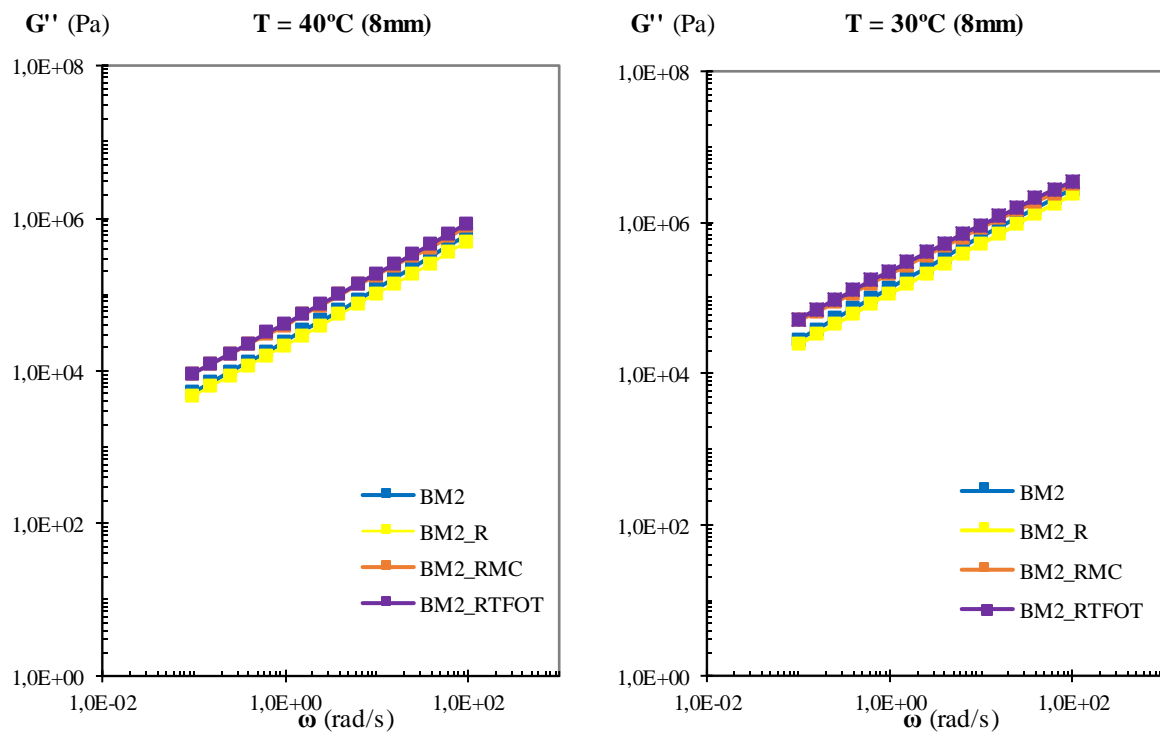


Figura 4.38 - Módulo de dissipativo a 40°C e 30°C do betume BM2 nas diferentes fases.

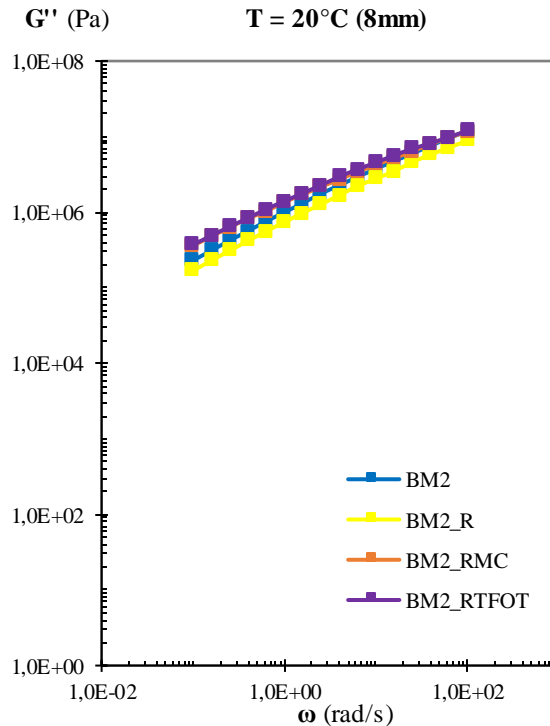


Figura 4.39 - Módulo de dissipativo a 20°C do betume BM2 nas diferentes fases.

