



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUI
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS

UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS COMO MODIFICADORES DAS
PROPRIEDADES DO LIGANTE ASFÁLTICO

Discente: Luzana Leite Brasileiro

Orientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos

Co-Orientador: PhD. Fernando Manuel Moreno Navarro

Teresina - Piauí

2019

LUZANA LEITE BRASILEIRO

**UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS COMO MODIFICADORES DAS
PROPRIEDADES DO LIGANTE ASFÁLTICO**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais da Universidade Federal do Piauí – UFPI, como requisito complementar à obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia dos Materiais.

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MILTON ELIAS DE MATOS

CO-ORIENTADOR: PhD. FERNANDO MANUEL MORENO NAVARRO

Teresina-Piauí

201

FICHA CATALOGRÁFICA
Universidade Federal do Piauí
Biblioteca Comunitária Jornalista Carlos Castello Branco
Serviço de Processamento Técnico

B823u Brasileiro, Luzana Leite.
Utilização de resíduos poliméricos como modificadores das propriedades do ligante asfáltico / Luzana Leite Brasileiro. – 2019.
122 f.

Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia dos Materiais) – Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2019.
“Orientador: Prof. Dr. José Milton Elias de Matos”.
“Co-Orientador: PhD. Fernando Manuel Moreno Navarro”.

1. Betumes Modificados. 2. Estabilidade. 3. Polímeros Reciclados. 4. Propriedades Mecânicas. 5. Reologia. I. Título.

CDD 620.112



Programa de Pós-Graduação em
CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS



UNIVERSIDADE FEDERAL DO PIAUÍ
PRÓ-REITORIA DE ENSINO DE PÓS-GRADUAÇÃO
CENTRO DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DOS MATERIAIS – PPGCM

FOLHA DE APROVAÇÃO – DEFESA DE TESE

DISCENTE: LUZANA LEITE BRASILEIRO

TÍTULO DO PROJETO: "UTILIZAÇÃO DE RESÍDUOS POLIMÉRICOS COMO MODIFICADORES DAS PROPRIEDADES DO LIGANTE ASFÁLTICO".

ORIENTADOR: PROF. DR. JOSÉ MILTON ELIAS DE MATOS

BANCA EXAMINADORA:

ASSINATURA

Prof. Dr. José Milton Elias de Matos - UFPI
(Presidente)

Profa. Dra. Josy Antevelli Osajima Furtini - UFPI
(Examinadora Interna)

Prof. Dr. Edson Cavalcanti da Silva Filho - UFPI
(Examinador Interno)

Prof. Dr. José Francisco dos Reis Sobrinho – UFPI
(Examinador Externo)

Prof. Dr. Liedi Legi Bariani Bernuècci - EPUSP
(Examinador Externo)

DATA DA AVALIAÇÃO: 05 de Julho de 2019.

HORÁRIO: 08:00h

LOCAL: Sala de Reuniões da Diretoria do Centro de Tecnologia – CT/UFPI

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho aos homens da minha vida: ao meu pai Felipe Brasileiro (in memoriam), que fez tanto por mim ao longo da sua vida, ao meu esposo Pablo, que não mediu esforços para me ajudar na concretização deste trabalho, e aos meus filhos Felipe e Rafael, por serem a minha maior força e inspiração na vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, que foi um importante guia na minha trajetória de vida e não me deixou fraquejar nas dificuldades encontradas na realização deste trabalho.

Aos meus pais, Felipe (*in memoriam*) e Beroniza, que sempre investiram e incentivaram na educação de seus filhos, e a todo amor e carinho que recebi deles em todas as circunstâncias da minha vida.

Aos meus irmãos, Igor e Liana, que sempre torceram e acreditaram em mim.

Ao meu sobrinho Bruno, pela alegria que a sua convivência me proporciona, desde o seu primeiro instante de vida.

Ao meu esposo Pablo, pela força, incentivo e companheirismo. Por estar ao meu lado sempre, nos momentos bons e ruins.

Aos meus filhos, Felipe e Rafael, que me fazem ter mais garra ainda para lutar na vida, para vencer os obstáculos e para superar toda e qualquer dificuldade que possa existir.

Agradeço ao meu orientador Milton, por confiar em mim e acreditar na minha capacidade. O tenho como muito mais que um orientador, é um amigo que adquiri para sempre.

Ao meu co-orientador, Fernando Navarro, que prontamente aceitou me receber na Universidade de Granada, contribuindo efetivamente para a realização desta pesquisa.

Aos colaboradores da Universidade de Granada: Mayca, por me receber na UGR e possibilitar a realização deste trabalho em parceria UFPI/UGR, Raul, por me ensinar a realizar todos os ensaios laboratoriais e pela paciência, Gema, Jaime e Mari por me receberem tão bem no LabIC e prontamente me auxiliarem no que fosse necessário, Miguel, pelos conselhos e ensinamentos diários, Paulina e Pooyan, pela amizade e companhia agradável.

Ao Kelson, por ser sempre solícito em ajudar.

À CAPES, pelo apoio financeiro na realização do doutorado sanduíche e por me proporcionar uma experiência tão enriquecedora de viver, mesmo que por um curto período de tempo, em um outro país.

E a todos que contribuíram de forma direta ou indireta com a realização deste trabalho.

SUMÁRIO

INTRODUÇÃO.....	14
CAPÍTULO 1: ARTIGO 1 (ARTIGO DE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA).....	18
1. INTRODUÇÃO.....	22
2. EFEITO DOS POLÍMEROS RECUPERADOS.....	25
2.1 POLIETILENO (PE).....	25
2.2 POLIPROPILENO (PP).....	32
2.3 POLICLORETO DE VINILA (PVC).....	34
2.4 ETILENO ACETADO DE VINILA (EVA).....	35
2.5 BORRACHA DE PNEUS MOÍDA (GTR).....	37
3. EFEITO DE COMBINAÇÕES DE POLÍMEROS RECUPERADOS.....	40
4. DISCUSSÃO.....	43
5. CONCLUSÕES.....	49
REFERÊNCIAS.....	51
CAPÍTULO 2: ARTIGO 2.....	59
1. INTRODUÇÃO.....	63
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	65
2.1 MATERIAIS.....	67
2.2 MÉTODOS.....	67
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	70
4. CONCLUSÕES.....	86
REFERÊNCIAS.....	88
CAPÍTULO 3: ARTIGO 3.....	92
1. INTRODUÇÃO.....	96
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	98
2.1 MATERIAIS.....	98
2.2 FABRICAÇÃO DE PASTILHAS DE POLÍMEROS RECICLADOS.....	98
2.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA.....	99
2.4 PROJETO EXPERIMENTAL.....	99
2.5 MÉTODOS DE ENSAIO.....	101
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	103
3.1 ESTABILIDADE AO ARMAZENAMENTO ESTÁTICO.....	103

3.2 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO POLÍMERO NA MATRIZ BETUMINOSA.....	105
3.3 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DOS RESULTADOS.....	110
4. CONCLUSÕES.....	113
REFERÊNCIAS.....	115
CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	119
RECOMENDAÇÕES FUTURAS.....	121

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Comportamento viscoelástico das misturas asfálticas.....14

CAPÍTULO 1: ARTIGO 1

Figura 1.1 – Esboço do processo úmido e seco em uma usina de asfalto descontínua.....23

Figura 1.2 – Porcentagem de diferentes polímeros em peso de betume.....26

Figura 1.3 – Variações no processo de mistura dos polímeros: temperatura, tempo de digestão e velocidade de mistura.....27

Figura 1.4 – Taxa de redução dos valores de penetração com o polímero adicionado.....29

Figura 1.5 – Taxa de aumento dos valores do ponto de amolecimento com o polímero adicionado.....30

CAPÍTULO 2: ARTIGO 2

Figura 2.1 – Detalhes da fabricação das pastilhas de polietileno e borracha reciclados (RRPF).....66

Figura 2.2 – Resultados médios de penetração a 25 °C e ponto de amolecimento dos ligantes estudados: (a) Comparação baseada nas especificações do ligante polimérico modificado de referência (PMB 45/80-65); (b) variação produzida em função da quantidade de RRPF adicionada ao ligante.....71

Figura 2.3 – Imagens de fase-contraste AFM do betume puro (a), modificado com 6,25% RRPF (b) and com 12,5% RRPF (c)72

Figura 2.4 – Imagens topográficas AFM do betume puro (a), betume puro após RTFOT + PAV (b), betume modificado com 12,5% RRPF (c) e betume modificado com 12,5% RRPF após RTFOT + PAV (d).....73

Figura 2.5 – Espectros infravermelhos do betume puro e do betume modificados com RRPF...74

Figura 2.6 – Espectros infravermelhos do betume puro e dos betumes modificados com 12,5% de RRPF antes e após RTFOT + PAV.....75

Figura 2.7 – *Diagramas Black* médios dos ligantes não envelhecidos e envelhecidos estudados: (a) Análise comparativa entre os ligantes B50/70 + 6,25% RRPF, B50/70 e PMB 45/80-65; (b) Análise comparativa entre os ligantes B50/70 + 12,5% RRPF, B50/70 e PMB 45/80-65.....76

Figura 2.8 – Curvas médias de isócronas dos ligantes estudados: (a) não-envelhecidos; (b) envelhecidos.....78

Figura 2.9 – Representação dos parâmetros médios <i>Rutting</i> (a) e <i>Cracking</i> (b) do SHRP em função da temperatura.....	80
Figura 2.10 – Frequência média <i>crossover</i> e <i>R-value</i> dos diferentes ligantes estudados antes e depois do envelhecimento.....	81
Figura 2.11 – Parâmetros médios de <i>G-R</i> dos diferentes ligantes não envelhecidos e envelhecidos estudados: (a) representados no espaço Black; (b) representado como uma função do RRPf adicionado ao betume.....	83
Figura 2.12 – Resultados médios obtidos nos testes MSCr para os diferentes ligantes estudados: (a) porcentagem de recuperação e <i>Jnr</i> em diferentes temperaturas (b) taxa de recuperação vs. <i>Jnr</i> a 3,2 kPa a 64°C de ligantes não envelhecidos e envelhecidos (RTFOT) em comparação com a curva estabelecida no padrão AASHTO TP70.....	85

CAPÍTULO3: ARTIGO 3

Figura 3.1 – Esboço do procedimento de teste.....	100
Figura 3.2 – <i>Diagramas Black</i> das amostras superiores e inferiores dos PMBs.....	104
Figura 3.3 – Módulo complexo a) B 50/70+6,25% RRPf; b) B 50/70+12,5% RRPf.....	106
Figura 3.4 – Ângulo de fase a) B 50/70+6,25% RRPf; b) B 50/70+12,5%RRPf.....	106
Figura 3.5 – <i>Diagramas Black</i> a) B 50/70+6,25% RRPf; b) B 50/70+12,5%RRPf.....	107
Figura 3.6 – <i>Parâmetro Rutting</i> a) B 50/70+6,25% RRPf; b) B 50/70+12,5% RRPf.....	108
Figura 3.7 – Porcentagem de valores de recuperação e <i>Jnr</i> obtidos em testes MSCr a) B 50/70+6,25% RRPf; b) B 50/70+12,5% RRPf.....	109
Figura 3.8 – Variação da relação de separação; a) Variação de G^* do B 50/70+6,25% RRPf; b) Variação de δ do B 50/70+6,25% RRPf; c) Variação de G^* do B 50/70+12,5% RRPf; d) Variação de δ do B 50/70+12,5% RRPf.....	112

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 1: ARTIGO 1

Tabela 1.1. Resumo das condições de mistura e características das porcentagens mais comuns dos vários betumes modificados com polímeros recuperados.....43

CAPÍTULO 2: ARTIGO 2

Tabela 2.1. Composição das pastilhas de polietileno e borracha reciclados (RRPF).....66

CAPÍTULO 3: ARTIGO 3

Tabela 3.1. Composição das pastilhas de polietileno e borracha reciclados (RRPF).....99

Tabela 3.2. Diferença de temperatura de anel e bola dos PMBs.....103

Tabela 3.3. Diferença de temperatura de anel e bola dos PMBs (lata inteira e quatro latas).....110

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AASHTO – Associação Americana de Autoridades Rodoviárias e de Transporte do Estado
AFM – Microscopia de Força Atômica
CR – Borracha Fragmentada
DP – Ftalato de Dioctilo Reativo
DSR – Reômetro de Cisalhamento Dinâmico
ETRMA – Associação Européia de Fabricantes de Pneus e Borracha
EVA – Etileno Acetado de Vinila
FEO – Óleo de Extrato de Furfural
FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformador de Fourier
G-R – *Glove-Rowe*
GTR – Borracha Moída de Pneu
Jnr – Compliância Não Recuperável
MA – Anidrido Maleico
MSCR – Fluência e Recuperação sob Tensão Múltipla
MSCRT – Ensaio de Fluência e Recuperação sob Tensão Múltipla
PAV – Envelhecimento de Vaso de Pressão
PE – Polietileno
PEAD – Polietileno de Alta Densidade
PEBD – Polietileno de Baixa Densidade
PEBDL – Polietileno de Baixa Densidade Linear
PET – Polietileno Tereftalato
PMB – Betume Modificado com Polímeros
PP – Polipropileno
PPA – Ácido Polifosfórico
PVC – Policloreto de Vinila
RP – Polímero Recuperado
RPMB – Betume Modificado com Polímeros Recuperados
RRPF – Pastilhas de Polietileno e Borracha Reciclados
RTFOT – Teste de Rolamento do Forno do Filme Fino
SBS – Estireno-Butadieno-Estireno
SHRP – Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária
VA – Acetato de Vinila

RESUMO

Nos últimos anos o número de veículos por cidadão, a velocidade e a carga do tráfego aumentaram drasticamente. Aliado a isso, as grandes variações de temperatura que os pavimentos sofrem contribuem para a sua deterioração. Países da união européia, como por exemplo, a Espanha, possui verões com temperaturas muito altas (acima de 45°C) e invernos rigorosos com temperaturas abaixo de 0°C, de forma similar ocorre com o Brasil, que possui uma grande extensão territorial e temperaturas bastante variáveis entre uma região e outra. Essa sobrecarga repentina e não planejada, juntamente com as variações de temperatura reduzem consideravelmente a vida útil dos pavimentos e aumentam os custos de manutenção e os riscos para os usuários. A fim de melhorar o desempenho dos pavimentos asfálticos e proporcionar uma maior resistência às ações de carga e temperatura, estudiosos vêm buscando nas últimas décadas melhorar as propriedades dos ligantes asfálticos a partir da adição de polímeros. O uso de polímeros sintéticos proporciona múltiplas melhorias nas propriedades dos ligantes convencionais, porém o elevado custo torna a solução impraticável, não promovendo a sua disseminação no mercado, restringindo o seu uso a estradas de tráfego de alto volume e à camadas superficiais do revestimento betuminoso. Uma alternativa para viabilizar a utilização de Betumes Modificados com Polímeros (PMBs) seria a utilização de polímeros procedentes de resíduos. Desta forma, o objetivo deste trabalho foi realizar uma investigação sobre os polímeros provenientes de resíduos que existem em maior disponibilidade, o processo de modificação do ligante e as propriedades dos PMBs fabricados com estes resíduos, para enfim eleger a solução mais viável e, posteriormente, fabricar o PMB e analisar suas propriedades mecânicas, reológicas e de estabilidade. Ensaio mecânicos e testes reológicos foram realizados e os resultados encontrados demonstram que o polietileno e a borracha de pneus são a melhor solução para proporcionar combinadamente melhorias para o pavimento tanto em altas quanto em baixas temperaturas, com ganhos nas propriedades mecânicas e reológicas, quando comparados ao ligante convencional e, dependendo da quantidade adicionada ao ligante, pode originar PMBs estáveis às condições de armazenamento sob agitação, proporcionando assim, a fabricação de PMBs de custo mais acessível, quando comparado ao PMB fabricado com polímero sintéticos.

Palavras-chaves: betumes modificados, polímeros reciclados, propriedades mecânicas, reologia, estabilidade.

ABSTRACT

In recent years the number of vehicles per citizen, speed and traffic load have increased dramatically. Allied to this, the large temperature variations that pavements suffer contribute to their deterioration. Countries in the European Union, such as Spain, have summers with very high temperatures (above 45°C) and severe winters with temperatures below 0°C, similarly to Brazil which has a large territorial extension and varying temperatures from one region to another. This sudden and unplanned overload coupled with temperature variations considerably reduces pavement life and increases maintenance costs and risks for users. In order to improve the performance of asphalt pavements and provide greater resistance to load and temperature actions, researchers have been seeking in recent decades to improve the properties of asphalt binders by adding polymers. The use of synthetic polymers provides multiple improvements in the properties of conventional binders, but the high cost makes the solution impractical, not promoting its dissemination in the market, restricting its use to high volume traffic roads and to the surface layers of the bituminous coating. An alternative to make use of Polymer Modified Bitumen (PMBs) would be the use of polymers from waste. Thus, the aim of this work was to carry out an investigation on the polymers coming from residues that exist in greater availability, the process of modification of the binder and the properties of the PMBs manufactured with these residues, to finally choose the most viable solution, to make the PMB and to analyze its mechanical, rheological and stability properties. Mechanical tests and rheological tests were performed and the results show that polyethylene and tire rubber are the best solution to provide pavement improvements both at high and low temperatures, with gains in mechanical and rheological properties when compared to the conventional binder and depending on the amount added to the binder, can give stable PMBs to the storage conditions under agitation, thus, making PMBs more cost-effective when compared to PMB made with synthetic polymer.

Key-words: modified bitumen, recycled polymers, mechanical properties, rheology, stability.

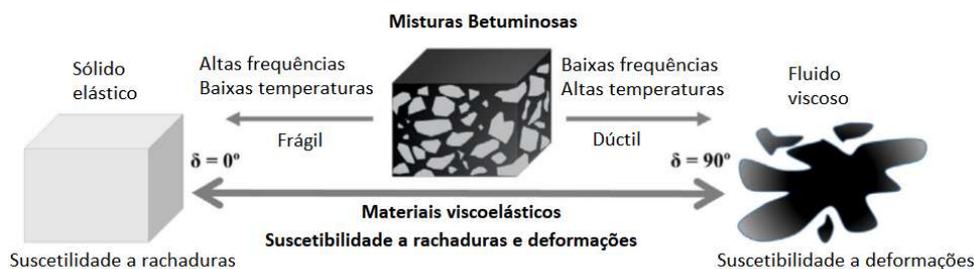
1. INTRODUÇÃO

O pavimento asfáltico é composto por um ligante asfáltico derivado do petróleo, conhecido como betume, que envolve um esqueleto mineral de agregados. O motivo pelo qual o pavimento asfáltico é o mais empregado em todo o mundo se deve ao fato de o ligante asfáltico possuir propriedade viscoelástica, de tal forma que é capaz de promover uma forte união dos agregados, permitindo uma flexibilidade controlável, além de ser impermeabilizante, durável e resistente à ação da maioria dos ácidos, dos álcalis e dos sais (Bernucci et al., 2006).

Para a maioria das aplicações rodoviárias, os asfaltos convencionais têm bom comportamento, satisfazendo plenamente os requisitos necessários para o desempenho adequado das misturas asfálticas sob o tráfego e sob as condições climáticas normais (Bernucci et al., 2006). No entanto, o aumento do volume de tráfego (quantidade de veículos) e do transporte de sobrecarga ao longo dos anos, juntamente com a diferença de temperaturas severas (grandes diferenças térmicas entre inverno e verão) deterioram o pavimento (Airey, 2004; Navarro et al., 2005; Gogoi, Biligiri e Das, 2016).

As misturas asfálticas são materiais viscoelásticos cujas propriedades mecânicas dependem em grande medida da temperatura de serviço e da taxa de carga aplicada (Lee e Kim, 1998; Bahia et al., 1999; Nguyen, Di Benedetto e Sauzéat, 2014). Assim, em altas temperaturas ou baixas taxas de carga (ou seja, baixas frequências), os materiais asfálticos se comportam de uma maneira mais viscosa (possuindo uma fratura dúctil) e são suscetíveis ao fluxo, o que provoca a aparição de deformações plásticas. E quando a temperatura de serviço é baixa ou a carga aplicada tem uma alta frequência, estes materiais se comportam de uma maneira mais elástica (possuindo uma fratura frágil) e portanto tem uma maior capacidade para suportar as tensões sem fluxo (Moreno-Navarro e Rubio-Gámez, 2016). Esse comportamento viscoelástico do ligante asfáltico está ilustrado na Figura 1.

Figura 1 – Comportamento viscoelástico das misturas asfálticas



Fonte: Adaptado de Moreno-Navarro e Rubio-Gámez (2016, p. 930).

Assim, devido à sua propriedade viscoelástica, o betume se comporta como um sólido elástico a baixas temperaturas ou sob carga rápida e como um fluido viscoso a altas temperaturas ou sob carga lenta (Airey, 2002), causando defeitos no pavimento, como deformações plásticas (ou deformações permanentes) e fadiga a alta temperatura e fissuração e desprendimento a baixa temperatura (Polacco et al., 2006).

A modificação do ligante asfáltico utilizando polímeros diminui a suscetibilidade à temperatura, aumenta a durabilidade agregada e a redução dos custos de manutenção (Polacco et al., 2006). No entanto, o preço dos ligantes modificados com polímeros é consideravelmente maior que o do ligante convencional, aumentando o custo das misturas asfálticas em aproximadamente 30-40%, o que poderia limitar sua utilização (Moreno-Navarro, Sol-Sánchez e Rubio-Gámez, 2017).

Atualmente os PMBs (*Polymer Modified Binders*, tradução Betumes modificados com Polímeros) existentes no mercado são fabricados com polímeros sintéticos do tipo estireno-butadieno-estireno (SBS) ou borracha de butadieno estireno (SBR), que são consideravelmente caros, ou são fabricados com borracha de pneus e demandam o uso de equipamentos caros de agitação para manter o polímero uniformemente distribuído na mistura. O uso de polímeros procedentes de resíduos pode ser uma boa alternativa para viabilizar a utilização de PMBs nos pavimentos asfálticos, pois além de reduzir os custos dos ligantes modificados, reduz também o custo de manutenção dos pavimentos convencionais e proporciona um destino final ambientalmente adequado para o resíduo.

Diante do exposto, este trabalho propõe o uso de polímeros procedentes de resíduos para modificar as propriedades do ligante asfáltico convencional. Tal investigação possibilitou a elaboração de três artigos científicos, apresentados cada um nos capítulos subsequentes e ao todo compõe a tese. O Capítulo 1 é um artigo de revisão da literatura, o qual expõe as características dos principais polímeros provenientes de resíduos, o processo de fabricação dos PMBs e as principais propriedades dos ligantes modificados, de tal forma a definir qual polímero ou combinação de polímeros apresentaria propriedades mais promissoras ao PMB. Este artigo de revisão fora publicado na revista *Sustainability*, ISSN 2071-1050 (Brasileiro et al., 2019b).

O Capítulo 2 é um artigo de resultados práticos laboratoriais, o qual expõe a fabricação de dois PMBs utilizando uma pastilha fabricada com a combinação de dois polímeros – polietileno e borracha de pneus – denominada “RRPF” (*Recycled Rubber Polyethylene Flake*) e a análise das principais propriedades mecânicas e reológicas do ligante

modificado, natural e envelhecido. Tal artigo fora publicado na revista *Construction & Building Materials*, ISSN 0950-0618 (Brasileiro et al., 2019a)

O Capítulo 3 é também um artigo de resultados práticos laboratoriais, no qual se analisa a estabilidade dos PMBs fabricados, tanto a estabilidade ao armazenamento em altas temperaturas, quanto a estabilidade da distribuição do polímero na matriz betuminosa do ligante asfáltico, de forma a verificar a homogeneidade do PMB. O estudo gerou um artigo que ainda não fora publicado.

REFERÊNCIAS

- Airey, G. D. (2002). Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens. *Construction and Building Materials*, 16, 473-87.
- Airey, G. D. (2004). Fundamental binder and practical mixture evaluation of polymer modified bituminous materials. *Int. J. Pavement Eng.*, 5 (3), 137-151.
- Bahia, H. U., Zhai, H., Bonnetti, K., e Kose, S. (1999). Propiedades viscoelásticas y de fatiga no lineales de los aglutinantes de asfalto, Actas de la Reunión Anual de la Asociación de Tecnólogos de Pavimentación de Asfalto, Estados Unidos.
- Bernucci, L. B., Motta, L. M. G., Ceratti, J. A. P., e Soares, J. B. (2006). *Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros* (1ª ed.).Rio de Janeiro: PETROBRAS, ABEDA.
- Brasileiro, L. L., Moreno-Navarro, F., Martínez, R. T., Sol-Sánchez, M. del, Matos, J. M. E., Rubio-Gámez, M. del C. (2019a). Study of the feasibility of producing modified asphalt bitumens using flakes made from recycled polymers. *Construction and Building Materials*, 208, 269-282.
- Brasileiro, L., Moreno-Navarro, F., Tauste-Martínez, R., Matos, J., Rubio-Gámez, M. del C. (2019b). Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more sustainable roads: a review. *Sustainability*, 11 (3), 646.
- Gogoi, R., Biligiri, K. P., e Das, N. C. (2016). Performance prediction analyses of styrenebutadiene rubber and crumb rubber materials in asphalt road applications. *Mater. Struct.* 49 (9), 3479-3493.
- Lee, H. J., e Kim, Y. R. (1998). Modelo constitutivo viscoelástico para hormigón asfáltico bajo carga cíclica, *J. Eng. Mech.*, 124, 32-40.
- Moreno-Navarro, F., e Rubio-Gámez, M. C. (2016). A review of fatigue damage in bituminous mixtures: Understanding the phenomenon from a new perspective. *Construction and Building Materials*, 113, 927-938.
- Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., e Rubio-Gámez, M. C. (2017). Structural analysis of polymer modified bituminous materials in the rehabilitation of light-medium traffic volume roads. *Construction and Building Materials*, 156, 621-631.
- Navarro, F. J., Partal, P., Martines-Boza, F., e Gallegos, C. (2005). Effect of composition and processing on the linear viscoelasticity of synthetic binders. *European Polymer Journal*, 41, 1429-1438.
- Nguyen, Q. T., Di Benedetto, H., e Sauzéat, C. (2014). Linear and nonlinear viscoelastic behaviour of bituminous mixtures. *Materials and Structures*, 48 (7), 2339-2351.
- Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., e Zanzotto, L. (2006). Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Current Opinion in Colloid e Interface Science*, 11 (4), 230-245.

CAPÍTULO 1: ARTIGO 1
(ARTIGO DE REVISÃO BIBLIOGRÁFICA)

**POLÍMEROS RECUPERADOS COMO MODIFICADORES DO LIGANTE
ASFÁLTICO PARA ESTRADAS MAIS SUSTENTÁVEIS: UMA REVISÃO**

*Luzana Brasileiro¹, Fernando Moreno-Navarro², Raul Tauste-Martínez², José Matos¹, Maria
del Carmen Rubio-Gómez²*

*¹Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Universitário Ministro Petrônio Portela,
Av. Universitária, S/N, Bairro Ininga, Teresina, Piauí, Brasil.*

*²Laboratório de Engenharia da Construção, Universidade de Granada (LabIC.UGR), 18071,
Granada, Espanha.*

RESUMO

A utilização de ligantes modificados com polímeros em misturas asfálticas tornou-se mais difundida devido à sua reduzida suscetibilidade térmica e melhor resistência ao desgaste e à fadiga. No entanto, seu alto custo limita sua aplicação, tornando o uso de polímeros recuperados (RP) uma alternativa interessante tanto para reduzir o preço quanto para prolongar a vida útil dos pavimentos. Este artigo, portanto, apresenta uma revisão comparativa dos polímeros reciclados mais comumente estudados como modificadores do betume: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC), etileno acetato de vinila (EVA) e borracha de pneu moída (GTR), para facilitar a seleção e ampliar o seu uso no ligante. As diferenças em termos de ponto de fusão, condições de mistura e quantidade máxima de polímero adicionado são analisadas. Além disso, é apresentado seu efeito sobre o comportamento mecânico dos ligantes asfálticos e sua estabilidade com e sem o uso de aditivos. De acordo com a revisão da literatura, o desempenho de um novo ligante é mais influenciado pelo tipo de polímero que foi incorporado e pelas condições de mistura do que pelo betume base escolhido, embora a avaliação reológica seja necessária para entender completamente os mecanismos de modificação do ligante modificado. Em termos gerais, os plastômeros têm um efeito mais forte em termos de aumento da rigidez do betume em comparação com a borracha de pneus (elastômeros), proporcionando assim uma resistência melhorada à deformação permanente (formação de trilha de roda no pavimento). O uso conjunto de polietileno (plastômero) e borracha de pneu (elastômero) pode ser uma opção interessante por seu potencial de reciclagem e desempenho mecânico, embora seja necessário um estudo mais aprofundado para alcançar um ligante estável em todas as faixas de temperatura. Aditivos, como o anidrido maleico (MA), são comumente empregados para melhorar a estabilidade do aglutinante e melhorar suas características, mas seu uso pode limitar os benefícios econômicos do uso de materiais reciclados.

Palavras-Chaves: polímeros recuperados, ligante asfáltico, sustentabilidade, reciclagem, betume.

ABSTRACT

The use of polymer-modified binders in asphalt mixtures has become more widespread due to their reduced thermal susceptibility and improved rutting and fatigue resistance. Nevertheless, their high cost limits their application, thus making the use of reclaimed polymers (RP) an interesting alternative for both reducing price and extending the service life of pavements. This paper; therefore, presents a comparative review of the recycled polymers most commonly studied as bitumen modifiers: polyethylene (PE), polypropylene (PP), polyvinyl chloride (PVC), ethyl vinyl acetate (EVA), and ground tire rubber (GTR), in order to facilitate their selection and extend the use of the bitumen. The differences in terms of melting point, mixing conditions, and maximum quantity of added polymer are analyzed. Moreover, their effect on the mechanical behavior of the asphalt binders and their stability with and without the use of additives is presented. According to the literature revision, the performance of the new binder is more influenced by the kind of polymer that was incorporated and the mixing conditions than by the base bitumen that was chosen, although rheological evaluation is needed to fully understand the modification mechanisms of the modified binder. In general terms, plastomers have a stronger effect in terms of increasing the stiffness of the bitumen in comparison with crumb rubber (elastomers), thus providing an improved rutting resistance. The joint use of polyethylene (plastomer) and crumb rubber (elastomer) can be an interesting option for its recycling potential and mechanical performance, although further study is needed to achieve stable bitumen across the entire range of temperatures; additives, such as maleic anhydride (MA), are commonly employed to improve the stability of the binder and enhance its characteristics, but their use could limit the economic benefits of using recycled materials.

Key-words: reclaimed polymers, asphalt binder, sustainability, recycling, bitumen.

1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, o aumento do volume de tráfego e das cargas, juntamente com o gradiente térmico extremo experimentado em alguns locais, deram origem a uma deterioração prematura do pavimento (Gogoi, Biligiri e Das, 2016). Misturas betuminosas são materiais viscoelásticos cujas propriedades mecânicas dependem, em grande parte, da temperatura de serviço e do tipo de carga que é aplicada (Nguyen, Di Benedetto e Sauzéat, 2014). Em altas temperaturas ou baixas frequências, os materiais betuminosos comportam-se de maneira mais viscosa (comportamento dúctil), sendo suscetíveis ao fluxo e ao aparecimento de deformações plásticas. No entanto, quando as temperaturas de serviço são baixas ou as cargas têm altas frequências, esses materiais se comportam de forma mais elástica (fratura frágil) e, portanto, têm uma capacidade maior de resistir a tensões sem fluxo (Moreno-Navarro e Rubio-Gámez, 2016). Para reduzir o impacto desses fatores externos nos pavimentos asfálticos, ligantes modificados com polímeros (PMB) são usados para aumentar sua durabilidade (Polacco et al., 2006).

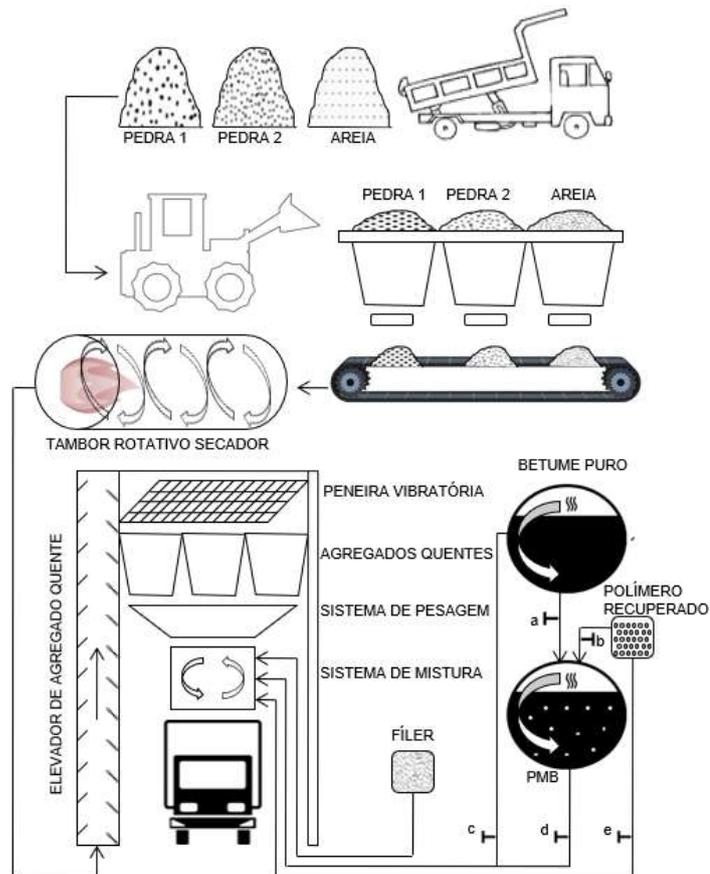
Os polímeros comumente usados na modificação de ligantes podem ser divididos em três categorias principais: elastômeros termoplásticos, plastômeros e polímeros reativos (Garcia-Travé et al., 2016). Apesar destes modificadores poderem melhorar a suscetibilidade térmica dos ligantes asfálticos, cada categoria tem um efeito específico em suas propriedades: Elastômeros termoplásticos aumentam principalmente as propriedades elásticas do ligante (aumentando a resistência à fadiga), enquanto os plastômeros e polímeros reativos atuam principalmente aumentando a rigidez e a resistência contra deformação em resposta ao carregamento (Polacco et al., 2004). No entanto, apesar destas vantagens, o preço de mercado médio de um PMB comercial pode aumentar o custo das misturas asfálticas cerca de 30-40% (Moreno-Navarro, Sol-Sánchez e Rubio-Gámez, 2017), sendo assim, seu uso é limitado principalmente a estradas de tráfego de alto volume e camadas de superfície.

O uso de polímeros recuperados (RP) está surgindo como uma alternativa interessante para reduzir o custo do PMB (derivado da prevenção do uso de matérias-primas cujo custo é maior em qualquer região) e para prolongar a vida útil dos pavimentos asfálticos em todos os tipos de estradas e camadas. Atualmente ainda existe uma quantidade considerável de resíduos plásticos que acaba em aterros sem qualquer processo de recuperação ou reciclagem (aproximadamente 7,95 milhões de toneladas em 2014 – Plastics Europe, 2016). Além disso, o ponto de fusão da maioria destes está abaixo da temperatura de fabricação das misturas

betuminosas (que geralmente varia entre 150 °C e 180 °C), o que garante a interação física e química com o betume (Nunes, Domingos e Faxina, 2014; Yan, Xu e You, 2015; Wong et al., 2017).

Existem duas maneiras principais de incorporar polímeros recuperados (RP) no betume: o processo úmido ou o seco. No processo úmido, os RP são adicionados diretamente ao betume antes da mistura com os agregados (na Figura 1.1 , quando as linhas “a”, “b” e “d” são abertas, mantendo “c” e “e” fechados). Os polímeros e o betume são misturados a altas temperaturas por um tempo determinado, a fim de promover interações físicas e químicas. No processo seco, RP e betume podem ser adicionados aos agregados ao mesmo tempo (na Figura 1.1, quando as linhas “c” e “e” são as abertas e “a”, “b” e “d” são fechadas) ou os polímeros podem ser adicionados ao agregado primeiro como se fosse outro agregado (Modarres e Hamed, 2014; Earnest, 2015).

Figura 1.1 – Esboço do processo úmido e seco em uma usina de asfalto descontínua



Fonte: elaborado pela autora

O método seco é mais simples e pode ser aplicado em qualquer usina de asfalto sem grandes modificações. Isso favorece o uso dessa técnica de modificação, facilitando o emprego de polímeros reciclados (Cao, 2007; Lastra-González et al., 2016). Entretanto, a maioria dos estudos publicados preferiu o uso do processo úmido (Wong et al., 2017; Kalantar, Karim e Mahrez, 2012; González et al., 2016), pois leva a um maior grau de modificação do ligante e, portanto, uma melhor utilização dos polímeros recuperados devido a um melhor resultado nas suas propriedades. No entanto, se o betume modificado com polímero recuperado (RPMB), produzido pelo processo úmido, for armazenado a altas temperaturas sem agitação, pode surgir alguma separação de fases, resultando em um betume heterogêneo que não pode ser utilizado para a fabricação de misturas betuminosas (Polacco et al., 2005, Yu et al 2015). Embora o uso de tanques de betume equipados com sistemas de agitação ou agentes estabilizadores possa evitar problemas de armazenamento, eles aumentam os custos finais de fabricação da mistura e podem limitar o uso do processo úmido (Becker, Méndez e Rodriguez, 2001; Fang et al., 2014a). Por isso, recomenda-se a utilização deste material somente quando for possível evitar longos períodos de armazenamento ou quando utilizar um polímero reciclado que possa produzir RPMB estável durante o armazenamento (Casey et al., 2008).

