

RECICLAGEM A QUENTE EM CENTRAL DE MISTURAS BETUMINOSAS NA PERSPETIVA DA REGENERAÇÃO DO BETUME

Margarida Sá da Costa¹, António Correia Diogo²

¹ Laboratório Nacional de Engenharia Civil, Departamento de Materiais, Av. Do Brasil, 101, 1700-066 Lisboa, Portugal

email: mcosta@lnec.pt

² Instituto superior Técnico, Departamento de Engenharia Química, Av. Rovisco Pais, 1049-011 Lisboa, Portugal

email: acdiogo@ist.utl.pt

Sumário

O interesse em aprofundar o conhecimento da regeneração de betumes no âmbito da reciclagem a quente em central fez desenvolver uma metodologia experimental, em que se destaca a avaliação de um conjunto de propriedades: a) químicas - frações genéricas de compostos, diferenciados pela polaridade, e estádios de oxidação, traduzidos por índices espectroscópicos de carbonilo e de sulfóxido; b) estruturais – obtidas da análise através da cromatografia por permeação em gel e da microscopia de força atômica; c) reológicas - através de ensaios de espectrometria mecânica, de fluência e de recuperação elástica. No presente trabalho descreve-se a metodologia seguida e apresentam-se e analisam-se alguns dos resultados obtidos.

Palavras-chave: regeneração de betumes; envelhecimento de betumes; reciclagem a quente de misturas betuminosas; microscopia de força atômica de betumes; caracterização de betumes.

1 INTRODUÇÃO

No fabrico de misturas betuminosas recicladas a quente em central, um dos aspetos primordiais prende-se com a requalificação do betume existente na mistura recuperada, muitas vezes em avançados estados de envelhecimento. É sabido que os betumes seguem um processo de envelhecimento, correspondente a alterações físico-químicas com reflexo no seu comportamento, em consequência das condições que lhe são impostas ao longo da sua vida, em particular, durante as fases construtiva e de serviço da camada do pavimento rodoviário. Com a requalificação pretende-se, assim, tornar, novamente, o betume envelhecido apto ao uso, ou seja, com ele construir um sistema que responda adequadamente a um ciclo de vida no pavimento. Neste sentido, a requalificação passa pela regeneração do betume velho à custa da utilização de um betume de refinaria (regenerante) e de eventuais aditivos rejuvenescedores, com o intuito de se obter um betume regenerado com níveis de desempenho comparáveis aos das soluções fora do contexto de reciclagem.

Nas práticas de obra, a formulação do betume regenerado é seguida com base em propriedades tradicionais de consistência, como a penetração e a temperatura de amolecimento, para avaliar o ligante presente na mistura betuminosa recuperada e para definir o betume regenerante que será adicionado na central de fabrico da mistura reciclada. Porém, com novos desafios de elevar as taxas de reciclagem e de alargar a intervenção em misturas com betumes em estados mais avançados de envelhecimento torna-se importante ir mais longe no conhecimento das transformações que ocorrem no processo de regeneração.

Para o estudo mais fundamentado da regeneração de betumes no âmbito da reciclagem a quente em central, propõe-se uma metodologia experimental que se apoia nas três vertentes principais da caracterização destes materiais: química, estrutural e reológica.

Compreender as transformações que ocorrem na regeneração passa também pela avaliação do processo de envelhecimento que originou o betume a regenerar. Esta é uma das razões para que se inclua, na metodologia experimental, a produção de betumes envelhecidos para regeneração. A escolha das condições de envelhecimento deve ser criteriosa, nomeadamente, no que diz respeito aos níveis que se pretende atingir, tendo-se tido a preocupação de ir ao encontro das características encontradas em betumes extraídos de misturas recuperadas para reciclagem provenientes de camadas de pavimentos da rede rodoviária portuguesa. Por outro lado, deve ter-se em linha de conta as práticas de reciclagem que têm sido definidas no contexto nacional [1] e europeu [2], para se ir buscar estádios mais deteriorados, trazendo novos desafios de intervenção.

Dentro da metodologia proposta, os betumes regenerados são fabricados em laboratório, considerando elevadas taxas de reciclagem e recorrendo a um conjunto de soluções em termos de regenerantes, que incluem betumes de diferentes classes e proveniências e dois tipos de aditivos rejuvenescedores, num largo espectro de combinações.

A avaliação da evolução dos processos de envelhecimento e de regeneração é feita de acordo com uma metodologia de caracterização, na qual se destaca: a) a análise química baseada nas fracções genéricas de compostos, diferenciados pela polaridade, e nos estádios de oxidação, traduzidos por índices espectroscópicos de carbonilo e de sulfóxido; b) a análise estrutural através da cromatografia por permeação em gel, em condições específicas, e da microscopia de força atómica; c) a avaliação reológica através de ensaios de espectrometria mecânica, de fluência e de recuperação elástica.

O presente trabalho tem como objetivo dar a conhecer os traços gerais da metodologia proposta para o estudo da regeneração de betumes no âmbito da reciclagem a quente em central e apresentar um conjunto de resultados que evidenciam a importância das variáveis selecionadas.

2 METODOLOGIA PARA O ESTUDO DA REGENERAÇÃO DE BETUMES

2.1 Envelhecimento de betumes

São vários os motivos que justificam o interesse no estudo da regeneração recorrendo a betumes envelhecidos artificialmente. Conhecer não só o ponto de partida (betume envelhecido), mas também o modo como se chegou até ele (transformações decorrentes do envelhecimento), permite avaliar a regeneração como um caminho de requalificação, ou seja, estabelecer a comparação com o processo de envelhecimento. Por outro lado, ao controlar as condições de exposição podem atingir-se estádios específicos de envelhecimento. Referem-se, por fim, questões de índole prática, entre as quais, a pequena quantidade de betume envelhecido que é extraído das misturas betuminosas relativamente à que é necessário em estudos alargados.

