



PI 04081528
PI 04081528

REPÚBLICA FEDERATIVA DO BRASIL
MINISTÉRIO DO DESENVOLVIMENTO, INDÚSTRIA E COMÉRCIO EXTERIOR
INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

CARTA PATENTE Nº PI 0408152-8

O INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL concede a presente PATENTE DE INVENÇÃO, que outorga ao seu titular a propriedade da invenção caracterizada neste título, em todo o território nacional, garantindo os direitos dela decorrentes, previstos na legislação em vigor.

(21) Número do Depósito: PI 0408152-8

(22) Data do Depósito: 08/03/2004

(43) Data da Publicação do Pedido: 23/09/2004

(51) Classificação Internacional: C08K 3/32; C08L 95/00

(30) Prioridade Unionista: 07/03/2003 FR 03/02896

(54) Título: PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM AGLUTINANTE E DE UM CONCRETO BETUMINOSO, AGLUTINANTE E CONCRETO BETUMINOSO, UTILIZAÇÃO DOS MESMOS E PRÉ-MISTURA

(73) Titular: EUROVIA, Companhia Francesa. Endereço: 18, Place de L' Europe, 92500 Rueil Malmaison, França (FR); INNOPHOS, INC., Companhia Norte-Americana. Endereço: 259 Prospect Plains Road, Po Box 8000, Cranbury, Nova Jersey 08512-8000, Estados Unidos da América (US).

(72) Inventor: DOMINIQUE DUPUIS; DIDIER LESUEUR; JUAN JOSÉ POTTI; GILLES ORANGE; JOHN GODBER

Prazo de Validade: 10 (dez) anos contados a partir de 16/06/2015, observadas as condições legais.

Expedida em: 16 de Junho de 2015.

Assinado digitalmente por:

Júlio César Castelo Branco Reis Moreira
Diretor de Patentes



“PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM AGLUTINANTE E DE UM CONCRETO BETUMINOSO, AGLUTINANTE E CONCRETO BETUMINOSO, UTILIZAÇÃO DOS MESMOS E PRÉ- MISTURA”

5 A presente invenção tem por objeto um processo de preparação de um aglutinante betuminoso, o aglutinante betuminoso susceptível de ser obtido pelo processo e os concretos betuminosos compreendendo este aglutinante.

10 Os aglutinantes betuminosos são notadamente usados nos domínios das vias, os materiais de telhados, revestimentos, estanqueidade. Pode-se, também, citar a utilização de asfalto para a realização de obras viárias.

15 No sentido da presente invenção, entende-se por um aglutinante betuminoso os betumes e/ou quaisquer composições à base de betumes. Por aglutinante betuminoso, entende-se, assim, no sentido da presente invenção, tanto um aglutinante à base de betume puro como os aglutinantes contendo qualquer tipo de aditivos comuns, notadamente polímeros. No quadro da presente invenção, refere-se de modo indiferente a aglutinante ou aglutinante betuminoso.

20 Geralmente, os concretos betuminosos compreendem um aglutinante betuminoso e agregados ou cargas minerais. Pode-se tratar, notadamente, de granulados ou de seixos, areia e finos. Os concretos betuminosos podem também ser chamados de granulados recobertos betuminosos.

25 Todavia, tais aglutinantes apresentam numerosos inconvenientes quando são usados como tais para diferentes aplicações: pode-se citar, notadamente uma grande sensibilidade à temperatura, uma aderência limitada frente aos agregados, propriedades mediócras em baixas temperaturas, uma fraca resistência à fadiga e às colisões.

Além disso, os aglutinantes betuminosos são difíceis de manipular, e necessitam de tecnologias específicas.

Assim, no caso de uma via, notadamente no caso da camada de rodagem de um via ou estrada, os componentes principais são os concretos
5 betuminosos que são constituídos por cerca de 95% em massa de granulados e cerca de 5% em massa de betume, que serve de aglutinante. Neste caso, o papel do betume como aglutinante é preponderante para as propriedades da via que é submetida a diversas tensões de origem mecânica: fratura térmica, fadiga e sulcamento.