Com a realização do ensaio MSCR foi possível obter os resultados que se encontram apresentados na Analisando os vários betumes nas mesmas condições de temperatura e carga, identifica-se um melhoramento das propriedades elásticas destes betumes com o envelhecimento, isto porque os valores relativos à percentagem de recuperação aumentam em cerca de 5%, desde o betume no seu estado original até ao envelhecido pelo método RTFOT, assim como os valores de deformação residual, que diminuem com o envelhecimento do betume. Esta constatação ocorre em todas as temperaturas, sendo mais significativa a 70°C. Mais uma vez se constata que o betume extraído e recuperado da mistura betuminosa tem uma marcada influência do envelhecimento causado pelo fabrico dessa mistura.

Tabela 4.14. Relativamente à percentagem de recuperação, é visível uma semelhança nos valores referentes aos betumes BM2 e BM2\_R para ambos os ciclos de carga e para todas as temperaturas. Em relação à deformação residual ( $J_{nr}$ ), consta-se que nesses mesmos betumes há um incremento dos valores deste parâmetro no BM2\_R, tornando-se mais evidente quando o ensaio é realizado a 60°C e 70°C.

Analisando agora os betumes BM2\_RMC e BM2\_RTFOT, verifica-se que existe uma similaridade nos valores obtidos por estes betumes no que diz respeito à percentagem de recuperação, para todas as temperaturas e para ambas as cargas. No que toca ao  $J_{nr}$ , estes betumes têm valores muito próximos para as duas cargas impostas no ensaio a 50°C e 60°C, sendo que a 70°C ocorre um afastamento de valores entre estes betumes.

Analisando os vários betumes nas mesmas condições de temperatura e carga, identifica-se um melhoramento das propriedades elásticas destes betumes com o envelhecimento, isto porque os valores

relativos à percentagem de recuperação aumentam em cerca de 5%, desde o betume no seu estado original até ao envelhecido pelo método RTFOT, assim como os valores de deformação residual, que diminuem com o envelhecimento do betume. Esta constatação ocorre em todas as temperaturas, sendo mais significativa a 70°C. Mais uma vez se consta que o betume extraído e recuperado da mistura betuminosa tem uma marcada influência do envelhecimento causado pelo fabrico dessa mistura.

Tabela 4.14 - Resultados do ensaio MSCR no betume BM2 nas diferentes fases.

Temperatura	Betume	% Recuperação		J <sub>nr</sub> (kPa <sup>-1</sup> )	
		Tensão 0,1 kPa	Tensão 3,2 kPa	Tensão 0,1 kPa	Tensão 3,2 kPa
50°C	BM2	79,00	78,10	0,043	0,044
	BM2_R	78,50	78,64	0,047	0,047
	BM2_RMC	82,84	82,70	0,019	0,019
	BM2_RTFOT	83,59	83,38	0,017	0,017
60°C	BM2	74,79	74,90	0,169	0,169
	BM2_R	74,11	73,34	0,183	0,194
	BM2_RMC	79,87	78,61	0,072	0,077
	BM2_RTFOT	80,72	79,95	0,067	0,071
70°C	BM2	67,25	55,43	0,655	0,950
	BM2_R	65,81	53,95	0,717	1,003
	BM2_RMC	71,51	65,66	0,301	0,367
	BM2_RTFOT	73,81	70,18	0,260	0,304

## Capítulo 5

# Considerações finais

### 5.1. Conclusões

No presente capítulo são apresentadas as conclusões mais importantes sobre o trabalho que foi desenvolvido, tendo em conta os objectivos inicialmente propostos e os alcançados. Seguidamente no subcapítulo 5.2 apresentam-se ainda alguns aspectos que podem ser considerados como desenvolvimentos futuros com o objectivo de avaliar a eficácia do processo de extracção e recuperação de betumes modificados em misturas betuminosas mais envelhecidas ou com outras condicionantes.

A avaliação da extracção e recuperação de betumes modificados com polímeros a partir de misturas betuminosas é relevante pelas razões anteriormente referidas, mas, no entanto, carece de um procedimento ou de uma norma europeia que seja especificamente dedicada para este tipo de ligantes modificados. Nos estudos presentes na revisão literária, alguns dos quais bastante recentes, são levantadas questões relacionadas com o processo de extracção e recuperação devido à presença de polímero, com os graus de envelhecimento dos ligantes e com a própria metodologia de avaliação do processo.