Com a opção de recorrer a betumes envelhecidos artificialmente é necessário atender a vários aspetos: 1) às características do betume de refinaria que vai ser envelhecido; 2) aos níveis de envelhecimento que se pretende atingir; 3) às condições promotoras do envelhecimento.

Na seleção do betume para envelhecer, consideraram-se as classes mais tipicamente utilizadas nas infraestruturas rodoviárias nacionais e atendeu-se à menor resistência ao envelhecimento, para mais rapidamente atingir-se os níveis de consistência (endurecimento) pretendidos. Esta análise foi efetuada num conjunto de betumes, do tipo 35/50 e 50/70, provenientes de duas refinarias, tendo-se selecionado apenas um betume 35/50, pois privilegiou-se a variação das condições promotoras de envelhecimento para alcançar diferentes estádios de envelhecimento.

O betume é envelhecido com o objetivo de se atingir dois níveis de consistência, que se enquadram em valores encontrados em betumes extraídos de misturas recuperadas para reciclagem provenientes de camadas de pavimentos da rede rodoviária portuguesa. O primeiro patamar é definido pelo intervalo de penetração entre 20×10^{-1} mm e 15×10^{-1} mm, que é atingível mediante condições artificiais mais correntemente preconizadas na literatura. O segundo patamar está compreendido entre 15×10^{-1} mm e 10×10^{-1} mm, considerando-se mais extremo, tendo em linha de conta as práticas de reciclagem que têm sido definidas no contexto nacional [2] e europeu [1], e que por isso será, à partida, mais exigente na intervenção dos betumes regenerantes.

O envelhecimento dos betumes está normalmente associado a duas fases do seu percurso de vida: fase construtiva, que inclui o fabrico da mistura betuminosa a quente e seu armazenamento, transporte e colocação

em obra; fase de serviço, enquanto constituinte de uma camada do pavimento. Esta distinção faz sentido pelos factores envolvidos, que impõem ambientes diferentes, nomeadamente, de temperatura e de condições de acessibilidade do oxigénio atmosférico, e consequentemente diferentes transformações químicas e físicas.

Os métodos laboratoriais com maior implementação estão orientados para o envelhecimento oxidativo sob efeito térmico e têm também em consideração a possível evaporação de compostos voláteis durante a primeira fase de envelhecimento, devido às elevadas temperaturas usadas para a garantir a trabalhabilidade do betume. De entre as várias metodologias propostas destaca-se, para a primeira fase, o condicionamento processado em estufa designado pela sigla RTFOT (“Rolling Thin Film Oven Test”), e, para a segunda, o envelhecimento em câmara sob pressão de ar: PAV, “Pressure Ageing Vessel” (Fig.1). Quando se pretende produzir betume envelhecido com um ciclo de vida é frequente recorrer-se à sequência de condicionamentos: RTFOT + PAV.

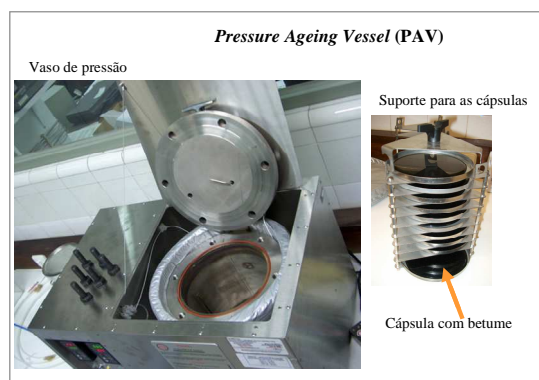


Fig.1. Envelhecimento no PAV.

Perante a grande quantidade de betume envelhecido necessária e face ao baixo rendimento do RTFOT, decidiu-se efetuar o envelhecimento apenas no PAV. Esta opção implicou uma avaliação das condições de condicionamento no PAV, de modo a obter-se estádios de consistência semelhantes aos registados na sequência: RTFOT + PAV (a 100°C, com ar a 2,1MPa durante 20 h). Nesse trabalho teve-se em consideração que se deve manter a sinergia entre a temperatura, a pressão de ar e a espessura dos filmes de betume, numa triangulação que não comprometa a difusão do oxigénio no seio do betume e consequentemente as reações de oxidação. Restou, assim, o tempo, como um parâmetro a variar para se alcançar o objetivo proposto. Seguindo de perto um estudo levado a cabo por Migliori e Corté [3] e após a análise de vários betumes usando diferentes tempos de condicionamento, chegou-se às seguintes condições: temperatura = 100°C; atmosfera de ar = 2,1 MPa; espessura da camada de betume = 3,2 mm; duração = 25 h. Daqui em diante, este condicionamento será designado, neste documento, de uma forma abreviada por “PAV 25h”.

Com o PAV 25h atinge-se o primeiro patamar de consistência, tendo-se prolongado o tempo de envelhecimento para 95 h (PAV 95h) para alcançar o segundo patamar, com penetração inferior a 15×10^{-1} mm.

2.2 Regeneração dos betumes envelhecidos

Os betumes regenerados são fabricados pela mistura dos betumes envelhecidos com os regenerantes, mediante aquecimento e agitação adequados, segundo o esquema ilustrado na Fig. 2.