Este trabalho apresenta uma revisão bibliográfica dos polímeros recuperados (RP) mais estudados para a produção de RPMB: polietileno (PE), polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC), etileno acetato de vinila (EVA) e borracha de pneu moída (GTR). Para realizar a revisão, foram utilizadas diferentes bases de dados (Web of Science, SCOPUS, Google Acadêmico, etc.), utilizando-se as diferentes tipologias poliméricas, bem como os termos “betume”, “asfalto”, “reciclado”, “recuperado”, ou “modificado”, entre outros, como principais palavras-chave de busca. Nenhuma distinção foi feita para o tempo em que os artigos ou a publicação científica (teses, documentos de conferência) foram publicados, mas foram tomadas precauções, incluindo os trabalhos mais referenciados e as mais recentes tendências no campo, de forma a refletir adequadamente o atual estado da arte. O trabalho analisa e compara as principais propriedades de cada polímero, seu ponto de fusão, processo de incorporação, quantidade adicionada, bem como seu efeito no comportamento mecânico e estabilidade dos ligantes asfálticos. Isso permite fornecer uma visão prática dos requisitos, limitações e benefícios de cada polímero, de modo a facilitar sua seleção e aplicação.

2. EFEITO DOS POLÍMEROS RECUPERADOS

2.1 POLIETILENO (PE)

O polietileno é o polímero com maior produção no mercado, representando 29,4% da produção total de polímeros europeus. Esse número inclui os diferentes tipos de polietileno, como o polietileno de baixa densidade (PEBD) e o polietileno de baixa densidade linear (PEBDL), que representam 17,3% da produção, e o polietileno de alta densidade (PEAD), que representa 12,1%. Em suas diversas formas, o polietileno pode ser encontrado em diversos objetos, como sacolas reutilizáveis, bandejas e recipientes, filmes agrícolas (PEBD), filmes e geomembranas para embalagens de alimentos (PEBDL), brinquedos, garrafas de leite e xampu, cachimbos e vários itens de utilidades domésticas (PEAD) (Plastics Europe, 2016).

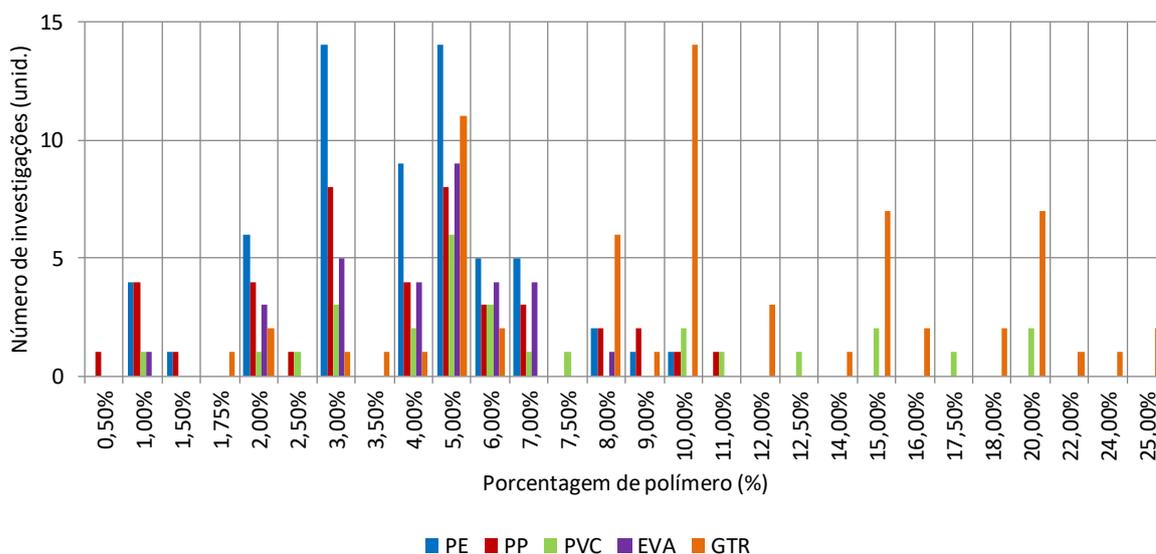
Como mencionado anteriormente, o polietileno é um plastômero que amolece chegando a fluir quando submetido ao aquecimento, e volta a ser sólido e rígido quando a temperatura diminui. O ponto de fusão varia entre 110 e 120 °C para o PEBD (Jun, Yuxia e Yuzhen, 2008; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009a; Vargas et al., 2013), cerca de 125°C para o PEBDL (Roman et al., 2016) e entre 130 e 149 °C para o PEAD (Lastra-González et al., 2016; Attaelmanan, Feng e Al-Hadidy, 2011; Fernandes et al., 2017). Essas temperaturas estão abaixo da faixa de temperatura que é comumente usada na produção de misturas asfálticas a quente. Por esta razão, estes materiais podem ser facilmente incorporados no betume e quanto mais baixo o ponto de fusão em relação à temperatura da mistura, menor a velocidade necessária para misturar.

Existem diferentes formas de usar polietileno derivado de resíduos. Por exemplo, ele pode ser lavado, seco e extrusado (Ahmedzade et al., 2014; Fang et al., 2014a; Hu et al., 2014), o que é particularmente importante se vier do consumo. Se o lixo estiver quase limpo, ele também pode ser cortado ou triturado diretamente (García-Travé et al., 2016). O tamanho das partículas adicionadas ao ligante pode variar entre 0,3 e 0,5 mm (García-Travé et al., 2016; Ma et al., 2016; Wong et al., 2017).

A porcentagem de polietileno adicionada ao ligante pode variar entre 1% e 10% em peso de ligante, sendo as porcentagens mais comuns entre 3% e 5% (Figura 1.2). Existem também variações na maneira como o polímero é incorporado ao betume. Como pode ser observado, a temperatura de mistura varia entre 150 e 180 °C, o tempo de digestão entre 3 min e 4 h e a velocidade do misturador utilizado varia entre 120 e 7200 rpm (Figura 1.3). As Figuras 1.4 e 1.5, que representam respectivamente as mudanças na penetração e no ponto de

amolecimento alcançados através da adição dos diferentes polímeros, foram feitas para resumir os dados das várias referências incluídas em cada seção para os diferentes polímeros recuperados revisados neste artigo.

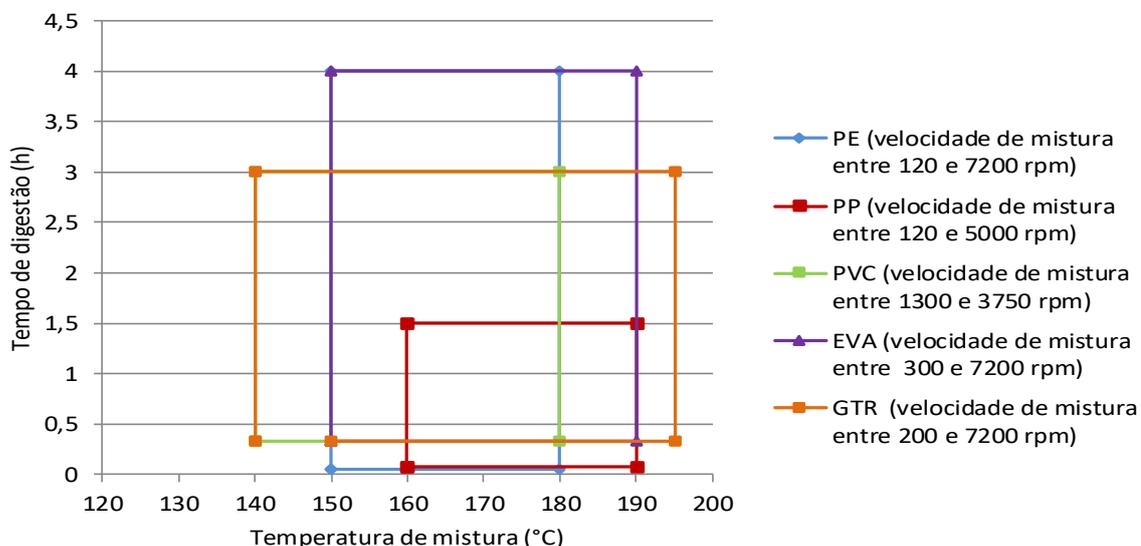
Figura 1.2 – Porcentagem de diferentes polímeros em peso de betume



Fonte: elaborado pela autora¹

¹ A Figura 1.2 utilizou os dados das seguintes pesquisas: PE (Wong et al., 2017; Ma et al., 2016; Cuadri et al., 2016; Roman et al., 2016; Yan, Xu e You, 2015; Ahmedzade et al., 2014; Nuñez, Domingos e Faxina, 2014; Vargas et al., 2013; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009a; Jun, Yuxia e Yuzen, 2008; Casey et al., 2008; Fernandes et al., 2017; Costa et al., 2017; Lastra-González et al., 2016; Hu et al., 2014; Fang et al., 2014a; Attaelmanan, Feng e Al-Hadidy, 2011; García-Travé et al., 2016; Napiah, Habib e Kamaruddin, 2014), PP (Giavarini et al., 1996; Yeh et al., 2005; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2007; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009b; Casey et al., 2008; Nien et al., 2008; Habib et al., 2010; Ahmedzade et al., 2015; Dalhat e Wahhab et al., 2015), PVC (Abdel e Goad, 2006; Lizcano et al., 2013; Rahman et al., 2013; Abd-Allah et al., 2014; Behl, Sharma e Kumar, 2014; Fang et al., 2014b; Kofteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014; Ghani e Tandi, 2015), EVA (Haddadi, Ghorbel e Laradi, 2008; Sureshkumar et al., 2010; Luo e Chen, 2011; Alatas e Yilmaz, 2013; Saboo e Kumar, 2015; Saboo e Kumar, 2016; Yuliestyan et al., 2016; Costa et al., 2017; El-Rahman et al., 2017; Liu et al., 2017) e GTR (Cao, 2007; Navarro et al., 2010; Cong et al., 2013; Moreno et al., 2013; Xie e Shen, 2014; Barco-Carrión et al., 2016; Ge et al., 2016; Behnood e Olek, 2017; Diab e You, 2017; Ding et al., 2017; Fernandes et al., 2017; Han et al., 2017; Shen, Li e Xie, 2017; Xu et al., 2017; Sienkiewicz et al., 2017; Nejad et al., 2012; Yan et al., 2016; Li et al., 2017; Navarro et al., 2004; Kok, Yilmaz e Geçkil, 2013; Lee, Akisetty e Amirhanian, 2007; Celauro et al., 2011).

Figura 1.3 – Variações no processo de mistura dos polímeros: temperatura, tempo de digestão e velocidade de mistura



Fonte: elaborado pela autora²

² A Figura 1.3 utilizou os dados das seguintes pesquisas: PE (Wong et al., 2017; Ma et al., 2016; Cuadri et al., 2016; Roman et al., 2016; Yan, Xu e You, 2015; Ahmedzade et al., 2014; Nuñez, Domingos e Faxina, 2014; Vargas et al., 2013; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009a; Jun, Yuxia e Yuzen, 2008; Fernandes et al., 2017; Lastra-González et al., 2016; Fang et al., 2014a; Attaelmanan, Feng e Al-Hadidy, 2011; García-Travé et al., 2016; Napiáh, Habib e Kamaruddin, 2014), PP (Giavarini et al., 1996; Yeh et al., 2005; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2007; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009b; Nien et al., 2008; Habib et al., 2010; Ahmedzade et al., 2015; Dalhat e Wahhab et al., 2015), PVC (Lizcano et al., 2013; Abd-Allah et al., 2014; Behl, Sharma e Kumar, 2014; Fang et al., 2014b; Kofteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014), EVA (Haddadi, Ghorbel e Laradi, 2008; Sureshkumar et al., 2010; Luo e Chen, 2011; Alatas e Yilmaz, 2013; Saboo e Kumar, 2015; Saboo e Kumar, 2016; Yuliestyan et al., 2016; El-Rahman et al., 2017; Liang et al., 2017; Liu et al., 2017) e GTR (Navarro et al., 2010; Cong et al., 2013; Xie e Shen, 2014; Barco-Carrión et al., 2016; Ge et al., 2016; Behnood e Olek, 2017; Diab e You, 2017; Fernandes et al., 2017; Han et al., 2017; Shen, Li e Xie, 2017; Xu et al., 2017; Sienkiewicz et al., 2017; Yan et al., 2016; Li et al., 2017; Navarro et al., 2004; Kok, Yilmaz e Geçkil, 2013; Celauro et al., 2011).

Em relação às características do RPMB fabricado com polietileno (PE), em termos gerais, à medida que a quantidade de PE adicionado ao ligante aumenta, o ponto de amolecimento aumenta, enquanto a penetração diminui (García-Travé et al., 2016, Ahmedzade et al., 2014, Polacco et al., 2005). Isto indica um comportamento mais rígido da mistura e, conseqüentemente, uma maior resistência a deformações permanentes, particularmente a altas temperaturas. Por esta razão, o uso deste polímero poderia ajudar a prolongar a vida útil do pavimento submetido a cargas de alto tráfego e aqueles construídos em climas quentes.

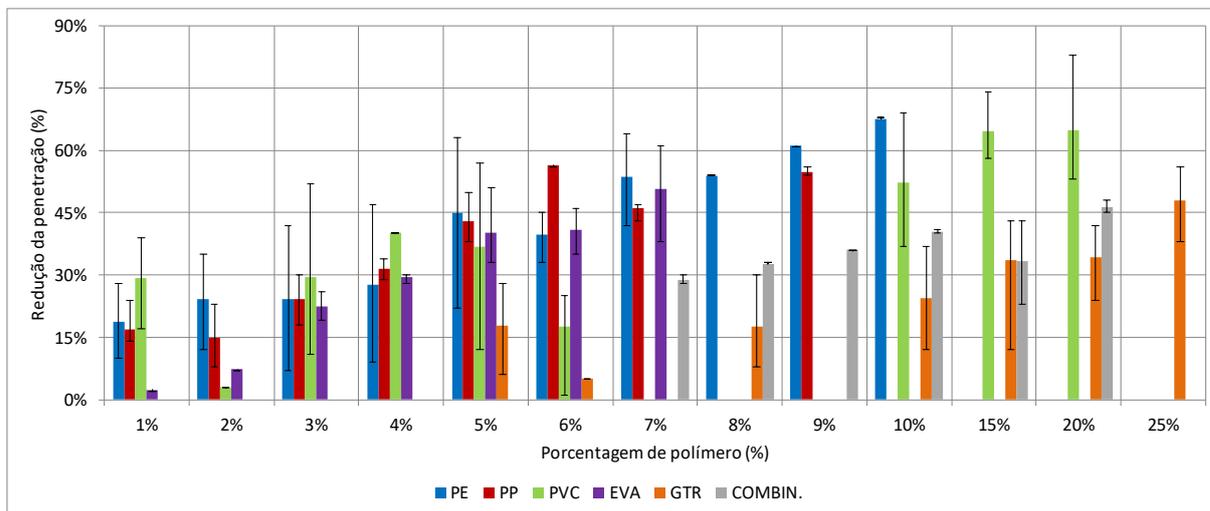
A inspeção da Figura 1.4 revela uma grande variação na redução da penetração para uma determinada porcentagem de polietileno. Considerando os percentuais mais comuns encontrados na literatura, para 3% pode-se encontrar uma redução na penetração entre 7% e 42%, enquanto que para 5% de polietileno, a variação ocorre entre 22% e 63%. As menores reduções foram encontradas quando se utilizou PEBD e um ligante com grau de penetração de 81 dmm (Jun, Yuxia e Yuzhen, 2008), e as maiores reduções quando se utilizou PEBDL e PEBD incorporados em aglutinantes com um grau de penetração de 50 e 67 dmm, respectivamente (Garcia-Travé et al., 2016; Wong et al., 2017).

Em relação ao ponto de amolecimento (Figura 1.5), aumentos variando de 2% a 50% podem ser encontrados para 3% de PE. O menor aumento foi obtido para um ligante base com um grau de penetração de 61 dmm e um ponto de amolecimento de 51 °C (Costa et al., 2017). O maior aumento foi encontrado em um ligante com 81 dmm de grau de penetração e um ponto de amolecimento de 42 °C (Attaelmanan, Feng e Al-Hadidy, 2011), ou seja, um ligante com menor ponto de amolecimento inicial. Sabe-se que as propriedades dos ligantes betuminosos dependem de diversas variáveis, como o tipo de modificador empregado (tamanho, natureza e compatibilidade química com o betume) ou as condições de mistura (tempo, temperatura e equipamentos de mistura) (Modarres e Hamedí, 2014; Napiah, Habib e Kamaruddin, 2014; Hımslıođlu e Ađar, 2004). Isso explica por que tal variabilidade é encontrada nas características de um aglutinante fabricado com uma determinada quantidade de polietileno recuperado.

Para 5% de PE, as variações do ponto de amolecimento são maiores, passando de 14% para 91,5%, com ambos aumentos (mínimo e máximo) encontrados no mesmo estudo (Jun, Yuxia e Yuzhen, 2008), nos quais foram usadas as mesmas condições de aglutinante e mistura, mas o tipo de polímero foi alterado. O menor aumento foi encontrado quando se utilizou um PEBD padrão, enquanto o maior aumento foi obtido para o PEBD enxertado com anidrido maleico (MA). O maior aumento de ponto de amolecimento para o PE (Figura 1.5) foi

de 105,5% utilizando 6% de PEBD, novamente combinado com MA (Jun, Yuxia e Yuzhen, 2008), mas deve-se notar que a quantidade de polímero também foi maior.

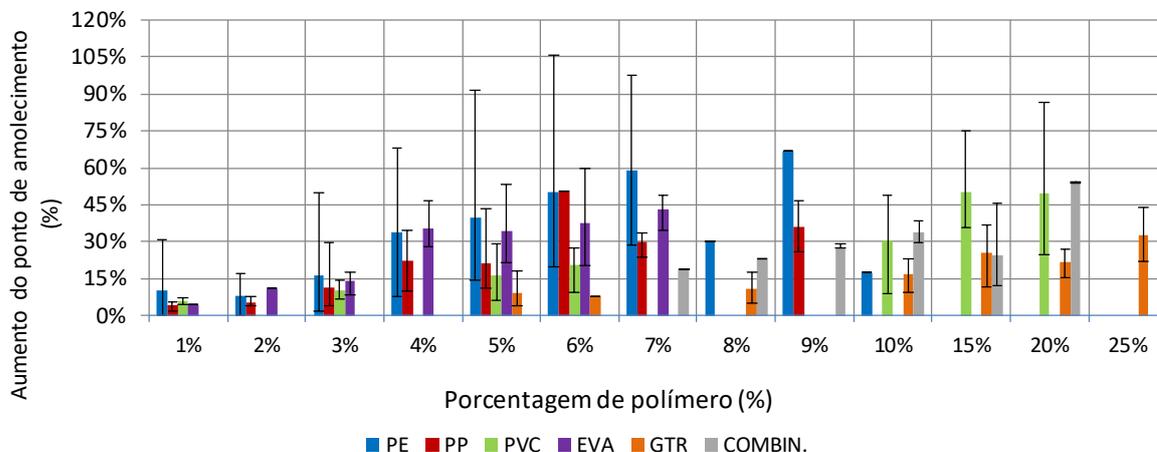
Figura 1.4 – Taxa de redução dos valores de penetração com o polímero adicionado



Fonte: elaborado pela autora³

³ A Figura 1.4 utilizou os dados das seguintes pesquisas: PE (Wong et al., 2017; Cuadri et al., 2016; Roman et al., 2016; Yan, Xu e You, 2015; Ahmedzade et al., 2014; Vargas et al., 2013; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009a; Jun, Yuxia e Yuzhen, 2008; Casey et al., 2008; Fernandes et al., 2017; Costa et al., 2017; Attaelmanan, Feng e Al-Hadidy, 2011; García-Travé et al., 2016; Napiiah, Habib e Kamaruddin, 2014), PP (Al-Hadidy e Yi-qiu, 2007; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009b; Casey et al., 2008; Habib et al., 2010; Ahmedzade et al., 2015), PVC (Lizcano et al., 2013; Rahman et al., 2013; Abd-Allah et al., 2014; Behl, Sharma e Kumar, 2014; Fang et al., 2014b; Kofteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014; Ghani e Tandi, 2015), EVA (Haddadi, Ghorbel e Laradi, 2008; Luo e Chen, 2011; Saboo e Kumar, 2015; Saboo e Kumar, 2016; Costa et al., 2017; El-Rahman et al., 2017), GTR (Cong et al., 2013; Ge et al., 2016; Han et al., 2017; Sienkiewicz et al., 2017; Nejad et al., 2012; Yan et al., 2016; Celauro et al., 2011) e COMBINADOS (Yan, Xu e You, 2015; Ge et al., 2016; Zhang e Hu, 2016; Gibreil e Feng, 2017).

Figura 1.5 – Taxa de aumento dos valores do ponto de amolecimento com o polímero adicionado



Fonte: elaborado pela autora⁴

⁴ A Figura 1.5 utilizou os dados das seguintes pesquisas: PE (Wong et al., 2017; Cuadri et al., 2016; Roman et al., 2016; Yan, Xu e You, 2015; Ahmedzade et al., 2014; Vargas et al., 2013; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009a; Jun, Yuxia e Yuzen, 2008; Casey et al., 2008; Fernandes et al., 2017; Costa et al., 2017; Attaelmanan, Feng e Al-Hadidy, 2011; García-Travé et al., 2016; Napiiah, Habib e Kamaruddin, 2014), PP (Al-Hadidy e Yi-qiu, 2007; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009b; Casey et al., 2008; Habib et al., 2010; Ahmedzade et al., 2015), PVC (Lizcano et al., 2013; Rahman et al., 2013; Behl, Sharma e Kumar, 2014; Fang et al., 2014b; Kofteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014; Ghani e Tandi, 2015), EVA (Haddadi, Ghorbel e Laradi, 2008; Sureshkumar et al., 2010; Luo e Chen, 2011; Saboo e Kumar, 2015; Saboo e Kumar, 2016; Costa et al., 2017; El-Rahman et al., 2017), GTR (Cong et al., 2013; Ge et al., 2016; Han et al., 2017; Sienkiewicz et al., 2017; Nejad et al., 2012; Yan et al., 2016; Celauro et al., 2011) e COMBINADOS (Yan, Xu e You, 2015; Ge et al., 2016; Zhang e Hu, 2016; Gibreil e Feng, 2017).

Outra característica importante do aglutinante é sua viscosidade. As viscosidades de RPMB fabricados com PE são maiores que as encontradas para ligantes convencionais, e aumentam à medida que a quantidade de polímero aumenta (Casey et al., 2008; Hu et al., 2014; Ma et al., 2016). O aumento da viscosidade também está relacionado à maior rigidez dos ligantes modificados com polietileno (PE). Por este motivo, o aumento nas temperaturas de fabricação e compactação das misturas betuminosas também está ligado a um maior grau de rigidez, o que nem sempre é uma vantagem, pois aumenta o consumo de energia (Ahmedzade et al., 2014). Os valores de viscosidade encontrados na literatura para 3% e 5% de PE foram inferiores ao critério limite de viscosidade fixado pelo SHRP (*Strategic Highway Research Programme*), que é de 3,0 Pa.s a 135°C (Ahmedzade et al., 2014; Napiah, Habib e Kamaruddin et al., 2014; Fernandes et al., 2017), com exceção do estudo de Casey et al. (2008), cujos resultados ultrapassaram esse valor.

Quando o polietileno é adicionado ao ligante, uma redução na ductilidade também pode ser observada, o que significa que o ligante modificado tende a mostrar um comportamento mais frágil a baixas temperaturas (Al-Hadidy e Yi-Qiu, 2009a; Attaelmanan, Feng e Al-Hadidy, 2011; Costa et al., 2017). Para se ter uma idéia, um ligante modificado com 5% de PE reduziu sua ductilidade cerca de 35% a 25 °C (Attaelmanan, Feng e Al-Hadidy, 2011; Ahmedzade et al., 2014) enquanto outro ligante modificado também com 5% de PE reduziu cerca de 97% a 15 °C (Yan, Xu e You, 2015).

Os resultados também revelam que quanto maior a quantidade de PE adicionado, maior é o aumento no módulo de rigidez complexo (G^*) e a redução no ângulo de fase (δ) encontrados na caracterização reológica do ligante. Isto poderia levar a uma melhor resistência contra a deformação permanente (particularmente a altas temperaturas de serviço) em comparação com o aglutinante base, que reduz os problemas de afundamento no pavimento. No entanto, essa melhoria nem sempre é tão acentuada quanto a alcançada com o uso de PMBs comerciais, geralmente modificados com polímeros de estireno-butadieno-estireno (SBS) (García-Travé et al., 2016; Roman et al., 2016; Costa et al., 2017).

Com relação à estabilidade de armazenamento dos RPMBs fabricados com PE, alguns estudos encontraram problemas de instabilidade (Polacco et al., 2005; Vargas et al., 2013; Fang et al., 2014a). No entanto, outros pesquisadores descobriram que o PE pode ser estável ao adicionar até 3% de PEBD ou PEAD (Casey et al., 2008), ou até 5% de PEBDL (García-Travé et al., 2016). A utilização de agentes compatibilizadores ou estabilizadores adicionados à mistura ou ao polímero pode melhorar a estabilidade da mistura. Por exemplo, o

enxerto mencionado anteriormente de anidrido maleico (MA) no polímero pode melhorar sua polaridade (Jun, Yuxia e Yuzhen, 2008; Vargas et al., 2013; Ma et al., 2016). O ácido polifosforico (PPA), por outro lado, pode melhorar as propriedades reológicas do aglutinante a altas temperaturas (Baumgardner et al., 2005; Casey et al., 2008; Nuñez, Domingos e Faxina, 2014), enquanto organomontmorilonita favorece a interação entre polímero e betume (Fang et al., 2014a). Por fim, a irradiação por feixe de elétrons é um processo aplicado ao PE que permite a formação de radicais livres e contribui para a criação de ligações químicas entre ligante e polímero (Ahmedzade et al., 2014). Entre essas alternativas, o MA apresenta melhores resultados, pois melhora a resistência ao afundamento de rodas de veículos (deformação permanente) e a suscetibilidade à temperatura da mistura à medida que a quantidade adicionada aumenta (Vargas et al., 2013; Ma et al., 2016). No estudo de Jun, yuxia e Yuzhen (2008), sua adição forneceu estabilidade de armazenamento a uma mistura com um teor de PEBD entre 3% e 6%, além do aumento da ductilidade entre 118% e 342%.

Finalmente, vale a pena notar que um dos resíduos de PE mais comuns é o polietileno tereftalato (PET), que está entre os principais tipos de plásticos que podem ser encontrados nos resíduos municipais. No entanto, o PET não é adequado para produzir RPMB devido ao seu alto ponto de fusão, que é em torno de 250 °C (Ahmandinia et al., 2012; Modarres e Hamedi, 2014; Moghaddam et al., 2015). Por essa razão, quando o PET é encontrado na literatura, geralmente está ligado ao processo seco (Ahmandinia et al., 2012; Modarres e Hamedi, 2014; Sojobi, Nwobodo e Aladegboye, 2016), sendo empregado como reforço de fibras em misturas e não como modificador de ligante.

2.2 POLIPROPILENO (PP)

O polipropileno (PP) é o segundo polímero mais produzido na Europa, representando 19,1% da produção global da União Europeia (Plastics - Europe, 2016), e também a nível mundial, representando 21% (Geyer, Jambeck e Law, 2017). O polipropileno pode ser encontrado em embalagens de alimentos, recipientes à prova de microondas, tubos e peças automotivas (Plastics - Europe, 2016). O PP é um plastômero que possui um ponto de fusão superior ao PEAD, entre 145 °C e 162 °C (Al-Hadidy e Yi-Qiu, 2007; Ahmedzade et al., 2015; Wahhab, Dalhat e Habib, 2016). Foi utilizado como modificador de mistura através do processo úmido em percentuais que variam entre 0,5% e 11% em peso de betume, enquanto o percentual mais comumente utilizado para a produção de RPMB varia entre 3% e 5% (Figura 1.2). Quando adicionado ao aglutinante, as temperaturas de mistura comuns variam de 160 a

190°C, com tempos de digestão de 5 a 90 minutos e velocidade de mistura entre 120 e 5000 rpm (Figura 1.3).

Os valores de penetração e ponto de amolecimento apresentam variações menores que os encontrados para o PE. A redução da penetração oscila entre 18% e 30% para 3% de PP e entre 38% e 50% para 5% de polipropileno (Figura 1.4). O aumento no ponto de amolecimento varia de 4% a 30% e de 11% a 43,5% para as porcentagens de polímero de 3% e 5%, respectivamente (Figura 1.5). Uma menor taxa de redução de penetração foi encontrada no estudo realizado por Casey et al. (2008), que utilizou um betume de alto grau de penetração (160 dmm). Por outro lado, a maior taxa de redução de penetração foi encontrada em um estudo que utilizou 3% de PP, submetido à degradação térmica (pirólise), adicionado ao betume base com um grau de penetração de 42 dmm (Al-Hadidy e Yi-Qiu, 2007). Além disso, uma redução semelhante foi encontrada no estudo de Ahmedzade et al. (2015), onde 5% de PP, submetidos a uma reação de polimerização com anidrido maleico, foram incorporados a um betume de grau de penetração de 62 dmm. Para a temperatura do ponto de amolecimento, a menor taxa de aumento foi encontrada em uma investigação que utilizou um ligante base com um ponto de amolecimento inicial de 53 °C (Habib et al., 2010), enquanto a maior taxa de aumento foi encontrada em um RPMB que utilizou PP enxertado com anidrido maleico em um betume base com ponto de amolecimento inicial de 50,5 °C (Habib et al., 2010).

Em relação à viscosidade, o RPMB que utilizou PP isotático (Yeh et al., 2005; Nien et al., 2008), PP com anidrido maleico (Yeh et al., 2005, Ahmedzade et al., 2015) ou PP clorado (Nien et al., 2008), não excedeu o critério de viscosidade de 3,0 Pa.s a 135°C (Dalhat e Wahhab, 2015) estabelecido pelo SHRP. No entanto, as misturas que empregavam PP convencionais superaram esse limite (Casey et al., 2008). Para este último tipo de polipropileno, é importante levar em conta que um ligante com um grau de penetração de 62 dmm e viscosidade inicial de 0,41 Pa.s apresentou um aumento na viscosidade de 63%, enquanto um ligante com um grau de penetração maior (98 dmm) e menor viscosidade inicial (0,31 Pa.s) alcançou um aumento de viscosidade de 410%. Conseqüentemente, para a mesma porcentagem de PP, um betume com menor grau de penetração e maior viscosidade a 135°C nem sempre resulta em um RPMB com maior viscosidade. Essa observação indica que existem outros fatores que devem ser considerados, por exemplo, a interação química entre o polímero e o betume, o tempo de digestão e o tamanho das partículas.

Com a adição de polipropileno (PP), a ductilidade do PMB é reduzida. Quando 5% de PP é adicionado ao ligante, a redução da ductilidade é em torno de 20% (Al-Hadidy e Yi-

Qiu, 2009b), mas essa redução diminui para cerca de 5% quando se utiliza PP submetido à reação de polimerização com anidrido maleico (Ahmedzade et al., 2015). Além disso, em termos gerais, as propriedades de módulo complexo e ângulo de fase mostram melhorias em baixa frequência (baixa velocidade) e alta temperatura, proporcionando melhor resistência à deformação permanente e, portanto, aumentando a vida útil do pavimento. Outro parâmetro importante relacionado à caracterização reológica é a temperatura de falha (quando $G^*/\sin\delta$ é igual a 1,0 kPa). Os melhores valores de temperatura de falha foram encontrados nos estudos de Yeh et al. (2005) e Nien et al. (2008), para 5% de PP clorado (com 26% de Cl) e 5% de PP isotático, respectivamente.

Em relação à estabilidade de armazenamento do polímero, nenhum dos estudos revisados aqui mostrou estabilidade para este tipo de polímero, e descobriu que seu uso leva à separação de fases (Giavarini et al., 1996; Yeh et al., 2005; Casey et al., 2008). No entanto, Giavarini et al. (1996) conseguiram estabilidade de armazenamento usando 3% de ácido polifosfórico em misturas com conteúdo de PP entre 2% e 7%. Os processos de modificação mais comuns envolvendo PP são aqueles que incorporam anidrido maleico (Yeh et al., 2005; Ahmedzade et al., 2015) e PP submetidos à pirólise (Al-Hadidy e Yi-qiu, 2007; Al-Hadidy e Yi-qiu, 2009b).

2.3 POLICLORETO DE VINILA (PVC)

O policloreto de vinila (PVC) representa 10,1% da produção europeia de plásticos e é utilizado na fabricação de caixilhos de janelas, perfis, isolamento de cabos, mangueiras de jardim, tubos, etc. (Plastics - Europe, 2016). Na literatura revisada, estudos foram encontrados usando PVC derivados de tubos (Abdel-Goad, 2006; Behl, Sharma e Kumar, 2014), caixilhos de janelas ou cabos (Kofteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014), ou simplesmente descritos como PVC descartado sem especificar sua origem (Rahman et al., 2013; Ghani e Tanoli, 2015). Alguns autores não usaram o PVC como polímero modificador para o betume, devido ao seu alto ponto de fusão em torno de 298 °C (Casey et al., 2008; Dalhat e Wahhab, 2015; Wahhab, Dalhat e Habib, 2016). No entanto, alguns outros autores utilizaram PVC em misturas quentes como modificador das propriedades do betume aquecendo o polímero a uma temperatura entre 160 e 190 °C (Abd-Allah et al., 2014; Fang et al., 2014b). Os estudos que conseguiram incorporar o PVC no aglutinante usaram partículas de PVC com tamanhos variando de 0,075 mm a 2 cm (Abdel-Goad, 2006; Behl, Sharma e Kumar, 2014; Kofteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014) proveniente de resíduos de PVC que foram previamente limpos

e moídos ou triturados (Abdel-Goad, 2006; Rahman et al., 2013; Köfteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014).

A quantidade de PVC empregada na modificação do ligante varia de 1% a 20%, com a quantidade mais comum sendo 5% em peso de betume (Figura 1.2). Em relação às condições de mistura, a temperatura geralmente varia entre 140 e 180°C, o tempo de digestão de 20 min a 3 h e a velocidade de mistura entre 1300 e 3750 rpm (Figura 1.3). Na Figura 1.4, pode-se observar que, para uma porcentagem de 5% de PVC em peso de ligante, a taxa de redução no valor de penetração varia entre 12% e 57%. Ao contrário dos achados relatados com PE e PP, a maior redução na penetração foi encontrada para um ligante modificado cujo betume base tinha um alto grau de penetração (Köfteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014). A taxa de aumento na temperatura do ponto de amolecimento (Figura 1.5) para 5% de PVC varia de 6% a 26%. O maior aumento foi obtido para o RPMB com maior redução de penetração (Köfteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014).

A viscosidade aumenta com a adição de 5% de PVC até 300%, no entanto, esse valor não ultrapassa o limite de 3,0 Pa.s a 135°C estabelecido pelo SHRP (Behl, Sharma e Kumar, 2014; Köfteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014). Por outro lado, a ductilidade diminui com a adição de PVC (Rahman et al., 2013; Fang et al., 2014b), e verificou-se que o ligante com 5% de PVC pode ser estável, pois a diferença no ponto de amolecimento é menor que 3°C. Finalmente, o uso de PVC em RPBM também aumenta o módulo complexo e reduz os valores do ângulo de fase (Behl, Sharma e Kumar, 2014; Köfteci, Ahmedzade e Kultayev, 2014), que, como foi observado para outros tipos de plastômeros, ajuda a aumentar a durabilidade do pavimento devido ao aumento da resistência à deformação permanente em altas temperaturas. Entre os agentes modificadores usados para criar o RPMB que incorporou o PVC, Behl et al. (2014) empregaram um aditivo que melhorou a dispersão do polímero no betume, mas não especificaram sua natureza, enquanto Fang et al. (2014b) usaram organomontmorilonita para melhorar a estabilidade de armazenamento (adicionando 5% em peso de betume, foi obtida uma menor diferença de ponto de amolecimento).

2.4 ETILENO ACETATO DE VINILA (EVA)

O Etileno Acetato de Vinila (EVA) é um polímero termoplástico (plastômero), que se assemelha aos elastômeros em termos de maciez e flexibilidade (Sureshkumar et al., 2010), e que pode ser encontrado em brinquedos, utensílios domésticos e como pisos em diversos esportes. O EVA é obtido por copolimerização do etileno (E) e acetato de vinila (VA) (El-

Rahman et al., 2017). O teor de acetato de vinila (VA) pode ser controlado através do processo de copolimerização (Stark e Jaunich, 2011). O segmento de etileno não é polar mas cristalino, enquanto o segmento de acetato de vinila apresenta polaridade, mas é não-cristalino (Alataş e Yilmaz, 2013). Essa variação no teor de acetato de vinila (VA) pode fornecer ao RPMB características interessantes. Assim, um baixo teor de VA leva a um alto grau de cristalização, o que proporciona um RPMB mais rígido com melhor desempenho em altas temperaturas. Por outro lado, um alto teor de VA reduz o grau de cristalização e, portanto, sua rigidez, mas aumenta a flexibilidade, elasticidade e estabilidade de armazenamento do RPMB (Liang et al., 2017).

A temperatura de fusão do EVA, mostrada na literatura revisada, está entre 54 e 110 °C (Haddadi, Ghorbel e Laradi, 2008; Luo e Chen, 2011; El-Rahman et al., 2017). Em relação ao processo de mistura, existem grandes variações, com temperaturas variando entre 150 e 190 °C, tempos de digestão entre 20 min e 4 h para o processo úmido, e velocidades de mistura que variam de 300 a 7200 rpm (Figura 1.3). A porcentagem de EVA adicionada varia de 1% a 8% em peso de aglutinante, sendo os mais comuns 5% (Figura 1.2). Há também variações na quantidade de acetato de vinila (VA) incluída no EVA, sendo a porcentagem mais comumente utilizada de 18% (Haddadi, Ghorbel e Laradi, 2008; Yuliestyan et al., 2016; Liu et al., 2017).