Um dos objectivos deste estudo era avaliar e determinar as condições experimentais do método de recuperação de betume via evaporador rotativo segundo as condições sugeridas na norma europeia que não implicassem alterações nas propriedades dos betumes modificados. Conseguindo este objectivo proceder-se-ia à análise do processo de extracção e recuperação dos betumes modificados em misturas betuminosas fabricadas e compactadas em laboratório.

As ilações a retirar das recuperações após a solubilização dos betumes são as seguintes:

- Em qualquer fase da destilação é necessário que a pressão/vácuo utilizado esteja o mais estável possível, pois oscilações de pressões ao longo desta fase são indicadoras de que se está perante

uma fuga de ar do sistema que, por sua vez, conduzirá a uma recuperação ineficaz, ou seja, o betume extraído terá uma contaminação significativa de solvente;

- Ficou testemunhado que apesar dos parâmetros (temperatura, pressão e tempo) e do procedimento em fases sugeridos na norma europeia EN 12697-3 para a recuperação de betume com recurso ao evaporador rotativo não serem restritivas, conduziram sempre à implementação de uma terceira fase, isto porque a solução de betume ao fim de 10 minutos, nas condições estabelecidas na 2ª fase de destilação, ainda se encontrar a borbulhar, forçando à execução da terceira fase que corresponde a uma temperatura mais elevada, que promove um endurecimento dos betumes, quer do betume tradicional (B) quer dos modificados (BM1 e BM2);
- O procedimento de recuperação do betume pelo método do evaporador rotativo segundo as condições utilizadas no LNEC, foi o que se revelou mais eficaz. Os três betumes usados neste estudo apresentaram penetrações e temperaturas de amolecimento muito próximos dos valores referentes ao seu estado original, em todas as recuperações efectuadas (BM1\_R, BM2\_R e B\_R); tal também é comprovado pelos ensaios reológicos, em que foi observável uma certa proximidade nos valores dos módulos dinâmicos entre os betumes originais e recuperados;
- Constatou-se em ambos os betumes modificados, mediante da análise reológica mais especificamente no ensaio MSCR, que através do processo de recuperação utilizado obtiveram-se betumes com percentagem de recuperação que se mantêm semelhantes aos dos betumes originais, mas no entanto, na susceptibilidade mecânica irrecuperável ( $J_{nr}$ ) evidenciaram-se aumentos dos valores;
- Com a análise da microestrutura ficou registado que, expondo os betumes modificados a uma solubilização com recurso ao tolueno e posteriormente à sua recuperação, a estrutura do betume modificado 1 e 2 se mantêm sem alterações significativas.
- O processo de dissolução e recuperação utilizado neste trabalho não provocou oxidações detectáveis através dos índices espectroscópios obtidos da análise por FTIR.

Entrando na análise do impacto que o processo de extracção e recuperação possa ter nas propriedades dos betumes modificados em misturas betuminosas compactadas, é possível afirmar que existem algumas variáveis que podem influenciar os resultados, designadamente o envelhecimento que os betumes sofrem durante o fabrico das misturas betuminosas compactadas. Comparando o betume extraído e recuperado das misturas betuminosas compactadas com o betume original e o betume envelhecido em laboratório pelo método RTFOT obtiveram-se as seguintes conclusões:

- Através da análise da penetração verificou-se que os betumes RMC e RTFOT apresentaram diferenças significativas nesta propriedade, detectando-se maior endurecimento nos betumes envelhecidos pelo RTFOT. Em relação à temperatura de amolecimento, também se verifica esta

tendência excepto para o BM1, para o qual foi difícil de avaliar esta propriedade, devido à variabilidade dos resultados obtidos, com um valor de desvio padrão de 6,8°C;