Os betumes regenerados são formulados de acordo com a metodologia mais clássica das práticas de engenharia, mantida nas orientações das especificações europeias, e que se sustenta em propriedades de consistência como a penetração. Deste modo, formulou-se, tendo como objetivo, a produção de betumes regenerados com penetração dentro das classes, mais representativas, 35/50 e 50/70, contemplando-se ainda o tipo 10/20.

As taxas de incorporação do betume envelhecido foram fixadas nos valores de 40% e de 70%. Com os 40% procura-se o enquadramento nas práticas atuais de reciclagem, mas dentro da gama das elevadas das taxas de incorporação das misturas betuminosas recuperadas. A taxa de 70% foi pensada como um caso extremo, que, embora possa ser exequível em termos de centrais de fabrico, coloca diversos problemas, nomeadamente o da homogeneidade da mistura entre os betumes envelhecido e regenerante durante o fabrico da mistura reciclada. No estudo experimental, contemplou-se, assim, a taxa de 70% com o objetivo de avaliar a capacidade de

resposta dos sistemas criados na presença de elevada proporção de betume envelhecido, deixando de lado a questão da miscibilidade, pois as condições praticadas em laboratório potenciam a mistura dos dois betumes.

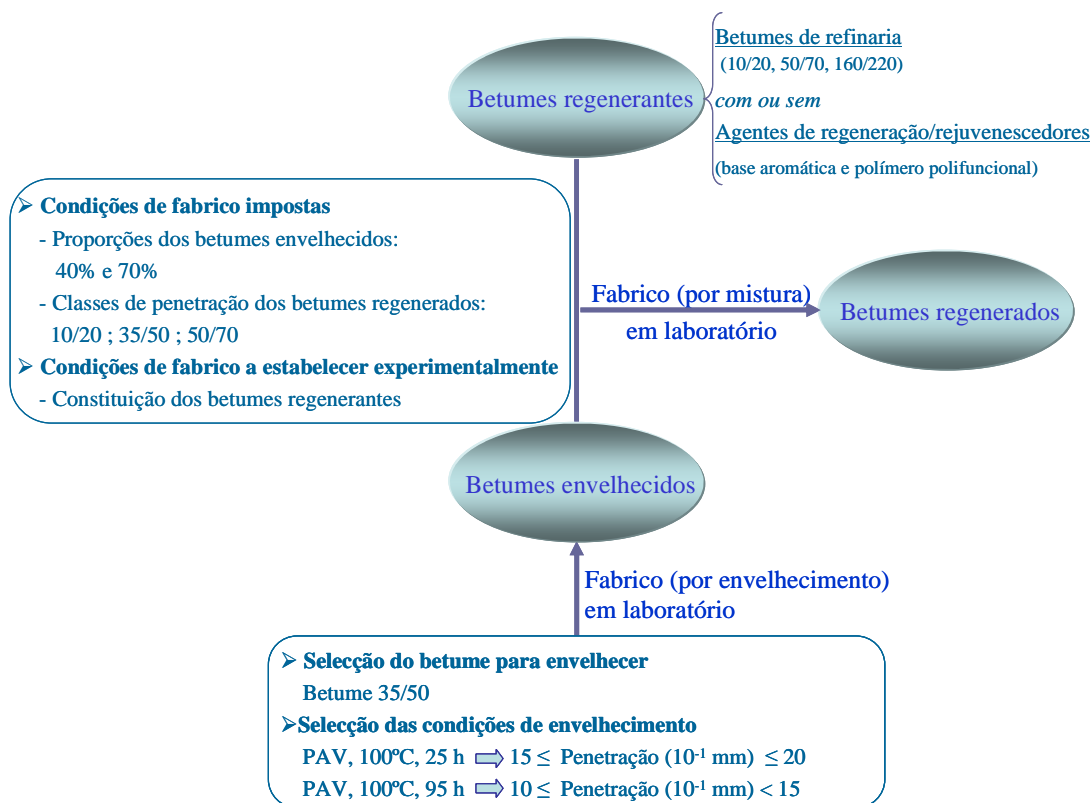


Fig.2. Esquema geral do trabalho desenvolvido para a produção dos betumes regenerados.

Os betumes envelhecidos, também eles fabricados em laboratório, nas condições já apresentadas, têm níveis específicos de consistência, de acordo com o anteriormente definido, com penetrações de 17×10^{-1} mm e de 10×10^{-1} mm, resultantes dos envelhecimentos no PAV 25h e no PAV 95h, respetivamente.

Em resumo, os sistemas regenerados são produzidos, fixando o nível de envelhecimento e a taxa de incorporação do betume envelhecido, adequando-se a composição dos betumes regenerantes de modo a atingir-se misturas finais com penetrações englobadas nas classes 50/70, 35/50 e 10/20. Na metodologia seguida consideraram-se os seguintes sistemas regenerados: com 40% de betume envelhecido no PAV 25h dentro das classes 50/70, 35/50 e 10/20; com 70% de betume envelhecido no PAV 25h dentro das classes 50/70, 35/50 e 10/20; com 40% de betume envelhecido no PAV-95h dentro das classes 50/70 e 35/50.

Os betumes utilizados como regenerantes distinguem-se pela consistência, dada pela penetração e temperatura de amolecimento, e pela proveniência do crude e processo de refinaria que os originou, traduzindo-se, designadamente, por diferenças na composição química e na estrutura. Puseram-se, assim, em avaliação, um total de 5 betumes: um betume 10/20 de uma refinaria (designada por “B”), dois betumes 50/70 e dois betumes 160/220 provenientes de duas refinarias (designadas por “A” e “B”). A escolha de betumes de consistência mais mole vai de encontro à reciclagem/regeneração mais convencional, de compensar o endurecimento do betume envelhecido. Esses betumes de maior penetração permitem também chegar a formulações adequadas a estádios de envelhecimento mais acentuados com o recurso a menores quantidades de aditivos. O caso do betume 10/20 surge como uma exceção, numa intervenção ao nível da reciclagem de misturas betuminosas de alto módulo, com a particularidade do betume regenerante se manter na mesma classe de penetração do betume envelhecido.