10 Com efeito em baixa temperatura, inferior a cerca de -10°C , o aglutinante evolui para um estado vítreo e se torna quebradiço. Pode-se formar, então, longas fissuras transversais devido às tensões térmicas, ditas fraturas térmicas.

Em uma temperatura mais elevada, em torno de 0°C , a via
15 pode sempre se fissurar sob o efeito da fadiga. Resulta daí uma multiplicidade de fissuras, principalmente longitudinais, interconectadas.

Por fim, em temperaturas mais elevadas, superiores ou iguais a cerca de 60°C , o aglutinante se torna cada vez mais fluido e passa de um estado viscoelástico para um estado viscoso newtoniano, com uma
20 viscosidade cada vez mais baixa. Também, a passagem repetida de massas elevadas, que constituem os veículos, dentre os quais os de carga pesada, sobre a via contribui para deformar o granulado recoberto com betume e, portanto, o aglutinante betuminoso de modo permanente e, assim, deformar a via. Este fenômeno é a origem dos trilhos permanentes deixados pelas rodas
25 dos veículos.

O aglutinante assegura, por outro lado, a impermeabilização da via, protegendo assim os afundamentos da pista.

As principais características necessárias a uma obra vária e, portanto, aos aglutinantes betuminosos são, portanto, uma boa resistência às

fissuras em baixa temperatura, tipicamente em temperaturas inferiores ou iguais a cerca de - 15°C, e uma baixa deformação em temperatura elevada, tipicamente em temperaturas superiores ou iguais a cerca de 60°C, e uma boa resistência à fadiga para melhorar a durabilidade.

5 As indústrias utilizam, geralmente, aditivos para remediar as deficiências dos aglutinantes betuminosos e, assim, melhorar suas propriedades, notadamente suas propriedades reológicas.

Notadamente, conhece-se adicionar aos aglutinantes betuminosos ácidos minerais ou compostos fosforados. Por exemplo, o pedido
10 de patente internacional WO 98/44047 descreve uma mistura de betume, polímeros e ácido polifosfórico. A adição de ácido permite melhorar as propriedades viscoelásticas do aglutinante betuminoso em temperatura baixas e em temperaturas elevadas. Além disso, esta adição de ácido permite conservar as boas propriedades da mistura para uma quantidade de polímeros
15 adicionada mais baixa. De acordo com o pedido de patente internacional WO 96/28513, um tratamento de uma mistura de betume aditivado com polímeros por um adjuvante de tipo ácido permite promover as ligações químicas entre o betume e os polímeros.

Também se conhece a adição a estes aglutinantes betuminosos
20 de pequenos fragmentos de borracha vulcanizada. Por exemplo, o pedido de patente FR 2 764 897 descreve uma mistura de betume, pequenos fragmentos de borracha e copolímeros utilizada como aglutinante para estradas e caminhos. O pedido de patente FR 2 732 702 descreve uma mistura de betume, pequenos fragmentos de borracha e catalisadores de digestão, que são
25 os polímeros sintéticos com insaturação olefínica, como os copolímeros de tipo SBS, SBR, EVA, EMA, EPDM, e de borracha nitrila. O pedido FR 2 657 447 descreve um processo de preparação de uma mistura de betume – borracha.

A introdução de borracha nos betumes permite melhorar as

propriedades dos granulados recobertos com betume, dar uma maior flexibilidade aos revestimentos realizados, melhorar sua resistência à fadiga em temperaturas baixas, e diminuir os fenômenos de ruído e de reflexões das fontes luminosas. A utilização de borracha de recuperação para este fim
5 permite, além disso, contribuir para a eliminação de pneus usados de origens diversas.