- Um aspecto importante que deve ser tido em conta é a evolução do comportamento que cada betume tem com o envelhecimento. Isto porque ficou evidenciado nos ensaios reológicos de fluência e recuperação elástica, MSCRT, que os três betumes estudados têm alterações diferentes, sendo que em alguns deles (BM2 e B) denota-se um melhoramento das suas propriedades elásticas (aumento da percentagem de recuperação e diminuição da susceptibilidade mecânica irreversível) comparativamente ao seu estado original. No que diz respeito à percentagem de recuperação os betumes modificados (RMC e RTFOT) apresentaram valores muito próximos nas temperaturas de 50°C e 60°C, diferenciando-se a 70°C, o mesmo sucede-se com  $J_{nr}$ ;
- Com os ensaios reológicos em regime dinâmico verificou-se que as condições utilizadas na extracção e recuperação de betume nas misturas betuminosas não tem um impacto relevante no betume BM2, uma vez que os betumes BM2\_RMC e BM2\_RTFOT apresentam um comportamento semelhante no que toca aos módulos dinâmicos (módulo conservativo e dissipativo). É constatável através dos módulos dinâmicos que as alterações entre os betumes BM2\_RMC e BM2\_RTFOT e o original, são principalmente devidas ao envelhecimento. Relativamente ao betume modificado 1 (BM1), estes ensaios reológicos permitiram constatar que as curvas dos betumes BM1\_RMC e BM1\_RTFOT exibem valores de módulos conservativo e dissipativo distintos, sendo que as curvas do BM1\_RMC se aproximadas curvas do betume original. Através da análise aos módulos dissipativos e conservativos do betume modificado 1 é notório que o processo de extracção e recuperação foi eficaz;
- Através da análise das curvas de Black do BM1, verificou-se uma perda das propriedades elásticas por parte dos betumes BM1\_RMC e BM1\_RTFOT relativamente ao betume original, sendo mais evidente no betume envelhecido pelo método RTFOT, isto porque para os mesmos valores de módulo de corte complexo este betume apresenta valores de ângulo de fase maiores.
- Todos os betumes modificados extraídos e recuperados apresentaram níveis de oxidação mais acentuados que os originais, sendo que esta oxidação é atribuída ao ao fabrico das misturas betuminosas. De realçar o envelhecimento oxidativo é mais pronunciado nos betumes envelhecidos pelo método RTFOT, pelo aumento dos sulfóxidos e pela formação de grupos de carbonilos.

Importa ainda salientar neste estudo que, apesar de existirem relações entre os resultados dos ensaios realizados, estes são muito dependentes das condições em que são executados, tais como o efeito da temperatura e a forma como o ensaio é realizado (à compressão, à tracção ou torção/corte).

Neste estudo ficou patente que por vezes os ensaios “empíricos”, como é o caso do ensaio de penetração e temperatura de amolecimento, apresentam resultados que podem induzir a conclusões precipitadas se

não forem acompanhados de uma caracterização mais profunda, uma vez que não avaliam as propriedades elásticas dos betumes, ou seja, estes ensaios fornecem dados que podem não ser tão credíveis para a avaliação do processo de extracção e recuperação de betumes modificados com polímeros. Deste modo, é crucial perceber que apesar de os ensaios empíricos estarem enraizados nas especificações europeias, apenas permitem perspectivar uma parte das características dos betumes, sobretudo dos ligantes modificados com polímeros.

Neste trabalho verificou-se que a eficiência do processo de extracção e recuperação tem uma grande dependência do tipo de betume que se está a analisar. No caso do betume modificado 2 (BM2) verificou-se que as alterações nas suas propriedades foram mais influenciadas pelo envelhecimento sofrido no fabrico da mistura do que pelo processo de extracção e recuperação. Relativamente ao betume modificado 1 (BM1) constatou-se o efeito contrário ao do BM2. No que diz respeito ao betume não modificado (B) verificou-se que o betume extraído e recuperado teve uma contribuição quer do envelhecimento sofrido no fabrico da mistura quer do processo de extracção e recuperação a que foi sujeito.

## **5.2. Desenvolvimentos futuros**

Após a realização deste estudo, considera-se que ainda existem alguns tópicos que podem vir a ser explorados com maior detalhe. Deste modo, são indicadas as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

- Efectuar o envelhecimento das misturas betuminosas em laboratório de modo a avaliar a capacidade de extracção e recuperação de betumes mais envelhecidos;
- Realizar o envelhecimento em laboratório de todos os betumes usando a sequência de condicionamentos RTFOT + PAV (*Pressure Aging Vessel*) de modo a comparar as propriedades dos betumes envelhecidos com os extraídos e recuperados das misturas envelhecidas referidas no ponto anterior;
- Efectuar a extracção e recuperação dos betumes de acordo com os mesmos parâmetros utilizados neste trabalho nas misturas betuminosas envelhecidas
- Consumar a visualização da microestrutura dos betumes BM1\_RMC e BM1\_RTFOT;
- ;
- Executar todos os ensaios de caracterização realizadas neste estudo nos betumes envelhecidos de acordo com o referido no primeiro e segundo ponto;
- Desenvolver um procedimento para a detecção e quantificação de tolueno nos betumes extraídos e recuperados através da análise por cromatografia em fase gasosa.