Como pode ser observado na Figura 1.4, para uma porcentagem fixa de 5% de EVA, a taxa de redução da penetração do ligante varia de 33% a 51%. A menor redução foi encontrada em um estudo que utilizou um betume base com um grau de penetração de 82 dmm (Saboo e Kumar, 2016), enquanto a maior redução foi encontrada em um estudo que utilizou um aglutinante base com um grau de penetração de 75 dmm (Costa et al., 2017). Consequentemente, as variações na taxa de mudança para esses tipos de propriedades não poderiam ser vinculadas às características originais do betume puro. Essas mudanças poderiam estar relacionadas a algumas outras variáveis, como o processo de mistura ou as características do polímero recuperado. A taxa de aumento na temperatura do ponto de amolecimento para 5% de EVA (Figura 1.5) variou de 21,6% a 53%. O maior aumento foi obtido usando EVA enxertado com anidrido maleico (MA) (Luo e Chen, 2011). Na mesma investigação, quando o EVA foi incorporado sem MA, o aumento do ponto de amolecimento foi muito menor (em torno de 36%), e assim a adição de MA foi responsável por este aumento do ponto de amolecimento. Este mesmo efeito foi observado para outros plastômeros, como PE

e PVC, para os quais o uso do anidrido maleico aumenta a taxa de variação de penetração e de ponto de amolecimento.

A adição de EVA também produz um aumento na viscosidade do RPMB (Alataş e Yilmaz, 2013; Yuliestyan et al., 2016; Liu et al., 2017). No entanto, em contraste com o que ocorre com a adição de PE, PP e PVC, a ductilidade também aumenta. Um aumento nos valores de ductilidade de cerca de 20% foi encontrado quando se usou 5% de EVA, e um aumento ainda maior (140%) quando o EVA foi enxertado com 2% de anidrido maleico (Luo e Chen, 2011). O módulo complexo também experimenta uma subida e o ângulo de fase diminui quando comparado com o ligante base; no entanto, eles não excedem ou sobrepõem os valores de um PMB comercial ou aqueles encontrados para um betume com um menor grau de penetração (González et al., 2016; Costa et al., 2017), mas ainda melhora a resistência ao degelo do pavimento em altas temperaturas. Quando a porcentagem de EVA permanece fixa e somente a quantidade de acetato de vinila (VA) contida no EVA é variada, quanto maior a porcentagem de VA, menor o módulo do complexo. A porcentagem que forneceu o maior módulo complexo foi de 18% VA (Liang et al., 2017).

Em relação à estabilidade de armazenamento para 5% de EVA, a diferença no ponto de amolecimento variou de 0,3 a 2,2°C (Luo e Chen, 2011; Saboo e Kumar, 2015; Saboo e Kumar, 2016). O estudo de Luo e Chen (2011) encontrou o menor valor quando se utilizou EVA enxertado com 2% de MA. Para uma mesma quantidade de EVA, variando apenas a quantidade de VA, verificou-se que a estabilidade no armazenamento aumenta com a porcentagem de VA usada (Liang et al., 2017). Os agentes estabilizadores incorporados no EVA incluem o anidrido maleico anteriormente mencionado e certas nanoargilas. Quando comparado com o PMB preparado apenas com EVA, a adição de MA reduz a penetração, aumenta o ponto de amolecimento e ductilidade e melhora a estabilidade do armazenamento (Luo e Chen, 2011). Por outro lado, a adição de nanoargilas aumenta o ponto de amolecimento e permite ligantes estáveis com 6% de EVA, uma quantidade de polímero que não era estável sem o uso desse aditivo (Sureshkumar et al., 2010).

2.5 BORRACHA DE PNEU MOÍDA (GTR)

Aproximadamente um bilhão de pneus em todo o mundo (cerca de 17 milhões de toneladas) chegam ao final de suas vidas úteis a cada ano (WBCSD, 2010). A borracha de pneu moída (GTR) faz parte do grupo de polímeros conhecidos como elastômeros, o que significa

que eles são capazes de se deformar significativamente devido a tensões aplicadas, recuperando sua forma inicial assim que cessam essas tensões. As aplicações mais comuns deste resíduo incluem a fabricação de pneus novos, aplicações e produtos de engenharia civil, usos agrícolas, aplicações recreativas e esportivas e, finalmente, a construção de pavimentos com betume modificado com GTR recuperado (Lo Presti, 2013).

Para modificação através do processo úmido, a reação é composta de dois processos simultâneos: A digestão parcial da borracha no betume, e a adsorção dos óleos aromáticos disponíveis no aglutinante nas cadeias do polímero, fazendo com que a borracha inche e amoleça (Cheovits, Dunning e Morris, 1982; Lee, Kisetty e Amirkhani, 2008; Celauro et al., 2012; Barco-Carrión et al., 2016). Entretanto, temperaturas elevadas ou tempos de mistura podem levar à degradação excessiva ou agregação de borracha fragmentada junto com o envelhecimento do betume, o que causará um declínio no desempenho do aglutinante modificado (Lo Presti, 2013, Lee, Kisetty e Amirkhani, 2008). As porcentagens adicionadas desse polímero variam de 1,75% a 25,0% em peso de betume, sendo o mais comumente usado 10% (Figura 1.2). Em relação aos tamanhos de borracha utilizados, estes estão entre 0,15 e 0,60 mm. As temperaturas de mistura variam entre 140 e 195°C, com um tempo de digestão entre 20 min e 3 h e velocidades de mistura de 200 a 7200 rpm (Figura 1.3). Por outro lado, para o processo seco, os percentuais de GTR variam entre 1% e 10% do peso total da mistura (sendo o mais comum 1%) e o tamanho das partículas varia de 0,6 a 3,0 mm (Moreno et al., 2013; Moreno-Navarro et al., 2014; Shen, Li e Xie, 2017)

Em termos do desempenho do ligante, para uma porcentagem de 10% do GTR, a taxa de redução da penetração varia de 12% a 37% (Figura 1.4). A menor redução foi encontrada em um estudo que utilizou um aglutinante base com um grau de penetração de 70,7 dmm (Nejad. et al., 2012), enquanto uma redução maior do valor de penetração foi encontrada em um betume base com maior grau de penetração que o primeiro (83 dmm) (Yan, Xu e You, 2015). A taxa de aumento na temperatura do ponto de amolecimento variou de 9% a 23% para 10% de GTR (Figura 1.4).

Quando 10% de GTR é adicionado ao betume, uma redução significativa (cerca de 90%) na ductilidade a 15 °C pode ser observada (Yan, Xu e You, 2015; Ge et al., 2016), e embora a viscosidade tenha aumentado, não atingiu o limite de 3 Pa.s a 135 °C (Diab e You, 2017; Xu et al., 2017, Navarro et al., 2004). Além disso, o módulo complexo aumentou nas temperaturas mais altas e diminuiu nas temperaturas mais baixas, enquanto o ângulo de fase diminuiu quando o GTR foi adicionado (Kök, Yilmaz e Geçkil, 2013; Cong et al., 2013; Xie e

Shen, 2014; Behnood e Olek, 2017; Ding et al., 2017). Estas alterações provam que os elastômeros podem ainda melhorar a resistência à formação de trilha de roda da mistura betuminosa a altas temperaturas (aumentam a rigidez assim como ocorre com os plastômeros), mas, além disso, reduzem o risco de fissuras a baixa temperatura dos pavimentos, ajudando a prolongar sua vida útil. Além disso, Navarro et al. (2010) apontaram que com o aumento da porcentagem de GTR adicionado ao betume, a temperatura de transição vítrea diminuiu, melhorando as propriedades mecânicas de baixa temperatura, enquanto Ge et al. (2016) afirmam que o desempenho em baixas temperaturas permanece inalterado após a modificação.

Em relação à estabilidade de armazenamento, apesar de alguns autores afirmarem que amostras sem aditivos e teores acima de 20% de GTR (Ding et al., 2017; Nejad et al., 2012) apresentaram diferença de ponto de amolecimento abaixo de 3°C, na maioria dos casos, os RPMBs com menores quantidades de GTR (de 8% a 15%) apresentaram separação de fases (Han et al., 2017; Xu et al., 2017). Isto pode ocorrer devido ao alto peso molecular do GTR e sua falta de compatibilidade com o betume que leva à sua precipitação. Além disso, o alto conteúdo do modificador leva a valores de viscosidade que excedem o critério do SHRP (Nejad et al., 2012). Como a estabilidade de armazenamento diminui com o aumento do tamanho das partículas de borracha, Navarro et al. (2004) propuseram o uso de partículas de borracha de tamanho inferior a 0,35 mm e altas taxas de cisalhamento durante a fabricação, a fim de melhorar a estabilidade. Sienkiewicz et al. (2017) encontraram estabilidade de armazenamento em ligantes com 5% de GTR em peso de betume sem a adição de qualquer agente compatibilizante, enquanto outros autores obtiveram estabilidade com 8%, 10% e 15% de GTR usando um compatibilizador e/ou algum pré-tratamento do polímero (Yan et al., 2016; Han et al., 2017; Xu et al., 2017). Alguns dos compatibilizadores encontrados na literatura incluem TOR (trans-poliocetenâmero) (Xie e Shen, 2014; Shen, Li e Xie, 2017), nanossílica (Han et al., 2017) e o processo de devulcanização da borracha (Xu et al., 2017).

3. EFEITO DE COMBINAÇÕES DE POLÍMEROS RECUPERADOS

Uma série de estudos analisou diferentes combinações de polímeros (principalmente plastômeros e elastômeros), a fim de avaliar se o uso combinado desses materiais leva a um melhor desempenho do que o caso em que cada um deles é adicionado separadamente (Yan, Xu e You, 2015; Ge et al., 2016; Zhang e Hu, 2016). Quando uma combinação de polímeros é usada para a fabricação de ligantes modificados (PMB), estes podem ser previamente extrudados (Brovelli et al., 2015; Garcia-Morales et al., 2016; Karahrodi et al., 2017) ou simplesmente adicionados ao aglutinante base em uma proporção definida e então misturados (Yan, Xu e You, 2015; Gibreil e Feng, 2017). Entre as várias combinações apresentadas na literatura, podem ser encontradas misturas de elastômero mais plastômero, como GTR + PE (Navarro et al., 2010; Zhang e Hu, 2016), SBS + PE (Zhang et al., 2013; Luo, Zhang e Cong, 2017), GTR + EVA (Fang et al., 2016), GTR + PP (Zhang e Hu, 2016), GTR + PET (Karahrodi et al., 2017) ou GTR + EVA + PE (Garcia-Morales et al., 2006). Além disso, também é possível utilizar combinações de plastômeros, como EVA + PE, descritas no estudo de Brovelli et al. (2015). No entanto, a combinação mais comum de polímeros encontrada na literatura é a que inclui borracha de pneu (GTR) como elastômero e algum plastômero.

As condições de mistura variam de acordo com os tipos de polímeros utilizados, mas, em geral, a temperatura varia de 120 a 190 °C, o tempo de digestão entre 30 min e 6 h e a velocidade de 1200 a 25.000 rpm. A maior velocidade de mistura (25.000 rpm) foi escolhida em um estudo que incluiu uma alta porcentagem de PE (entre 7,1% e 12%) combinada com SBS (Yuan et al., 2017). Outras misturas utilizando EVA e PE extrudados empregaram velocidades entre 1200 e 5000 rpm e um tempo de digestão mais longo (6 h) (Garcia-Morales et al., 2006), enquanto outras combinações usaram tempos de digestão entre 30 min e 3 h.

A Figura 1.4 mostra a taxa de redução nos valores de penetração encontrados para diferentes RPMBs fabricados com uma combinação de GTR e um plastômero (PE ou PP). É claro que, para uma dada quantidade de polímero, a redução na penetração de GTR mais plastômero é menor do que a encontrada para o RPMB com apenas plastômeros, e maior do que a redução obtida quando somente o GTR é adicionado. As mudanças na temperatura do ponto de amolecimento são mais variáveis (Figura 1.5), já que é possível encontrar valores menores ou maiores do que aqueles observados para o PMB fabricado com a mesma quantidade de plastômero.

Nos estudos que usaram combinações de elastômero (GTR ou SBS) e polietileno (PE) com uma quantidade total de polímero maior que 10% em peso de ligante, todas as viscosidades encontradas excederam o critério de 3,0 Pa.s a 135 °C estabelecido pelo SHRP (Zhang e Hu, 2016; Luo, Zhang e Cong, 2017). No entanto, outras combinações de elastômero mais plastômero em quantidades menores, como 1,5% de SBS e 4% de polietileno (PE) ou polipropileno (PP), e combinação de plastômero mais plastômero em quantidade pequena, como 5% de EVA + PEBD, não excedem esse limite (García-Morales et al., 2006; Wahhab, Dalhat e Habib, 2016). A adição de GTR + PE reduz a ductilidade, mas mantendo fixa a quantidade de polietileno (PE) e adicionando mais borracha aumentará a ductilidade (Yan, Xu e You, 2015; Ge et al., 2016; Gibreil e Feng, 2017). Em outros estudos, a ductilidade aumentou quando se utilizou o PEBD enxertado com anidrido maleico em uma mistura de SBS + PEAD + PEBD (Zhang et al., 2013) e quando se usa SBS + PE com óleo (Luo, Zhang e Cong, 2017).

À medida que a quantidade de polímero adicionada aumenta, o módulo complexo aumenta e o ângulo de fase diminui (Yan, Xu e You, 2015; Luo, Zhang e Cong, 2017; Swamy, Rongali e Jain, 2017). Além disso, em misturas que combinam polietileno (PE) com outro polímero, o valor de $G^*/\sin\delta$ aumenta à medida que a porcentagem deste polímero aumenta (Gama et al., 2016; Yuan et al., 2017), dando lugar a uma maior resistência à deformação permanente e aumentando a vida útil de pavimentos em alta temperaturas. No entanto, em misturas que usam o PEBD enxertado com anidrido maleico, o valor $G^*/\sin\delta$ diminui e o ângulo de fase (δ) aumenta (Zhang et al., 2013). Aquelas misturas que usaram o GTR mostraram um aumento em suas propriedades mecânicas em uma faixa mais ampla de temperaturas ao adicionar quantidades maiores, melhorando a resistência à deformação em altas temperaturas e aumentando a flexibilidade em baixas temperaturas (Navarro et al., 2010; Zhang e Hu, 2016). Este é um fator importante para a durabilidade das misturas que incorporam este material, pois trata de uma das preocupações mais importantes do uso de polímeros, a rigidez excessiva a baixa temperatura que poderia dar lugar a problemas de fissuração.

Em relação à estabilidade no armazenamento, misturas com até 2% de SBS adicionadas a até 6% de polietileno (PEBD ou PEAD) e misturas com SBS + PE + óleo de cozinha (até 5%, 3,5% e 3%, respectivamente) mostraram estabilidade de armazenamento (Wahhab e Habib, 2016; Luo, Zhang e Cong, 2017). A adição de PEBD enxertado com MA diminui a separação de fases em misturas com SBS + PEAD + PEBD (Zhang et al., 2013). Além disso, as misturas de PP + SBS mostraram-se estáveis para qualquer porcentagem (Wahhab e Habib, 2016). Os agentes estabilizantes/compatibilizantes que descobrimos serem mais

comumente usados em combinações de polímeros incluem anidrido maleico (MA) e enxofre (Zhang et al., 2013), ácido polifosfórico (PPA) (Gama et al., 2016), ftalato de dioctilo reativo (DP) e óleo de extrato de furfural (FEO) (Zhang e Hu, 2016).

4. DISCUSSÃO

Com base nos resultados analisados nesta revisão da literatura, a Tabela 1.1 resume os melhores resultados para o percentual mais comumente utilizado de cada polímero na literatura revisada.

Tabela 1.1. Resumo dos melhores resultados das condições de mistura e características das porcentagens mais comuns dos vários betumes modificados com polímeros recuperados.

Características da mistura	PE	PP	PVC	EVA	GTR
Quantidade de polímeros mais comumente usado (%)	3-5	3 – 5	5	5	10
Temperatura de mistura (°C)	163-180	160-180	165-180	170-180	180
Tempo de digestão (min)	60-150	60-90	20-180	40-240	90-140
Velocidade de mistura (rpm)	1300-5000	120-1200	1300-2000	300-3000	800-5000
Redução da penetração (%)	33-59	23-82	46-57	33-51	16-30
Aumento da temperatura do ponto de amolecimento (%)	11-92	30-44	6-29	22-53	9-19
Uso de compatibilizante/ dispersante/ aditivos	Não - até 3% de PE; Sim - 4% a 5% de PE, (MA 0,87% a 5% em peso de PE)	Sim (MA 0,91% em peso de PP)	Sim (dispersante)	Não – até 5% de EVA Sim (MA 2% em peso de EVA)	Não – até 5% de GTR Sim (TOR 3% a 6% em peso de ligante)
Custo aproximado do polímero (€/t)	378,00 - 1.261,00 (Alibaba.com Site, 2018a)	461,00 - 1.261,00 (Alibaba.com Site, 2018b)	424,00 - 1.051,00 (Alibaba.com Site, 2018c)	-	336,00 - 1.177,00 (Alibaba.com Site, 2018d)

Fonte: elaborado pela autora

Em primeiro lugar, pode se observar que, em termos gerais, a quantidade de polímero reciclado normalmente incorporado no betume puro é maior no caso da borracha de pneu (elastômero) quando comparada com os plastômeros, que são todos cerca de 5% em peso de aglutinante. Conseqüentemente, o potencial de reciclagem deste elastômero é maior, aumentando assim os benefícios ambientais e econômicos de empregar um produto que, de outra forma, seria queimado ou enviado para aterro.

Ao comparar as condições de mistura entre o polímero e o betume, em termos da temperatura de mistura, pode-se observar que embora o limite inferior possa variar, isto é comumente estabelecido em torno de 160 a 165 °C para plastômeros. A temperatura mais alta encontrada na literatura para esse tipo de polímero é de 180 °C, que também é a temperatura de referência quando se usa borracha de pneu como modificador. Assim, podemos ver que, embora os plastômeros forneçam algumas variações de temperatura - que variam dependendo do betume puro e do uso de agentes compatibilizantes - no caso dos elastômeros, as temperaturas necessárias para a modificação são geralmente mais altas. Por outro lado, a velocidade de mistura é uma variável mais ampla, pois isso dependerá de fatores como o misturador empregado (misturador rotativo ou de cisalhamento), o aglutinante puro e a quantidade de polímero adicionado e, portanto, é mais difícil estabelecer uma correlação entre as tipologias de polímero e a velocidade necessária para a modificação do ligante.

A observação do tempo de digestão sugere que os polímeros com menor variação (para o percentual mais comum de modificação) são polipropileno (PP) e borracha de pneu. Em menor grau, o polietileno tem um tempo de digestão bem definido, dado que abrange as várias tipologias de PE - PEBD, PEBDL e PEAD - que, como mencionado anteriormente, possuem pontos de fusão diferentes, resultando em um intervalo maior de tempo necessário. No entanto, na literatura revisada, o PVC e o EVA apresentam uma ampla gama de períodos de digestão necessários, e é difícil chegar a um consenso em relação a um valor fixo ou intervalo de tempo.

Ao considerar o desempenho dos ligantes resultantes, em termos gerais parece que a redução nos valores de penetração e o aumento na temperatura do ponto de amolecimento são mais pronunciados em RPMB com plastômeros do que na borracha de pneu (elastômero). Polietileno (PE), polipropileno (PP) e etileno acetato de vinila (EVA) atingem uma maior taxa de penetração e alterações no ponto de amolecimento quando o betume puro tem um baixo grau de penetração, enquanto ocorre o oposto com PVC. Isso destaca a necessidade de considerar não apenas o betume base e suas características (grau de penetração, ligação asfaltenos/maltenos) como referência para prever as alterações no aglutinante, mas também outros fatores como as condições de mistura (temperatura, tempo de digestão, etc. .), os tamanhos das partículas, as características químicas do polímero e a interação entre polímero e betume. No entanto, para entender completamente a influência do betume base, é necessária uma caracterização reológica deste último para comparação com o ligante resultante. Este tipo de estudo permite caracterizar betume a uma determinada temperatura de acordo com a constituição (composição química) e estrutura (disposição física) das moléculas no material,

bem como avaliar a influência do aglutinante na resistência à deformação permante e fadiga da mistura e sua recuperação elástica ou sua resistência à quebra a baixas temperaturas, fatores que determinarão a vida útil do pavimento. Apesar de sua utilidade, nem todos os estudos encontrados na literatura incluíram esse tipo de análise, o que é fundamental para determinar o papel do betume puro no desempenho do RPMB e para sua caracterização em uma faixa mais ampla de temperaturas. Além disso, a análise reológica não deve se limitar apenas à caracterização do módulo complexo (G^*) e do ângulo de fase (δ), mas deve incorporar outros parâmetros e análises que não estão presentes em muitos estudos e que ajudam a compreender melhorias fornecidas pelos polímeros, como a caracterização de suscetibilidade térmica, o parâmetro *Glove-Rowe* (Rowe, King e Anderson, 2014), que fornece informações sobre a fissuração em baixa temperatura, ou o teste de tensão múltipla e recuperação (MSCR) (D'Angelo e Dongre, 2009), que foi especificamente desenvolvido para oferecer uma melhor caracterização da resistência a deformações permanentes de ligantes modificados, resolvendo algumas das limitações oferecido pelo parâmetro de rodagem ($G^*/\text{sen}\delta$) da Especificação do Nível de Desempenho Superpave (PG) (Harrigan, Leahy e Youtcheff, 1994). Essa caracterização também deve ser realizada para o betume comercial modificado que o polímero adicionado pretende substituir e, se possível, avaliar como o envelhecimento a curto e longo prazo do betume afeta suas propriedades, dois aspectos nem sempre avaliados na literatura revisada.

Nos estudos que incorporam uma avaliação reológica dos RPMBs pode-se observar que os plastômeros (independentemente de sua tipologia) aumentam o valor do módulo complexo (G^*) e reduzem o ângulo de fase (δ) em altas temperaturas, em comparação com o betume puro. Isto confirma os resultados encontrados em relação à penetração e ao ponto de amolecimento e assegura uma maior resistência destes tipos de ligantes modificados com polímeros a deformações permanentes. Em relação ao GTR, o módulo complexo também aumentou nas temperaturas mais altas, mas diminuiu nas temperaturas mais baixas, enquanto o ângulo de fase diminuiu quando o GTR foi adicionado, melhorando a resistência à fadiga da mistura.

Devido às mudanças observadas nos plastômeros, as misturas asfálticas incorporando betume modificado com esses polímeros terão maior rigidez, o que ajudaria a melhorar a resistência à formação de trilha de roda no pavimento, particularmente em temperaturas mais altas. No entanto, deve também se considerar que, se a rigidez do aglutinante resultante for demasiadamente elevada, isso pode levar ao comportamento frágil excessivo da

mistura e, portanto, para problemas de fissuração. Em relação a esta última questão, o uso de um elastômero, como a GTR, poderia ajudar a melhorar a vida de fadiga da mistura. Como observado na seção anterior, o RPMB com a combinação de plastômeros e GTR (elastômero), particularmente quando estes são combinados com anidrido maleico (MA), apresenta reduções da penetração e aumento do temperatura do ponto de amolecimento que são menos acentuados do que o caso em que apenas um tipo de plastômero é empregado. Quando uma combinação de elastômeros e plastômeros é adicionada, as características do RPMB são intermediárias entre aquelas que seriam obtidas usando-as separadamente, o que poderia ajudar a explorar os benefícios de cada tipo de polímero, melhorando a resistência à formação de trilha de roda e à fadiga e limitando os efeitos colaterais (rigidez excessiva).

Em relação à estabilidade de armazenamento, entre os plastômeros disponíveis, apenas o polietileno (PE) (até 3% de PEBD ou PEAD, até 5% de PEBDL) e EVA (até 5%) demonstraram a capacidade de permanecer estável sem o uso de qualquer aditivo compatibilizador. Ao usá-los, o polipropileno (PP) pode ser usado até 7%, PVC até 5% e a borracha de pneu moída (GTR) até 15%. O uso de aditivos como o anidrido maleico (MA) não só melhora a estabilidade de armazenamento do aglutinante, aumentando a quantidade de polímero que pode ser incorporado (polietileno ou EVA pode ser aumentado para 6%), mas também pode melhorar o desempenho do ligante resultante. A este respeito, o uso de anidrido maleico (MA) em plastômeros tende a aumentar a rigidez do material (observado através da penetração e da temperatura do ponto de amolecimento), ao mesmo tempo em que também aumenta a ductilidade para melhorar o comportamento de fadiga desses RPMBs a baixas temperaturas. Esta última observação é importante, uma vez que o aumento da rigidez que normalmente ocorre com a adição desses polímeros pode levar a um comportamento excessivamente frágil e a rachaduras em baixas temperaturas, se o teor de polímero for muito alto. Ambos os efeitos poderiam ser melhor explicados através de uma análise reológica. Outros aditivos comuns empregados na estabilização de polímeros recuperados são o ácido polifosfórico (PA) e nanoargilas, como a organomontmorilonita. No entanto, apesar dos benefícios do uso desses aditivos, é importante observar que seu uso aumentaria, até certo ponto, o custo do ligante resultante, assim limitando os benefícios econômicos (mas não ambientais) do emprego de materiais reciclados. Por outro lado, para combinações de polímero, as únicas misturas encontradas como estáveis foram o uso de SBS + PE (até 2% de SBS e até 8% de polietileno) e óleos usados + SBS + PE (5% de óleo usado + 3,5% de SBS + 3% de polietileno). Estabilidade, como pode ser observado, é um dos principais inconvenientes para o

uso de polímeros como modificadores de betume. Por esta razão, e para ampliar o uso de combinações de polímeros reciclados (que, devido ao seu maior conteúdo, podem ter mais problemas de estabilidade), novas formas de modificação que não implicam em um custo excedido, devido à necessidade de aditivos, devem ser desenvolvidas.

Por todos os motivos apresentados anteriormente, o polietileno reciclado é o plastômero de maior potencial, pois é o que apresenta os maiores níveis de produção (cerca de 29% na Europa, considerando suas diferentes tipologias) e, junto com o EVA, é o plastômero que provou ser estável sem o uso de qualquer aditivo compatibilizador. O uso conjunto deste polímero com um elastômero (geralmente GTR) pode resultar em um interessante aglutinante que possui uma resistência melhorada à formação de trilha de roda em altas temperaturas (devido ao plastômero), e uma maior resistência à fadiga devido ao efeito do elastômero. A extensão desses efeitos dependerá do plastômero e do elastômero selecionados, da quantidade de cada polímero adicionado (à medida que o conteúdo aumenta, o módulo complexo será maior) e do betume base escolhido. Além do mais, a maior viscosidade obtida através da combinação dos polímeros permite o uso de maiores teores de betume sem risco de exsudação e propagação limitada de fissuras. Embora seja mais fácil obter um aglutinante estável usando SBS como elastômero, o potencial econômico e ambiental do uso de GTR + PE é muito maior, uma vez que esse betume incorpora dois dos principais resíduos poliméricos em nível global. No entanto, uma avaliação adequada de sua estabilidade de armazenamento e uma caracterização reológica desses ligantes serão necessários para confirmar sua aplicabilidade e entender completamente suas propriedades em diferentes temperaturas.

Finalmente, é importante destacar que, como o preço médio do polímero sintético SBS (que é o principal modificador empregado para PMBs comerciais) varia entre 672.00 e 2017.00 €/t (Alibaba.com Site, 2018e), o uso de polímeros recuperados apresenta um atrativo econômico. Esta faixa de preços, e os demais apresentados na Tabela 1.1, foram obtidos comparando os preços apresentados pelos diferentes fabricantes. Juntamente com a redução de custos, os efeitos ambientais do uso desses materiais também devem ser considerados. O consumo global de plásticos aumentou significativamente nos últimos anos (de 230 toneladas produzidas em 2005 para 322 toneladas em 2015) em termos globais (Plastics Europe, 2016), e a sua eliminação é um problema ambiental significativo (a porcentagem de plásticos nos resíduos sólidos urbanos, em massa, aumentou de menos de 1%, em 1960, para mais de 10%, em 2005, nos países desenvolvidos (Geyer, Jambeck e Law, 2017)). Apesar da crescente tendência de reciclagem, apenas um por cento dos polímeros recuperados é efetivamente

reutilizado (2016 foi o primeiro ano na Europa, quando o percentual de reutilização (31,1%) excedeu o lixo de aterro sanitário (Plastics Europe, 2018)). Isso se deve ao fato de que muitos dos plásticos atualmente coletados para reutilização têm algum impedimento que torna seu reaproveitamento tecnicamente impossível ou não rentável do ponto de vista econômico. A possibilidade de incorporar esses polímeros como modificadores de betume abre uma nova maneira de estender sua aplicabilidade, evitando que eles acabem em aterros sanitários. Benefícios econômicos e ambientais – juntamente com a melhoria nas propriedades do aglutinante – poderiam contribuir para um aumento no uso de polímeros reciclados para modificação de ligantes, que é a razão pela qual mais análise de avaliação do ciclo de vida do uso deste material como um modificador de betume é necessário para ativar plenamente seus benefícios.

5. CONCLUSÕES

Este artigo apresenta uma revisão dos polímeros reciclados mais utilizados como modificadores do betume, analisando e comparando suas condições de mistura e sua influência nas características mecânicas do aglomerante. Estes materiais são amplamente disponíveis devido ao fato de que apenas parte da quantidade produzida é reciclada ou reutilizada, representando assim uma opção atraente do ponto de vista ambiental e econômico. Com base nesta revisão, as seguintes conclusões podem ser extraídas:

- PE, PP, PVC, EVA e GTR reciclados podem ser utilizados como modificadores de ligantes, desde que tenham pontos de fusão inferiores à temperatura de mistura, enquanto o PET, apesar de sua alta disponibilidade, é rejeitado devido ao seu alto ponto de fusão.
- As temperaturas de mistura são frequentemente fixadas em torno de 160-165°C para plastômeros e 180 °C para as porcentagens mais comuns de borracha de pneu moída (GTR), enquanto o tempo de digestão varia de um polímero para outro, com polietileno (PE), polipropileno (PP) e pó de borracha de pneu (GTR) sendo aqueles com intervalos de tempo mais estreitos.
- As velocidades de mistura utilizadas apresentam uma grande variação e estão relacionadas a outros fatores, como o tipo de misturador, a quantidade de polímero adicionado e a temperatura de mistura, dificultando o estabelecimento de uma correlação.
- As características dos ligantes originais parecem influenciar menos do que as condições de mistura ou o tipo e quantidade de polímero adicionado. No entanto, uma análise reológica comparativa, incluindo avaliação específica do efeito do polímero adicionado, é necessária para entender completamente a influência do betume puro.
- Ambos os plastômeros e elastômeros aumentam a temperatura do ponto de amolecimento, a viscosidade e o módulo complexo em altas temperaturas, enquanto reduzem os valores de penetração e ângulo de fase. Isso ajuda a melhorar a resistência a deformações permanentes, aumentando a vida útil dos pavimentos.
- A borracha de pneu moída apresenta menores valores de módulo complexo a baixas temperaturas, reduzindo o risco de rachaduras e melhorando o desempenho do

pavimento e sua durabilidade. Desta forma, a sua adição aumentará o desempenho de elasticidade e fadiga da mistura.

- Polietileno e EVA são os únicos plastômeros (até 5% de polímero em peso de aglutinante) que apresentam estabilidade de armazenamento sem o uso de aditivos. Aditivos como o anidrido maleico podem aumentar a quantidade de polímero adicionado, aumentando a rigidez, mas melhorando a ductilidade do aglutinante resultante; no entanto, também aumenta seu custo, limitando os benefícios econômicos de polímeros reciclados, mas não os ambientais.
- Devido à sua disponibilidade e estabilidade, o polietileno, em suas diferentes tipologias, e a borracha de pneu moída são os polímeros recicláveis mais promissores para a modificação de ligantes. Seu uso conjunto aumenta a resistência à formação de trilha de roda no pavimento em altas temperaturas, devido ao plastômero, e melhora a resistência à fadiga e à quebra em baixas temperaturas devido ao elastômero, aumentando a vida útil da mistura que os incorpora. A alta viscosidade desses materiais também poderia permitir o uso de maiores teores de betume e reduzir a propagação de fissuras, um problema comum em pavimentos.

Enquanto as condições de mistura podem ser ainda mais otimizadas e a caracterização do aglutinante resultante (após sua modificação e durante sua vida útil) ainda pode ser melhorada, esses polímeros parecem oferecer uma alternativa competitiva aos modificadores de asfalto tradicionais para satisfazer as demandas atuais da indústria da pavimentação. Esses ligantes podem alcançar efeitos semelhantes aos produzidos comercialmente (maior viscosidade, maior resistência à deformação permanente em altas temperaturas, um comportamento mais elástico que aumenta a vida de fadiga e uma redução do risco de quebra a baixas temperaturas), ao mesmo tempo em que proporciona significativo impacto econômico e ambiental, benefícios estes derivados da reutilização de materiais e redução da pressão nos aterros sanitários.

REFERÊNCIAS

Abd-Allah, A. M., El-Sharkawi Attia, M. I., Abd-Elmaksoud Khamis, M. F., e Deef-Allah, E. M. M. (2014). Effect of Using Polymers on Bituminous Mixtures Characteristics in Egypt. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 11 (4), 54-63.

Abdel-Goad, M. A-H. (2006). Waste Polyvinyl Chloride-Modified Bitumen. *Journal of Applied Polymer Science*, 101, 1501-1505.

Ahmadinia, E., Zargar, M., Karim, M. R., Abdelaziz, M., e Ahmadinia, E. (2012). Performance evaluation of utilization of waste Polyethylene Terephthalate (PET) in stone mastic asphalt. *Construction and Building Materials*, 36, 984-989.

Ahmedzade, P., Demirelli, K., Günay, T., Biryani, F., e Alqudah, O. (2015). Effects of Waste Polypropylene Additive on the Properties of Bituminous Binder. *Procedia Manufacturing*, 2, 165-170.

Ahmedzade, P., Fainleib, A., Günay, T., e Grygoryeva, O. (2014). Modification of bitumen by electron beam irradiated recycled low density polyethylene. *Construction and Building Materials*, 69, 1-9.

Alataş, T., e Yilmaz, M. (2013). Effects of different polymers on mechanical properties of bituminous binders and hot mixtures. *Construction and Building Materials*, 42, 161-167.

Al-Hadidy, A. I., e Yi-Qiu, T. (2007). New Technical Method for Production Homogenous and Storage Stable Polymer Modified Asphalt. Plan, Build, and Manage Transportation Infrastructures in China Congress (ISSTP).

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

Al-Hadidy, A. I., e Yi-Qiu, T. (2009b). Mechanistic approach for polypropylene-modified flexible pavements. *Materials e Design*, 30 (4), 1133-1140.

Alibaba.com Site. HDPE, LDPE Recycled. Last Consulted: February 2018. Available online: https://spanish.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=hdpe+recycled&viewtype=G (accessed on 1 February 2018).

Alibaba.com Site. PP Recycled. Last Consulted: February 2018. Available online: https://spanish.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=pp+recycled&viewtype=G (accessed on 1 February 2018).

Alibaba.com Site. PVC Recycled. Last Consulted: February 2018. Available online: https://spanish.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=product_en&CatId=&SearchText=pvc+recycled&viewtype=G (accessed on 1 February 2018).

Alibaba.com Site. Tyre Recycle Rubber. Last Consulted: February 2018. Available online: https://spanish.alibaba.com/trade/search?IndexArea=product_en&CatId=&fsb=y&SearchText=tyre+recycle+rubber (accessed on 1 February 2018).

Alibaba.com Site. SBS Bitumen Modifier. Last Consulted: February 2018. Available online: <https://spanish.alibaba.com/trade/search?fsb=y&IndexArea=products&CatId=&SearchText=SBS+bitumen+modifier&selectedTab=products> (accessed on 1 February 2018).

Attaelmanan, M., Feng, C. P., e Al-Hadidy, A. I. (2011). Laboratory evaluation of HMA with high density polyethylene as a modifier. *Construction and Building Materials*, 25 (5), 2764-2770.

Barco-Carrión, A. J. del, García-Travé, G., Moreno-Navarro, F., Martínez-Montes, G., e Rubio-Gámez, M. C. (2016). Comparison of the effect of recycled crumb rubber and polymer concentration on the performance of binders for asphalt mixtures. *Materiales de Construcción*, 66, (323), e090.

Baumgardner, G., Masson, J. F., Hardee, J., Menapace, A., e Williams, A. (2005) Polyphosphoric acid modified asphalt: proposed mechanisms. *J Assoc Asphalt Pav Technol*, 74, 283-305.

Becker, Y., Méndez, M. P., e Rodríguez, Y. (2001). Polymer modified asphalt, *Vision Technol.*, 9, 39-50.

Behl, A., Sharma, G., e Kumar, G. (2014). A sustainable approach: Utilization of waste PVC in asphaltting of roads. *Construction and Building Materials*, 54, 113-117.

Behnood, A., e Olek, J. (2017). Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA). *Construction and Building Materials*, 151, 464-478.

Brovelli, C., Crispino, M., Pais, J., e Pereira, P. (2015). Using polymers to improve the rutting resistance of asphalt concrete. *Construction and Building Materials*, 77, 117-123.

Cao, W. (2007). Study on properties of recycled tire rubber modified asphalt mixtures using dry process. *Construction and Building Materials*, 21, 1011-1015.