Os pequenos fragmentos de borracha podem ser usados seja como pós adicionados à mistura de areia e granulados, tratando-se então da incorporação por via “seca”, seja incorporados a quente diretamente no
10 aglutinante, tratando-se, então, da incorporação por via “úmida”. As propriedades obtidas são então diferentes, de acordo com a tecnologia usada.

A incorporação do pó fino de borracha no betume a quente permite, também, modificar as propriedades do aglutinante.

No entanto, a utilização destes pequenos fragmentos de
15 borracha é pouco facilitada porque os produtos devem ser usados em taxas relativamente elevadas, o que coloca problemas de incorporação no betume e da viscosidade do betume assim aditivado.

De modo surpreendente, a requerente descobriu que a incorporação no betume de pequenos fragmentos de borracha e de ácido
20 permite melhorar as propriedades do aglutinante betuminoso, notadamente suas propriedades reológicas.

De modo surpreendente, a requerente descobriu uma sinergia entre o ácido e os pequenos fragmentos de borracha.

A presente invenção tem, portanto, por objeto, um processo de
25 preparação de um aglutinante betuminoso compreendendo as etapas sucessivas seguintes de:

a) misturar de 0,05 a 5% em peso de ácido, de 0,5 a 25% em peso de pequenos fragmentos de borracha e de 70 a 99,5% em peso de betume aquecido a uma temperatura compreendida entre 120 e 220°C,.

b) aquecer a mistura a uma temperatura compreendida entre 120 e 220°C durante um tempo compreendido entre 15 min e 10 horas, com vantagem entre 15 min e 3 h, sob agitação, e

c) conforme o caso, desgaseificar as bolhas de ar eventualmente presentes na mistura.

No sentido da presente invenção, entende-se por ácido qualquer ácido de Bronsted e de Lewis. Pode-se tratar de ácidos minerais ou orgânicos.

No sentido da presente invenção, entende-se por ácido mineral o ácido clorídrico, nítrico, sulfúrico, fosforoso, hipofosfórico, fosfórico, polifosfórico, sulfônico, ou os sais metálicos destes ácidos, como notadamente os nitratos, sulfatos, cloretos de ferro, cério, cobre, alumínio, por exemplo.

No sentido da presente invenção, entende-se por ácido orgânico os ácidos mono- ou policarboxílicos tendo um número de átomos de carbono compreendido entre 1 e 22, notadamente o ácido tartárico, o ácido cítrico, o ácido oxálico, o ácido sulfônico, o ácido adípico, com vantagem tendo um número de átomos de carbono superior a 8, os ácidos organofosfatos, os ácidos organofosfonatos, notadamente os ácidos alquilfosfônicos (OPA), os ácidos organofosfinatos, os aminoácidos, os ácidos amino-fosfônicos (AMPA), os ácidos amino fosfóricos, os ácidos aminofosfínicos, os ácidos carbâmicos, os ácidos organotiofosfóricos, os ácidos organotiofosfônicos, os ácidos organotiofosfínicos, os ácidos tióicos.

Com vantagem, o ácido usado é um ácido sulfúrico, um ácido fosfórico, ácido polifosfórico ou um ácido organofosfato. Ainda com maior vantagem, o ácido adicionado é um ácido fosfórico ou um ácido polifosfórico.

Com vantagem, o ácido fosfórico é o ácido ortofosfórico, ainda chamado ácido monofosfórico, da fórmula H_3PO_4 . Os ácidos polifosfóricos de acordo com a invenção podem ser selecionados dentre os

descritos no livro intitulado “Phosphorus an outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses”, 5a. ed. D.E.C. Corbridge, Elsevier, 1995, pag. 170 e 180 a 182.

O ácido polifosfórico é escolhido com vantagem dentre o
 5 ácido pirofosfórico ou ácido difosfórico de fórmula $H_4P_2O_7$, o ácido trifosfórico, de fórmula $H_5P_3O_{10}$, os ácidos polifosfóricos de fórmula $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$, os ácidos metafosfóricos de fórmula $H_nP_nO_{3n}$, ou suas misturas.