# Bibliografia

- [1] Branco, F., Pereira, P., & Santos, L. P., *Pavimentos Rodoviários*, Almedina. Coimbra, 2006.
- [2] Santos, L. & Neves, J., “Conservação e reabilitação de pavimentos rodoviários,” in *FUNDEC*, 2005.
- [3] Silva, H., “Caracterização do mastique betuminoso e da ligação agregado-mastique: Contribuição para o Estudo do Comportamento das Misturas Betuminosas,” Universidade do Minho, Guimarães, Portugal, 2005.
- [4] Brandrup, E. J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Abe, E. A., & Bloch, D. R., *Polymer Handbook*, Fourth Edi. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1999.
- [5] Isacson, U. & Lu, X., “Testing and appraisal of polymer modified road bitumens-state of the art,” *Materials and Structures*, vol. 28, pp. 139–159, 1995.
- [6] Woo, W. J., Ofori-abebrasse, E., Chowdhury, A., Kraus, Z., Martin, A. E., & Glover, C. J., “Polymer Modified Asphalt Durability in Pavements,” In *Publication FHWA/TX-07/0-4688-1, FHWA/TX-07 U.S. Texas Transportation Institute*, vol. 7, 2007.
- [7] Nielsen, E., “State of the Art – Recycling Polymer Modified Asphalt,” *WP2 Report of RECYPMA Project*, vol. 2, pp. 1–43, 2012.
- [8] European Standardization EN 12597 (2014), “Bitumen and bituminous binders. Terminology,” *European Committee for Standardization*.
- [9] European Standardization EN 12697-1 (2012), “Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt Part 1: Soluble binder content,” *European Committee for Standardization*.
- [10] European Standardization EN 12697-3 (2013), “Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt - Part 3: Bitumen recovery: Rotary evaporator,” *European Committee for Standardization*.
- [11] Sá da Costa, M., “Regeneração de betumes no âmbito da reciclagem a quente em central,” 2012.
- [12] Neves, J. M. & Diogo, A. C., *Ligantes e materiais betuminosos*, IST-Press. Ciência e Engenharia dos Materiais e Construção, 2012.
- [13] Jiménez, F. E. P., Recasens, R. M., & Reguero, A. H. M., “Manual de pavimentação,” *Cepsa Betumes*, 2006.

- [14] Al-Hadidy, A. I. & Yi-qiu, T., “Effect of polyethylene on life of flexible pavements,” *Construction and Building Materials*, vol. 23, pp. 1456–1464, 2009.
- [15] Read, J. & Whiteoak, C. D., *The Shell Bitumen Handbook*, Fifth Edit. London, United Kingdom: Thomas Telford Publishing, 2006.
- [16] McNally, T., “Polymer Modified Bitumen: Properties and Characterisation,” in *Polymer Modified Bitumen*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 1–21.
- [17] Alataş, T. & Yilmaz, M., “Effects of different polymers on mechanical properties of bituminous binders and hot mixtures,” *Construction and Building Materials*, vol. 42, pp. 161–167, 2013.
- [18] Yildirim, Y., “Polymer modified asphalt binders,” *Construction and Building Materials*, vol. 21, pp. 66–72, Jan. 2007.
- [19] Airey, G. D., “8 – Factors affecting the rheology of polymer modified bitumen (PMB),” in *Polymer Modified Bitumen*, Woodhead Publishing, 2011, pp. 238–263.
- [20] European Standardization EN 12697-4 (2015), “Bituminous mixtures. Test methods. Bitumen recovery: Fractionating column,” *European Committee for Standardization*.
- [21] Nikolaides, A., *Highway Engineering: Pavements, Materials and Control of Quality*. CRC Press, 2014.
- [22] Ir. C.P. Plug, “Recovery of Sealoflex® bitumen from asphalt concrete – State of the art,” *Research & Development Department of Ooms*, vol. 5, pp. 2–3, 2011.
- [23] Piérard, N., Vansteenkiste, S., & Vanelstraete, A., “Effect of Extraction and Recovery Procedure on the Determination of PmB Content and on the Properties of the Recovered Binder,” *Road Materials and Pavement Design*, vol. 11, pp. 251–279, 2011.
- [24] Controlab, *Tests on Materials Laboratory Equipment*, 7th Editio. .
- [25] Nösler, I., Tanghe, T., & Soenen, H., “Evaluation of binder recovery methods and the influence on the properties of polymer modified bitumen .,” *European Asphalt Pavement Association (EAPA)*, pp. 1–12, 2008.
- [26] European Standardization EN 12591 (2009), “Bitumen and bituminous binders. Specifications for paving grade bitumens,” *European Committee for Standardization*.
- [27] European Standardization EN 14023 (2010), “Bitumen and bituminous binders. Specification framework for polymer modified bitumens,” *European Committee for Standardization*.