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

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

Cheovits, J. G., Dunning, R. L., e Morris, G. R. (1982). Characteristics of asphalt-rubber by the slide plate microviscometer. *Association of Asphalt Paving Technologists*, 51, 240-261.

Cong, P., Xun, P., Xing, M., e Chen, S. (2013). Investigation of asphalt binder containing various crumb rubbers and asphalts. *Construction and Building Materials*, 40, 632-641.

Costa, L., Fernandes, S., Silva, H., e Oliveira, J. (2017). Study of the interaction between asphalt and recycled plastics in new polymer modified binders (PMB). *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 29 (1), e192-e197.

- Cuadri, A. A., Roman, C., García-Morales, M., Guisado, F., Moreno, E., e Partal, P. (2016). Formulation and processing of recycled-low-density-polyethylene-modified bitumen emulsions for reduced-temperature asphalt technologies. *Chemical Engineering Science*, 156, 197-205.
- Dalhat, M. A., e Wahhab, H. I. A-A. (2015). Performance of recycled plastic waste modified asphalt binder in Saudi Arabia. *International Journal of Pavement Engineering*, 18 (4), 349-357.
- D'Angelo, J., Dongre, R. (2009). Practical use of the MSCR test: Characterization of SBS dispersion and other additives in PMA binders. *Transp. Res. Rec.*, 2126, 73-82.
- Diab, A., e You, Z. (2017). Small and large strain rheological characterizations of polymer- and crumb rubber-modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 144, 168-177.
- Ding, X., Ma, T., Zhang, W., e Zhang, D. (2017). Experimental study of stable crumb rubber asphalt and asphalt mixture. *Construction and Building Materials*, 157, 975-981.
- Earnest, M. D. (2015). Performance Characteristics of Polyethylene Terephthalate (PET) Modified Asphalt. Electronic, Theses e Dissertations, Paper 1260, Georgia Southern University.
- El-Rahman, A. M. M. A., El-Shafie, M., Mohammedy, M. M., e Abo-Shanab, Z. L. (2017). Enhancing the performance of blown asphalt binder using waste EVA copolymer (WEVA), *Egyptian Journal of Petroleum*, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.08.002>.
- Fang, C. Q., Zhang, M. Y., Yu, R. E., e Liu, X. L. (2015). Effect of preparation temperature on the aging properties of waste polyethylene modified asphalt. *J. Mater. Sci. Technol.*, 31 (3), 320-324.
- Fang, C., Liu, X., Yu, R.; Liu, P., e Lei, W. (2014b). Preparation and Properties of Asphalt Modified with a Composite Composed of Waste Package Poly (vinyl chloride) and Organic Montmorillonite. *Journal of Materials Science e Technology*, 30 (12), 1304-1310.
- Fang, C., Wu, C., Hu, J., Yu, R., Zhang, Z., e Nie, L. (2014a). Pavement properties of asphalt modified with packaging-waste polyethylene. *J. Vinyl Add. Tech.*, 20, 31-35.
- Fernandes, S., Costa, L., Silva, H., e Oliveira, J. (2017). Effect of incorporating different waste materials in bitumen. *Ciência e Tecnologia dos Materiais*, 29 (1), e204-e209.
- Gama, D. A., Rosa Júnior, J. M., de Melo, T. J. A., e Rodrigues, J. K. G. (2016). Rheological studies of asphalt modified with elastomeric polymer. *Construction and Building Materials*, 106, 290-295.
- García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F. J., e Gallegos, C. (2006). Effect of waste polymer addition on the rheology of modified bitumen. *Fuel*, 85 (7-8), 936-943.
- García-travé, G., Tauste, R., Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., e Rubio-Gámez, M. C. (2016). Use of Reclaimed Geomembranes for Modification of Mechanical Performance of Bituminous Binders. *J. Mater. Civ. Eng.*, 28 (7), 04016021.

- Ge, D., Yan, K., You, Z., e Xu, H. (2016). Modification mechanism of asphalt binder with waste tire rubber and recycled polyethylene. *Construction and Building Materials*, 126, 66-76.
- Geyer, R.; Jambeck, J.R.; Law, K.L. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 2017, 3, e1700782.
- Ghani, U., e Tanoli, W. A. (2015). Performance evaluation of waste PVC modified bitumen. *International Journal of Advanced Structures and Geotechnical Engineering*, 04 (04), 207-210.
- Giavarini, C., Filippis, P. de, Santarelli, M. L., e Scarsella, M. (1996). Production of stable polypropylene-modified bitumens. *Fuel*, 75 (6), 681-686.
- Gibreil, H. A. A., e Feng, C. P. (2017). Effects of high-density polyethylene and crumb rubber powder as modifiers on properties of hot mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 142, 101-108.
- Gogoi, R., Biligiri, K. P., e Das, N. C. (2016). Performance prediction analyses of styrenebutadiene rubber and crumb rubber materials in asphalt road applications. *Mater. Struct.* 49 (9), 3479-3493.
- González, E., Costa, L. M. B., Silva, H. M. R. D., e Hilliou, L. (2016). Rheological characterization of EVA and HDPE polymer modified bitumens under large deformation at 20°C. *Construction and Building Materials*, 112, 756-764.
- Habib, N. Z., Kamaruddin, I., Napiyah, M., e Tan, I. M. (2010). Rheological Properties of Polyethylene and Polypropylene Modified Bitumen. *International Scholarly and Scientific Research e Innovation*, 4(12), 381-385.
- Haddadi, S., Ghorbel, E., e Laradi, N. (2008). Effects of the manufacturing process on the performances of the bituminous binders modified with EVA. *Construction and Building Materials*, 22 (6), 1212-1219.
- Han, L., Zheng, M., Li, J., Li, Y., Zhu, Y., e Ma, Q. (2017). Effect of nano silica and pretreated rubber on the properties of terminal blend crumb rubber modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 157, 277-291.
- Harrigan, E. T., Leahy, R. B., Youtcheff, J. S. (1994). The Superpave Mix Design System Manual of Specifications, Test Methods and Practices; SHRP-A-379, Strategic Highway Research Program; National Research Council: Washington, DC, USA.
- Hinislioğlu, S., e Açar, E. (2004). Use of waste high density polyethylene as bitumen modifier in asphalt concrete mix. *Materials Letters*, 58 (3-4), 267-271.
- Hu, J., Fang, C., Zhou, S., Jiao, L., Zhang, M., e Wu, D. (2014). Rheological properties of packaging-waste-polyethylene-modified asphalt. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, 21 (3), 215-219.
- Jun, L., Yuxia, Z., e Yuzhen, Z. (2008). The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen. *Construction and Building Materials*, 22 (6), 1067-1073.
- Kalantar, Z. N., Karim, M. R., e Mahrez, A. (2012). A review of using waste and virgin polymer in pavement. *Construction and Building Materials*, 33, 55-62.

- Karahrodi, M. H., Jazani, O. M., Paran, S. M. R., Formela, K., e Saeb, M. R. (2017). Modification of thermal and rheological characteristics of bitumen by waste PET/GTR blends. *Construction and Building Materials*, 134, 157-166.
- Köfteci, S., Ahmedzade, P., e Kultayev, B. (2014). Performance evaluation of bitumen modified by various types of waste plastics. *Construction and Building Materials*, 73, 592-602.
- Kök, B. V., Yilmaz, M., e Geçkil, A. (2013). Evaluation of low-temperature and elastic properties of crumb rubber–and SBS-modified bitumen and mixtures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(2), 257-265.
- Lastra-González, P., Calzada-Pérez, M. A., Castro-Fresno, D., Vega-Zamanillo, Á., e Indacoechea-Vega, I. (2016). Comparative analysis of the performance of asphalt concretes modified by dry way with polymeric waste. *Construction and Building Materials*, 112, 1133-1140.
- Lee, S. J., Akisetty, C. K., e Amir Khanian, S. N. (2008). The effect of crumb rubber modifier (CRM) on the performance properties of rubberized binders in HMA pavements. *Construction and Building Materials*, 22(7), 1368-1376.
- Liang, M., Ren, S., Fan, W., Xin, X., Shi, J., e Luo, H. (2017). Rheological property and stability of polymer modified asphalt: Effect of various vinyl-acetate structures in EVA copolymers. *Construction and Building Materials*, 137, 367-380.
- Liu, Y., Zhang, J., Chen, R., Cai, J., Xi, Z., e Xie, H. (2017). Ethylene vinyl acetate copolymer modified epoxy asphalt binders: Phase separation evolution and mechanical properties. *Construction and Building Materials*, 137, 55-65.
- Lizcano, F. A. R., Echeona, C. G., Salcedo, L. M. P., e Quintana, H. A. R. (2013). Comportamiento de un cemento asfáltico modificado con un desecho de PVC. *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*, 12 (22), 75-84.
- Lo Presti, D. (2013). Recycled tire rubber modified bitumens for road asphalt mixtures: A literature review. *Construction and Building Materials*, 49, 863-881.
- Luo, W., e Chen, J. (2011). Preparation and properties of bitumen modified by EVA graft copolymer. *Construction and Building Materials*, 25 (4), 1830-1835.
- Luo, W., Zhang, Y., e Cong, P. (2017). Investigation on physical and high temperature rheology properties of asphalt binder adding waste oil and polymers. *Construction and Building Materials*, 144, 13-24.
- Ma, D., Zhao, D., Zhao, J., Du, S., Pang, J., Wang, W., e Fan, C. (2016). Functionalization of reclaimed polyethylene with maleic anhydride and its application in improving the high temperature stability of asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 113, 596-602.
- Modarres, A., e Hamed, H. (2014). Effect of Waste Plastic Bottles on the Stiffness and Fatigue Properties of Modified Asphalt Mixes. *Materials and Design*, 61, 8-15.
- Moghaddam, T. B., Soltani, M., Karim, M. R., e Baaj, H. (2015). Optimization of asphalt and modifier contents for polyethylene terephthalate modified asphalt mixtures using response surface methodology. *Measurement*, 74, 159-169.

- Moreno, F., Sol, M., Martín, J., Pérez, M., e Rubio, M. C. (2013). The effect of crumb rubber modifier on the resistance of asphalt mixes to plastic deformation. *Materials e Design*, 47, 274-280.
- Moreno-Navarro, F., e Rubio-Gámez, M. C. (2016). A review of fatigue damage in bituminous mixtures: Understanding the phenomenon from a new perspective. *Construction and Building Materials*, 113, 927-938.
- Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., e Rubio-Gámez, M. C. (2017). Structural analysis of polymer modified bituminous materials in the rehabilitation of light-medium traffic volume roads. *Construction and Building Materials*, 156, 621-631.
- Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., Rubio-Gámez, M. C., e Segarra-Martínez, M. (2014). The use of additives for the improvement of the mechanical behavior of high modulus asphalt mixes. *Construction and Building Materials*, 70, 65-70.
- Napiah, M., Habib, N. Z., e Kamaruddin, I. (2014). Creep Behavior of Polyethylene Modified Bituminous Mixture. *APCBEE Procedia*, 9, 202-206.
- Navarro, F. J., Partal, P., Martínez-Boza, F. J., e Gallegos, C. (2010). Novel recycled polyethylene/ground tire rubber/bitumen blends for use in roofing applications: Thermo-mechanical properties. *Polymer Testing*, 29 (5), 588-595.
- Navarro, F. J., Partal, P., Martínez-Boza, F., e Gallegos, C. (2004). Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens. *Fuel*, 83 (14), 2041-2049.
- Nejad, F. M., Aghajani, P., Modarres, A., e Firoozifar, H. (2012). Investigating the properties of crumb rubber modified bitumen using classic and SHRP testing methods. *Construction and Building Materials*, 26 (1), 481-489.
- Nguyen, Q. T., Di Benedetto, H. e Sauzéat, C. (2014). Linear and nonlinear viscoelastic behaviour of bituminous mixtures. *Materials and Structures*, 48 (7), 2339-2351.
- Nien, Y-H., Yeh, P-H., Chen, W-C., Liu, W-T. e Chen, J-H. (2008) Investigation of Flow Properties of Asphalt Binders Containing Polymer Modifiers. *Polymer Composites*, 29 (5), 518-524.
- Núñez, J. Y. M., Domingos, M. D. I. e Faxina, A. L. (2014). Susceptibility of low-density polyethylene and polyphosphoric acid-modified asphalt binders to rutting and fatigue cracking. *Construction and Building Materials*, 73, 509–514.
- Plastics Europe. (2016). “Plastics the facts-2016: An analysis of European plastics production, demand and waste data.” Plastic Europe: Association of Plastic Manufactures, Brussels, Belgium. Disponible en http://www.plasticseurope.org/documents/document/20161014113313plastics_the_facts_2016_final_version.pdf
- Plastics Europe. (2018). “Plastics the facts-2018: An analysis of European plastics production, demand and waste data.” Plastic Europe: Association of Plastic Manufactures, Brussels, Belgium. Disponible en https://www.plasticseurope.org/application/files/6315/4510/9658/Plastics_the_facts_2018_AF_web.pdf

- Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J. e Zanzotto, L. (2005). Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *Eur. Polym. J.*, 41 (12), 2831-2844.
- Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D. e Zanzotto, L. (2006). Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Current Opinion in Colloid e Interface Science*, 11 (4), 230-245.
- Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z. e Zanzotto, L. (2004). Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 280, 366-373.
- Rahman, M. N., Ahmeduzzaman, M., Sobhan, M. A. e Ahmed, T. U. (2013). Performance evaluation of waste polyethylene and PVC on hot asphalt mixtures. *American Journal of Civil Engineering and Architecture*, 1 (5), 97-102.
- Roman, C., Cuadri, A. A., Liashenko, I., García-Morales, M. e Partal, P. (2016). Linear and non-linear viscoelastic behavior of SBS and LDPE modified bituminous mastics. *Construction and Building Materials*, 123, 464-472.
- Rowe, G. M., King, G., Anderson, M. (2014). The influence of binder rheology on the cracking of asphalt mixes in airport and highway projects. *J. Test. Eval.*, 42, 1063-1072.
- Saboo, N. e Kumar, P. (2015). A study on creep and recovery behavior of asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 96, 632-640.
- Saboo, N. e Kumar, P. (2016). Optimum blending requirements for EVA modified binder. *Transportation Research Procedia*, 17, 98-106.
- Shen, J., Li, B. e Xie, Z. (2017). Interaction between crumb rubber modifier (CRM) and asphalt binder in dry process. *Construction and Building Materials*, 149, 202-206.
- Sienkiewicz, M., Borzędowska-Labuda, K., Zalewski, S. e Janik, H. (2017). The effect of tire rubber grinding method on the rubber-asphalt binder properties. *Construction and Building Materials*, 154, 144-154.
- Sojobi, A. O., Nwobodo, S. E. e Aladegboye, O. J. (2016). Recycling of polyethylene terephthalate (PET) plastic bottle wastes in bituminous asphaltic concrete. *Cogent Engineering*, 3: 1133480.
- Stark, W. e Jaunich, M. (2011). Investigation of Ethylene/Vinyl Acetate Copolymer (EVA) by thermal analysis DSC and DMA. *Polym. Test.*, 30, 236-242.
- Sureshkumar, A. S., Filippi, S., Polacco, G., Kazatchkov, I., Stastna, J. e Zanzotto, L. (2010). Internal structure and linear viscoelastic properties of EVA/asphalt nanocomposites. *European Polymer Journal*, 46 (4), 621-633.
- Swamy, A. K., Rongali, U. D., Jain, P. K. (2017). Effect of HDPEH polymer on viscoelastic properties of SBS modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 136, 230-236.
- Vargas, M. A., Vargas, M. A., Sánchez-Sólis, A. e Manero, O. (2013). Asphalt/polyethylene blends: Rheological properties, microstructure and viscosity modeling. *Construction and Building Materials*, 45, 243-250.

Wahhab, H. I. A., Dalhat, M. A. e Habib, M. A. (2016). Storage stability and high-temperature performance of asphalt binder modified with recycled plastic. *Road Materials and Pavement Design*, 18 (5), 1117-1134.

WBCSD (World Business Council for Sustainable Development). End-of-life tires: A framework for effective management systems, 2010. Access <<http://www.etrma.org/uploads/Modules/Documentsmanager/a-framework-for-effective-elt-management-systems-final-25.6.10.pdf>>

Wong, S. F., Htwe, A. A., Oh, S. H., Leo, T. Y., Cheng, J. e Tay, B. K. (2017). Utilization of Waste Plastics in Stone Mastic Asphalt for Infrastructural Applications. *Materials Science Forum*, 902, 55-59.

Xie, Z. e Shen, J. (2014). Effect of cross-linking agent on the properties of asphalt rubber. *Construction and Building Materials*, 67, Part B, 234-238.

Xu, O., Rangaraju, P. R., Wang, S. e Xiao, F. (2017). Comparison of rheological properties and hot storage characteristics of asphalt binders modified with devulcanized ground tire rubber and other modifiers. *Construction and Building Materials*, 154, 841-848.

Yan, K., He, W., Chen, M. e Liu, W. (2016). Laboratory investigation of waste tire rubber and amorphous poly alpha olefin modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 129, 256-265.

Yan, K., Xu, H. e You, L. (2015). Rheological properties of asphalts modified by waste tire rubber and reclaimed low density polyethylene. *Construction and Building Materials*, 83, 143-149.

Yeh, P-H., Nien, Y-H., Chen, J-H., Chen, W-C. e Chen, J-S. (2005). Thermal and Rheological Properties of Maleated Polypropylene Modified Asphalt. *Polymer Engineering and Science*, v 45 (8), p 1152-1158.

Yu, R., Fang, C., Liu, P., Liu, X. e Li, Y. (2015). Storage stability and rheological properties of asphalt modified with waste packing polyethylene and organic montmorillonite. *Appl. Clay Sci.*, 104, 1-7.

Yuan, J., Wang, J., Xiao, F., Amirkhani, S., Wang, J., Xu, Z. (2017). Impacts of multiple-polymer components on high temperature performance characteristics of airfield modified binders. *Construction and Building Materials*, 134, 694-702.

Yuliestyan, A., Cuadri, A. A., García-Morales, M. e Partal, P. (2016). Binder Design for Asphalt Mixes with Reduced Temperature: EVA Modified Bitumen and its Emulsions. *Transportation Research Procedia*, 14, 3512-3518.

Zhang, F. e Hu, C. (2016). The research for crumb rubber/waste plastic compound modified asphalt. *J. Therm Anal Calorim*, 124, 729-741.

Zhang, H., Wu, X., Cao, D., Zhang, Y. e He, M. (2013). Effect of linear low density polyethylene grafted with maleic anhydride (LLDPE-g-MAH) on properties of high density polyethylene/styrene-butadiene-styrene (HDPE/SBS) modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 47, 192-198.

CAPÍTULO 2: ARTIGO 2

**ESTUDO DE VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE ASFALTO BETUMINOSO
MODIFICADO USANDO PASTILHAS FEITAS DE POLÍMEROS RECICLADOS**

Luzana Leite Brasileiro¹, Fernando Moreno-Navarro², Raúl Tauste Martínez², Miguel del Sol-Sánchez², José Milton Elias de Matos¹, Maria del Carmen Rubio-Gámez²

¹*Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Universitário Ministro Petrônio Portela,
Av. Universitária, S/N, Bairro Ininga, Teresina, Piauí, Brasil.*

²*Universidade de Granada (UGR), Campus Fuentenueva, Calle Severo Ochoa, S/N, 18071,
Granada, Espanha.*

RESUMO

O uso de ligantes modificados por polímeros permite a construção de pavimentos mais duráveis que exigem menores custos de manutenção. No entanto, o custo desses ligantes limita sua aplicabilidade (estes geralmente, são usados apenas em camadas superficiais em vias de tráfego de alto volume) e, às vezes, não estão disponíveis em todos os países ou regiões. A reutilização de polímeros reciclados como modificadores do betume pode ser uma alternativa interessante do ponto de vista econômico e ambiental, mas a incorporação desses materiais em um ligante puro (e sua posterior modificação) nem sempre é fácil, e o produto final nem sempre tem as propriedades desejadas. Assim, o objetivo do presente estudo foi analisar a viabilidade do uso de pastilhas feitas de polietileno reciclado (PE) e borracha de pneus (GTR) como modificadores do ligante. Para este propósito, essas pastilhas foram adicionados ao betume puro em diferentes dosagens, realizando análises de penetração, ponto de amolecimento e reológica, antes e após o envelhecimento. Os resultados obtidos para os ligantes modificados com diferentes dosagens de pastilhas foram comparados com os obtidos de um betume modificado com polímero de alto desempenho fabricado em uma refinaria. Embora esses materiais não tenham as mesmas propriedades mecânicas do aglomerante modificado de referência, esses achados indicam que o uso de pastilhas de polímeros reciclados pode ser uma alternativa interessante para produzir melhores ligantes que poderiam ser usados em qualquer tipo de camada de asfalto ou estrada.

Palavras-Chaves: asfalto, betume, polímeros reciclados, reologia, envelhecimento.

ABSTRACT

The use of polymer-modified binders allows for the construction of more durable pavements that require lower maintenance costs. Nevertheless, the cost of these binders limits their applicability (commonly these are used only in surface layers in high volume traffic roads), and sometimes they are not available in all countries or regions. The reuse of recycled polymers as bitumen modifiers can be an interesting alternative from both economic and environmental perspectives, but the incorporation of these materials into a neat binder (and their subsequent modification) is not always easy, and the end product does not always have the desired properties. Thus the aim of the present study was to analyze the feasibility of using flakes made from recycled polyethylene (PE) and tire rubber (GTR) as binder modifiers. For this purpose, these flakes were added to neat bitumen in different dosages, conducting penetration, softening point, and rheological analyses, both before and after ageing. The results obtained for the binders modified with different dosages of flakes were compared with those obtained from high performance polymer modified bitumen manufactured in a refinery. Although these materials did not show the same mechanical properties as those of the reference polymer modified binder, these findings indicate that the use of recycled polymer flakes could be an interesting alternative for producing better binders that could be used in any type of asphalt layer or road.

Key-words: asphalt, bitumen, recycled polymers, rheology, ageing.

1. INTRODUÇÃO

Os materiais betuminosos comportam-se como sólidos elásticos a baixas temperaturas ou sob aplicação de carga rápida e como um fluido viscoso a altas temperaturas ou a uma aplicação de carga mais lenta (Moreno-Navarro e Rubio-Gámez, 2016). Essas características podem levar a uma série de problemas, como deformações plásticas e danos por fadiga em altas temperaturas ou rachaduras e descolamento de partículas em temperaturas mais baixas (Polacco et al., 2006). Além desta suscetibilidade à temperatura, o volume crescente de tráfego e de transporte de cargas maiores demonstram que os pavimentos betuminosos não suportam os pesados encargos do tráfego moderno (Navarro et al., 2005). Nas últimas décadas, a adição de polímeros ao betume produziu uma melhoria interessante no comportamento do material (Moreno-Navarro et al., 2015; García-Travé et al., 2017) ajudando a mitigar as deficiências causadas pela ação combinada de cargas de tráfego pesado e temperaturas extremas.

Apesar de seus benefícios, a maioria dos betumes modificados com polímeros não é economicamente atraente, pois aumentam o custo final da mistura. Além disso, esses tipos de ligantes nem sempre estão disponíveis em todas as regiões ou países. Em contraste, polímeros reciclados são amplamente gerados em qualquer parte do mundo. Por exemplo, 4,9 milhões de toneladas de pneus foram produzidas somente na Europa em 2016, de acordo com a Associação Européia de Fabricantes de Pneus e Borracha (ETRMA), potencialmente dando lugar a uma vasta quantidade de resíduos. Da mesma forma, 8,7 toneladas de polietileno foram recicladas na Europa em 2017 (Plastics Europe, 2017), garantindo a disponibilidade destes polímeros. Por esta razão, o uso de polímeros reciclados constitui uma alternativa interessante não só do ponto de vista do desempenho e eficiência de custos (o custo destes materiais é menor do que o SBS – Estireno-Butadieno-Estireno – comumente empregado na modificação de betume), mas também do ponto de vista ambiental, uma vez que poderia reduzir a pressão sobre os aterros (Behnood e Olek, 2017) . Entre os polímeros reciclados mais comumente usados como modificadores de ligante estão elastômeros como a borracha de pneu moída (GTR) (Moreno et al., 2013; Ge et al., 2016; Han et al., 2017) e plastômeros como o polietileno (PE) em suas várias formas (Cuadri et al., 2016; García-Travé et al., 2016), polipropileno (PP) (Casey et al., 2008; Ahmedzade et al., 2015) ou etileno acetato de vinila (EVA) (Saboo e Kumar, 2016; El-Rahman et al., 2017).

Tanto os elastômeros como os plastômeros aumentam a rigidez do betume, dando lugar a uma redução na penetração e a um aumento na temperatura do ponto de amolecimento. Além disso, esses materiais aumentam a viscosidade do ligante, diminuem sua suscetibilidade à temperatura e melhoram seu desempenho principalmente em altas temperaturas devido ao aumento do módulo complexo e diminuição do ângulo de fase (Behnood e Olek, 2017; Han et al., 2017; Casey et al., 2008; Koftecy, Ahmedzade e Kultayev, 2014). No entanto, para uma determinada quantidade de aditivo, os plastômeros (como o polietileno) proporcionam maior rigidez do que os elastômeros em altas temperaturas (Yan, Xu e You, 2015), o que está ligado ao desenvolvimento de uma fase rica em polímero no aglutinante, enquanto os elastômeros (como partículas de borracha que agem como um elemento elástico na mistura, diminuindo sua transição vítrea mecânica) permite uma maior recuperação elástica (Cong et al., 2013), levando a um melhor desempenho a temperaturas mais baixas. Por essa razão, seu uso conjunto é interessante, particularmente se considerarmos a compatibilidade parcial entre certos compostos leves da fração maltênica do betume e os dois modificadores (Navarro et al., 2010; Zhang e Hu, 2016).

Um problema comum na modificação de betume com polímeros é a estabilidade de armazenamento do aglutinante resultante. Por esta razão, é aconselhável realizar esta modificação na usina imediatamente antes de seu uso. No entanto, mesmo neste caso, certos problemas podem aparecer ao incorporar o polímero, pois dependendo da tipologia e da quantidade adicionada, às vezes é necessário equipar a usina com um sistema de dosagem e um tanque de pré-mistura capaz de manter altas temperaturas e um sistema de agitação para garantir a digestão dos polímeros. Isso faz com que o processo de modificação, mesmo quando conduzido em fábrica, seja economicamente caro. Além disso, nem sempre é fácil obter uma dispersão homogênea de polímeros no tanque ligante (o que resulta em um betume com propriedades heterogêneas). Por esta razão, este estudo explora a possibilidade de produzir pastilhas feitas de plastômeros reciclados (polietileno de baixa densidade, PEBD) e elastômeros (borracha fragmentada, CR) que podem ser adicionados diretamente ao tanque de betume quente na usina e modificar o ligante através de um processo simples de agitação mecânica (melhorando a sua resistência a deformações plásticas a altas temperaturas devido aos plastômeros e aumentando sua vida útil devido aos elastômeros). Para este fim, o objetivo foi avaliar a viabilidade do uso dessas pastilhas (feitas pela combinação de polímeros reciclados) como modificadores do betume. Em particular, diferentes porcentagens destas pastilhas foram incorporadas num ligante puro e as propriedades dos betumes modificados resultantes foram

estudadas e comparadas com as encontradas em um aglutinante modificado com polímero de alto desempenho fabricado em refinaria.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

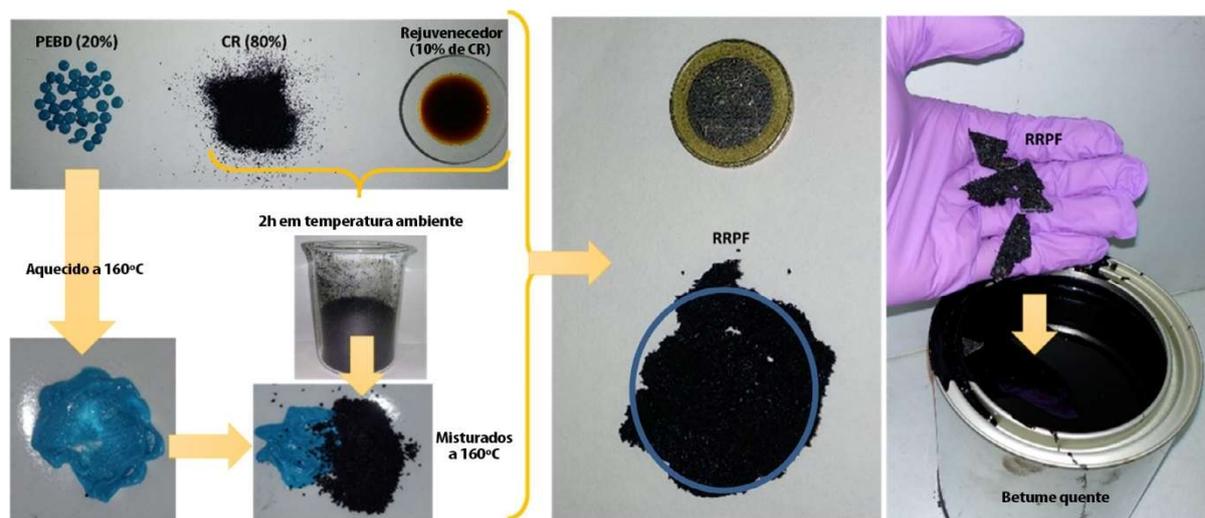
2.1. MATERIAIS

O betume puro utilizado neste estudo para modificação pela adição das pastilhas de polímero reciclado foi um B50/70, enquanto um ligante comercial PMB 45/80-65 obtido por meio de uma reação química entre o ligante base e os polímeros elastoméricos foi selecionado como o ligante modificado de referência para fins de comparação.

Com base num estudo anterior (Brasileiro et al., 2019), os polímeros reciclados selecionados para produzir as pastilhas foram polietileno de baixa densidade reciclado (PEBD) com uma densidade de 0,92 g/cm³ e borracha fragmentada (CR) de pneus em fim de vida com um tamanho máximo de 0,4 mm e uma densidade de 1,17 g/cm³. As pastilhas foram então fabricadas com uma proporção de 20/80 (20% PEBD e 80% CR) com base na relação de conteúdo ótimo de cada polímero encontrado na literatura (em torno de 3% a 5% para PEBD e 10% para GTR) dado que são necessárias maiores quantidades de PEBD e CR para alcançar os resultados que o SBS apresenta em conteúdos mais baixos. O menor teor de PEBD foi escolhido para evitar o aumento excessivo da rigidez do betume resultante. No entanto, a borracha fragmentada foi pré-tratada com um aditivo rejuvenescedor formulado a partir das frações mais leves de betume (densidade de 0,92 g/cm³, viscosidade a 40 °C de 0,21 cm²/s) para facilitar o amolecimento das partículas de borracha e sua subsequente digestão no ligante. Além disso, este aditivo atuaria como um corretor da alta rigidez esperada como resultado da presença do PEBD e da borracha fragmentada. A quantidade de rejuvenescedor adicionado foi de 10% em peso de borracha fragmentada com um tempo de interação de 2 horas à temperatura ambiente. Este tempo foi escolhido para garantir que as partículas estivessem totalmente cobertas pelo aditivo, garantindo assim uma mistura homogênea com os polímeros no próximo passo (quando a temperatura é maior), evitando assim a necessidade de introduzir um processo de aquecimento adicional que poderia levar ao envelhecimento e degradação prematura da borracha. Após esse tempo, o PEBD foi aquecido a 160 °C por um curto período de tempo (cerca de cinco minutos), o que é suficiente para amolecer o material sem degradar suas propriedades. O PEBD amolecido foi então misturado com a borracha fragmentada. Finalmente, a mistura resultante foi esticada formando uma Pastilha de Polietileno e Borracha Reciclados (*Recycled Rubber Polyethylene*

Flake, denominada RRPF) a qual foi deixada esfriar para o polietileno endurecer, dando lugar ao produto final (Figura 2.1). Estas pastilhas foram adicionadas ao aglutinante quente, produzindo a fusão da parte de PEBD da pastilha (que é combinada com o betume) e subsequentemente a dispersão da CR tratada na matriz gerada.

Figura 2.1 – Detalhes da fabricação das pastilhas de polietileno e borracha reciclados (RRPF)



Para estudar a eficiência destas pastilhas como modificador de ligantes, foram adicionadas duas porcentagens (6,25% e 12,5% em peso de ligante) ao ligante puro B50/70. Essas duas porcentagens foram selecionadas de acordo com a quantidade total de polímero adicionada em outros estudos que combinaram esses dois materiais (Ge et al., 2016; Zhang e Hu, 2016). A modificação do ligante foi realizada utilizando um processo laboratorial que seria reproduzível em uma usina. O betume foi pré-aquecido a 165 °C (uma temperatura de mistura comumente usada para este tipo de aglutinante, uma vez que não sujeita o betume ao envelhecimento) após o qual as pastilhas foram incorporadas para iniciar o processo de agitação. As quantidades de cada polímero nos ligantes resultantes são apresentadas na Tabela 2.1. A porcentagem de RRPF adicionada ao betume é a soma do conteúdo de CR e PEBD. Como dito anteriormente, estas porcentagens foram selecionadas de acordo com os teores ótimos de polímeros que são tipicamente usados na modificação de betume. Neste cálculo, o rejuvenecedor é considerado como parte de CR, embora a quantidade que este aditivo representaria no peso do betume (10% do teor de CR) também seja apresentada.

Tabela 2.1. Composição das pastilhas de polietileno e borracha reciclados (RRPF).

Betume modificado	Conteúdo de RRPF (%)	Conteúdo de borracha fragmentada (%)	Conteúdo de rejuvenecedor (%)	Conteúdo de PEBD (%)
B 50/70 + 6,25% RRPF	6,25%	5,0%	0,5%	1,25%
B 50/70 + 12,50% RRPF	12,5%	10,0%	1,0%	2,5%

2.2. MÉTODOS

Os aglutinantes foram caracterizados através da determinação dos seus pontos de amolecimento (EN 1427) (UNE, 2007a) e penetração a 25 °C (EN 1426) (UNE, 2007b). A microscopia de força atômica (AFM) foi empregada para caracterizar a microestrutura do betume após a adição de RPPF. A técnica de imagem do modo de rosqueamento foi escolhida para escanear as superfícies dos ligantes, uma vez que este modo é apropriado para evitar possíveis danos na superfície ou ponta, reduzindo assim a contaminação da ponta (Xie e Shen, 2015). Sondas de silício ACTA foram empregadas com ponta de sonda de 6 nm de raio e um braço de sonda de 125 mm de comprimento, 35 mm de largura e uma constante de força nominal média de 40 N/m. A frequência de acionamento foi de 300 kHz e o teste foi operado em modo de altura. As amostras foram preparadas por fundição a quente, um método simples que produz um efeito insignificante na morfologia do material em comparação com a fundição de solvente. Imagens topográficas e de fase foram obtidas sob temperatura ambiente com taxa de varredura de 0,6 Hz e tamanho de imagem de 10 por 10 μm .

Em seguida, foi realizada espectroscopia FTIR para monitorar o efeito do RPPF na estrutura química do betume puro. Um espectrômetro FTIR JASCO 6200 (com uma resolução de 0,25cm – 1cm) e um acessório de cristal de diamante para Reflexão Total Atenuada (ATR) foram usados para determinar as características funcionais do ligante em números de onda variando de 400 a 4000 cm^{-1} .

Além disso, estudos reológicos foram realizados utilizando um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) que permite analisar a evolução do módulo do complexo (G^*) e do ângulo de fase (δ) através da aplicação de esforços oscilatórios de cisalhamento em diferentes temperaturas e frequências (Kennedy et al., 1994). Os estudos reológicos, juntamente com as caracterizações por FTIR e AFM, foram realizados nos ligantes puro, mas também após o seu envelhecimento utilizando os protocolos padrão RTFOT (Ensaio de Forno de Filme Fino Rolante, EN 12607-1 – UNE, 2014) e PAV (Ensaio de Envelhecimento sob Pressão, EN 14769 – UNE, 2012a). O RTFOT simula o “envelhecimento de curto prazo” que ocorre durante o processo de mistura, armazenamento, espalhamento e compactação da mistura betuminosa pelo envelhecimento do aglutinante em filmes giratórios de 1,25 mm de espessura em garrafas de vidro a 163°C por 75 min. O teste PAV simula 'envelhecimento de longo prazo', que se refere ao processo que ocorre durante toda a vida útil da mistura devido à ação do oxigênio. O teste

consiste em acondicionar ligantes em filmes de 3,2 mm de espessura por 20 h a uma temperatura de 100°C sob uma pressão de ar de 2,07 MPa.

O teste de varrimento de frequências (EN 14770) (UNE, 2012b) foi realizado com uma carga de cisalhamento oscilante a uma amplitude constante de 0,1% variando de 0 a 20 Hz a temperaturas entre 10 e 80 °C. Com base nos resultados, foram utilizados *Diagramas Black* para avaliar a resposta termo-reológica dos materiais, enquanto curvas de isócronas com frequência de 5 Hz foram utilizadas para analisar o desenvolvimento de suas propriedades em função da temperatura. Todos os testes foram realizados dentro do intervalo viscoelástico linear da amostra.