Os betumes regenerantes podem também conter aditivos rejuvenescedores, utilizando-se para o efeito uma base aromática e um polímero polifuncional, tratando-se, este último, de uma poliamina alquilamida modificada.

2.3 Avaliação dos processos de envelhecimento e de regeneração

2.3.1 Avaliação química

As reacções de oxidação, que envolvem a incorporação do oxigénio atmosférico nas moléculas e a passagem a estádios mais oxidados, são consideradas como as principais transformações químicas que ocorrem no envelhecimento dos betumes. A oxidação pode, por sua vez, implicar o aumento da polaridade dos compostos. Do ponto de vista químico, torna-se, assim, importante, o estudo dos betumes e dos processos de envelhecimento e de regeneração em termos das frações genéricas de compostos diferenciados pela polaridade e em termos de índices espectroscópicos associados a grupos funcionais com oxigénio.

Os betumes têm, pela sua origem, uma química complexa, com grande diversidade de estruturas, o que impede o conhecimento integral da sua composição. Sem a possibilidade de separar a totalidade dos compostos presentes no betume, existem várias alternativas para o seu fracionamento em grupos (frações genéricas), envolvendo diferentes técnicas seletivas de precipitação, de fracionamento por solventes ou de cromatografia.

A metodologia seguida para o fracionamento dos betumes resulta de uma sequência, iniciada com a precipitação dos asfaltenos em n-heptano, seguida da separação por cromatografia de fase líquida da parte solúvel em n-heptano (maltenos) nas seguintes frações: saturados, aromáticos, resinas e resinas polares.

À fração dos asfaltenos, que reúne os compostos mais polares, tem-se dado destaque: como “elemento” estruturante no modelo coloidal; pela importância na sua contribuição para a viscosidade dos betumes; por ser a fração que acolhe os compostos oriundos dos maltenos que alteram a sua polaridade em virtude das transformações químicas que ocorrem durante o envelhecimento.

As restantes frações são separadas por cromatografia de fase líquida em camada fina seguida da detecção por queima com chama enriquecida em hidrogénio (TLC-FID, “Thin Layer Chromatography - Flame Ionization Detection”), Fig. 3. Nesta técnica utiliza-se um suporte ativo de sílica aplicado em filamentos de quartzo (Chromarod™), procedendo-se a eluições consecutivas com solventes específicos, para a separação desde a fração, menos polar, dos saturados até à das resinas polares. A detecção das frações separadas, por isso distribuídas em diferentes zonas ao longo do comprimento do Chromarod™, é efetuada pelo FID existente no equipamento Iatroscan™.

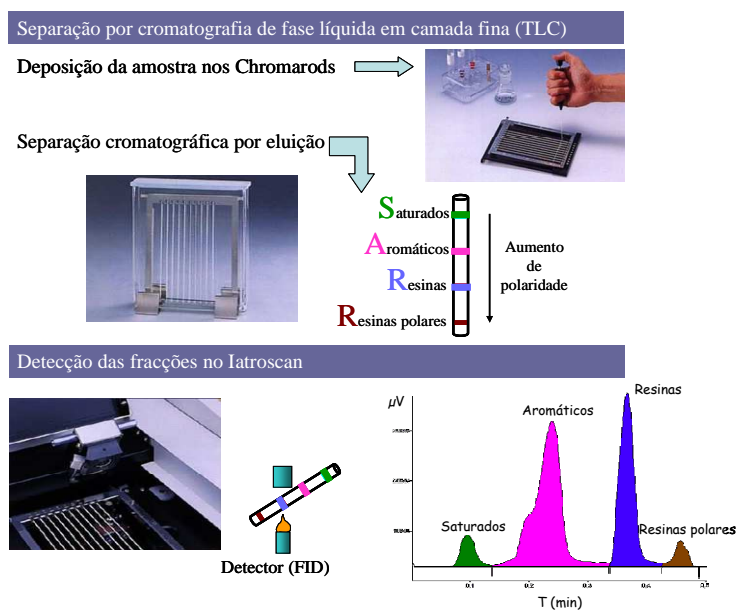


Fig.3. Esquema geral da análise por TLC-FID.

O incremento de grupos funcionais contendo oxigênio nas estruturas moleculares, pela formação de carbonilos (C=O) e de sulfóxidos (S=O), são um testemunho do envelhecimento oxidativo. A análise destas funcionalidades permite também avaliar os estádios de oxidação que os betumes apresentam após o processo de regeneração.

Os estádios de oxidação podem ser traduzidos por índices espectroscópicos de carbonilo ($I_{C=O}$ ou I_{CO}) e de sulfóxido ($I_{S=O}$ ou I_{SO}) obtidos a partir da análise por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR, “Fourier Transform Infrared”). Os índices utilizados resultam da razão entre as áreas das bandas detetadas no espectro de infravermelho, centradas, respetivamente, em torno de 1700 cm^{-1} ou de 1030 cm^{-1} , relativamente ao somatório das áreas das bandas correspondentes a uma parte representativa da estrutura de hidrocarboneto das moléculas (absorções a cerca de 1460 cm^{-1} e 1376 cm^{-1}) [4,5]:

$$I_{C=O} = I_{CO} = A_{1700\text{cm}^{-1}} / (A_{1460\text{cm}^{-1}} + A_{1376\text{cm}^{-1}}) \quad (1)$$

$$I_{S=O} = I_{SO} = A_{1030\text{cm}^{-1}} / (A_{1460\text{cm}^{-1}} + A_{1376\text{cm}^{-1}}) \quad (2)$$

2.3.2 Avaliação estrutural

A estrutura dos betumes é avaliada por duas vias, uma delas, associada ao perfil coloidal, permite a determinação da proporção relativa dos aglomerados das micelas de asfaltenos, conseguida por meio da análise de cromatografia por permeação em gel, e a outra corresponde à observação direta da superfície dos betumes através da microscopia de força atômica.