- [28] Piérard, N. & Vanelstraete, A., “Extraction et Récupération Des Bitumes Modifiés Aux Polymères (SBS, EVA) Contenus Dans Les Enrobés Bitumineux Sur Base Des Normes D’Essai EN 12697-1 Et -3,” *XXI Congrès belge de la Route*, pp. 1–10, 2009.
- [29] Mouillet, V. L., Piérard, N., Mollenhauer, K., Ginoux, M. S., Gabet, T., Farcas, F., *et al.*, “European Project Re-Road: Round Robin Test on Extraction And Recovery Methods For Reclaimed Asphalts With Polymer Modified Bitumens,” in *5th Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 2012, pp. 1–11.
- [30] Hugener, M. & Pittet, M., “Extraction and recovery of polymer modified bitumen,” in *6th Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 2016, pp. 1–10.
- [31] Pittet, M. & Angst, C., “Récupération du liant bitumineux provenant d ’ extraction Rückgewinnung bituminöser Bindemittel aus Extraktions- lösungen Table des matières - Inhaltsverzeichnis,” *Mandat de recherche 14/99 sur proposition de l’Union des professionnels suisses de la route (VSS)*, pp. 2–52, 2002.
- [32] Lu, X., Said, S., Carlsson, H., Soenen, H., & Heyrman, S., “Evaluation of Test Sections with Polymer Modified Bitumens,” in *Asphalt Pavements: Proceedings of the International Conference on Asphalt Pavements, ISAP*, 2014, pp. 287–298.
- [33] Eckmann, B., Largeaud, S., Rooijen, R. Van, Planque, L., & Farrar, M., “New bitumen performance indicators - A feasibility study,” in *6th Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 2016, no. June, pp. 1–13.
- [34] Gardel, V., Planche, J. P., & Dreessen, S., “A new performance related test method for rutting prediction,” in *Advanced Testing and Characterization of Bituminous Materials, Two Volume Set*, CRC Press, 2009.
- [35] Mouillet, V., Dumas, P., Molinengo, J. C., Mouillet, V., Dumas, P., Molinengo, J. C., *et al.*, “Extraction des liants d’un enrobé bitumineux pour caractérisation du liant récupéré : Méthode d’essai n° 83,” *Institut français des sciences et technologies des transports, de l’aménagement des réseaux- IFSTTAR*, vol. 7, pp. 1–14, 2011.
- [36] Airey, G. D., “Use of Black Diagrams to Identify Inconsistencies in Rheological Data,” *Road Materials and Pavement Design*, vol. 3, pp. 403–424, Jan. 2002.
- [37] Visscher, J. De, Paez-dueñas, A., Cabanillas, P., Carrera, V., & Cerny, R., “European round robin tests for the Multiple Stress Creep Recovery Test and contribution to the development of the