Além disso, foram calculados outros índices reológicos, como $G^*/\text{sen}\delta$, $G^*.\text{sen}\delta$, *R-value*, frequência *crossover* e o parâmetro *G-R (Glove-Rowe)*. Os parâmetros $G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ foram desenvolvidos pelo *Strategic Highway Research Programme (SHRP)* (Anderson et al., 1994) e, respectivamente, são comumente empregados como indicadores da resistência *rutting* (à medida que esse parâmetro aumenta, a resistência aumenta; recomenda-se um mínimo de 1 kPa para evitar preocupações quanto à formação de trilha de roda no pavimento – deformação permanente) e a resistência à fissuração do ligante asfáltico (à medida que este parâmetro diminui, a resistência aumenta; recomenda-se um máximo de 5000 kPa para evitar preocupações com fissuras). O parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ (parâmetro *rutting*) é usado em ligantes não envelhecidos, enquanto o parâmetro $G^*.\text{sen}\delta$ (parâmetro *cracking*) se aplica a ligantes que foram envelhecidos usando os processos RTFOT e PAV. Neste estudo, esses parâmetros foram representados em função da temperatura, a fim de melhor entender como evolui a resistência *rutting* e *cracking* após a adição do RRPF sob diferentes condições, além dos requisitos da especificação Superpave. O parâmetro *R-value* e a frequência *crossover* (w_o) são parâmetros obtidos a partir de curvas mestras, que fornecem informações sobre o desempenho físico do ligante (e estes são comumente empregados na avaliação do envelhecimento do ligante devido a sua relação com a rigidez e fragilidade) (Morian, Zhu E Hajj, 2015; Rowe, King e Anderson, 2014). O *R-value* é definido como a diferença entre o log do módulo vítreo e o log do módulo dinâmico na frequência de cruzamento (*crossover*). À medida que esse valor aumenta, a curva mestra se torna mais plana, indicando uma transição mais gradual do comportamento elástico para o fluxo em estado estacionário (Mogawer, et al., 2015). A frequência *crossover* é um parâmetro que permite avaliar a dureza geral do ligante, que é maior à medida que esse valor diminui. Ambos os parâmetros foram obtidos para os diferentes ligantes da curva mestra a 15 °C e foram avaliados antes e após o envelhecimento

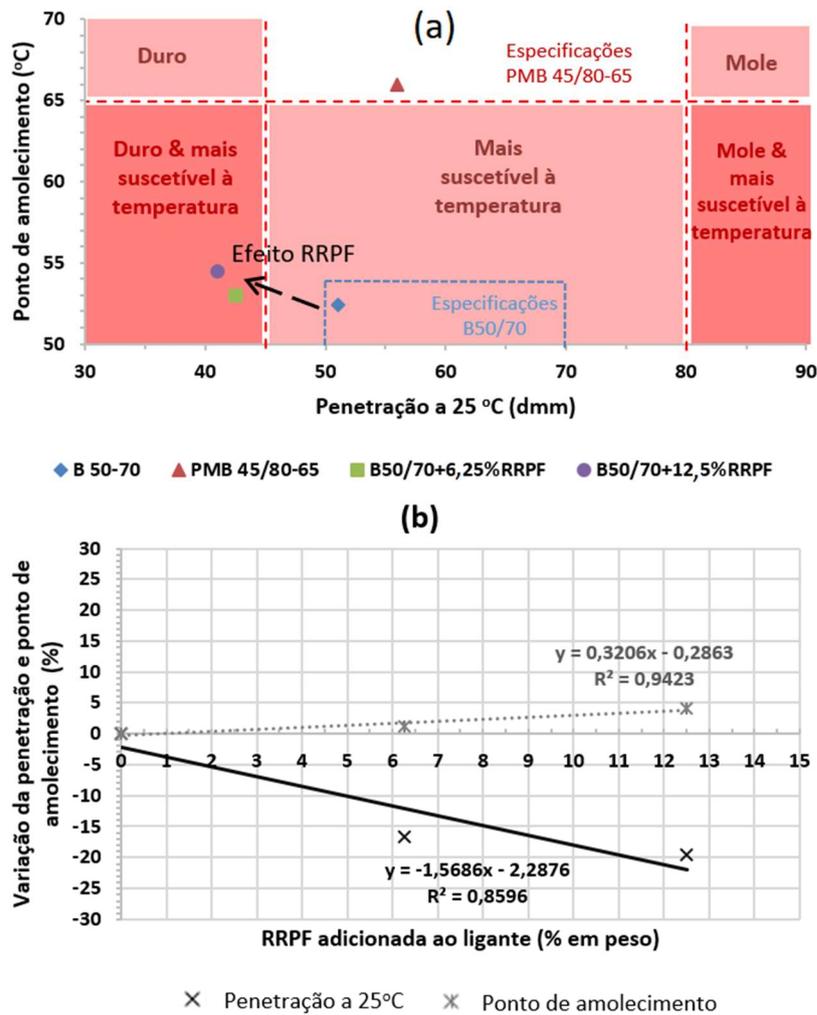
dos ligantes através dos testes RTFOT (EN 12607-1) e PAV (EN 14769). Essas curvas mestras também foram empregadas para obter o parâmetro $G-R$ ($G^* \cdot (\cos\delta)^2 / \sin\delta$) a uma temperatura de 15°C e uma frequência angular de 0,005 rad/s (Rowe e Sharrock, 2016). Este parâmetro é um bom indicador da fissuração em baixa temperatura de pavimentos asfálticos, tendo uma correlação com os resultados do reômetro de feixe de flexão (BBR) e a ductilidade do asfalto (Rowe, King e Anderson, 2014) e complementa a caracterização de resistência à fissuração obtida a partir do parâmetro $G^* \cdot \sin\delta$ nesta faixa de temperaturas.

Por fim, o teste de fluência e recuperação sob tensão múltipla (MSCR) (EN 16659) (UNE, 2016) também foi realizado em três temperaturas: 45, 64 e 70 °C. Cada ciclo de fluência e recuperação consistiu em aplicar (ao aglutinante) uma tensão de cisalhamento controlada por fluência de um segundo (atingindo um pico de deformação) seguida da recuperação da amostra por nove segundos. Neste estudo, foram utilizados 60 ciclos de recuperação de fluência, de acordo com os parâmetros estabelecidos por outros autores (Golalipour, 2011). Em particular, 30 ciclos a 0,1 kPa de tensão de cisalhamento foram aplicados e imediatamente seguidos por 30 ciclos de recuperação de fluência a 3,2 kPa. A porcentagem de recuperação elástica média e o J_{nr} (conformidade de fluência não recuperável) a 3200 Pa foram então calculados. Este último parâmetro é uma medida da quantidade de tensão residual na amostra após repetição da fluência e recuperação do material, o que ajuda a entender melhor a resistência *rutting* do betume a altas temperaturas. Este parâmetro foi desenvolvido para oferecer uma melhor caracterização da resistência de ligantes modificados a deformações permanentes, evitando algumas das limitações do parâmetro de escoamento ($G^* / \sin\delta$). Assim, foi usado aqui para complementar as informações fornecidas por este parâmetro. Além disso, para avaliar se os ligantes modificados têm suficiente resposta elástica retardada para um aglutinante de asfalto elastomérico, a AASHTO TP 70 propõe uma curva MSCR padrão, relacionando o % de recuperação MSCR e o J_{nr} a 3,2 kPa avaliada a 64°C para os ligantes após o processo de envelhecimento RTFOT (EN 12607-1). Os pontos de dados acima da curva MSCR são considerados como suficiente resposta elástica retardada. A curva MSCR para no valor de $J_{nr} = 2 \text{ kPa}^{-1}$ uma vez que valores maiores do que estes não são necessários para alcançar um valor mínimo de % de recuperação MSCR [19].

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

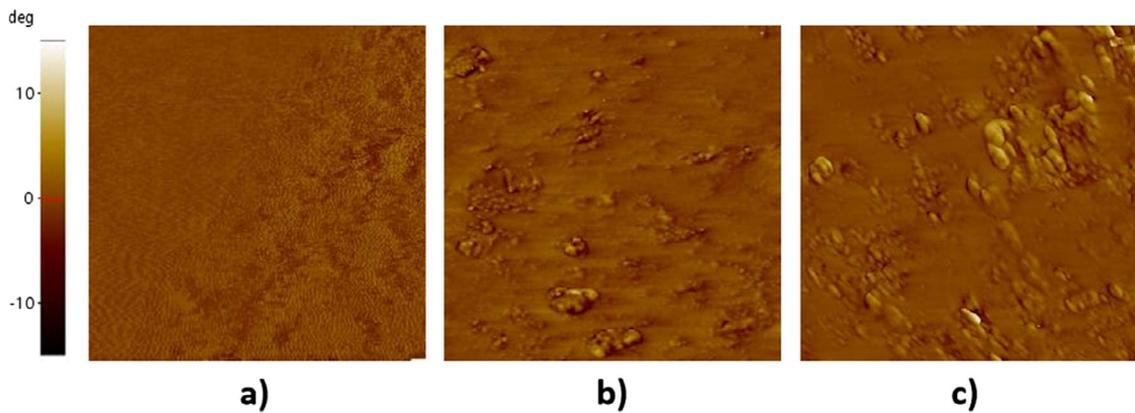
A Figura 2.2 mostra os resultados médios obtidos nos testes de penetração e ponto de amolecimento para os ligantes estudados nesta pesquisa. Observa-se que, à medida que a quantidade de RPPF incorporada no ligante B50/70 aumenta, a penetração diminui e o ponto de amolecimento aumenta ligeiramente. Isso está de acordo com os resultados de outros estudos que analisam o efeito de GTR e PE como modificadores de ligante (Yan, Xu e You , 2015; Ge et al., 2016; Zhang e Hu, 2016; Gibreil e Feng, 2017). Especificamente, com base nos resultados mostrados na Figura 2.2b, parece que esse modificador tem um impacto maior na penetração (que é reduzida a uma taxa de aproximadamente 1,6% para cada aumento de 1% no RPPF) do que no ponto de amolecimento (que é aumentado a uma taxa de 0,3% para cada 1% de aumento de RPPF). No entanto, ao comparar estes resultados com aqueles obtidos pelo ligante polimérico modificado de referência (que apresenta um aumento de 26% no ponto de amolecimento e redução de 10% na penetração em relação ao betume puro B50/70), observa-se que o modificador RPPF tende a apresentar ligantes mais duros com maior suscetibilidade térmica (Figura 2.2a), que não atende às especificações exigidas para o PMB 45/80-65. Isso pode indicar que a interação entre o RPPF e a matriz betuminosa pode ser inferior àquela obtida quando ligantes modificados com polímeros sintéticos são fabricados em refinaria.

Figura 2.2 – Resultados médios de penetração a 25 °C e ponto de amolecimento dos ligantes estudados: (a) Comparação baseada nas especificações do ligante polimérico modificado de referência (PMB 45/80-65); (b) variação produzida em função da quantidade de RRPF adicionada ao ligante.



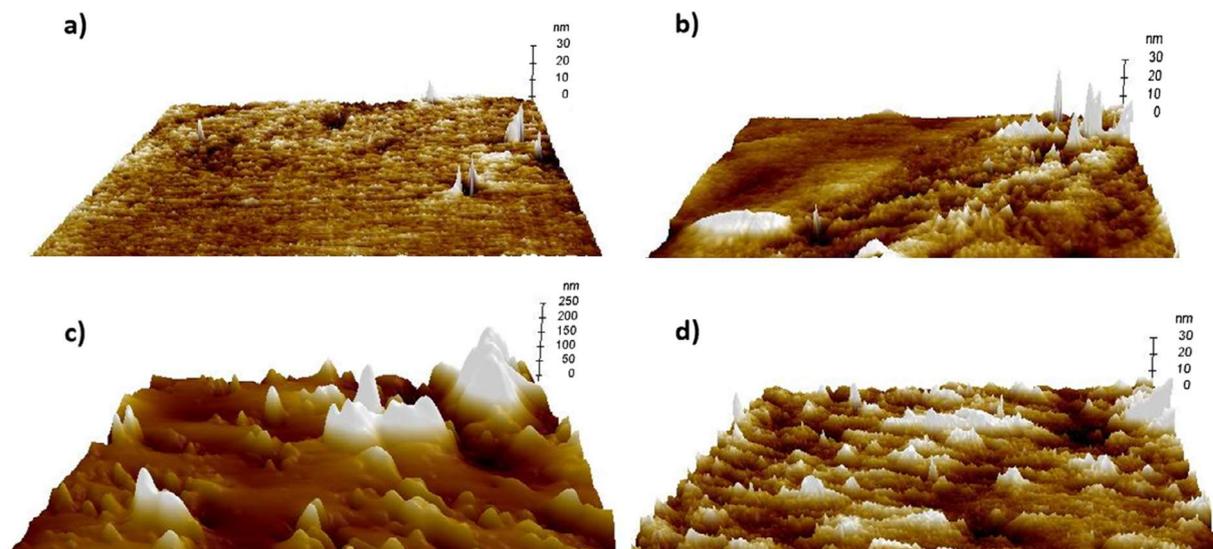
A Figura 2.3 mostra as imagens de fase obtidas pelo modo de toque AFM para o betume puro e para os modificados com 6,25% e 12,5% de RRPF. As imagens de contraste de fase são geradas por causa do atraso de tempo que ocorre entre as conduções de engastamento e as oscilações de resposta encontradas pela ponta da sonda para características diferentes na superfície da amostra. Pode-se observar como a adição das pastilhas leva a uma nova microestrutura, com várias protuberâncias aparecendo na superfície do ligante. Estas correspondem às partículas de borracha que se distribuem uniformemente sobre a amostra, rodeadas pelo PEBD e pelo betume base. À medida que o conteúdo de RRPF aumenta, as aglomerações de partículas de borracha aumentam em volume, embora ainda estejam bem distribuídas na matriz de betume.

Figura 2.3 – Imagens de fase-contraste AFM do betume puro (a), modificado com 6,25% RRPF (b) e com 12,5% RRPF (c)



A Figura 2.4 mostra as imagens topográficas do ligante base e do betume modificado com um alto conteúdo de RRPF, antes e depois do processo de envelhecimento. Essas imagens fornecem informações com relação à altura relativa dos recursos apresentados na superfície da amostra, conforme digitalizada pela ponta da sonda. Pode-se observar como a superfície do betume base era principalmente homogênea, possuindo relativamente poucas estruturas que mostravam um aumento em número e tamanho após o envelhecimento. O ligante modificado apresenta uma superfície consideravelmente mais rugosa com estruturas de maior tamanho (até 200 nm), como observado anteriormente a partir das imagens de fase (Figura 2.3) devido à presença de partículas de borracha aglomeradas. Após o envelhecimento, a degradação dessas partículas ocorreu, reduzindo seu tamanho e tornando-se distribuída de maneira mais uniforme sobre o betume, o que está de acordo com os resultados de outros estudos envolvendo borracha fragmentada, como por exemplo, a conduzida por Huang e Pauli (2008).

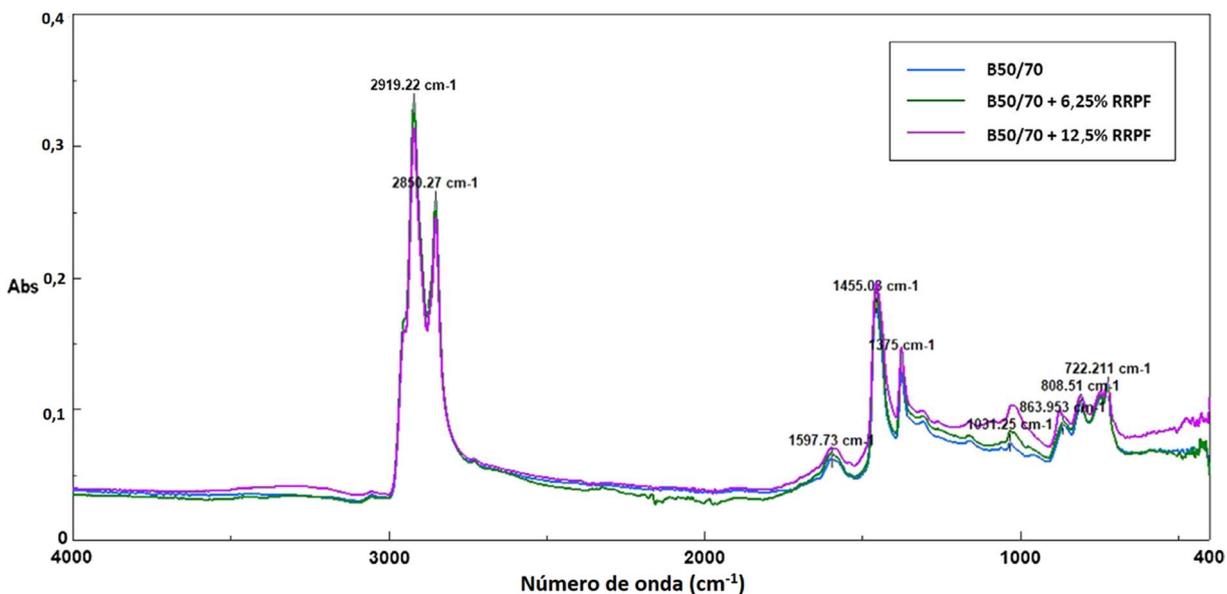
Figura 2.4 – Imagens topográficas AFM do betume puro (a), betume puro após RTFOT + PAV (b), betume modificado com 12,5% RRPf (c) e betume modificado com 12,5% RRPf após RTFOT + PAV (d).



A Figura 2.5 mostra os espectros de FTIR do betume base e dos obtidos após a modificação com 6,25 e 12,5% de RRPf. Para o betume puro, que serve de referência, várias bandas podem ser observadas, relacionadas aos principais grupos funcionais. As bandas fortes de 2850 e 2919 cm^{-1} foram vibrações típicas de estiramento C–H em cadeias alifáticas. A banda a 1597 cm^{-1} corresponde a vibrações de estiramento C=C em aromáticos, enquanto as bandas a 1455 e 1375 cm^{-1} correspondem a deformação C–H assimétrica em CH_2 e CH_3 e deformação simétrica C–H em vibrações de CH_3 , respectivamente. A banda que aparece por volta de 1030 cm^{-1} (S=O alongando vibrações) está ligada à evolução do grupo funcional sulfóxido. Finalmente, as bandas encontrados na região 722-863 cm^{-1} foram atribuídas a vibrações de C–H do anel de benzeno. Quando RRPf é adicionado, independentemente do conteúdo, pode ser visto como as principais bandas dos betumes modificados ainda são semelhantes aos do asfalto base sem o aparecimento de novas bandas como a correspondente aos compostos carbonílicos (grupo funcional C=O, cerca de 1700 cm^{-1}) que indicaria a presença de um processo de oxidação durante a fabricação do ligante modificado. Devido à absorção de CR no betume, a intensidade da banda dos ligantes de RRPf é ligeiramente superior à do betume de base e torna-se maior à medida que o teor de RRPf aumenta. É particularmente interessante como a banda a 1030 cm^{-1} que está relacionada a compostos sulfóxidos intensificou-se em ambas as amostras de betume modificado em comparação com o aglutinante puro. Isso pode estar ligado à liberação de aditivos de enxofre na CR no betume (Ghavibazoo, Abdelrahman e Ragab, 2013). No entanto,

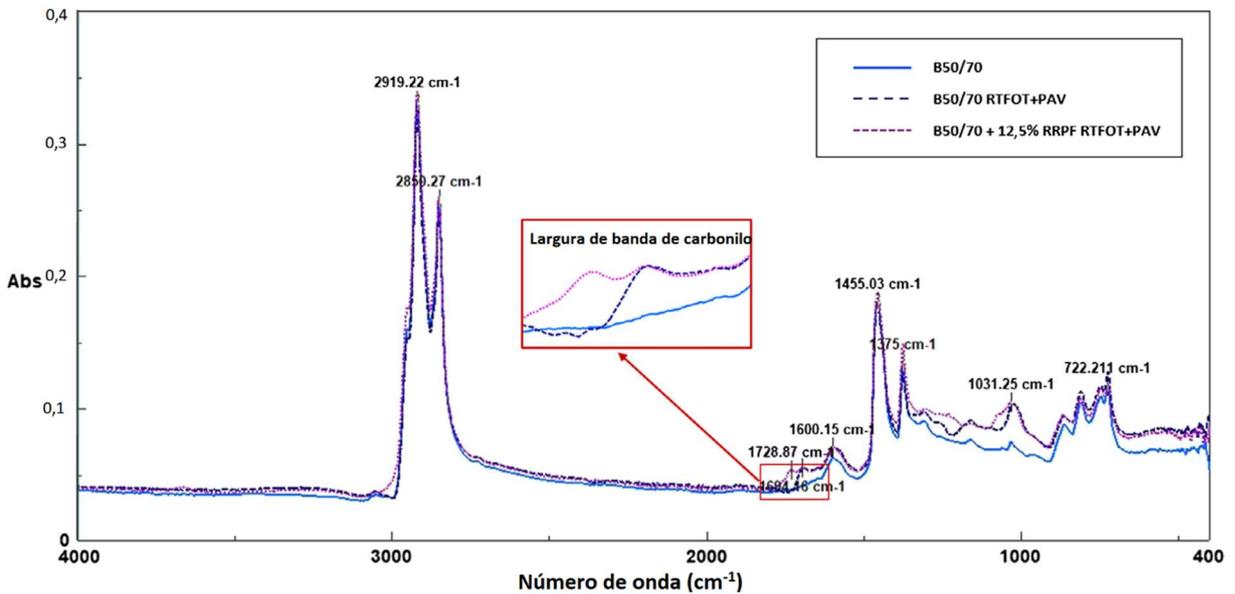
o não aparecimento de novos grupos funcionais indica que a adição de PEBD e CR através do RRPf corresponde principalmente a uma interação física do aglutinante onde não ocorre nenhuma reação química óbvia que daria lugar a novos grupos funcionais, o que está de acordo com os resultados de outros estudos que combinam esses materiais (Zhang E Hu, 2016, Farahani, Palassi e Sadeghpour Galooyak, 2017).

Figura 2.5 – Espectros infravermelhos do betume puro e dos betumes modificados com RRPf



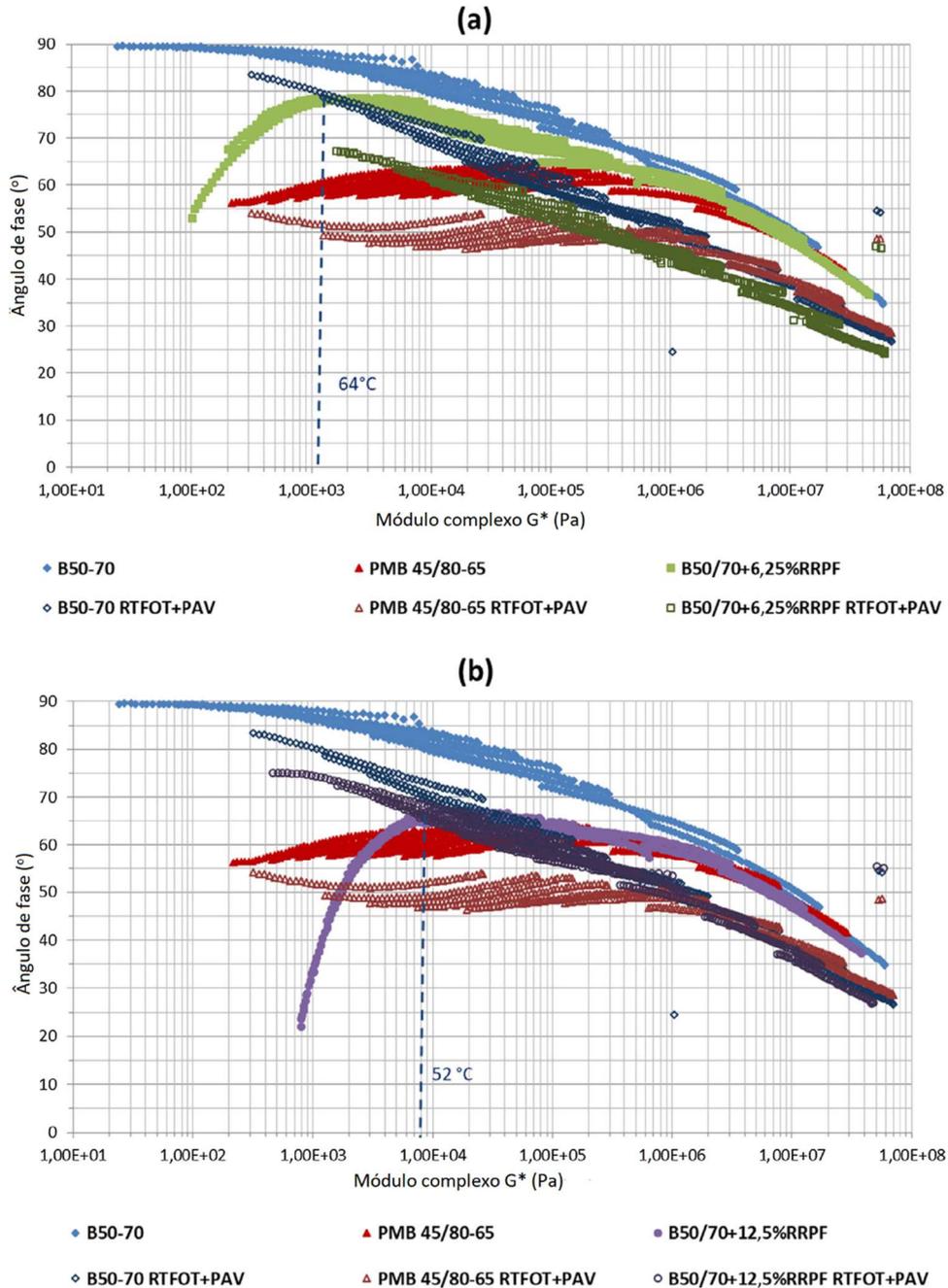
A Figura 2.6 mostra os espectros de FTIR do betume base e o que incorporou 12,5% de RRPf (conteúdo para o qual as alterações foram mais acentuadas) após a realização de RTFOT + PAV para simular o envelhecimento dos materiais. Parece que quando comparado com o betume puro antes do envelhecimento, uma nova banda aparece na largura de banda de 1694 cm^{-1} , indicando a presença de compostos carbonílicos (por exemplo, cetonas, ácidos carboxílicos e anidridos) como resultado da oxidação. Além disso, o pico correspondente aos sulfóxidos (1030 cm^{-1}) torna-se mais marcado pelo mesmo motivo. Estas são duas mudanças comuns produzidas durante a oxidação, que levam ao envelhecimento do betume (Tauste et al., 2018). Em relação ao betume modificado com RRPf, isto mostrou uma resposta semelhante ao envelhecimento como a apresentada pelo betume base, com um aumento similar na absorção da banda de sulfóxido e o surgimento de dois novos picos nas bandas espectrais correspondentes à formação de compostos carbonílicos, um na mesma largura de banda que o betume base após o envelhecimento (1694 cm^{-1}) e outro na largura de banda de 1728 cm^{-1} , o que indica que ambos os betumes têm cinética de envelhecimento semelhantes.

Figura 2.6 – Espectros infravermelhos do betume puro e dos betumes modificados com 12,5% de RRPf antes e após RTFOT + PAV



A figura 2.7 apresenta os *Diagramas Black* dos diferentes ligantes estudados, com base nos resultados médios obtidos no módulo complexo (G^*) e no ângulo de fase (δ) dos ligantes envelhecidos e não envelhecidos, na faixa de temperaturas e frequências analisadas. Esta figura mostra claramente que o B50/70 apresenta um comportamento termo-reológico simples antes e depois do envelhecimento, enquanto o PMB 45/80-65 apresenta um comportamento termo-reológico complexo mesmo após o envelhecimento (o que é indicado pela falta de continuidade da curva) devido à presença de polímero uniformemente distribuído na matriz ligante). Além disso, observa-se que à medida que a temperatura do teste aumenta (ao seguir as curvas do diagrama para a esquerda) a resposta mecânica de ambos os ligantes começa a diferir. O PMB 45/80-65 apresenta maior módulo complexo e menores ângulos de fase para a mesma frequência e temperaturas que o B50/70, o que indica um comportamento mais elástico devido à presença de polímeros (tornando este aglutinante mais resistente contra cargas), um achado que também é observado após o envelhecimento. No entanto, como consequência desse fenômeno, ambos os ligantes sofrem um aumento no módulo complexo e uma diminuição do ângulo de fase para qualquer temperatura e frequência.

Figura 2.7 – *Diagramas Black* médios dos ligantes não envelhecidos e envelhecidos estudados: (a) Análise comparativa entre os ligantes B50/70 + 6,25% RRPf, B50/70 e PMB 45/80-65; (b) Análise comparativa entre os ligantes B50/70 + 12,5% RRPf, B50/70 e PMB 45/80-65



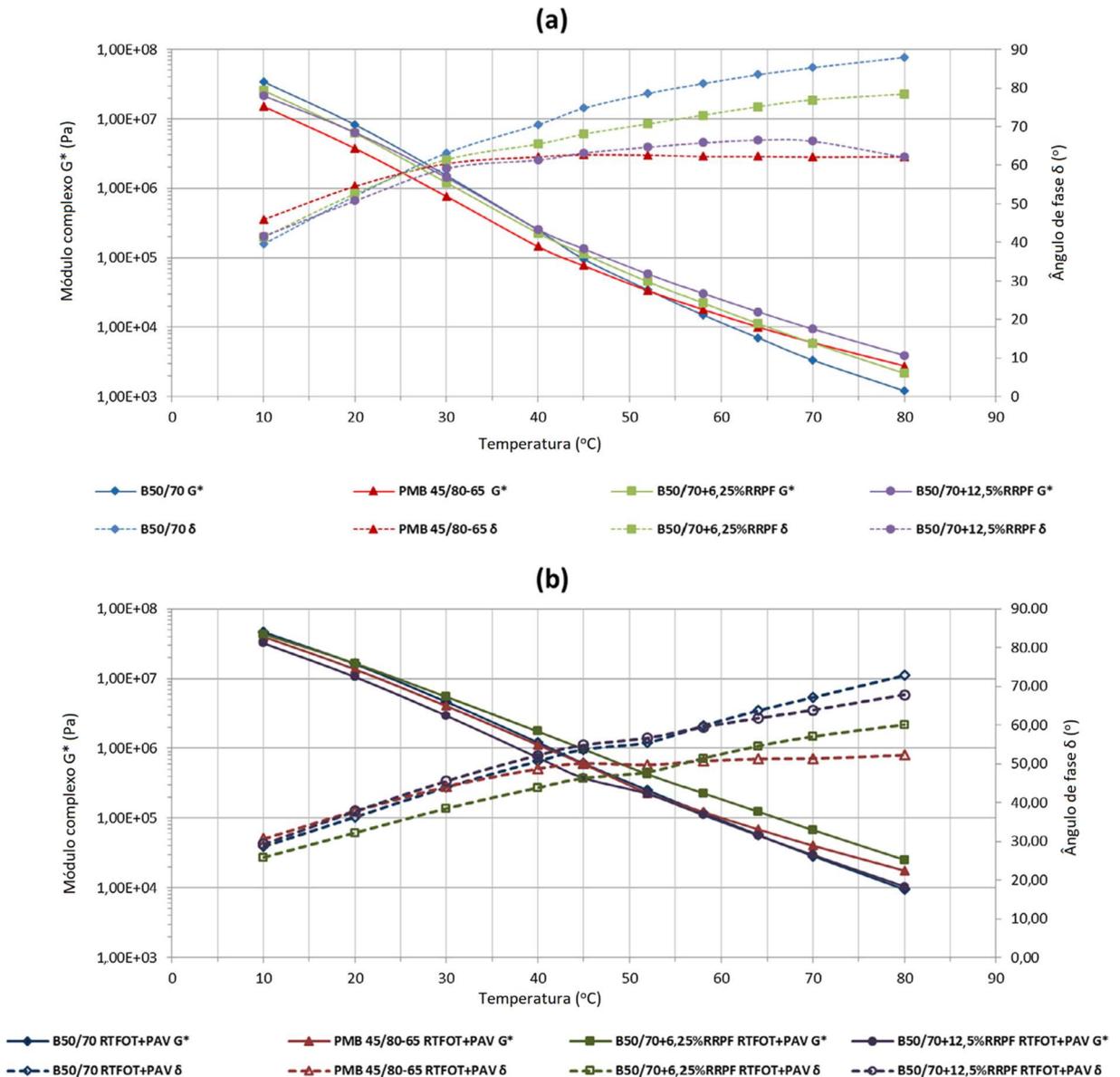
Os ligantes modificados por RRPf mostram comportamento intermediário entre os dois ligantes de referência (B50/70 e PMB 45/80-65), que tende a ser mais semelhante ao PMB 45/80-65 à medida que a quantidade de RRPf aumenta (o *Diagrama Black* obtido para o B50/70 + 12,5% RRPf, Figura 2.7b, é mais semelhante ao PMB 45/80-65 do que o obtido para o B50/70 + 6,25% RRPf, Figura 2.7a). Isto indica que o comportamento reológico dos ligantes

puros pode ser modificado usando este aditivo; entretanto, em ambos os casos (Figuras 2.7a e 2.7b), à medida que a temperatura aumenta, os ligantes modificados por RPPF apresentam uma resposta reológica instável, que é mais significativa à medida que a quantidade desse modificador é aumentada (como indicado por uma diminuição repentina no valor do ângulo de fase a 64°C para o B50/70 + 6,25% de RPPF e a 52 °C para o B50/70 + 12,5% de RPPF). Outros estudos envolvendo modificação de ligantes com borracha de pneus (Celauro et al., 2012) obtiveram resultados semelhantes. Esses achados sugerem que uma matriz polimérica é formada no aglutinante no qual a característica elástica do polímero tem prevalência sobre o comportamento viscoso do betume em altas temperaturas (levando a uma melhora no comportamento elástico e deformações permanentes do ligante). No entanto, este fenômeno também pode ser um sinal de separação de fases entre o polímero e o betume em altas temperaturas, o que poderia resultar em um sistema de duas fases aglutinante e polímero) que é gerado após a modificação (Ahmedzade et al., 2014). Após o envelhecimento, o ligante modificado por RPPF apresenta um comportamento termo-reológico mais simples, que é mais semelhante ao resultado do ligante B50/70 envelhecido do que o do PMB 45/80-65 envelhecido. Assim, com base nos resultados obtidos, os ligantes modificados com RPPF envelhecidos apresentam um comportamento mais elástico (ângulos de fase mais baixos e módulo de complexo mais alto) que os ligantes não envelhecidos, com exceção a altas temperaturas (onde os ângulos de fase são maiores). Isso poderia confirmar a falta de interação entre os modificadores RPPF e a matriz do ligante (já que a diminuição repentina do ângulo de fase a altas temperaturas não é observada em ligantes envelhecidos, onde esta matriz é mais estável e neste caso não deixa os polímeros agir isoladamente).

Todos estes aspectos dos resultados podem ser observados mais prontamente na Figura 2.8, que mostra a evolução do módulo complexo (G^*) e do ângulo de fase (δ) para uma gama de temperaturas de 10 a 80 °C a uma frequência fixa de 5 Hz. Em temperaturas mais baixas, os valores do módulo complexo dos ligantes modificados por RPPF são semelhantes aos obtidos no ligante puro (assim, o aumento na rigidez devido à adição de RPPF não é excessivo). Quando a temperatura sobe acima dos 40 °C, o valor do módulo complexo aumenta à medida que a quantidade de RPPF adicionada é mais elevada, atingindo valores ainda mais elevados do que os encontrados para PMB 45/80-65 (particularmente no caso de B50/70 + 12,5% RPPF). Estes resultados estão de acordo com os de outros estudos que avaliaram a adição de borracha e polietileno separadamente ou em conjunto (Nejad et al., 2012; Yan, Xu e You, 2015; García-Travé et al., 2016). Similarmente, para temperaturas acima de 40 °C, uma

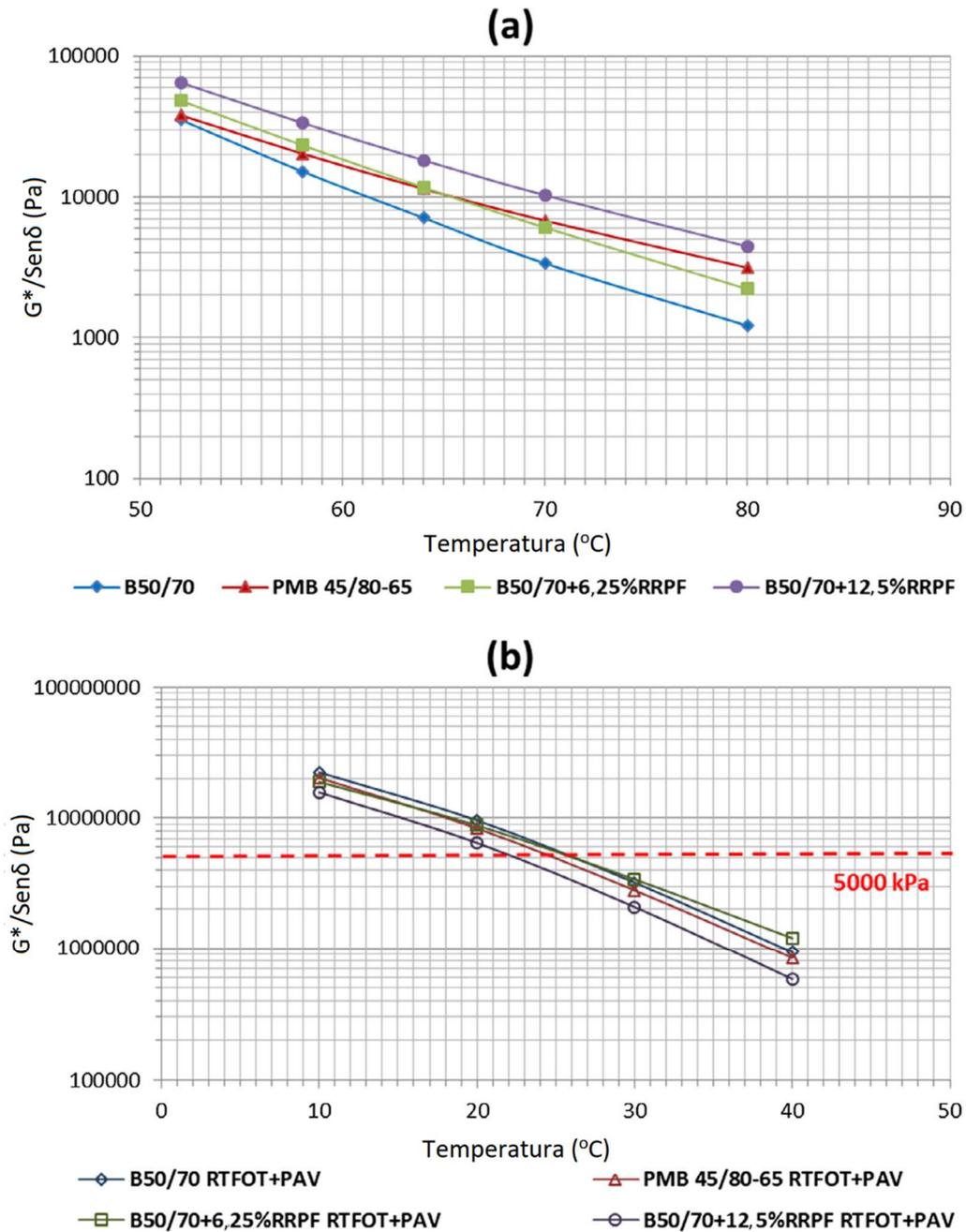
diminuição do valor do ângulo de fase pode ser facilmente identificada, o que é maior à medida que a quantidade de RRRPF aumenta (levando a uma resposta mais elástica do ligante que, no caso da B50/70 + 12,5% RRRPF, torna-se próximo da resposta exibida pelo PMB 45/80-65). No caso de ligantes envelhecidos (Figura 2.8b), todos os ligantes reduzem seu ângulo de fase e aumentam seu módulo complexo de maneira similar a qualquer temperatura (o que indica que todos os betumes apresentam uma suscetibilidade semelhante ao envelhecimento). Deve-se notar que após os processos RTFOT + PAV, as alterações produzidas no B50/70 + 12,5% RRRPF são ligeiramente inferiores às observadas no resto dos ligantes, o que pode ser devido à presença do rejuvenescedor no RRRPF.