Uma das interpretações tradicionais da estrutura dos betumes, centrada na presença dos asfaltenos, baseia-se num modelo coloidal. Os compostos da fração dos asfaltenos estão rodeados (peptizados) pelas resinas, formando micelas dispersas nos restantes constituintes do betume (frações dos aromáticos e dos saturados), havendo uma progressiva transição das regiões mais polares para as menos polares. Esta estrutura pode tornar-se ainda mais complexa pela formação de “edifícios” de diferentes envergaduras, em que existirá um equilíbrio entre: moléculas \leftrightarrow micelas \leftrightarrow aglomerados.

Segundo Brûlé et al [6], através da resposta dos sistemas betuminosos aquando da análise por cromatografia de alta pressão por permeação em gel (HP-GPC, “High Pressure Gel Permeation Chromatography”), em condições específicas, pode-se aceder ao perfil da estrutura coloidal (Fig.4). De acordo com essa aproximação, através da área do pico do cromatograma atribuído à população dos aglomerados das micelas dos asfaltenos (“pico de interação”) determina-se a proporção relativa deste tipo de estruturas. Nesta perspetiva, pode-se relacionar o envelhecimento com o aumento da proporção de aglomerados [4,5] e avaliar a influência do processo de regeneração na reorganização estrutural do novo sistema adquirido.

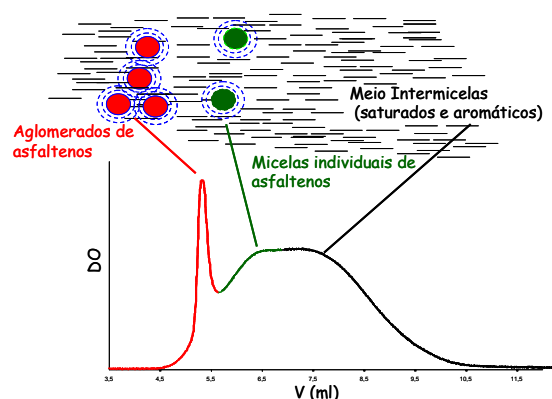


Fig.4. Interpretação do cromatograma HP-GPC de acordo com o modelo de estrutura coloidal dos betumes [6].

A microscopia de força atômica (AFM, “Atomic Force Microscopy”) tem evidenciado imagens da organização estrutural dos betumes com microestruturas diversas e de complexa interpretação. Uma das microestruturas mais tipificada é caracterizada pela presença de elementos de descontinuidade topográfica, representados por um conjunto de zonas claras (elevações) e escuras (depressões) que se sucedem alternadamente e que têm sido denominados por abelhas [7] ou por catanas [8] (Fig.5). Tem sido sugerido que as catanas podem receber a contribuição dos constituintes dos asfaltenos [8,9], embora, tal permanece ainda por esclarecer.

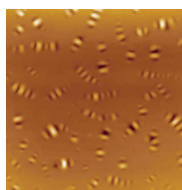


Fig.5. Imagem topográfica da superfície de um betume obtida por AFM [8].

A utilização da microscopia de força atômica para a avaliação do processo de regeneração representa um passo em frente na compreensão da reorganização estrutural do novo sistema betuminoso.

2.3.3 Avaliação reológica

A avaliação reológica dos processos de envelhecimento e de regeneração incidiu na análise do comportamento à fluência dos betumes originais, envelhecidos e regenerados. O ensaio de fluência e recuperação elástica consiste na medição da evolução da deformação proveniente da aplicação de uma carga constante durante um dado intervalo de tempo (fluência) e na medição subsequente da evolução da deformação após essa carga ser retirada (recuperação elástica). Esse comportamento é descrito através de uma função material, a susceptibilidade mecânica dependente do tempo, $J(t)$. Este ensaio simula de certo modo as condições de solitação do betume na mistura betuminosa em serviço, e é normalmente realizado a diferentes temperaturas.

Concomitantemente, foram também medidas por espectrometria mecânica as funções materiais relevantes para a análise do comportamento viscoelástico dos mesmos betumes. Determinou-se diretamente o módulo de distorção dinâmico $G(\omega)$, que inclui duas componentes: uma elástica, o “módulo conservativo” $G'(\omega)$, e uma dissipativa, o “módulo dissipativo”, $G''(\omega)$. A partir dos valores experimentais obtidos é possível calcular outras funções materiais características: a viscosidade complexa e a susceptibilidade dinâmica, por exemplo.