Como indicado na página 181 do documento “Phosphorus an
 outline of its Chemistry, Biochemistry and Uses”, acima mencionado, o ácido
 10 fosfórico ou os ácidos polifosfóricos comerciais são caracterizados por seu equivalente em P_2O_5 ou H_3PO_4 expressos em porcentagem em relação ao peso do ácido.

Assim, existe uma classe de ácidos denominados
 superfosfóricos cujo equivalente em H_3PO_4 é superior a 100. Estes ácidos
 15 superfosfóricos são os ácidos polifosfóricos os mais vantajosos.

Os ácidos podem ser usados sob forma livre ou sob a forma de sais.

Os ácidos podem estar sob forma líquida ou sólida. Quando os ácidos estão sob forma líquida, é possível empregar os mesmos sob forma de
 20 um pó por impregnação de um suporte mineral poroso no caso do ácido orto ou polifosfórico. O suporte mineral poroso é um sólido mineral de grande porosidade, com vantagem seu volume é de pelo menos 1 ml/g, mais com vantagem maior de pelo menos 3 ml/g. Ele é notadamente escolhido dentre as sílicas, as aluminas, os silicoaluminatos.

A vantagem do composto à base de ácido fosfórico ou
 25 polifosfórico suportado por um sólido mineral de grande porosidade é que está sob forma de pó ou granulados e, portanto, muito facilmente manipulável em relação às soluções de ácidos líquidos que são muito viscosos.

Uma outra vantagem deste composto é que ele permite

reforçar os produtos betuminosos nos quais ele é incorporado, notadamente ao nível da rigidez em alta temperatura.

Por fim, este composto conserva as mesmas propriedades que as dos ácidos fosfóricos ou polifosfóricos.

5 De acordo com uma vantagem vantajosa da invenção, a quantidade em peso de ácido adicionada na mistura na etapa a) está compreendida entre 0,5 e 2% em peso em relação ao peso total da mistura.

Os pequenos fragmentos de borracha podem ser obtidos a partir de borracha natural ou de síntese, de tipo estireno-butadieno, ou por
10 trituração notadamente de pneumáticos, de pisos de solo, ou de solas de sapatos.

Como exemplos de composições de pequenos fragmentos de borracha, apresentam-se as composições aproximativas seguintes:

	Veículos leves	Carga pesada
Borracha/elastômeros	48%	45%
Negro de fumo/silica	22%	22%
Metal	15%	25%
Têxtil	5%	-
Óxido de zinco	1%	2%
Enxofre	1%	1%
Outros aditivos diversos	8%	5%

15 O metal e o têxtil foram, como evidente, eliminados dos pequenos fragmentos de borracha após a trituração.

A diferença essencial entre os diferentes tipos de pequenos fragmentos reside na natureza das borrachas que podem ser um ou vários elastômeros de síntese, como o polibutadieno, SBR, podendo ser associados à
borracha natural no caso de pneus para veículos leves, ou de borracha natural
20 no caso de pneus de veículos de carga pesada.

Uma análise DSC, calorimetria diferencial, dos grãos dos pequenos fragmentos mostra temperaturas de transição vítrea bem constantes e da ordem de -60°C sobre os pequenos fragmentos provenientes de pneus de carga pesada, mais variáveis, entre -35 e -100°C , sobre os pequenos

fragmentos provenientes de pneus de veículos leves; esta dispersão é provavelmente devido à diversidade dos elastômeros utilizados.

A granulometria é definida pelas usinas de trituração que propõem um grande número de fusos de acordo com as utilizações visadas.

5 Os fusos os mais correntes correspondem a uma granulometria compreendida entre 0,5 e 1,5 mm, 1 e 2 mm, 1 e 3 mm, 1 e 4 mm, 1 e 5 mm, 1 e 6 mm, e 1 e 7 mm.