Figura 2.8 – Curvas médias de isócronas dos ligantes estudados: (a) não-envelhecidos; (b) envelhecidos



Para avaliar a resistência *rutting* e *cracking* destes ligantes asfálticos, os parâmetros $G^*/\text{sen}\delta$ e $G^*.\text{sen}\delta$ propostos pelo SHRP (Kennedy et al., 1994) foram utilizados sobre os betumes não-envelhecidos e envelhecidos após RTFOT + PAV, respectivamente. A Figura 2.9a mostra os valores de $G^*/\text{sen}\delta$ como uma função da temperatura para os ligantes não envelhecidos estudados. Valores altos deste parâmetro indicam uma maior resistência à deformação plástica (Xu et al., 2017). Como pode ser observado, em qualquer temperatura de teste todos os ligantes apresentam valores maiores que o mínimo recomendado pelo SHRP para evitar deformações plásticas (1 kPa). A este respeito, todos os ligantes modificados apresentam um melhor desempenho mecânico do que o betume puro B50/70. O B50/70 + 6,25% RPPF apresenta comportamento semelhante ao PMB 45/80-65, enquanto o B50/70 + 12,5% RPPF apresenta comportamento de resistência ainda melhor. Estes resultados estão de acordo com os de outros estudos que incorporam PE, GTR, ou ambos (Dallhat e Wahhab, 2015; Jun, Yuxia e Yuzhen, 2008; Xu et al., 2017) e demonstram que o RPPF pode ser usado para melhorar a resistência à deformação plástica que os pavimentos asfálticos suportam a altas temperaturas de serviço. A Figura 2.9b apresenta os valores de $G^*.\text{sen}\delta$ em função da temperatura para os ligantes envelhecidos estudados. Altos valores desse parâmetro indicam uma maior suscetibilidade a rachaduras (devido à excessiva fragilidade), com 5000 kPa sendo o valor máximo recomendado pelo SHRP para evitar o aparecimento de trincas. De acordo com os resultados, ligantes modificados envelhecidos a baixas temperaturas apresentam valores mais baixos do parâmetro *cracking* do que o B50/70 puro envelhecido. Como no caso do parâmetro *rutting*, à medida que a quantidade de RPPF é aumentada, o desempenho mecânico do ligante é melhorado. Assim, o B50/70 + 12,5% RPPF apresenta um parâmetro *cracking* ainda melhor em qualquer temperatura em comparação com o ligante modificado de alto desempenho (PMB 45/80-65).

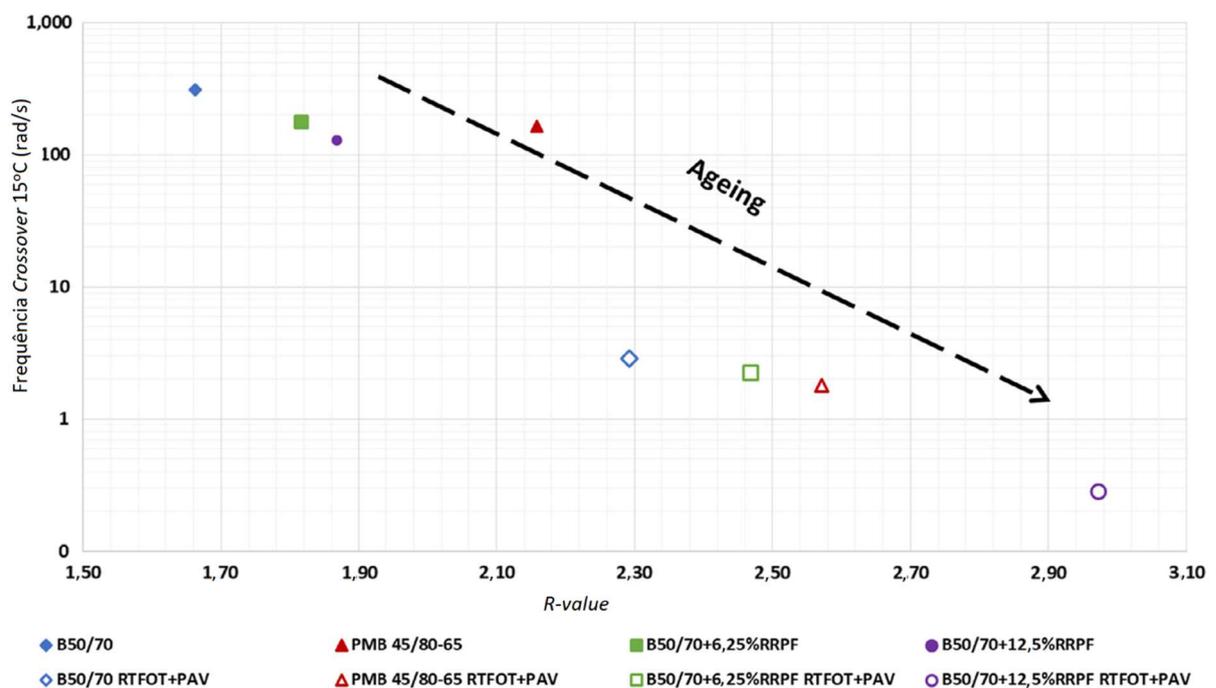
Figura 2.9 – Representação dos parâmetros médios *Rutting* (a) e *cracking* (b) do SHRP em função da temperatura



A Figura 2.10 mostra os valores da frequência *crossover* (w_0) para um ângulo de fase de 45° e o *R-value* dos diferentes ligantes avaliados a 15°C antes e depois do processo de envelhecimento (RTFOT + PAV). Com base nesses parâmetros, pode-se observar que, para ligantes não envelhecidos, a adição de RRPf ao betume puro B50/70 permite um aumento no *R-value* (em 9% e 12%, para o PMB com 6,25% de RRPf e com 12,5% de RRPf,

respectivamente), o que demonstra um comportamento mais elástico (de acordo com os resultados dos *Diagramas Black*). No entanto, deve-se notar que os *R-values* obtidos para ligantes modificados com RRRPF são inferiores aos proporcionados pelo ligante polimérico modificado de referência (PMB 45/80-65, cujo *R-value* é 30% superior ao apresentado pelo B50/70). Os valores de frequência *crossover* dos ligantes modificados são menores do que no B50/70 puro, que é um sinal do endurecimento que ocorreu no aglutinante após a adição dos polímeros. Depois do envelhecimento, todos os ligantes mostram um aumento semelhante no *R-value* e reduzem a frequência *crossover* em comparação com os valores obtidos para ligantes não envelhecidos. Com base nessas considerações, pode-se sugerir que todos os ligantes apresentam um processo de envelhecimento similar.

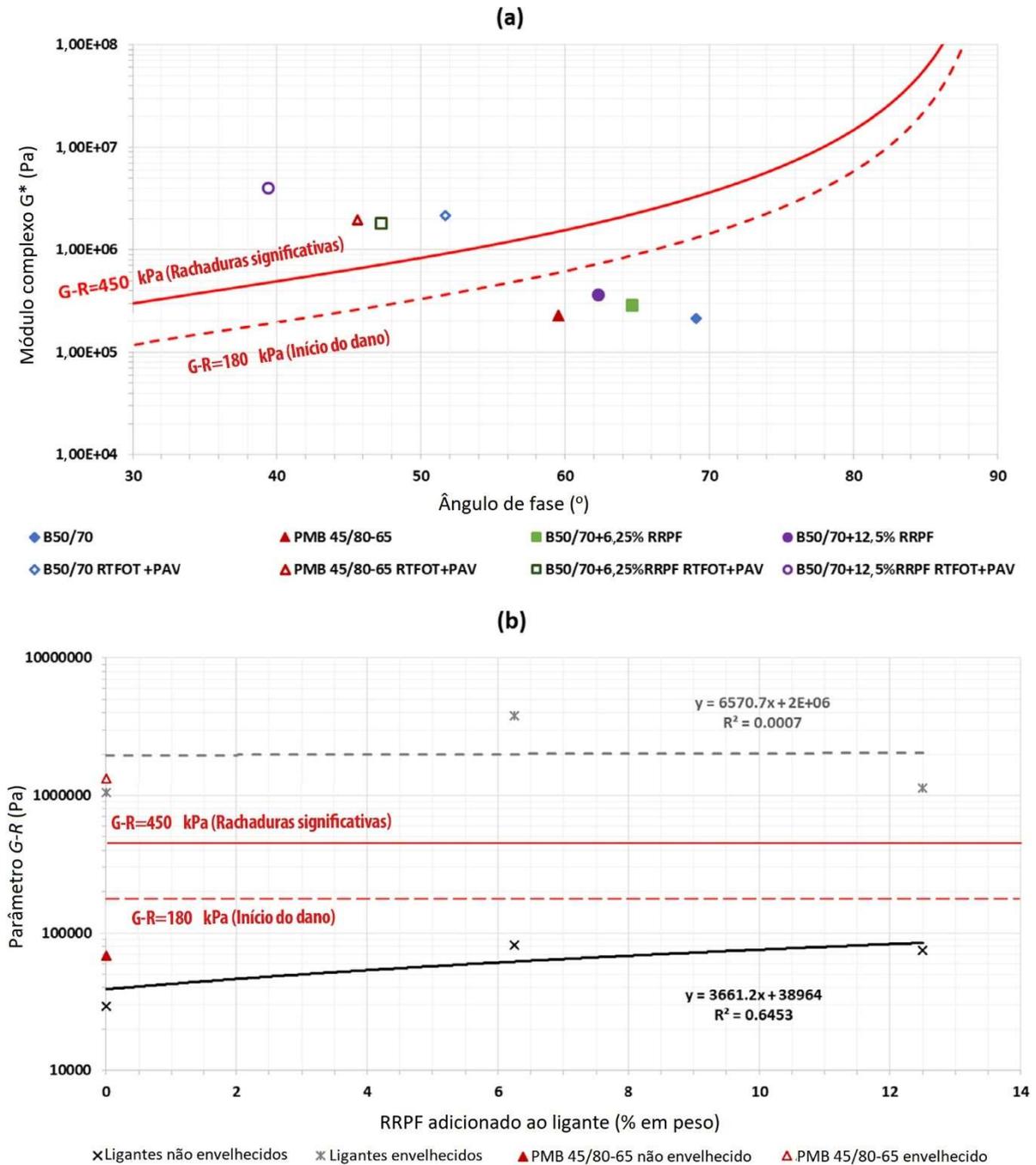
Figura 2.10 – Frequência média *crossover* e *R-value* dos diferentes ligantes estudados antes e depois do envelhecimento



A Figura 2.11 mostra os parâmetros Glove-Rowe dos diferentes ligantes, calculados a uma temperatura de 15 °C e a uma frequência angular de 0,005 rad/s. Este índice reológico, ligado em sua origem à ductilidade, permite avaliar a resistência à quebra a baixa temperatura dos ligantes. Isto poderia ser útil neste caso, uma vez que, como relatado anteriormente, um dos principais efeitos da modificação de ligantes com polietileno e borracha fragmentada poderia ser um aumento na rigidez. Embora isso ajude a alcançar uma melhor resistência *rutting* a

temperaturas mais altas, como mostrado através da avaliação do parâmetro $G^*/\sin\delta$ do SHRP (Figura 2.9a), também pode levar a um comportamento excessivamente frágil nas temperaturas mais baixas, como demonstrado através do parâmetro $G^*.\sin\delta$ do SHRP (Figura 2.9b). A respeito disso, Glove e Rowe (Rowe, King e Anderson, 2014) estabeleceram limites que indicam o início do surgimento de fissuras no pavimento ($G-R=180$ kPa), e a ocorrência de dano significativo ($G-R=450$ kPa), ambos representados na Figura 2.11. Com base nos resultados obtidos, parece que o uso de RRPf como modificador de betume tende a produzir um ângulo de fase próximo ao observado no betume modificado de alto desempenho fabricado em refinaria (PMB 45/80-65), apresentando uma resposta mais elástica do que o betume puro B50/70. Além disso, à medida que a quantidade de RRPf adicionada ao ligante é aumentada, o material torna-se mais rígido e tende a se aproximar do limite do início da quebra (em contrapartida, o PMB 45/80-65 apresenta um módulo complexo semelhante ao do B50/70). No entanto, nenhum dos ligantes testados modificados com RRPf (6,25% e 12,5%) atingiu esse limite, portanto, estes não devem apresentar problemas de fissuração (rachaduras) em baixas temperaturas. Após o processo de envelhecimento, todos os ligantes apresentam um aumento considerável no módulo complexo e uma diminuição no ângulo de fase. Portanto, a Figura 2.9b, indica que o envelhecimento tem um impacto semelhante em todos os ligantes (isto é, maior fragilidade). Esses achados são compatíveis com os obtidos para o parâmetro *cracking* do SHRP a 15 °C (Figura 2.9b). No entanto, neste caso, o efeito do rejuvenescedor introduzido no RRPf é observado no B50/70 + 6,25% RRPf em vez de no B50/ 70 + 12,5% RRPf (uma vez que o aglutinante que incorpora 6,25% do RRPf experimenta uma taxa mais baixa de oxidação que o PMB 45/80-65, enquanto que o aglutinante envelhecido com RRPf a 12,5% mostra a resposta mais frágil, que está alinhada com o *R-value* e a frequência *crossover* mostrada na Figura 2.10). De qualquer forma, estes resultados confirmam que o uso de RRPf não teria um impacto negativo sobre a resistência ao envelhecimento dos ligantes, evitando assim os aumentos na rigidez e fragilidade que poderiam levar a um aumento na incidência de fissuras (Figura 2.11b).

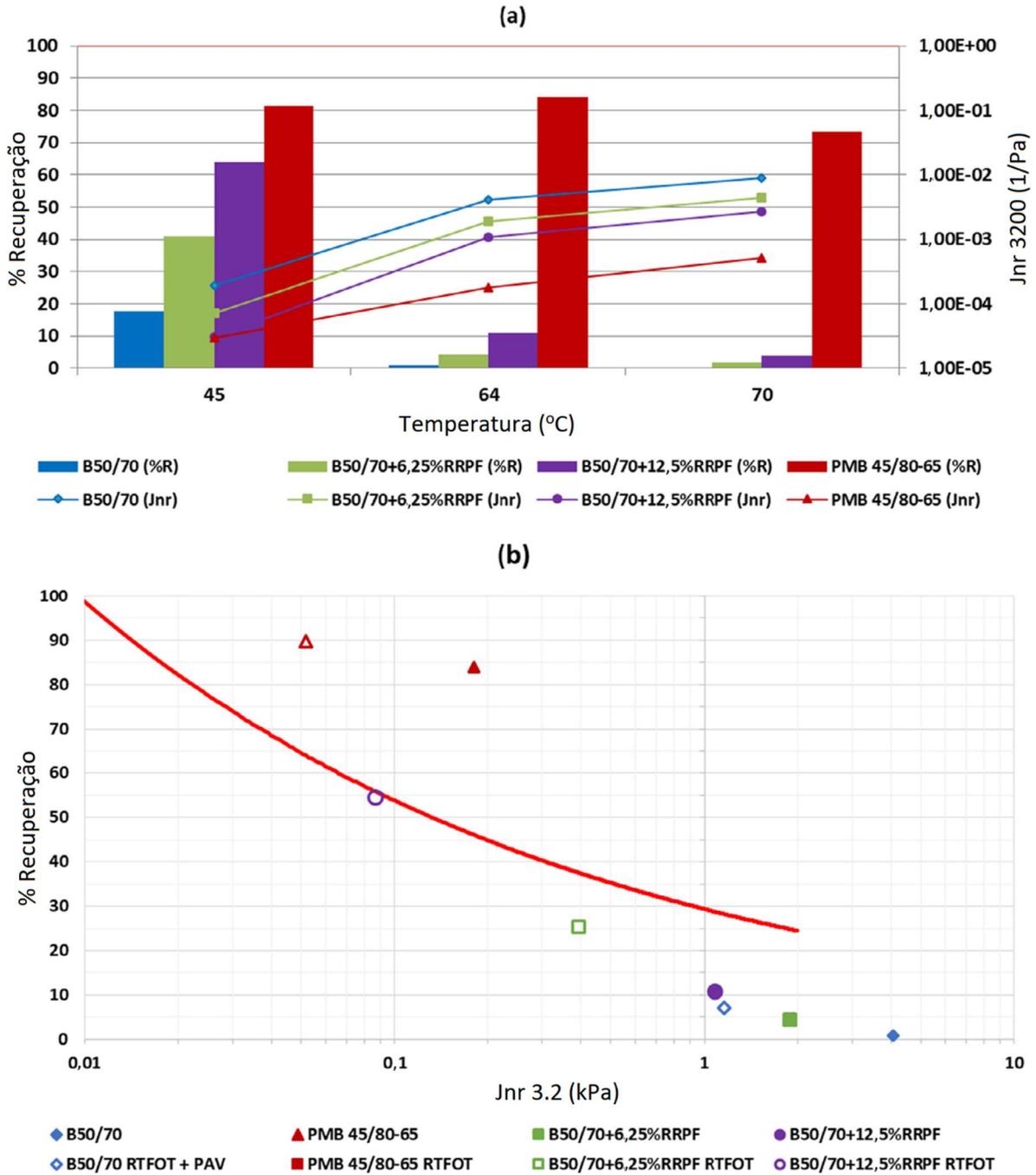
Figura 2.11 – Parâmetros médios de $G-R$ dos diferentes ligantes não envelhecidos e envelhecidos estudados: (a) representados no espaço *Black*; (b) representado como uma função do RRPF adicionado ao betume



A Figura 2.12 apresenta a média dos resultados obtidos nos testes MSCR (*Multiple Stress Creep and Recovery*) realizados nos diferentes ligantes. É claro que à medida que a quantidade de RRPF adicionada ao ligante aumenta, a taxa de recuperação da deformação é aumentada, e à medida que a temperatura aumenta, o efeito desse modificador torna-se menos notável (o que está de acordo com os resultados exibidos nos *Diagramas Black*, Figura 2.7,

onde a separação de fases foi observada em altas temperaturas). Devido a este fato, à medida que a temperatura aumenta, o efeito positivo desse modificador na redução do desenvolvimento de deformações plásticas (*Jnr*) torna-se menos significativo. Além disso, a taxa de recuperação obtida com o RPPF não alcança a apresentada pelo ligante modificado de alto desempenho fabricado na refinaria (PMB 45/80-65), que é mais constante em função da temperatura e consideravelmente mais alto, particularmente em altas temperaturas (desde que este ligante modificado não apresente separação de fase). Da mesma forma, as deformações plásticas (*Jnr*) que apareceram no PMB 45/80-65 são consideravelmente menores do que aquelas observadas nos outros ligantes (apresentando uma redução de 95,6% de *Jnr* a 3,2 kPa a 64 °C em relação ao ligante base, enquanto os ligantes modificados pelo RPPF apresentam 73,4% e 53,4% redução de *Jnr*, para as dosagens de 12,5% e 6,25%, respectivamente), independentemente da temperatura de ensaio, mas particularmente a altas temperaturas. Estes resultados estão de acordo com os encontrados na literatura para ambos, polietileno (Nunes, Domingos e Faxina, 2014; García-Travé et al., 2016) e borracha de pneus fragmentada (Behnood e Olek, 2017; Xu et al., 2017) empregados como modificadores de ligante. Essas descobertas confirmam que o uso de RPPF melhora o desempenho mecânico de ligantes puros. No entanto, o desempenho apresentado pelo aglutinante modificado por RPPF não é tão bom quanto o apresentado por betumes modificados com polímeros de alto desempenho fabricados em refinaria. Como pode ser observado, a Figura 2.12b mostra o valor de *Jnr* a 3,2 kPa e taxa de recuperação dos diferentes ligantes avaliados a uma temperatura de 64°C antes e depois da simulação de envelhecimento a curto prazo (apenas RTFOT). Esta figura mostra que à medida que a quantidade de RPPF adicionada aumenta, o material tende a se aproximar da curva limite estabelecida na norma AASHTO TP 70 (que indica que os pontos de dados acima da curva MSCR são considerados como suficiente resposta elástica retardada para considerar o aglutinante como modificado). No entanto, apenas o aglutinante modificado com polímero fabricado na refinaria atende a esse requisito (possivelmente devido à temperatura de teste de 64°C, na qual o RPPF apresenta separação de fases e evita o efeito positivo dos polímeros).

Figura 2.12 – Resultados médios obtidos nos testes MSCR para os diferentes ligantes estudados: (a) porcentagem de recuperação e J_{nr} em diferentes temperaturas (b) taxa de recuperação vs. J_{nr} a 3,2 kPa a 64 °C de ligantes não envelhecidos e envelhecidos (RTFOT) em comparação com a curva estabelecida no padrão AASHTO TP70



4. CONCLUSÕES

Este trabalho apresenta um estudo conduzido para avaliar a viabilidade do uso de pastilha de polietileno e borracha reciclados (RRPF) como modificadores de betume em usinas de asfalto. Estes aditivos podem ajudar a melhorar o desempenho mecânico de qualquer tipo de aglutinante de forma econômica e sustentável. Para analisar o efeito das pastilhas nos ligantes asfálticos, estas foram utilizadas em diferentes porcentagens (6,25% e 12,5%) para modificar o betume puro. As propriedades mecânicas (penetração, ponto de amolecimento e reologia) dos ligantes resultantes foram então estudadas. Além disso, os ligantes foram envelhecidos e as propriedades mecânicas desses ligantes foram comparadas com as dos ligantes não envelhecidos. Finalmente, o desempenho mecânico dos ligantes foi comparado com aquele apresentado por um aglutinante modificado com polímero de alta performance, não envelhecido e envelhecido, fabricado em uma refinaria. Com base nos resultados obtidos, as seguintes conclusões podem ser tiradas:

- A adição de RRPF reduz a penetração dos ligantes asfálticos e aumenta ligeiramente o ponto de amolecimento, produzindo aglutinantes que são mais duros e com maior suscetibilidade térmica em comparação com um aglutinante polimérico fabricado na refinaria, que pode não atender às especificações requeridas para ligantes modificados com polímero.
- De acordo com a análise FTIR, a adição de RRPF, mesmo quando aplicada em maiores quantidades, não permite a criação de novos grupos químicos funcionais, indicando que a modificação do betume envolve principalmente um processo físico. Após o envelhecimento, tanto o aglutinante puro como o modificado experimentam aumentos semelhantes nos sulfóxidos e o aparecimento de picos na largura de banda do grupo carbonilo, o que indica uma cinética de envelhecimento semelhante para ambos os materiais.
- Do ponto de vista microestrutural, as imagens AFM mostram uma distribuição uniforme de partículas de borracha na matriz de betume após a adição de RRPF. O volume de aglomeração de borracha aumenta com o conteúdo de pastilhas adicionadas. Após o envelhecimento, essas partículas se degradam, reduzindo seu tamanho e se distribuindo de maneira mais uniforme. Isso ajuda a explicar a resposta reológica mais homogênea a altas temperaturas encontradas para os ligantes modificados com RRPF após o envelhecimento.

- À medida que a quantidade de RPPF adicionado sobe, a resposta reológico do ligante torna-se mais semelhante ao apresentado pelos betume modificado com polímeros fabricado em refinaria, que apresenta maior módulo complexo e mais baixos ângulos de fase a temperaturas elevadas (que conduzem a uma melhor resistência à deformação). Não obstante, os ligantes modificados com RPPF mostram a separação de fases a altas temperaturas, o que indica um comportamento termo-reológico menos estável devido a um menor grau de interação entre os polímeros e a matriz asfáltica do que o alcançado na refinaria.
- À medida que a quantidade de RPPF aumenta, a resistência a deformações permanentes de ligantes não envelhecidos e a resistência à quebra (*cracking*) de ligantes envelhecidos também aumentam. Parâmetros reológicos como *G-R*, *R-Value* ou frequência *Crossover* demonstram que, embora os ligantes modificados com RPPF se tornem mais rígidos, o uso desses modificadores não produz um aumento no risco de quebra a baixas temperaturas, mesmo após o envelhecimento.
- O teste MSCR revela que à medida que a quantidade de RPPF aumenta, a resistência às deformações plásticas e a taxa de recuperação da deformação é aumentada. No entanto, à medida que a temperatura aumenta, o efeito desse modificador se torna menos notável. Em qualquer caso, os valores obtidos para esses parâmetros não atingem aqueles apresentados pelo aglutinante modificado de alto desempenho fabricado na refinaria, os quais, além disso, não são afetados pela temperatura. Assim, embora o desempenho apresentado pelos ligantes modificados pelo RPPF seja consideravelmente melhor do que o apresentado pelo ligante puro, o produto resultante não atende às especificações exigidas de betumes modificados fabricados na refinaria (possivelmente devido à falta de uma interação entre o polímero e a matriz de betume, que se torna mais predominante a altas temperaturas).

Com base nos resultados aqui apresentados, pode-se afirmar que o uso de pastilha de polietileno e borracha reciclados - apesar de produzir materiais que apresentam desempenho inferior aos modificados na refinaria - pode oferecer uma alternativa sustentável e econômica aos ligantes modificados produzidos em qualquer usina de asfalto. No entanto, dado que a separação de fases foi observada, seria interessante realizar uma análise mais aprofundada das propriedades destes ligantes modificados a altas temperaturas.

REFERENCIAS

- Ahmedzade, P., Demirelli, K., Günay, T., Biryani, F., e Alqudah, O. (2015). Effects of Waste Polypropylene Additive on the Properties of Bituminous Binder. *Procedia Manufacturing*, 2, 165-170.
- Ahmedzade, P., Fainleib, A., Günay, T., e Grygoryeva, O. (2014). Modification of bitumen by electron beam irradiated recycled low density polyethylene. *Construction and Building Materials*, 69, 1-9.
- Anderson, D. A., Bahia, H., Christensen, D. W., Dongre, R., Sharma, M. G., Antle, C. E. (1994). Binder Characterization and Evaluation — Volume 3: Physical Characterization. SHRP-A-369.
- Behnood, A., e Olek, J. (2017). Rheological properties of asphalt binders modified with styrene-butadiene-styrene (SBS), ground tire rubber (GTR), or polyphosphoric acid (PPA). *Construction and Building Materials*, 151, 464-478.
- Brasileiro, L., Moreno-Navarro, F., Tauste-Martínez, R., Matos, J., Rubio-Gómez, M. del C. (2019). Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more sustainable roads: a review. *Sustainability*, 11 (3), 646.
- Casey, D., McNally, C., Gibney, A., e Gilchrist, M. D. (2008). Development of a recycled polymer modified binder for use in stone mastic asphalt. *Resources, Conservation and Recycling*, 52 (10), 1167-1174.
- Celauro, B., Celauro, C., Presti, D. L., e Bevilacqua, A. (2012). Definition of a laboratory optimization protocol for road bitumen improved with recycled tire rubber. *Construction and Building Materials*, 37, 562-572.
- Cong, P., Xun, P., Xing, M., e Chen, S. (2013). Investigation of asphalt binder containing various crumb rubbers and asphalts. *Construction and Building Materials*, 40, 632-641.
- Cuadri, A. A., Roman, C., García-Morales, M., Guisado, F., Moreno, E., e Partal, P. (2016). Formulation and processing of recycled-low-density-polyethylene-modified bitumen emulsions for reduced-temperature asphalt technologies. *Chemical Engineering Science*, 156, 197-205.
- Dalhat, M. A., e Wahhab, H. I. A-A. (2015). Performance of recycled plastic waste modified asphalt binder in Saudi Arabia. *International Journal of Pavement Engineering*, 18 (4), 349-357.
- El-Rahman, A. M. M. A., El-Shafie, M., Mohammedy, M. M., e Abo-Shanab, Z. L. (2017). Enhancing the performance of blown asphalt binder using waste EVA copolymer (WEVA), *Egyptian Journal of Petroleum*, <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.08.002>
- Farahani, H. Z., Palassi, M., Sadeghpour Galooyak, S. (2017). Thermal analysis of bitumen modified with LDPE and CR. *Petroleum Science and Technology*, 35 (15), 1570-1575.

- García-travé, G., Tauste, R., Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., e Rubio-Gámez, M. C. (2016). Use of Reclaimed Geomembranes for Modification of Mechanical Performance of Bituminous Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28 (7), 04016021.
- García-Travé, G., Tauste, R., Sol-Sánchez, M., Moreno-Navarro, F., Rubio-Gámez, M. C. (2017). Mechanical performance of SMA mixtures manufactured with reclaimed geomembrane-modified binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 30 (2), 04017284.
- Ge, D., Yan, K., You, Z., e Xu, H. (2016). Modification mechanism of asphalt binder with waste tire rubber and recycled polyethylene. *Construction and Building Materials*, 126, 66-76.
- Ghavibazoo, A., Abdelrahman, M., Ragab, M. (2013). Mechanism of crumb rubber modifier dissolution into asphalt matrix and its effect on final physical properties of crumb rubber-modified binder. *Transportation Research Record:Journal of the Transportation Research Board*, 2370, 92-101.
- Gibreil, H. A. A., e Feng, C. P. (2017). Effects of high-density polyethylene and crumb rubber powder as modifiers on properties of hot mix asphalt. *Construction and Building Materials*, 142, 101-108.
- Golalipour, A. (2011). Modification of multiple stress creep and recovery test procedure and usage in specification. Ph.D. dissertation, Univ. of Wisconsin, Madison, WI.
- Han, L., Zheng, M., Li, J., Li, Y., Zhu, Y., e Ma, Q. (2017). Effect of nano silica and pretreated rubber on the properties of terminal blend crumb rubber modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 157, 277-291.
- Hossain, Z., Ghosh, D., Zaman, M., Hobson, K. (2015). Use of the multiple stress creep recovery (MSCR) test method to characterize polymer-modified asphalt binders. *Journal of Testing and Evaluation*, 44 (1) 507-520.
- Huang, S. C., Pauli, A. T. (2008). Particle size effect of crumb rubber on rheology and morphology of asphalt binders with long-term aging, *Road Materials and Pavement Design*, 9 (1) 73-95.
- Jun, L., Yuxia, Z., e Yuzhen, Z. (2008). The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen. *Construction and Building Materials*, 22 (6), 1067-1073.
- Kennedy, T.W., Huber, G. A., Harrigan, E. T., Cominsky, R. J., Hughes, C. S., Quintus, H. V., e Moulthrop, J. S. (1994). Superior performing asphalt pavements (Superpave): the product of the SHRP asphalt research program SHRP-A-410. Washington (DC 170): National Research Council.
- Köfteci, S., Ahmedzade, P., e Kultayev, B. (2014). Performance evaluation of bitumen modified by various types of waste plastics. *Construction and Building Materials*, 73, 592-602.
- Mogawer, W., Bennert, T., Austerman, A., Ericson, C. (2015). Investigating the aging mitigation capabilities of rejuvenators in high RAP mixtures using black space diagrams, binder rheology and mixture tests. *Road Materials and Pavement Design*, 84, 705-736.

- Moreno, F., Sol, M., Martín, J., Pérez, M., e Rubio, M. C. (2013). The effect of crumb rubber modifier on the resistance of asphalt mixes to plastic deformation. *Materials e Design*, 47, 274-280.
- Moreno-Navarro, F., Rubio-Gámez, M. C. (2016). A review of fatigue damage in bituminous mixtures: understanding the phenomenon from a new perspective. *Construction and Building Materials*, 113, 927-938.
- Moreno-Navarro, F., Rubio-Gámez, M. C., Miró, R., Pérez-Jiménez, F. (2015). The influence of temperature on the fatigue behaviour of bituminous materials for pavement rehabilitation, *Road Materials and Pavement Design*, 16 (sup1), 300-313.
- Morian, N., Zhu, C., Hajj, E. Y. (2015). Rheological indexes: phenomenological aspects of asphalt binder aging evaluations. *Transportation Research Record:Journal of the Transportation Research Bord*, 2505, 32-40.
- Navarro, F. J., Partal, P., Martínez-Boza, F. J., Gallegos, C. (2010). Novel recycled polyethylene/ground tire rubber/bitumen blends for use in roofing applications: thermo-mechanical properties. *Polymer Testing*, 29 (5), 588-595.
- Navarro, F.J., Partal, P., Martines-Boza, F., e Gallegos, C. (2005). Effect of composition and processing on the linear viscoelasticity of synthetic binders. *European Polymer Journal*, 41, 1429-1438.
- Nejad, F. M., Aghajani, P., Modarres, A., e Firoozifar, H. (2012). Investigating the properties of crumb rubber modified bitumen using classic and SHRP testing methods. *Construction and Building Materials*, 26 (1), 481-489.
- Núñez, J. Y. M., Domingos, M. D. I., e Faxina, A. L. (2014). Susceptibility of low-density polyethylene and polyphosphoric acid-modified asphalt binders to rutting and fatigue cracking. *Construction and Building Materials*, 73, 509-514.
- Pauli, A. T., Grimes, R. W., Beemer, A. G., Turner, T. F., Branthaver, J. F. (2011). Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy. *International Journal of Pavement Engineering*, 12 (4), 291-309.
- Plastics Europe. (2017). *Plastics the Facts-2017: An Analysis of European Plastics Production, Demand and Waste Data*, Plastic Europe: Association of Plastic Manufactures, Brussels, Belgium.
- Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., e Zanzotto, L. (2006). Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 11, 230.
- Rowe, G. M., King, G., Anderson, M. (2014). The influence of binder rheology on the cracking of asphalt mixes in airport and highway projects, *Journal of Testing and Evaluation*, 42 (5), 1063-1072.
- Rowe, G. M., Sharrock, M. J. (2016). Cracking of asphalt pavements and the development of specifications with rheological measurements, in: 6th Eurasphalt & Eurobitume Congress, <https://doi.org/10.14311/EE.2016.215>. Prague, Czech Republic.

- Saboo, N., e Kumar, P. (2016). Optimum blending requirements for EVA modified binder. *Transportation Research Procedia*, 17, 98-106.
- Tauste, R., Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., Rubio-Gámez, M. C. (2018). Understanding the bitumen ageing phenomenon: a review, *Construction and Building Material*, 192, 593-609.
- UNE. (2007a). Bitumen and bituminous binders – Determination of the softening point – Ring and ball method. UNE-EN 1427, Asociación Española de Normalización y Certificación – AENOR, Madrid, Spain.
- UNE. (2007b). Bitumen and bituminous binders – Determination of needle penetration. UNE-EN 1426, Asociación Española de Normalización y Certificación – AENOR, Madrid, Spain.
- UNE. (2012a). Bitumen and bituminous binders - Accelerated long-term ageing conditioning by a Pressure Ageing Vessel (PAV). UNE-EN 14769, Asociación Española de Normalización y Certificación – AENOR, Madrid, Spain.
- UNE. (2012b). Bitumen and bituminous binders – Determination of the complex cutting module and the phase angle using a dynamic cutting rheometer [Dynamic Shear Rheometer – DSR]. UNE-EN 14770, Asociación Española de Normalización y Certificación –AENOR, Madrid, Spain.
- UNE. (2014). Bitumen and bituminous binders - Determination of the resistance to hardening under influence of heat and air - Part 1: RTFOT method. UNE-EN 12607-1, Asociación Española de Normalización y Certificación – AENOR, Madrid, Spain.
- UNE. (2016). Bitumen and bituminous binders – creep-recovery test under multiple repeated stresses (MSCR test). UNE-EN 16659, Asociación Española de Normalización y Certificación –AENOR, Madrid, Spain.
- Xie, Z., e Shen, J. (2015). Multi-scale evaluation on the interaction between asphalt and crumb rubber. *New Front*, 10.
- Xu, O., Rangaraju, P. R., Wang, S., e Xiao, F. (2017). Comparison of rheological properties and hot storage characteristics of asphalt binders modified with devulcanized ground tire rubber and other modifiers. *Construction and Building Materials*, 154, 841-848.
- Yan, K., Xu, H., e You, L. (2015). Rheological properties of asphalts modified by waste tire rubber and reclaimed low density polyethylene. *Construction and Building Materials*, 83, 143-149.
- Zhang, F., e Hu, C. (2016). The research for crumb rubber/waste plastic compound modified asphalt. *J. Therm Anal Calorim*, 124, 729-741.