3 EXEMPLO DE APLICAÇÃO DA METODOLOGIA DE ESTUDO

Na aplicação da metodologia de estudo propõe-se seguir a avaliação do envelhecimento de um betume do tipo 35/50 e do seu processo de regeneração. Os envelhecimentos no PAV 25h e 95h geram betumes dentro da classe de penetração 10/20, ocupando posições extremas no intervalo de consistência, conforme é possível constatar pela análise da Fig.6. No processo de regeneração, recorre-se a taxas de incorporação do betume envelhecido de 40% e de 70%, sendo que esta última envolve somente o estágio menos envelhecido (PAV 25h). Relativamente aos betumes regenerantes, optou-se por mostrar apenas resultados correspondentes à utilização de betumes de refinaria de consistência mais mole, sem o recuso a aditivos, para se perceber a intervenção com uma base exclusivamente betuminosa. Os betumes de refinaria utilizados como regenerantes têm consistências diferentes (50/70 e 160/220) e provêm de duas refinarias (“A” e “B”), implicando diferentes origens e processos industriais e, conseqüentemente, químicas e estruturas distintas.

Como exemplo, apresentam-se betumes regenerados fabricados para a classe de penetração 35/50 (Fig.6). Quando se parte para a regeneração com 40% de betume envelhecido no PAV 25h, atinge-se o limite inferior daquela classe com os betumes de refinaria do tipo 50/70; a utilização dos betumes mais moles, 160/220, nestas formulações faz aumentar a penetração para um 50/70. Nos sistemas com 40% de betume mais envelhecido (PAV 95h) é necessário recorrer aos betumes 160/220 para alcançar a penetrações dentro dos limites pretendidos. Quando se mistura 70% de betume envelhecido no PAV 25h com os referidos betumes mais moles apenas se alcança uma penetração próxima do limite, sendo necessário a utilização de aditivos para amolecer o sistema betuminoso. Os regenerados com taxa de incorporação de 70%, mostram-se, assim, mais exigentes em termos de formulação, que os sistemas que contém 40% de betume mais envelhecido.

Detendo-se no processo de envelhecimento e nos seis betumes regenerados produzidos (Fig.6), começa-se por apresentar, na Fig.7, alguns dos resultados obtidos na caracterização química. De entre as fracções genéricas, destaca-se a de maior polaridade, ou seja, a dos asfaltenos, confirmando-se o aumento do seu teor com o envelhecimento e detetando-se a sua diminuição no processo de regeneração; em alguns dos regenerados chega-se a atingir níveis inferiores ao do betume 35/50 original. O teor em asfaltenos dos sistemas regenerados depende da composição dos betumes regenerantes e da taxa de incorporação e grau de envelhecimento do betume envelhecido. Destacam-se os sistemas produzidos com 40% de betume envelhecido no PAV 25h, utilizando os

dois betumes 50/70, por definirem um intervalo que engloba as outras formulações que partem de situações mais extremas (40% de envelhecido PAV 95h e 70% de envelhecido PAV 25h) mas que utilizam outros regenerantes.

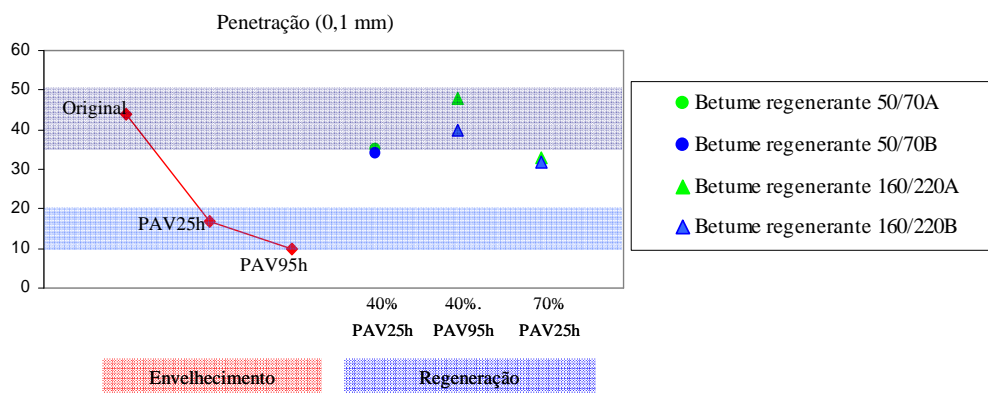


Fig.6. Efeito do envelhecimento e da regeneração na penetração.