No quadro da presente invenção, os pequenos fragmentos de borracha tem um diâmetro inferior a 5 mm, com vantagem o diâmetro dos
10 pequenos fragmentos de borracha está compreendido entre 0,0001 e 2 mm, ainda com maior vantagem, é inferior a 1,5 mm.

De acordo com uma variante vantajosa da invenção, a quantidade em peso de pequenos fragmentos de borracha adicionada na mistura na etapa a) está compreendida entre 1 e 10% em peso em relação ao
15 peso total da mistura, ainda mais vantajosamente entre 3 e 7% em peso em relação ao peso total da mistura.

A quantidade total do betume adicionada à mistura corresponde ao peso total da mistura menos o peso das quantidades de ácido e de pequenos fragmentos de borracha adicionados.

20 No sentido da presente invenção, entende-se por betume tão bem qualquer composição de betume puro, como qualquer composição à base de betume contendo qualquer tipo de aditivos comuns, notadamente os polímeros.

De acordo com uma outra variante vantajosa da invenção, o
25 betume, adicionado quando da etapa a), é aquecido a uma temperatura compreendida entre 140 e 190°C.

A mistura obtida após a etapa b) é em seguida vantajosamente aquecida a uma temperatura compreendida entre 140°C e 190°C.

O novo processo se desenvolve nas condições mais suaves que

os processos a quente da arte anterior, em que era necessário aquecer muito o betume para facilitar o intumescimento dos pequenos fragmentos. Isto permite, por outro lado, limitar os fenômenos de oxidação do betume e encurtar os tempos de homogeneização de uma mistura polímero – betume
5 clássica.

De acordo com uma variante vantajosa da invenção, a etapa a) é realizada por mistura de betume e de ácido seguido por uma adição de pequenos fragmentos de borracha.

De acordo com outra variante vantajosa da invenção, a
10 etapa a) é realizada por pré-mistura do ácido e dos pequenos fragmentos de borracha antes de sua adição no betume.

De acordo com outra variante vantajosa da invenção, a etapa a) é realizada por mistura de, pelo menos, uma parte do betume e dos pequenos fragmentos de borracha seguido por adição do ácido e, conforme o caso, da
15 adição final da quantidade restante de betume.

A presente invenção também tem por objeto um aglutinante betuminoso susceptível de ser obtido pelo processo, como descrito previamente.

A relação de viscosidade, a 135°C, entre um aglutinante
20 betuminoso compreendendo pequenos fragmentos de borracha mas sem ácido, dito aglutinante sem ácido, é um aglutinante betuminoso de acordo com a invenção, dito aglutinante contendo o ácido, está compreendida entre 10 e 70%, com vantagem entre 10 e 50%. O betume usado para a fabricação do aglutinante sem ácido e para a do aglutinante com ácido é idêntico,
25 notadamente, ele compreende os mesmos aditivos, como os polímeros, sem contar o ácido. O aglutinante betuminoso de acordo com a invenção é menos viscoso que um aglutinante sem ácido, em temperatura igual.

A diferença de temperatura crítica entre o aglutinante betuminoso compreendendo os pequenos fragmentos de borracha mas sem

ácido, dito aglutinante sem ácido, e um aglutinante betuminoso de acordo com a invenção, dito aglutinante contendo ácido, está compreendida entre 1 e 50°C, com vantagem entre 1 e 25°C. O betume usado para a fabricação do aglutinante sem ácido e neste aspecto a fabricação do aglutinante com ácido é
5 idêntica, notadamente, ele compreende os mesmos aditivos, como os polímeros, sem contar o ácido. O aglutinante betuminoso de acordo com a invenção apresenta uma temperatura crítica mais elevada que a do aglutinante sem ácido, a temperatura crítica sendo medida de acordo com o mesmo modo operatório.