- European standard test method,” in *6th Eurasphalt & Eurobitume Congress*, 2016.
- [38] D’Angelo, J. A., “The Relationship of the MSCR Test to Rutting,” *Road Materials and Pavement Design*, vol. 10, no. sup1, pp. 61–80, 2009.
- [39] European Standardization EN 16659 (2015), “Bitumen and Bituminous Binders - Multiple Stress Creep and Recovery Test (MSCRT),” *European Committee for Standardization*.
- [40] Anderson, M., “Introduction to the multiple-stress creep-recovery (MSCR) test and its use in the PG binder specification,” in *54th Annual Idaho Asphalt Conference*, 2014.
- [41] Gierhart, D., “Simple Talking Points for Sharing Why Your State Should Be Implementing MSCR,” in *Seaupg MSCR Task Group Web Meeting*, 2011, pp. 1–38.
- [42] D Angelo, J., Kluttz, R., Dongre, R., Stephens, K., & Zanzotto, L., “Revision of the Superpave High Temperature Binder Specification: The Multiple Stress Creep Recovery Test,” *Asphalt paving technology*, vol. 76, pp. 123–162, 2007.
- [43] Delgadillo, R., Nam, K., & Bahia, H., “Why do we Need to Change  $G^*/\sin \delta$  and How?,” *Road Materials and Pavement Design Road Materials and Pavement Design*, vol. 7, no. 1, pp. 7–27, 2006.
- [44] Saboo, N. & Kumar, P., “A study on creep and recovery behavior of asphalt binders,” *Construction and Building Materials*, vol. 96, pp. 632–640, Oct. 2015.
- [45] Bahia, H. & Ph, D., “Field Evaluation of Wisconsin Modified Binder Selection Guidelines - Phase II,” *Wisconsin Highway Research Program Project, University of Wisconsin Madison*, pp. 13–86, 2013.
- [46] Golalipour, A., “Modification of multiple stress creep and recovery test procedure and usage in specification,” University of Wisconsin – Madison, 2011.
- [47] Wasage, T. L. J., Stastna, J., & Zanzotto, L., “Rheological analysis of multi-stress creep recovery (MSCR) test,” *International Journal of Pavement Engineering*, vol. 12, pp. 561–568, Dec. 2011.
- [48] Delgadillo, R. & Bahia, H. U., “The Relationship between Nonlinearity of Asphalt Binders and Asphalt Mixture Permanent Deformation,” *Road Materials and Pavement Design*, vol. 11, pp. 653–680, 2010.
- [49] European Standardization EN 12697-35 (2007), “Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt - Part 35: Laboratory mixing,” *European Committee for Standardization*.

- [50] European Standardization EN 12697-30 (2012), “Bituminous mixtures - Test methods for hot mix asphalt - Part 30: Specimen preparation by impact compactor,” *European Committee for Standardization*.
- [51] European Standardization EN 12607 (2014), “Bitumen and bituminous binders - Determination of the resistance to hardening under influence of heat and air - Part 1: RTFOT method,” *European Committee for Standardization*.
- [52] European Standardization EN 12594 (2014), “Bitumen and bituminous binders - Preparation of test samples,” *European Committee for Standardization*.
- [53] European Standardization EN 1426 (2015), “Bitumen and bituminous binders - Determination of needle penetration,” *European Committee for Standardization*.
- [54] European Standardization EN 1427 (2015), “Bitumen and bituminous binders - Determination of the softening point - Ring and Ball method,” *European Committee for Standardization*.
- [55] European Standardization EN 13398 (2013), “Bitumen and bituminous binders - Determination of the elastic recovery of modified bitumen,” *European Committee for Standardization*.
- [56] European Standardization EN 13589 (2013), “Bitumen and bituminous binders - Determination of the tensile properties of modified bitumen by the force ductility method,” *European Committee for Standardization*.
- [57] European Standardization EN 13703 (2016), “Bitumen and bituminous binders - Determination of deformation energy,” *European Committee for Standardization*.
- [58] European Standardization EN 13399 (2010), “Bitumen and bituminous binders - Determination of storage stability of modified bitumen,” *European Committee for Standardization*.
- [59] Sá da Costa, M., Farcas, F., Santos, L., Eusébio M, I., & Diogo A, C., “Chemical and Thermal Characterization of Road Bitumen Ageing,” *Materials science forum*, vol. 636–37, pp. 273–279, 2010.
- [60] Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., & Kister, J., “Comparison by Fourier transform infrared ( FTIR ) spectroscopy of different ageing techniques : application to road bitumens,” *Fuel*, pp. 483–488, 2001.
- [61] Mouillet, V., Farcas, F., & Besson, S., “Ageing by UV radiation of an elastomer modified bitumen,” *Fuel*, vol. 87, no. 12, pp. 2408–2419, Sep. 2008.

- [62] Mouillet, V., Farcas, F., Battaglia, V., Besson, S., Petiteau, C., & Lecunff, F., “Identification et dosage des fonctions oxygénées présentes dans les liants bitumineux. Analyses par spectrométrie infrarouge à transformée de Fourier Méthode d’essai n° 69,” *Institut français des sciences et technologies des transports, de l’aménagement des réseaux- IFSTTAR*, pp. 1–16, 2010.
- [63] European Standardization EN 14770 (2012), “Bitumen and bituminous binders - Determination of complex shear modulus and phase angle - Dynamic Shear Rheometer (DSR),” *European Committee for Standardization*.