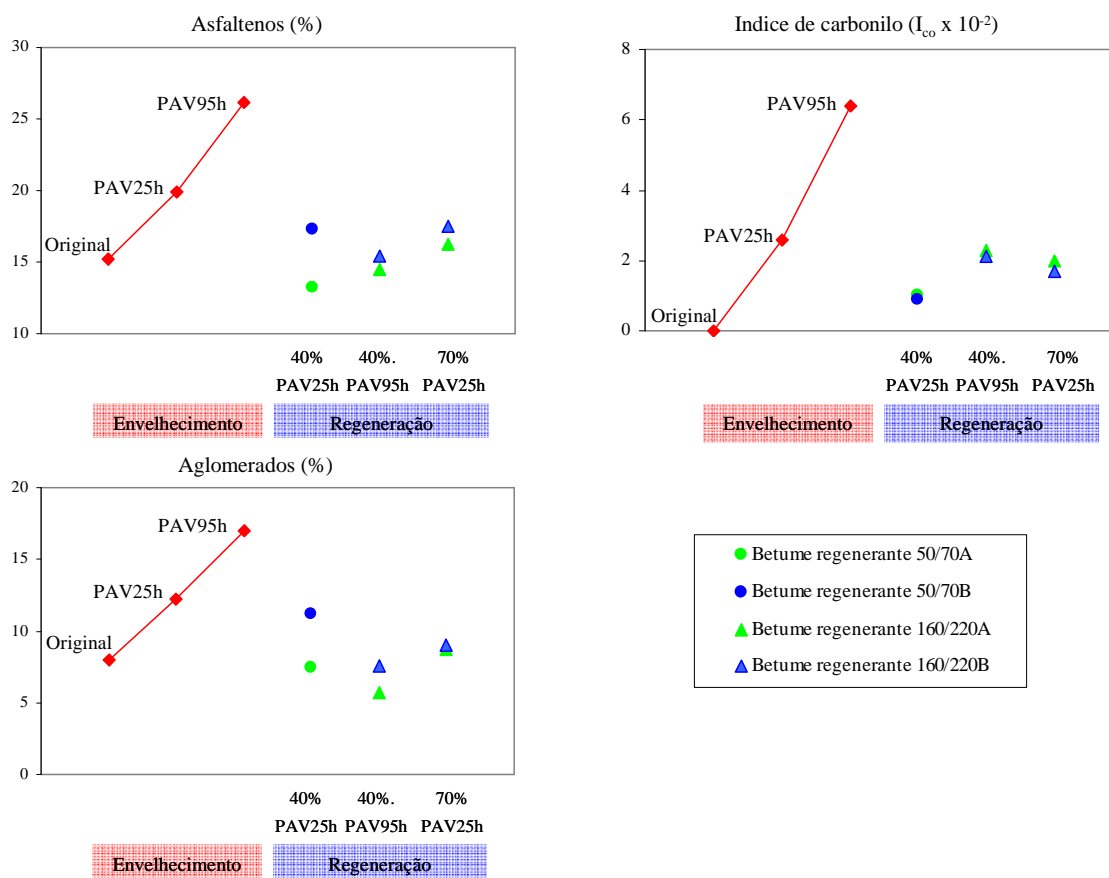


Fig.7. Efeito do envelhecimento e regeneração pelo: teor em asfaltenos; índice de carbonilo; aglomerados.

O envelhecimento manifesta-se na progressiva oxidação dos compostos do betume, com o desenvolvimento do índice de carbonilo (Fig.7). O estágio de oxidação é diminuído no processo de regeneração, mantendo-se, contudo, níveis que são superiores aos dos betumes de refinaria de origem e que estão dependentes da quantidade e do grau de oxidação do betume envelhecido.

Tomando o pico de interação obtido na análise por HP-GPC como resultante da população dos aglomerados das micelas de asfaltenos, verifica-se o incremento da proporção destas estruturas com o envelhecimento e o efeito contrário no processo de regeneração (Fig.7). Realça-se o papel desempenhado pelos betumes regenerantes nos

sistemas com taxa de envelhecido de 40%, com a distinção da atuação dos betumes provenientes das duas refinarias, o que também é detetado nas imagens de AFM, tal como se exemplifica na Fig.8. Com o aumento da quantidade de betume envelhecido (70%), os sistemas regenerados deixam de se distinguir quanto aos regenerantes. Verifica-se também, à semelhança do que acontece com os asfaltenos, que a contribuição dos aglomerados nos sistemas com taxas de incorporação de 40% de betume envelhecido no PAV 25h pode ser superior à dos outros sistemas regenerados.

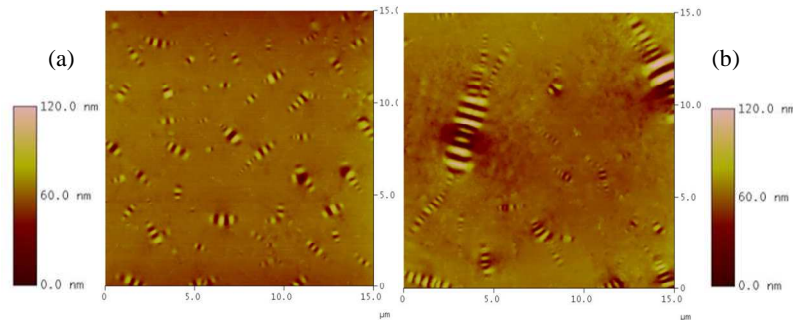


Fig.8. Imagens topográficas de AFM dos betumes regenerados resultantes da mistura de 40% de betume envelhecido no PAV 25h com os betumes regenerantes: (a) 50/70 da refinaria “A”; (b) 50/70 da refinaria “B”.

Da análise das curvas do módulo de distorção conservativo, G' , e do módulo da viscosidade complexa, $|\eta^*|$, em função da frequência, representadas na Fig.9, destaca-se o seguinte: 1) O envelhecimento provoca o aumento das componentes elástica e viscosa, enquanto na regeneração há diminuição das funções materiais, embora a maior parte das curvas se mantenha acima das do betume 35/50 original. 2) Os regenerados produzidos com os betumes da refinaria “A” têm menores módulos comparativamente aos seus congêneres fabricados com os da refinaria “B”. 3) Existe uma ordenação geral das curvas dos sistemas regenerados, independente da refinaria de origem do betume regenerante (“A” ou “B”), em que os regenerados com 40% de envelhecido no PAV 25h têm módulos compreendidos entre os dos outros dois tipos de sistemas, devido à utilização de um regenerante diferente (betumes 50/70); entre os outros dois sistemas (em que se mantém o regenerante, betume do tipo 160/220) são os regenerados com 70% de envelhecido no PAV 25h que apresentam maiores módulos comparativamente aos regenerados com 40% de betume envelhecido no PAV 95h. Estes resultados mostram mais uma vez a influência das características do betume regenerante e do grau de envelhecimento e taxa de incorporação do betume envelhecido no sistema regenerado.