CAPÍTULO 3: ARTIGO 3

**ESTUDO DA ESTABILIDADE E DISTRIBUIÇÃO DO POLÍMERO NA MATRIZ
BETUMINOSA DO PMB FEITO COM PASTILHAS DE POLÍMEROS
RECICLADOS**

Luzana Leite Brasileiro¹, Fernando Moreno-Navarro², Raúl Tauste Martínez², José Milton

Elias de Matos¹, Maria del Carmen Rubio-Gómez²

¹Universidade Federal do Piauí (UFPI), Campus Universitário Ministro Petrônio Portela,

Av. Universitária, S/N, Bairro Ininga, Teresina, Piauí, Brasil.

²Universidade de Granada (UGR), Campus Fuentenueva, Calle Severo Ochoa, S/N, 18071,

Granada, Espanha.

RESUMO

O ligante modificado com polímeros é utilizado para melhorar a suscetibilidade dos pavimentos a ações de carga e variações de temperatura, no entanto a separação de fases ocasionada pela baixa compatibilidade entre polímero e ligante asfáltico inviabiliza a comercialização de betumes modificados com polímeros (PMB) que poderiam ter melhor rendimento que o ligante convencional e que seriam mais baratos que os PMBs atualmente existentes no mercado. Portanto, o objetivo deste estudo foi analisar a estabilidade ao armazenamento e a homogeneidade de um ligante modificado utilizando pastilhas de polímeros reciclados (polietileno e borracha moída de pneus). A estabilidade ao armazenamento foi analisada através dos testes de ponto de amolecimento e testes reológicos das amostras superiores e inferiores dos ligantes modificados armazenados sob alta temperatura e a análise da distribuição do polímero na matriz betuminosa (para verificar a homogeneidade do ligante modificado fabricado) utilizou uma metodologia na qual uma amostra foi separada em quatro amostras menores imediatamente depois de sua fabricação e foram realizados testes reológicos e o cálculo da razão de separação, para analisar a variabilidade dos resultados. Através do estudo de estabilidade ao armazenamento, constatou-se que uma baixa diferença de ponto de amolecimento entre as amostras superiores e inferiores não é suficiente para considerar os ligantes estáveis ao armazenamento e, os testes reológicos indicam uma típica separação de fases entre ligante e polímeros para os PMBs estudados. Os resultados da análise da distribuição do polímero na matriz betuminosa indicam que, para uma baixa quantidade de polímeros adicionado ao betume, o PMB pode ser considerado homogêneo e assim ser utilizado imediatamente após sua fabricação em misturas asfálticas, garantindo ganhos significativos de propriedades aos pavimentos e conseqüentemente, redução nos custos de manutenção.

Palavras-Chaves: PMB, betume, polímeros reciclados, estabilidade ao armazenamento.

ABSTRACT

The polymer modified binder is used to improve the susceptibility of pavements to load actions and temperature variations, however the phase separation caused by the low compatibility between polymer and asphalt binder makes it impossible to commercialize of polymer modified bitumen (PMB) that could have better performance than the conventional binder and would be cheaper than the PMBs currently on the market. Therefore, the aim of this study was to analyze the storage stability and homogeneity of the blend of a modified binder using recycled polymer pellets (polyethylene and ground tire rubber). The storage stability was analyzed by softening point tests and rheological tests of the upper and lower samples of the modified binders stored under high temperature and the analysis of the distribution of the polymer in the bituminous matrix (to verify the homogeneity of the modified binder manufactured) used a methodology in which a sample was separated into four smaller samples immediately after its manufacture and rheological tests and the calculation of the separation ratio were performed to analyze the variability of the results. Through the storage stability study, it was found that a low softening point difference between upper and lower samples is not sufficient to consider the binders stable to storage at high temperatures, and rheological tests indicate a typical phase separation between binder and polymers for the PMBs studied. The results of the analysis of the polymer distribution in the bituminous matrix indicate that, for a low amount of polymers added to the bitumen, the PMB can be considered homogeneous and thus be used immediately after its manufacture in asphalt mixtures, guaranteeing significant gains of properties to the pavements and consequently, reduction in maintenance costs.

Palavras-Chaves: PMB, bitumen, recycled polymers, storage stability.

1. INTRODUÇÃO

Durante as últimas décadas, o número de veículos por cidadão, a velocidade dos veículos e a carga de tráfego aumentaram consideravelmente. Tal sobrecarga, juntamente com as condições adversas de temperatura a que estão sujeitos os pavimentos, provocam o surgimento de patologias e consequente redução da vida útil e aumento dos custos de manutenção (Navarro et al., 2010; Lyne et al., 2013; Pollaco et al., 2015). Isso ocorre devido às propriedades viscoelásticas do material betuminoso, uma vez que em períodos frios (ou em altas frequências de carga), as misturas betuminosas se comportam de uma maneira mais rígida e, portanto, são mais suscetíveis ao aparecimento de rachaduras prematuras devido a fadiga, e durante os períodos de calor (ou em baixas frequências de carga), funcionam de forma mais flexível, mas não tem a consistência necessária para evitar o aparecimento de deformações plásticas (Thom, 2008; Moreno-Navarro e Rubio-Gámez, 2016).

Uma forma de reduzir a suscetibilidade à temperatura e melhorar o rendimento mecânico dos pavimentos betuminosos é com a utilização de Betume Modificado com Polímeros (PMB) (Abd-Allah et al., 2014). Inúmeros estudiosos nos últimos anos têm investigado os mais diversos tipos de polímeros como modificadores das propriedades do ligante (Garcia-Morales et al., 2006; Yan, Xu y You, 2015; Moreno-Navarro et al., 2015; Swamy, Rongali y Jain, 2017; Moreno-Navarro et al., 2018; Liu et al., 2018), inclusive tem-se investigado em grande escala a fabricação de ligantes modificados utilizando resíduos poliméricos, pois além de reduzir o custo do PMB (quando comparado com um PMB feito com polímero sintético), também reduzem o problema do descarte dos resíduos (Sadeque e Patil, 2014; García-Travé et al., 2016; Xu et al., 2017).

Todavia, os PMBs produzidos devem cumprir uma larga lista de requisitos que incluem propriedades mecânicas melhoradas, estabilidade ao armazenamento, viscosidade a alta temperatura compatível com os processos e equipamentos tradicionais de construção de estradas, e ainda um custo razoável. Dadas todas estas limitações, em contraste com a grande disponibilidade de diferentes tipos de polímeros, somente um número muito pequeno de polímeros são utilizados atualmente em aplicações industriais (Polacco et al., 2015).

A estabilidade ao armazenamento em altas temperaturas do PMB é uma propriedade importante para a produção e uso do PMB, visto que, quando o PMB se armazena sob condições de alta temperatura e estado estático, o polímero modificador pode condensar-

se, segregar-se ou estratificar-se devido à falta de compatibilidade entre o polímero e o ligante, afetando assim, as propriedades da mistura betuminosa (Fang et al., 2009; Xu y Huang, 2010). Geralmente, os polímeros empregados diferem muito da matriz betuminosa em peso molecular, polaridade, solubilidade e estrutura química (Masson et al., 2003; Fang et al., 2013).

Muitos autores tem estudado a incorporação de agentes compatibilizantes com o objetivo de melhorar a dispersão do polímero no ligante e assim a mistura se manter estável sob altas temperaturas: o enxerto de anidrido maleico ao polímero pode melhorar sua polaridade (Jun et al., 2008; Vargas et al., 2013; Ma et al., 2016), a organomontmorilonita (Fang et al., 2014), nano argilas (Sureshkumar et al., 2010) e nanosílica (Han et al., 2017) favorecem a interação entre o polímero e o ligante; a irradiação com feixe de elétrons é um processo que permite a formação de radicais livres no polímero e contribui com a criação de ligações químicas entre o aglutinante e o polímero (Ahmedzade et al., 2014), a desvulcanização da borracha (Xu et al., 2017), etc. No entanto, todas as técnicas e materias utilizados para melhorar a interação entre ambos os materiais tornam o PMB mais caro ainda e não viabilizam sua difusão no mercado.

O teste mais comumente utilizado para a análise da estabilidade ao armazenamento é conhecido como “teste de tubo” e é utilizado em todo o mundo, no qual se coloca uma amostra de PMB em um tubo vertical a alta temperatura por um certo período de tempo. Isso simula o armazenamento em alta temperatura na ausencia de agitação e corte, durante o qual o betume e o polímero podem se separar (Polacco et al., 2015). No entanto, este teste somente analisa se o polímero se segrega do ligante sob condições de armazenamento estático, não avalia a distribuição do polímero na matriz betuminosa sob condições de agitação constante. Por este motivo, este estudo é de grande importancia, uma vez que, em uma usina asfáltica um PMB pode ser fabricado sob condições de agitação e corte (por um determinado periodo de tempo e temperatura), e imediatamente depois ser utilizado na fabricação de misturas asfálticas (ou simplesmente ser armazenado sob condições de agitação constante), de tal forma que produza misturas asfálticas de propriedades melhoradas e homogêneas, caso contrario, não serve para uso. Com base nisso, este estudo apresenta uma análise da estabilidade ao armazenamento dos PMBs fabricados no estudo de Brasileiro et al. (2019a), como também um análise da distribuição do polímero na matriz ligante, de forma a investigar a estabilidade do PMB sob condições de armazenamento dinâmico.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATERIAIS

Este estudo utilizou a combinação de plastômero e elastômero como modificadores do ligante asfáltico uma vez que os plastômeros proporcionam uma maior rigidez que os elastômeros em altas temperaturas (Yan et al., 2015; Brasileiro et al., 2019b) enquanto os elastômeros promovem uma maior recuperação elástica (Cong et al., 2013), proporcionando um melhor desempenho em baixas temperaturas, de tal forma que seu uso conjunto é realmente interessante. Os polímeros elegidos para modificar o ligante asfáltico foram o polietileno de baixa densidade (PEBD, plastômero) reciclado e a borracha de pneus (CR, elastômero), pois são amplamente gerados em qualquer lugar do mundo e existem em grande disponibilidade.

O PEBD utilizado é proveniente de resíduos e possui formato de grânulos, com densidade de $0,92 \text{ g/cm}^3$. O CR em migalhas com tamanho máximo das partículas de 0,4 mm possui densidade de $1,17 \text{ g/cm}^3$. O ligante utilizado para fabricação do PMB foi um betume convencional de grau de penetração 50/70 (penetração 50 dmm e ponto de amolecimento $52,4 \text{ }^\circ\text{C}$) e o ligante modificado fabricado em refinaria utilizado como referencia para comparação dos resultados foi o PMB 45/80-65 (penetração 56 dmm e ponto de amolecimento $65,0 \text{ }^\circ\text{C}$).

2.2 FABRICAÇÃO DAS PASTILHAS DE POLÍMEROS RECICLADOS

Com o objetivo de facilitar o processo de modificação do ligante em uma usina asfáltica, se imaginou que a utilização de pastilhas de polímeros combinados seria mais fácil de controlar a dosificação e incorporação ao ligante que a utilização de varios polímeros separadamente, sugerindo modificações simples e de baixo custo no processo de fabricação do PMB.

Desta forma, pastilhas de CR e PEBD foram feitas com uma proporção 20/80 (20% PEBD e 80% CR), utilizando um recipiente de porcelana, uma chama, um dissipador de energia e uma espátula. O CR foi tratado previamente com um aditivo rejuvenecedor para facilitar o amolecimento das partículas de borracha e sua posterior digestão no aglutinante. Além disto, este aditivo atuaria também como um corretor da alta rigidez esperada devido à presença do PEBD e CR. A quantidade de rejuvenecedor agregado foi de 10% em peso de CR com um tempo de interação de 2 horas à temperatura ambiente. Depois deste tempo, o seguinte passo foi aquecer o PEBD a $160 \text{ }^\circ\text{C}$ e misturá-lo com o CR. Finalmente, a mistura resultante se estira

formando uma pastilha de polietileno e borracha reciclados (*Recycled Rubber Polyethylene Flake*, RRPf) que se deixa esfriar para que o polietileno se endureça formando um polímero combinado único. Tais pastilhas podem ser agregadas ao aglutinante quente, produzindo a fusão da parte PEBD da pastilha (que se combina com o ligante) e a consequente dispersão da parte CR tratada na matriz gerada.

As pastilhas foram fabricadas na proporção de 20/80 (20% PEBD e 80% CR) com base na relação entre o conteúdo ótimo de cada polímero encontrado no estudo de Brasileiro et al. (2009b), que é em torno de 3% a 5% para PEBD e 10% para GTR. A quantidade total de pastilhas incorporadas ao ligante asfáltico – 6,25% e 12,5% – foram definidas de forma a tentar alcançar os resultados que o SBS apresenta em conteúdos mais baixos.

2.3 PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

As pastilhas de polímeros reciclados (RRPF) foram adicionadas ao betume (B 50/70) por via úmida em duas porcentagens: 6,25% e 12,5% em peso de ligante. As composições das quantidades de cada polímero separado se encontra na Tabela 3.1, neste cálculo, o rejuvenescedor é considerado como parte de CR, embora a quantidade que este aditivo representaria no peso do betume (10% do teor de CR) também seja apresentada.

O betume B 50/70 foi previamente aquecido a 165°C e depois as pastilhas foram incorporadas iniciando um processo de agitação a 350 rpm durante o tempo de digestão de 1h, o qual proporcionou uma mistura visualmente homogênea.

Tabela 3.1. Composição das pastilhas de polietileno e borracha reciclados (RRPF)

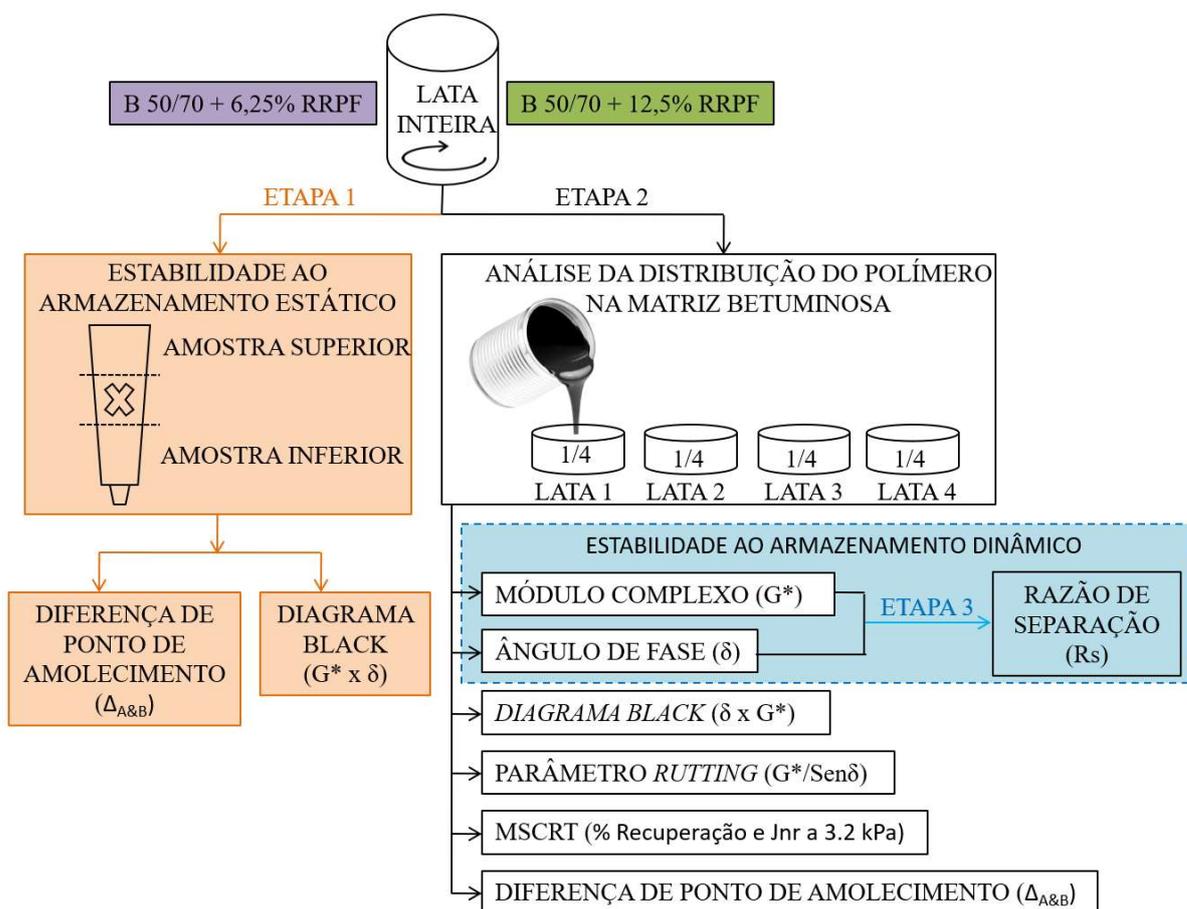
Betume modificado	Conteúdo de RRPf (%)	Conteúdo de borracha fragmentada (CR) (%)	Conteúdo rejuvenescedor (%)	Conteúdo de PEBD (%)
B 50/70 + 6,25% RRPf	6,25%	5,0%	0,5%	1,25%
B 50/70 + 12,50% RRPf	12,5%	10,0%	1,0%	2,5%

2.4 PROJETO EXPERIMENTAL

Foram produzidas duas latas inteiras de cada PMB, com a quantidade aproximada de 743,75g cada lata de PMB com 6,25% de RRPf (700g de betume + 43,75g de RRPf) e 787,50g cada lata de PMB com 12,5% de RRPf (700g de betume + 87,5g de RRPf), quantidade necessária para a realização de todos os métodos de ensaio.

A Figura 3.1 resume o procedimento metodológico aplicado neste estudo. A Etapa 1 deste estudo consistiu em analisar a estabilidade ao armazenamento dos PMB's a altas temperaturas sem agitação e se realizou o procedimento estabelecido na norma europeia EN 13399 (UNE, 2010), o qual consiste em manter uma amostra de PMB durante três dias (72h) em um tubo vertical de alumínio a 180°C. Uma vez que a amostra esfria, a mesma é cortada em três partes iguais e são analisados os dois extremos (amostra superior e amostra inferior) para avaliar as possíveis diferenças de suas características. As amostras superior e inferior foram analisadas quanto à diferença de ponto de amolecimento e quanto às propriedades reológicas representadas através de *Diagramas Black* (gráfico de ângulo de fase vs. módulo complexo).

Figura 3.1 – Esboço do procedimento de teste



A Etapa 2 do estudo consistiu em analisar a distribuição do polímero na matriz betuminosa dos PMBs imediatamente depois de fabricados, utilizando uma metodologia de separação da amostra inicial (chamada de lata inteira) em quatro latas com quantidade aproximada de ¼ do peso da lata inteira, com o objetivo de analisar a variabilidade dos resultados produzidos pelas amostras separadas e o seu comportamento mecânico quando comparado com o betume de origem e com o betume modificado de referência. Para avaliar a

variação dos resultados do PMB das quatro latas, foi realizada uma caracterização reológica (módulo complexo, ângulo de fase, *Diagramas Black*, parâmetro *rutting* e ensaio de recuperação de fluência de esforço múltiplo) e ensaio de estabilidade ao armazenamento através da diferença de ponto de amolecimento de amostras superiores e inferiores (EN 13399 – UNE, 2010). Os resultados obtidos dos ensaios nas quatro latas foram comparados com os resultados da lata inteira, do ligante de origen B 50/70 e do ligante modificado de referência PMB 45/80-65.

A Etapa 3 utilizou o cálculo da razão de separação para definir se a variação entre os resultados apresentados na Etapa 2 das quatro latas são característicos de um ligante homogêneo (que possa ser utilizado imediatamente depois de fabricado ou em condições de armazenamento sob agitação constante) ou não. Os parâmetros utilizados para calcular a razão de separação entre as quatro latas foram o módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ).

2.5 MÉTODOS DE ENSAIO

O ponto de amolecimento (teste do anel e bola) foi determinado de acordo com a especificação EN 1427. Neste ensaio, uma bola de aço em um anel cheio com uma amostra de ligante são esfriados em um banho de água a 5 °C. Depois de uma duração de 15 minutos, o anel e a bola são aquecidos a uma velocidade constante (5 °C/min) em um banho de água com um aparato especial. O ponto de amolecimento é a temperatura registrada quando a bola alcança uma placa a 25,4 mm (UNE, 2007). A diferença de temperatura de anel e bola ($\Delta_{A\&B}$) é obtida pela diferença dos pontos de amolecimento da amostra inferior e da amostra superior do tubo de ensaio do teste EN 13399 (UNE, 2010).

As propriedades reológicas dos aglutinantes foram medidas utilizando um reômetro de cisalhamento dinâmico (*Dynamic Shear Rheometer*, DSR) de acordo com a norma EN 14770. O procedimento é baseado na determinação em modo esforço cortante oscilatório do módulo complexo (G^*) e o ângulo de fase (δ) dos ligantes em um intervalo de frequências e temperaturas de ensaio (UNE, 2012). A partir dos resultados de G^* e δ , isócronas para analisar o desenvolvimento de suas propriedades em função da temperatura foram representadas a uma frequência constante de 5 Hz. Para avaliar o comportamento termo-reológico do material, *Diagramas Black* foram utilizados e para analisar a resistência à formação de trilha de roda no pavimento imediatamente depois da construção (resistência *rutting*) foi determinado o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$, que representa uma resposta mecânica a curto prazo.

O ensaio MSCRT (*Multiple Stress Creep and Recovery Test*) foi utilizado para identificar a presença de resposta elástica em um ligante submetido à deformação por cisalhamento e recuperação com dois níveis de estresse a uma temperatura específica usando o DSR de acordo com a norma EN 16659. A amostra é carregada com tensão constante por 1s, depois se permite a recuperação por 9s. Os dez ciclos de fluência e recuperação ocorrem em uma tensão de corte de fluência de 100 Pa, seguidos por outros dez ciclos de tensão de cisalhamento de deformação de 3200 Pa. Então, a tensão média não recuperável para os 10 ciclos de fluência e recuperação é dividida pela tensão aplicada para aqueles ciclos que produzem a compliância não recuperável (J_{nr}) (UNE, 2016). O teste foi realizado em três temperaturas: 45, 64 e 70 °C.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESTABILIDADE AO ARMAZENAMENTO ESTÁTICO

Quando não há compatibilidade entre o ligante e o polímero, a separação de fases pode ocorrer no armazenamento a altas temperaturas sem agitação, o que resulta em um betume heterogêneo que não pode ser utilizado para a fabricação de misturas asfálticas (Polacco et al., 2005; Yu et al., 2015). Os autores têm utilizado como parâmetro para analisar a estabilidade ao armazenamento que a diferença entre o ponto de amolecimento da parte superior e inferior do tubo da amostra não pode ultrapassar 2,5 °C (Jun et al., 2008; Luo & Chen, 2011), 3 °C (Saboo & Kumar, 2016) ou 4 °C (Kalantar et al., 2012; Vargas et al., 2013; Garcia-Travé et al., 2016).

Na Tabela 3.2, os resultados do teste de tubo indicam que o betume modificado B 50/70 + 6,25% RRPF seria estável ao armazenamento, inclusive quanto ao parâmetro mais rigoroso, uma vez que a diferença das temperaturas de anel e bola é inferior a 2,5 °C. No entanto, a adição de 12,5% de RRPF fez com que o betume modificado fosse muito suscetível à separação de fases durante o armazenamento, com um valor de $\Delta_{A\&B}$ de 10,1 °C.

Tabela 3.2. Diferença de temperatura de anel e bola dos PMBs.

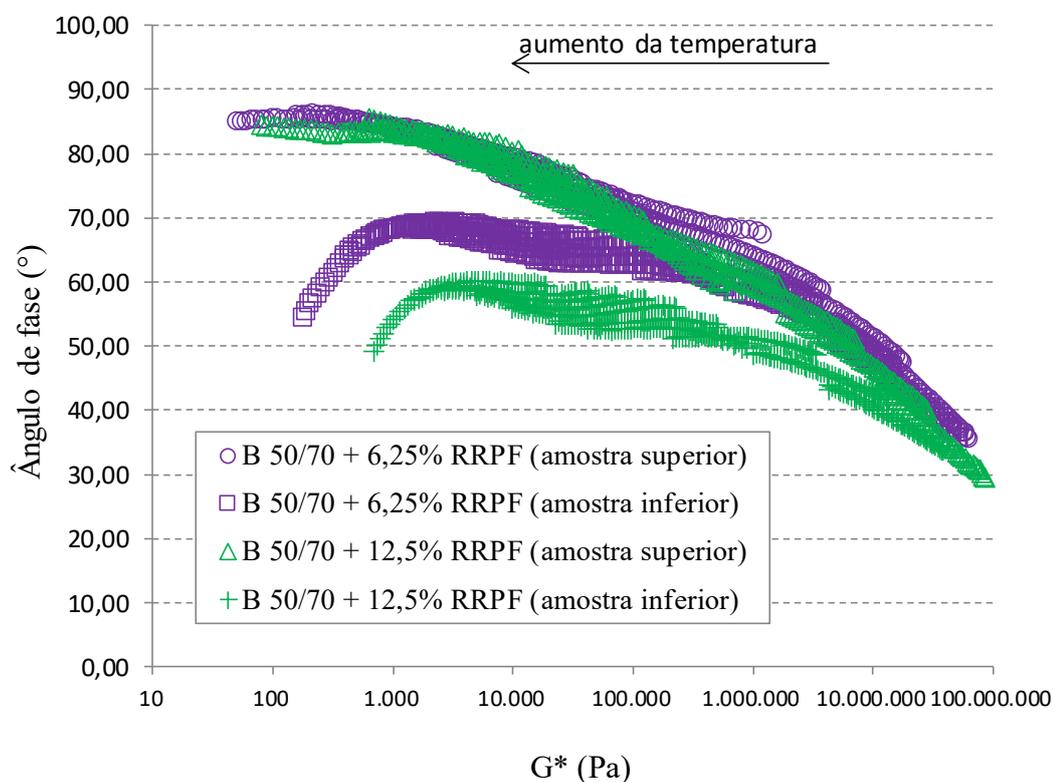
Betumes modificados	Ponto de amolecimento da amostra inferior (°C)	Ponto de amolecimento da amostra superior (°C)	$\Delta_{A\&B}$ (°C)
B 50/70 + 6,25% RRPF	56,7	54,4	2,3
B 50/70 + 12,5% RRPF	66,7	56,6	10,1

Os *Diagramas Black* representam a diferença entre as curvas de $G^* \times \delta$ das amostras superiores e das amostras inferiores dos PMBs depois de armazenados por 72h a 180°C (Figura 3.2). Observamos uma diferença entre as curvas superiores e inferiores e essa diferença aumenta com o aumento da temperatura. Observamos também curvas suaves das amostras superiores, o que caracteriza um comportamento termo-reologicamente simples (similar à curva de um betume puro), característico de um ligante com ausência (ou pequena quantidade) de polímeros e curvas com um comportamento termo-reologicamente complexo (devido à presença do polímero) das amostras inferiores.

A diferença entre as curvas superiores e inferiores dos dois PMBs, tanto com 6,25% como com 12,5% de RRPF, é característico de uma típica de uma separação de fases entre os materiais. As curvas identificam uma grande redução dos ângulos de fase das amostras

inferiores quando comparadas com as amostras superiores devido uma maior presença de polímeros, comprovando assim a separação de fases ocasionada pela segregação do polímero para o fundo do tubo e essa diferença de ângulo de fase é maior à medida que aumenta a quantidade de RPPF. Segundo Pollaco et al. (2015) as diferenças entre as amostras superiores e inferiores podem ser quantitativamente e/ou qualitativamente avaliadas. Este é um ponto importante porque um resultado de “estável” determinado pelo método das diferenças de ponto de amolecimento (análise quantitativa), pode ser uma informação incompleta, uma vez que um $\Delta_{A\&B}$ por baixo do limite permitido pode afetar significativamente outras propriedades. Além disso, um PMB com uma quantidade pequena de polímero pode permanecer por baixo dos limites de estabilidade mesmo depois de uma separação considerável entre os materiais.

Figura 3.2 – Diagramas Black das amostras superiores e inferiores dos PMBs



Também foi observado que as duas curvas das amostras inferiores dos PMBs (B 50/70 + 6,25% RPPF e B 50/70 + 12,5% RPPF) apresentam uma curva acentuada para baixo devido a uma redução do ângulo de fase em elevadas temperaturas, o que resulta em uma melhora do comportamento elástico e deformações permanentes dos ligantes. Tal comportamento também ocorreu nos estudos de Araya et al. (2012), Celauro et al. (2012) e Vargas et al. (2013). Todavia, essa resposta reológica instável pode ser representativa de uma separação de fases entre o polímero e a matriz betuminosa, sugerindo não existir uma rede de

polímeros uniformemente distribuída no aglutinante através de ligações químicas que garantam a produção de PMBs homogêneos, uma vez que a fase polimérica com característica elástica tem prevalência sobre o comportamento viscoso da fase betuminosa. Tal resultado está de acordo com o resultado de FTIR do estudo de Brasileiro et al. (2019a), o qual demonstrou o não aparecimento de novos grupos funcionais nos PMBs fabricados, representando apenas uma modificação física do aglutinante.

Tal resultado evidencia que mesmo para uma pequena quantidade de polímero, quando não há compatibilidade entre polímero e ligante, não é possível seu armazenamento a altas temperaturas em condições estáticas, no entanto os métodos de ensaio não são suficientes para analisar a qualidade do PMB em condições de armazenamento sob agitação constante (ou para ser utilizado imediatamente depois de fabricado sob agitação), por este motivo foi realizada a segunda etapa deste estudo: a análise da distribuição do polímero na matriz betuminosa.

3.2 ANÁLISE DA DISTRIBUIÇÃO DO POLÍMERO NA MATRIZ BETUMINOSA

O módulo complexo (G^*) está relacionado com a resistência à deformação permanente quando uma estrada asfaltada está submetida a esforços cortantes e o ângulo de fase (δ) é uma função da resposta viscoelástica do material (Newman, 1998). Os resultados indicam que a rigidez dos PMBs (com 6,25% e 12,5% de RPPF) melhoram com a modificação, posto que os betumes modificados podem ser mais resistentes às tensões de cisalhamento que o ligante de origem (Figura 3.3) e que há uma diminuição do δ quando comparado com o betume base, representando uma maior resposta elástica (Figura 3.4). Todavia, há uma variação entre os resultados das latas inteiras e as quatro latas, que não pode ser desconsiderado.

As Figuras 3.3a e 3.4a, que representam o B 50/70 + 6,25% RPPF, apresentam uma uniformidade dos resultados, visto que todas as latas têm comportamento similar, enquanto que as Figuras 3.3b e 3.4b, do PMB com 12,5% de RPPF, apresentam uma grande variedade de resultados. Quanto maior a quantidade de polímeros na matriz betuminosa, mais heterogênea é sua distribuição. Polacco et al. (2015) afirma que uma heterogeneidade sobresaliente indica uma compatibilidade débil. Fang et al. (2013) em seu estudo com polietileno chegou à conclusão que o processo de modificação é um processo físico, o que favorece a heterogeneidade do material uma vez que não há ligações químicas fortes para manter uma rede de polímeros uniformemente distribuída.

Figura 3.3 – Módulo complexo a) B 50/70+6,25%RRPF; b) B 50/70+12,5%RRPF

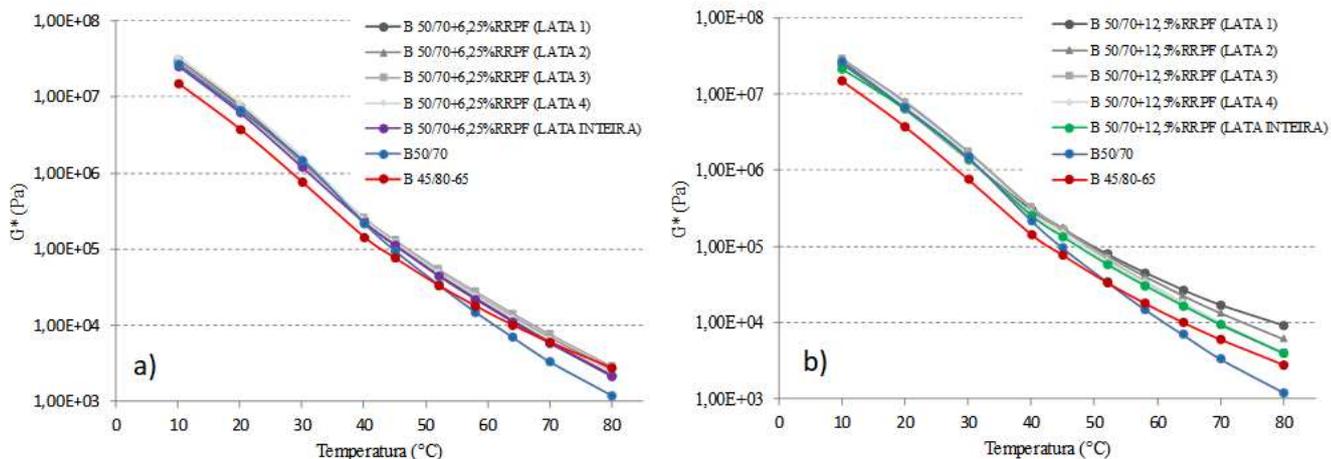
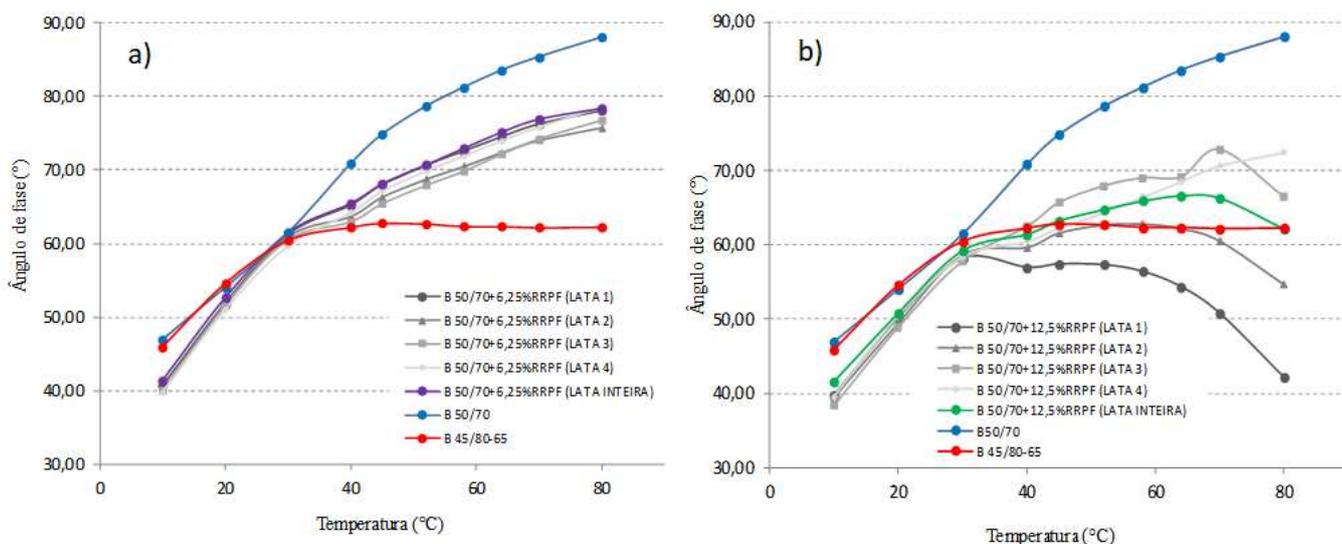


Figura 3.4 – Ângulo de fase a) B 50/70+6,25%RRPF; b) B 50/70+12,5%RRPF

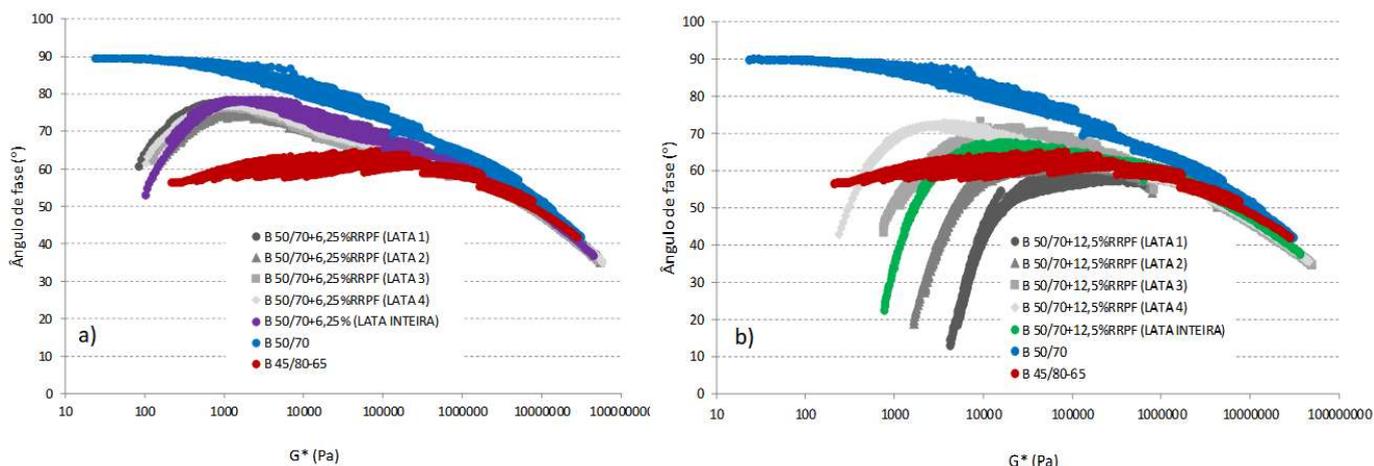


O ângulo de fase geralmente é considerado como um parâmetro mais sensível para entender as estruturas de fase dos betumes modificados por polímeros que o módulo complexo (Ahmedzade et al., 2014). Ao transferir o ligante modificado da lata inteira para as quatro latas, a quantidade de polímero, pelo fato de não possuir uma rede intertravada de polímeros, é transferida de forma desigual. Na Figura 3.4b, na distribuição do B 50/70+12,5% RRPF, a lata 1 recebeu uma quantidade maior de polímero (devido a um menor ângulo de fase), seguido pela lata 2, lata 3 e lata 4, respectivamente, tendo a lata 4 a menor quantidade de polímero. O resultado da lata inteira apresentou uma posição mediana entre as quatro latas. Por conter uma quantidade menor de polímeros no B 50/70 + 6,25% RRPF, a distribuição desigual do polímero nas quatro latas não é tão acentuada, estando todos os resultados muito próximos e com

comportamento similar, sugerindo uma possível homogeneidade do PMB devido a estabilidade dos resultados (Figura 3.4a).