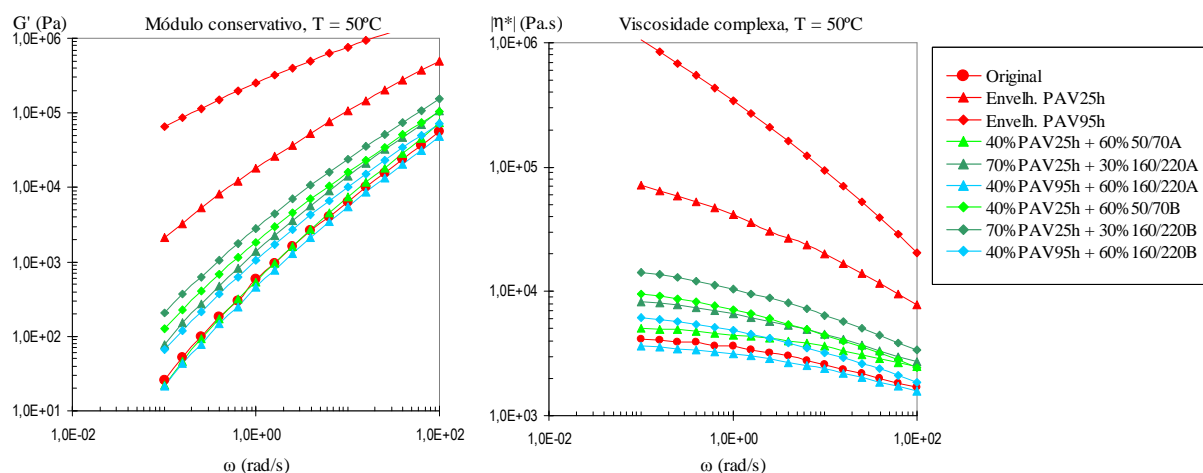


Fig.9. Módulo conservativo e módulo da viscosidade complexa, a 50°C, do betume 35/50, antes e após envelhecimento, e dos betumes regenerados.

4 CONCLUSÕES

A metodologia experimental proposta permitiu caracterizar e comparar os processos de envelhecimento e de regeneração. Destacam-se evoluções químicas provocadas pelo envelhecimento de oxidação e de aumento da

polaridade dos compostos dos betumes. Ao nível estrutural, detetou-se a formação de aglomerados de asfaltenos com o envelhecimento. As funções materiais, módulo conservativo e módulo da viscosidade complexa, dos betumes envelhecidos são deslocadas para valores superiores.

Com a regeneração obtiveram-se sistemas betuminosos que se distanciam dos betumes envelhecidos num processo evolutivo no sentido oposto às transformações que decorrem do envelhecimento. Nos novos sistemas adquiridos pode-se atingir níveis idênticos ou mesmo inferiores de asfaltenos e de aglomerados aos encontrados no betume original, ou seja, que antecede o envelhecimento. Os regenerados, mantêm, porém, estádios de oxidação mais avançados e módulos superiores.

Através do processo de regeneração reuniu-se um conjunto de betumes na classe de penetração 35/50, ou na sua fronteira, mas que se distinguem química, estrutural e reologicamente. Estes sistemas são influenciados pelo betume regenerante utilizado e pelo grau de envelhecimento e taxa de incorporação do betume envelhecido. A utilização de um betume mais envelhecido (PAV 95h), em 40%, produz regenerados mais oxidados comparativamente à intervenção com 70% de betume menos envelhecido (PAV 25h). Contudo, neste último caso, a presença dos asfaltenos e dos seus aglomerados é mais intensificada, registando-se também maiores módulos. A alteração do betume regenerante nos sistemas com 40% de betume envelhecido no PAV25h, cria regenerados com descontinuidades nas propriedades relativamente aos outros dois tipos de intervenção, mostrando a complexidade dos sistemas betuminosos.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Galp pela disponibilização dos betumes, pelo financiamento de uma parte do estudo experimental e pela doação de um reómetro ao LNEC. Em particular, agradece-se a colaboração e o incentivo dos engenheiros Susana Maricato e Jorge de Moura.

6 REFERÊNCIAS

1. European Standard EN 13108-8 (2005) Bituminous mixtures – Material specifications – Part 8: Reclaimed asphalt. European Committee for Standardization.
2. Especificação LNEC E 472 (2009) - Guia para a reciclagem de misturas betuminosas a quente em central. Laboratório Nacional de Engenharia Civil.
3. F. Migliori, J.F. Corté, Comparative Study of RTFOT and PAV Ageing Simulation Laboratory Tests, *Transportation Research Record* 1638, 56-63, 1998.
4. M. Le Guern, E. Chailleux, F. Farcas, S. Dreessen, I. Mabile, Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after aging, *Fuel*, 89, 3330-3339, 2010.
5. M. Sá da Costa, F. Farcas, L. Santos, M.I. Eusébio, A.C. Diogo, Chemical and thermal characterization of road bitumen ageing, *Materials Science Forum*, 636-637, 273-279, 2010.
6. B. Brûlé, G. Ramond, C. Such, Relations composition-structure-propriétés des bitumes routiers. Etat des recherches au LCPC, *Bulletin de Liaison des Laboratoires des Ponts et Chaussées*, 148, 69-81, 1987.
7. L. Loeber, O. Sutton, J. Morel, J.M. Valleton, G. Muller, New direct observations of asphalt and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy, *Journal of Microscopy*, 182 (1) 32-39, 1996.
8. J.F. Masson, V. Leblond, J. Margeson, Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy, *Journal of Microscopy*, 221 (1) 17-29, 2006.
9. A.T. Pauli, J.F. Branthaver, R.E. Robertson, W. Grimes, Atomic force microscopy investigation on SHRP asphalts, *Symposium on Heavy Oil and Residue Compatibility and Stability*, 221st National Meeting, Petroleum Chemistry Division, American Chemical Society, pp. 104-110, San Diego, California, 2001.