Na Figura 3.5 observamos os *Diagramas Black* dos dois PMBs. Tal diagrama nos fornece uma visão mais ampla do comportamento reológico dos ligantes modificados. O B 50/70+6,25%RRPF apresenta um comportamento reológico intermediário entre o B 50/70 e o PMB comercial de referência, enquanto o B 50/70+12,5%RRPF apresenta um comportamento mecânico próximo ao B 45/80-65, devido à maior quantidade de RRPf, porém com comportamento desuniforme entre as 4 latas. Conforme observado na Figura 3.4b, na Figura 3.5b também notamos uma quantidade decrescente de polímero da lata 1 para a lata 4.

Figura 3.5 – *Diagramas Black* a) B 50/70+6,25% RRPf; b) B 50/70+12,5% RRPf

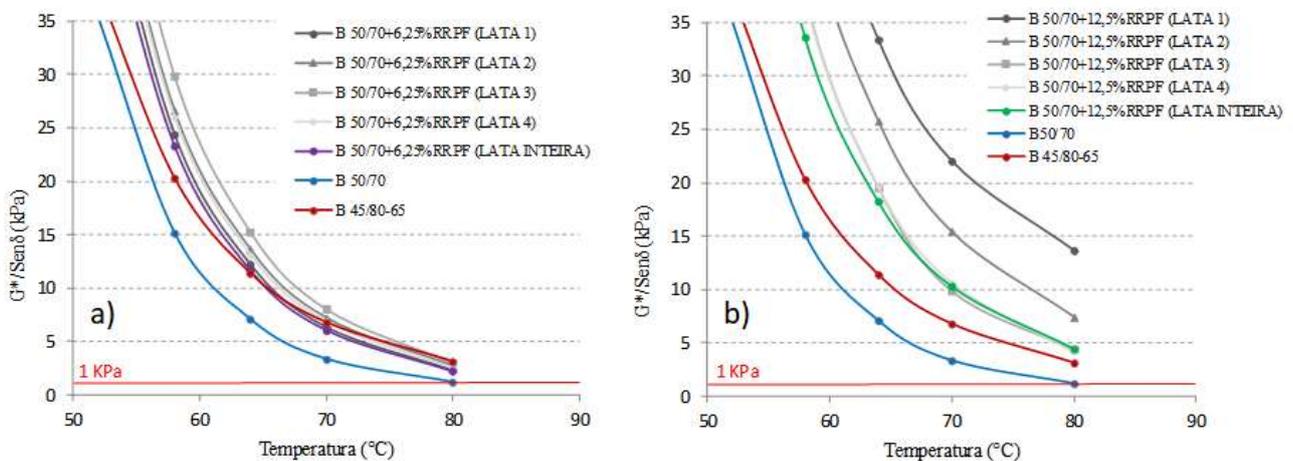


A classificação realizada através do pavimento de rendimento superior (SUPERPAVE, SHRP) enfatiza o parâmetro *rutting* ($G^*/\text{sen}\delta$) como o melhor critério para determinar a temperatura máxima de uso do aglutinante para garantir um bom rendimento. Para controlar a formação de trilha de roda no período imediatamente depois da execução do pavimento, o parâmetro $G^*/\text{sen}\delta$ deve ser maior que 1,0 kPa para o betume na temperatura mais elevada do projeto de pavimentação (Kennedy et al., 1994), então quanto maior $G^*/\text{sen}\delta$ de um ligante, melhor é a resistência à deformação plástica (Xu et al., 2017).

Observando a Figura 3.6, o betume base tem uma temperatura de falha aproximadamente igual a 80 °C ($G^*/\text{sen}\delta = 1\text{Kpa}$) e os dois ligantes modificados, B 50/70+6,25% RRPf (Figura 3.6a, lata inteira) e B 50/70+12,5% RRPf (Figura 3.6b, lata inteira), para uma mesma temperatura, têm menor sensibilidade à temperatura e maior resistência à formação de trilha de roda no pavimento que o betume de origem, inclusive igual

ou melhor que o ligante modificado em refinaria B 45/80-65. Todavia, há uma grande variabilidade nos resultados das quatro latas, quando comparadas entre si e com a lata inteira, e essa divergência de resultados é maior no B 50/70+12,5%RRPF (Figura 3.6b), devido a uma maior quantidade de polímeros. Na Figura 3.6a, à medida que aumenta a temperatura, os resultados ficam mais próximos e apresentam comportamento similar sugerindo uma mesma temperatura de falha para todas as latas, mas na Figura 3.6b, as temperaturas de falha serão bem maiores para as latas 1 e 2 que para as demais latas e para a lata inteira, o que está de acordo com os resultados apresentados nas Figuras 3.3b, 3.4b e 3.5b, onde percebemos haver mais polímero nas latas 1 e 2 que nas demais latas.

Figura 3.6 – Parâmetro Rutting a) B 50/70+6,25% RRPF; b) B 50/70+12,5% RRPF

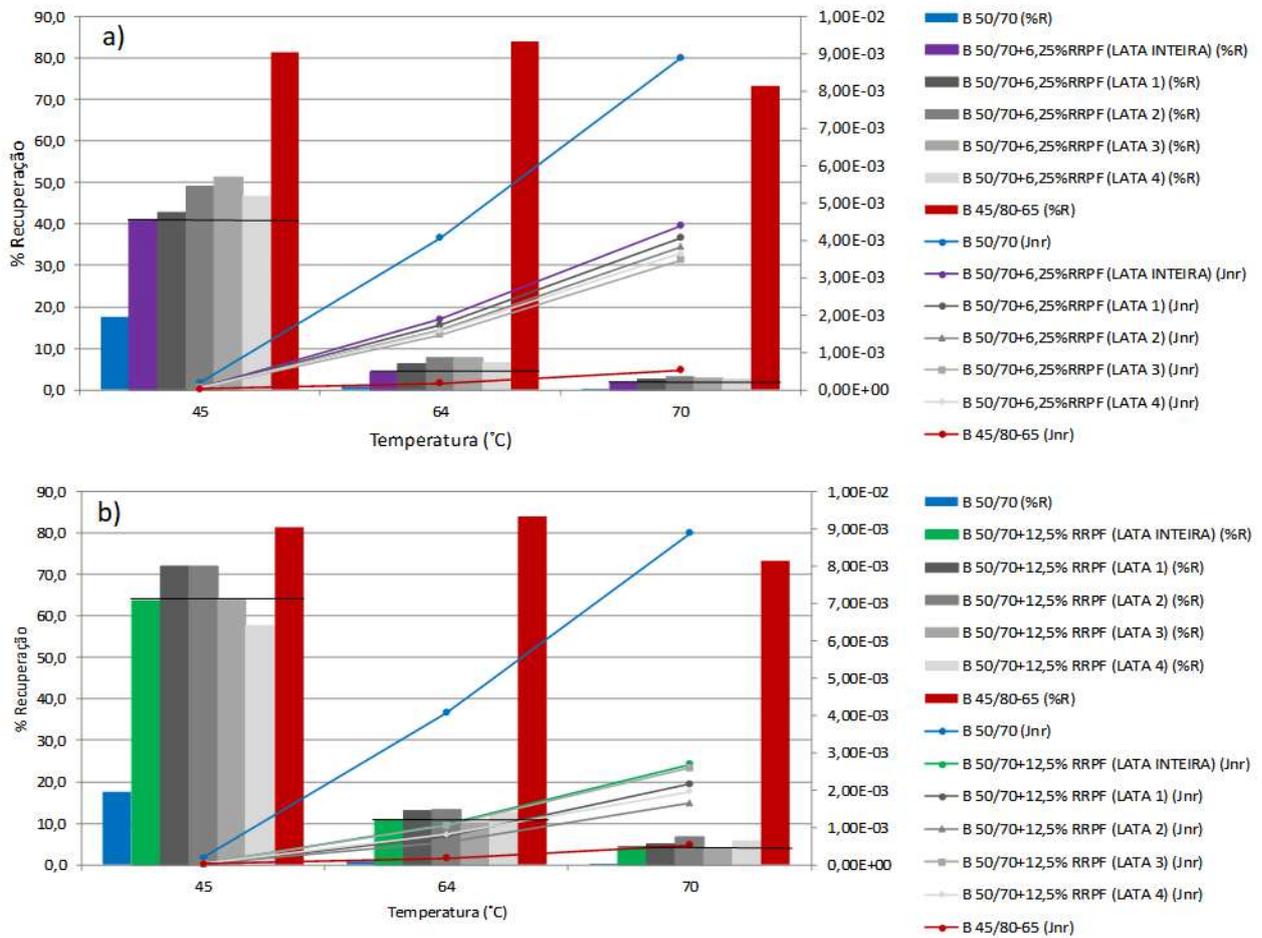


Na Figura 3.7, comparando os resultados dos PMBs (com 6,25% e 12,5% RRPF) na temperatura de 45 $^{\circ}C$, ambos obtiveram uma maior porcentagem de recuperação que o betume B50/70, no entanto quando a temperatura aumenta o efeito do RRPF no PMB torna-se menos notável (sugerindo novamente uma separação de fases em altas temperaturas). O B 45/80-65 apresenta resultados mais constantes mesmo em temperaturas mais elevadas, visto que o ligante modificado em refinaria não apresenta separação de fases. Todavia, o RRPF foi responsável pela redução da quantidade de tensão não recuperada do betume em temperaturas típicas de serviço, mesmo não alcançando os valores obtidos pelo B 45/80-65.

Em relação às quatro latas com ligante modificado, a diferença entre os resultados identifica uma distribuição não homogênea do polímero na matriz betuminosa e essa diferença diminui à medida que a temperatura aumenta. Na Figura 3.7b, observamos que as latas 1 e 2 têm uma maior quantidade de polímero (conforme observado em resultados anteriores), o que proporciona uma maior recuperação, chegando próximo ao resultado do ligante comercial B 45/80-65 (para temperatura de 45 $^{\circ}C$). Os valores de Jnr de todos os ligantes aumentaram com

o aumento da temperatura devido ao domínio da resposta viscosa dos materiais que aumenta a dissipação de energia que causa deformações irreversíveis. Comparando os PMBs fabricados com o betume de origem, os valores de *Jnr* diminuíram, uma vez que diminuiu a tendência à formação de deformações irreversíveis, chegando mais próximos do ligante modificado de referencia, inclusive quando se aumenta a quantidade de RPPF.

Figura 3.7 – Porcentagem de valores de recuperação e *Jnr* obtidos em testes MSCR a) B 50/70+6,25% RPPF; b) B 50/70+12,5%RPPF



Mesmo sabendo que um simples teste de diferença de temperatura de anel e bola não é suficiente para analisar a estabilidade ao armazenamento estático a altas temperaturas, decidiu-se analisar a diferença de $\Delta_{A\&B}$ entre as amostras superiores e inferiores das quatro latas (Tabela 3.3), para observar a variabilidade dos resultados. Assim como nos demais resultados, há uma variação de $\Delta_{A\&B}$ entre as latas, o que sugere que o polímero não se distribui homogeneamente, todavia como a quantidade de polímero é pequena no B 50/70+6,25% RPPF,

todos os resultados podem ser considerados estáveis ao armazenamento segundo a literatura uma vez que os resultados foram inferiores a 4 °C.

Os resultados do B 50/70+12,5%RRPF estão de acordo com os resultados anteriores (G^* , δ , *Diagrama Black*, MSCRT) comprovando que a lata 1 tem maior quantidade de polímero e que a lata 4 tem a menor quantidade, em quanto as latas 2 e 3 têm quantidades intermediárias, visto que a diferença de ponto de amolecimento é decrescente da lata 01 para a lata 4. Os resultados além de comprovarem a incompatibilidade entre essa quantidade de polímero e o betume, promovendo a separação de fases quando armazenado sob altas temperaturas, também comprova uma distribuição heterogênea do polímero no PMB, em razão de haver uma variação de $\Delta_{A\&B}$.

Tabela 3.3. Diferença de temperatura de anel e bola dos PMBs (lata inteira e quatro latas)

PMB	Propriedade	Lata Inteira	Lata 1	Lata 2	Lata 3	Lata 4
B 50/70+6,25% RRPF	Ponto de amolecimento amostra superior (°C)	54,4	54,4	54,7	54,0	54,2
	Ponto de amolecimento amostra inferior (°C)	56,7	56,9	57,9	57,6	56,7
	$\Delta_{A\&B}$	2,3	2,5	3,2	3,6	2,5
B 50/70+12,5% RRPF	Ponto de amolecimento amostra superior (°C)	56,6	56,9	56,1	56,6	56,3
	Ponto de amolecimento amostra inferior (°C)	66,7	68,8	67,5	66,7	65,9
	$\Delta_{A\&B}$	10,1	11,9	11,4	10,1	9,6

3.3 ANÁLISE DA VARIAÇÃO DOS RESULTADOS

O B 50/70 + 6,25% RRPF apresentou em todos os testes reológicos um comportamento similar e uma variação pequena dos resultados, mas uma análise complementar é necessária para definir se mesmo com uma pequena variação entre os resultados, o PMB pode ser considerado um produto homogêneo ou não (e se serve para comercialização ou não).

O método utilizado para definir a uniformidade do material foi adaptado da metodologia LAST (*Laboratory Asphalt Stability Test*), publicação nº FHWA-HRT-04-111 de *Federal Highway Administration*. A metodologia LAST considera um armazenamento sob agitação para a homogeneidade do material e a uniformidade da temperatura e utiliza uma pipeta periodicamente para coleta de amostras superiores e inferiores do contêiner sem interromper o processo. A separação de fases é analisada através da relação de separação (R_s), que é calculada dividindo um determinado parâmetro (G^* , δ , ou uma combinação destes) de amostras tomadas nas partes superiores pelas amostras das partes inferiores. Se considera que

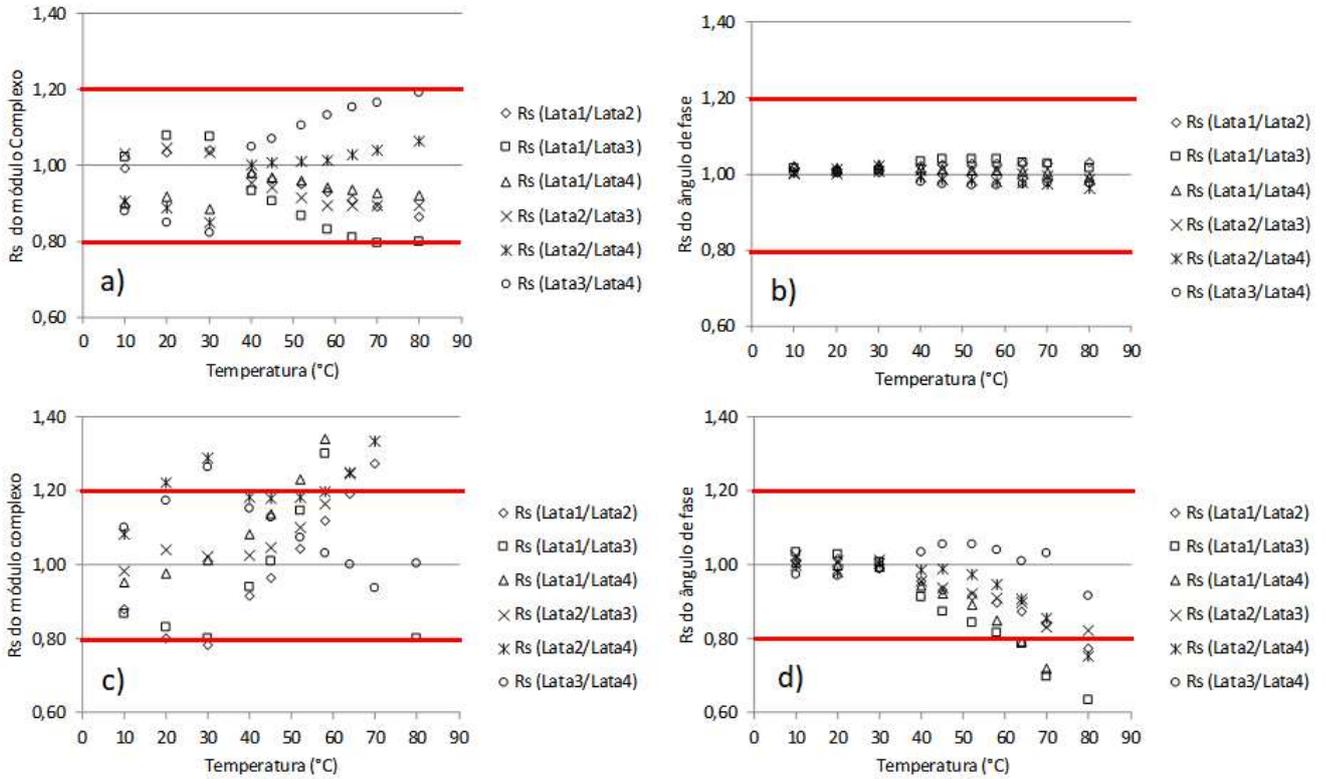
o ligante tem um potencial de separação se as relações não tiverem resultados entre 0,8 e 1,2 (ou seja, se tiverem uma variação maior que 20%) (LAST, 2005).

Wahhat et al. (2016) utilizaram a razão de separação para analisar a estabilidade ao armazenamento de vários tipos de betumes modificados. A razão de separação da maioria dos betumes imediatamente depois de fabricados os caracterizou como homogêneos (somente dois foram considerados heterogêneos) e depois de 48h armazenados sob agitação constante, todos os PMBs tiveram variação menor que 20%.

Neste estudo o PMB recém fabricado (sob determinadas condições de tempo, temperatura e agitação) foi transferido da lata inteira para quatro latas para analisar a uniformidade do material (a variação das propriedades), no entanto para analisar se tal variação entre os resultados o classifica como homogêneo ou heterogêneo é necessária a definição de um parâmetro. Por este motivo, foi utilizada a variação definida na metodologia LAST, máximo de 20% entre os resultados das quatro latas. Caso os resultados apresentassem uma variação inferior ao estabelecido, o PMB pode ser considerado homogêneo em condições de armazenamento sob agitação ou para ser utilizado imediatamente depois de fabricado, o que viabiliza sua difusão no mercado.

Então, foi calculada a relação de separação (R_s) dos resultados de G^* e δ entre todas as latas para todas as temperaturas ensaiadas (10°C a 80°C) e para a frequência constante de 5 Hz (Figura 3.8). A variação de G^* e δ entre todas as latas do B 50/70+6,25% RRPf foi, para todas as temperaturas, entre 0,8 e 1,2 (Figura 3.8a e 3.8b), enquanto que a variação de resultados do B 50/70+12,5% RRPf (Figura 3.8c e 3.8d) ultrapassou este limite, principalmente em altas temperaturas (acima de 58°C).

Figura 3.8 – Variação da razão de separação; a) Variação de G^* do B 50/70+6,25% RRPF; b) Variação de δ do B 50/70+6,25% RRPF; c) Variação de G^* do B 50/70+12,5% RRPF; d) Variação de δ do B 50/70+12,5%RRPF;



4. CONCLUSÕES

Este artigo apresenta uma análise da estabilidade ao armazenamento de PMBs fabricados com pastilhas de polímeros combinados reciclados utilizando CR e PE (RRPF) e analisa também a distribuição dos polímeros na matriz betuminosa. O estudo foi dividido em três etapas: a análise da estabilidade ao armazenamento estático, a distribuição do polímero na matriz betuminosa e a análise da variação dos resultados (uniformidade do material). Para alcançar todos os objetivos propostos, testes de tubo e ensaios reológicos foram realizados. Com base nos resultados obtidos neste estudo, pode-se extrair as seguintes conclusões:

- A determinação da diferença de ponto de amolecimento não é suficiente para analisar a estabilidade ao armazenamento estático sob altas temperaturas, visto que os resultados apresentados no *Diagrama Black* representam uma divergência significativa entre as partes superior e inferior dos dois PMBs (6,25% e 12,5% RRPF), característica de uma separação de fases entre os materiais devido a uma baixa compatibilidade.
- Na análise da distribuição do polímero na matriz betuminosa, os testes reológicos de módulo complexo, ângulo de fase, *Diagrama Black* e *parâmetro Rutting* demonstram que os PMBs têm um rendimento mecânico superior quando comparado com o betume de origem, mas os resultados das quatro latas identificam respostas mecânicas desigual devido a uma variação dos resultados, característico de uma distribuição desuniforme do polímero na matriz betuminosa para os dois PMBs, todavia, essa variação foi menor para o PMB B 50/70 + 6,25% RRPF.
- O teste MSCR demonstra que os dois PMBs têm uma maior capacidade para recuperar deformações e maior resistência à formação de trilha de roda que o betume de origem, mas os resultados demonstram uma separação de fases entre polímero e ligante em altas temperaturas (conforme também observado no *Diagrama Black*) e uma heterogeneidade da distribuição do material, posto que a variação dos resultados identificam quantidades diferentes de polímeros nas quatro latas devido apresentarem respostas mecânicas diferentes.
- O ensaio de estabilidade ao armazenamento determinado através do teste de tubo utilizando a diferença de ponto de amolecimento também identificou a distribuição desigual do polímero na matriz betuminosa devido a uma variação dos resultados. O B 50/70+6,25% RRPF mesmo com uma pequena variação dos valores, ainda assim todas as latas apresentaram valores dentro dos limites de estabilidade.

- O cálculo da razão de separação utilizando os valores de módulo complexo e ângulo de fase entre as quatro latas identificou que a variação entre os parâmetros foi inferior a 20% para o PMB B 50/70+6,25%, de tal forma que, sob condições de agitação constante, este PMB pode ser utilizado na produção de misturas estáveis e com respostas mecânicas consideradas homogêneas (devido a uma baixa variação de resultados).

Com base nos resultados apresentados, o PMB fabricado com baixa quantidade de RRPf é promissor tanto do ponto de vista ambiental, como também econômico e mecânico, uma vez que para uma pequena quantidade de polímero o PMB pode ser estável e homogêneo, gerando resultados uniformes com rendimento superior ao betume convencional, mas não alcança o rendimento mecânico produzido pelo ligante modificado em refinaria.

REFERÊNCIAS

Abd-Allah, A. M., El-Sharkawi Attia, M. I., Abd-Elmaksoud Khamis, M. F. & Deef-Allah, E. M. M. (2014). Effect of Using Polymers on Bituminous Mixtures Characteristics in Egypt. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 11 (4), 54-63.

Ahmedzade, P., Fainleib, A., Günay, T. & Grygoryeva, O. (2014). Modification of bitumen by electron beam irradiated recycled low density polyethylene. *Construction and Building Materials*, 69, 1-9.

Araya, Felipe, González, Álvaro, Delgadillo, Rodrigo, Wahr, Carlos, García, Gabriel, & Zúñiga, Rogelio. (2012). Caracterización reológica avanzada de betunes tradicionales y modificados utilizados actualmente en Chile. *Revista ingeniería de construcción*, 27(3), 198-210.

Brasileiro, L. L., Moreno-Navarro, F., Martínez, R. T., Sol-Sánchez, M. del, Matos, J. M. E., Rubio-Gámez, M. del C. (2019a). Study of the feasibility of producing modified asphalt bitumens using flakes made from recycled polymers. *Construction and Building Materials*, 208, 269-282.

Brasileiro, L., Moreno-Navarro, F., Tauste-Martínez, R., Matos, J., Rubio-Gámez, M. del C. (2019b). Reclaimed polymers as asphalt binder modifiers for more sustainable roads: a review. *Sustainability*, 11 (3), 646.

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

Fang, C. Q., Zhou, S. S., Zhang, M. R., Zhao, S. J., Wang, X. & Zheng, C. Z. (2009). Optimization of the modification technologies of asphalt by using waste EVA from packaging. *Journal of Vinyl & Additive Technology*, 15, 199-203.

Fang, C., Liu, X., Yu, R.; Liu, P. & Lei, W. (2014). Preparation and Properties of Asphalt Modified with a Composite Composed of Waste Package Poly (vinyl chloride) and Organic Montmorillonite. *Journal of Materials Science & Technology*, 30 (12), 1304-1310.

Fang, C., Zhang, Y., Yu, Q., Zhou, X., Guo, D., Yu, R., Zhang, M. (2013). Preparation, Characterization and Hot Storage Stability of Asphalt Modified by Waste Polyethylene Packaging. *Journal of Materials Science & Technology*, 29 (5), 434-438.

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

García-travé, G., Tauste, R., Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M. & Rubio-Gámez, M. C. (2016). Use of Reclaimed Geomembranes for Modification of Mechanical Performance of Bituminous Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 28 (7), 04016021.

Han, L., Zheng, M., Li, J., Li, Y., Zhu, Y. & Ma, Q. (2017). Effect of nano silica and pretreated rubber on the properties of terminal blend crumb rubber modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 157, 277-291.

- Jun, L., Yuxia, Z. & Yuzhen, Z. (2008). The research of GMA-g-LDPE modified Qinhuangdao bitumen. *Construction and Building Materials*, 22 (6), 1067-1073.
- Kalantar, Z. N., Karim, M. R. & Mahrez, A. (2012). A review of using waste and virgin polymer in pavement. *Construction and Building Materials*, 33, 55-62.
- Kennedy, T. W., et al. (1994). Superior performing asphalt pavements (Superpave): The product of the SHRP Asphalt Research Program. SHRP-A-410.
- LAST (2005). Evaluation of the Laboratory Asphalt. Stability Test. Research, Development, and Technology, Publication n° FHWA-HRT-04-111.
- Liu, S., Zhou, S. B., Xu, Y. (2018). Evaluation of cracking properties of SBS-modified binders containing organic montmorillonite. *Construction and Building Materials*, 175, 196-205.
- Luo, W. & Chen, J. (2011). Preparation and properties of bitumen modified by EVA graft copolymer. *Construction and Building Materials*, 25 (4), 1830-1835.
- Lyne, Å. L., Wallqvist, V., Rutland, M. W., Claesson, P. & Birgisson, B. (2013). Surface wrinkling: the phenomenon causing bees in bitumen. *Journal of Materials Science*, 48, 6970-6976.
- Ma, D., Zhao, D., Zhao, J., Du, S., Pang, J., Wang, W. & Fan, C. (2016). Functionalization of reclaimed polyethylene with maleic anhydride and its application in improving the high temperature stability of asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 113, 596-602.
- Masson, J. F., Collins, P., Robertson, G., Woods, J. R. & Margeson, J. C. (2003). Thermodynamics, Phase Diagrams, and Stability of Bitumen–Polymer Blends. *Energy & Fuels*, 714–724
- Moreno-Navarro, F. & Rubio-Gámez, M. C. (2016). A review of fatigue damage in bituminous mixtures: Understanding the phenomenon from a new perspective. *Construction and Building Materials*, 113, 927-938.
- Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., Gámiz, F., Rubio-Gámez, M. C. (2018). Mechanical and thermal properties of graphene modified asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 180, 265-274.
- Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., Rubio-Gámez, M. C. (2015). The effect of polymer modified binders on the long-term performance of bituminous mixtures: The influence of temperature. *Materials & Design*, 78, 5-11.
- Navarro, F.J., Partal, P., Martínez-Boza, F. J. & Gallegos, C. (2010). Novel recycled polyethylene/ ground tire rubber/bitumen blends for use in roofing applications: thermomechanical properties. *Polymer Testing*, 29, 588-595.
- Newman, J. K. (1998). Dynamic shear rheological properties of polymer-modified asphalt binders. *Journal Elastomers and Plastics*, 30 (3), 245-63.
- Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J. & Zanzotto, L. (2005). Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*, 41 (12), 2831-2844.

- Polacco, G., Filippi, S., Merusi, F. & Stastna, G. (2015). A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Advances in Colloid and Interface Science*, 224, 72-112.
- Saboo, N. & Kumar, P. (2016). Optimum blending requirements for EVA modified binder. *Transportation Research Procedia*, 17, 98-106.
- Sadeque, M. & Patil, K. A. (2014). Comparative Study of Eva and Waste Polymer Modified Bitumen. *World Academy of Science, Engineering and Technology International Journal of Civil and Environmental Engineering*, 8 (1).
- Sureshkumar, A. S., Filippi, S., Polacco, G., Kazatchkov, I., Stastna, J. & Zanzotto, L. (2010). Internal structure and linear viscoelastic properties of EVA/asphalt nanocomposites. *European Polymer Journal*, 46 (4), 621-633.
- Swamy, A. K., Rongali, U. D., Jain, P. K. (2017). Effect of HDPEH polymer on viscoelastic properties of SBS modified asphalt. *Construction and Building Materials*, 136, 230-236,
- Thom, N. (2008). *Principles of Pavement Engineering*. Thomas Telford Ltd., p. 470.
- UNE. (2007). Bitumen and bituminous binders – Determination of the softening point – Ring and ball method. UNE-EN 1427, Asociación Española de Normalización y Certificación – AENOR, Madrid, Spain.
- UNE. (2010). Bitumen and bituminous binders – Determination of storage stability of modified bitumens. UNE-EN 13399, Asociación Española de Normalización y Certificación –AENOR, Madrid, Spain.
- UNE. (2012). Bitumen and bituminous binders – Determination of the complex cutting module and the phase angle using a dynamic cutting rheometer [Dynamic Shear Rheometer – DSR]. UNE-EN 14770, Asociación Española de Normalización y Certificación –AENOR, Madrid, Spain.
- UNE. (2016). Bitumen and bituminous binders – creep-recovery test under multiple repeated stresses (MSCR test). UNE-EN 16659, Asociación Española de Normalización y Certificación –AENOR, Madrid, Spain.
- Vargas, M. A., Vargas, M. A., Sánchez-Sólis, A. & Manero, O. (2013). Asphalt/polyethylene blends: Rheological properties, microstructure and viscosity modeling. *Construction and Building Materials*, 45, 243-250
- Wahhab, H. I. A., Dalhat, M. A. & Habib, M. A. (2016). Storage stability and high-temperature performance of asphalt binder modified with recycled plastic. *Road Materials and Pavement Design*, 18 (5), 1117-1134.
- Xu, O., Rangaraju, P. R., Wang, S. & Xiao, F. (2017). Comparison of rheological properties and hot storage characteristics of asphalt binders modified with devulcanized ground tire rubber and other modifiers. *Construction and Building Materials*, 154, 841-848.
- Xu, O., Rangaraju, P. R., Wang, S. & Xiao, F. (2017). Comparison of rheological properties and hot storage characteristics of asphalt binders modified with devulcanized ground tire rubber and other modifiers. *Construction and Building Materials*, 154, 841-848.

Xu, T. & Huang, X. M. (2010). A TG-FTIR investigation into smoke suppression mechanism of magnesium hydroxide in asphalt combustion process. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 87 (2), 217-223.

Yan, K., Xu, H. & You, L. (2015). Rheological properties of asphalts modified by waste tire rubber and reclaimed low density polyethylene. *Construction and Building Materials*, 83, 143-149.

Yu, R., Fang, C., Liu, P., Liu, X. & Li, Y. (2015). Storage stability and rheological properties of asphalt modified with waste packing polyethylene and organic montmorillonite. *Applied Clay Science*, 104, 1-7.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este estudo apresentou uma análise completa da utilização de pastilhas de polímeros combinados provenientes de resíduos para modificação do ligante asfáltico. Após a realização da revisão da literatura, constatou-se que utilizar uma combinação de polímeros – plastômeros e elastômeros – se conseguiria propriedades melhoradas ao ligante modificado em uma ampla faixa de temperaturas, reduzindo as patologias às quais os pavimentos estão sujeitos em temperaturas extremas de frio e calor. Observou-se também que as características de redução da penetração e aumento da temperatura do ponto de amolecimento são intermediárias quando se utiliza plastômero mais elastômero combinados, do que quando se utiliza cada um deles separadamente, assim este estudo optou pela utilização de polietileno (plastômero que existe em maior disponibilidade no mundo) e borracha de pneus (elastômero que existe em grande quantidade) para modificar o ligante.

A idéia de se produzir uma pastilha com ambos os polímeros foi para facilitar o processo de incorporação e modificação do ligante em uma usina de asfalto, onde a mesma pudesse ser facilmente inserida no tanque do betume e, através de um processo de agitação mecânica simples, ocorresse sua digestão, para em seguida o PMB ser utilizado na fabricação de misturas asfálticas a quente.

Ambos os ligantes modificados, com 6,25% e com 12,5% de RPPF, apresentam uma redução da penetração e um aumento do ponto de amolecimento (reduzindo a suscetibilidade à temperatura), e apresentam uma resposta reológica melhorada, quando comparados com o betume de origem, com maior módulo complexo e mais baixos ângulos de fase (proporcionando uma melhor resistência à deformação). À medida que a quantidade de RPPF aumenta, a resistência *rutting* de ligantes não envelhecidos e a resistência *cracking* de ligantes envelhecidos também aumentam e, embora os ligantes modificados com RPPF se tornem mais rígidos, o uso desses modificadores não produz um aumento no risco de rachaduras a baixas temperaturas, mesmo após o envelhecimento.

Ainda assim, um análise da estabilidade desses ligantes modificados era necessária, uma vez constatada uma fraca interação química entre polímeros e a matriz ligante, identificando resultados sugestivos de separação de fases entre o materiais. Os testes de estabilidade ao armazenamento demonstraram uma separação de fases ocasionada pela segregação do polímero para o fundo do tubo da amostra, o que inviabiliza a utilização destes PMBs sob condições de armazenamento estático. Testes foram realizados para analisar a estabilidade da distribuição do

polímero na matriz ligante sob condições de armazenamento com agitação mecânica ou corte e, os resultados comprovaram, através da metodologia adotada, que para uma baixa quantidade de polímero (6,25%), é possível ter ligantes modificados homogêneos, com propriedades uniformes e de qualidade superior ao ligante convencional, porém inferior ao ligante modificado comercial fabricado em refinaria.

O resultado do estudo é promissor tanto do ponto de vista ambiental, pois oferece uma alternativa viável para a redução da pressão nos aterros, como também econômico, devido a uma possível redução nos custos dos PMBs, e também mecânico, uma vez que a utilização de ligantes modificados com resíduos nas estradas reduziria as patologias às quais os pavimentos corriqueiros estão sujeitos e aumentaria a segurança dos usuários.

RECOMENDAÇÕES FUTURAS

Com base no estudo realizado, nesta seção algumas recomendações são fornecidas de modo a destacar as incertezas e lacunas no conhecimento atual, e como as futuras obras poderiam ajudar a estender o uso do polímero recuperado para modificação de asfalto.

Embora seja demonstrado que o uso conjunto de polietileno e borracha de pneu seja a combinação mais promissora, devido ao seu efeito sobre o betume, mais estudos são necessários para estabelecer condições de misturas mais homogêneas (tempos de mistura, temperaturas, tipo de misturador empregado), que permitam a fabricação de betume com as propriedades mencionadas anteriormente e sua implementação em usinas de asfalto sem a necessidade de grandes modificações, limitando a possibilidade de rigidez excessiva e alcançando estabilidade em toda a faixa de temperaturas de serviço.

O uso conjunto de polímeros tende a aumentar a quantidade total adicionada, o que compromete a estabilidade de armazenamento do ligante resultante. Apesar de seus benefícios, como foi apresentado, o uso de aditivos para melhorar a estabilidade pode limitar (devido ao seu preço) os benefícios econômicos do uso de polímeros recuperados. Por isso, é necessário um estudo mais aprofundado sobre o desenvolvimento de aditivos, que também poderiam ser reciclados, que não aumentam, significativamente, o custo final do betume. Além disso, seria interessante explorar novas maneiras de incorporar os polímeros reciclados à mistura asfáltica sem a necessidade de longos períodos de armazenamento e modificação dentro das usinas de asfalto.

Análises químicas também são interessantes no processo de fabricação do ligante modificado, como por exemplo, análises térmicas a fim de definir a melhor temperatura para modificação, estudo químico dos polímeros mais comumente utilizados, como por exemplo uma correlação do peso molecular ou massa, com as condições de mistura (tempo, temperatura e velocidade de agitação), com o intuito de melhor entender as inúmeras variáveis dos polímeros estudados e propriedades obtidas.

Finalmente, e a fim de melhor quantificar os benefícios ambientais e econômicos do uso de polímeros recuperados como modificadores de betume, existe uma falta de literatura envolvendo a análise de avaliação do ciclo de vida desses materiais. Análises desse tipo poderiam ajudar a entender melhor os benefícios dos polímeros reciclados, não apenas levando em conta as economias no processo de fabricação, mas também levando em conta outros custos indiretos, como o custo de descarte dos polímeros ou a vida útil comparativa das misturas

asfálticas fabricadas com betume puro, com um aglutinante comercial modificado, ou com um betume com polímeros recuperados.