10 A temperatura crítica que é definida na norma AASHTO, pode ser medida seja de acordo com um modo operatório dito a quente, seja de acordo com um modo operatório dito a frio.

A determinação da temperatura crítica de acordo com um modo operatório dito a quente é descrita na norma HTPP5-98 ou EN427.
15 Mede-se, então, a temperatura de amolecimento (chamada temperatura crítica), de acordo com o teste chamado TBA, seja teste de anel e esfera (ring and ball test).

A determinação da temperatura crítica de acordo com um modo operatório dito a frio é descrita na norma HTPP1-98 ou AASHTO.
20 Mede-se então a temperatura de deformação sem tensão de acordo com o teste chamado BBR, seja reômetro de viga dobrando (bending beam reohmeter).

O processo de acordo com a invenção permite a obtenção de um aglutinante betuminoso que contém uma porcentagem mais baixa de pequenos fragmentos de borracha e que apresenta as mesmas propriedades,
25 notadamente reológicas, de um aglutinante betuminoso da arte anterior compreendendo uma porcentagem maior dos pequenos fragmentos de borracha.

O aglutinante betuminoso de acordo com a invenção pode ser igualmente preparado sob forma de uma mistura –mestre com concentrações

mais fortes em ácido e em pequenos fragmentos de borracha e, na seqüência, diluído a quente com o betume puro e/ou com um aglutinante betuminoso qualquer, de modo a obter um aglutinante betuminoso apresentando as concentrações em ácido e em pequenos fragmentos de borracha procuradas
5 assim como as propriedades, notadamente reológicas, desejadas.

O aglutinante betuminoso de acordo com a invenção pode ser usado nos materiais de construção, notadamente os materiais de telhados. Pode ser igualmente usado como agente de estanqueidade, como camada superficial ou como sistema anti- reconstituição de fissuras.

10 O aglutinante de acordo com a invenção pode ser usado como betume polímero, na fabricação de um concreto betuminoso a quente ou a frio, utilizável notadamente como camada de rodagem ou base, como uma camada de revestimento superficial ou como sistema de prevenção de fissuras.

15 A presente invenção tem igualmente por objeto um concreto betuminoso compreendendo o aglutinante de acordo com a invenção e a quantidade necessária de granulados.

A presente invenção tem igualmente por objeto um processo de preparação de um tal concreto betuminoso.

20 De acordo com uma variante vantajosa da invenção, o concreto betuminoso é preparado seguindo um processo a quente. Os granulados são adicionados ao aglutinante de acordo com a invenção, sob agitação, a uma temperatura compreendida entre 120 e 220°C. Vantajosamente, os granulados são adicionados ao aglutinante sob agitação a
25 uma temperatura compreendida entre 120 e 190°C.

De acordo com uma variante vantajosa da invenção, o concreto betuminoso é preparado de acordo com um processo a frio. O processo de preparação a fio do concreto betuminoso compreende as etapas seguintes:

i) preparar uma emulsão de betume misturando-se água, um aglutinante betuminoso de acordo com a invenção e emulsificando em temperatura ambiente,

5 ii) incorporar os granulados na emulsão de betume, obtida na etapa i), sob agitação em temperatura ambiente,

iii) espalhar a emulsão obtida na etapa ii) para obter uma camada uniforme da mistura obtida na etapa ii),

iv) romper a emulsão de betume.

Qualquer tipo de emulsificante pode ser usado na etapa i).

10 De acordo com uma variante da invenção, os pequenos fragmentos de borracha, eventualmente pré- misturados com ácido, são introduzidos ao mesmo tempo em que os granulados no betume, compreendendo eventualmente o ácido.

15 Preferivelmente, os granulados são introduzidos posteriormente à mistura betume – pequenos fragmentos de borracha – ácido, isto é, no aglutinante de acordo com a invenção.

O concreto de acordo com a invenção é usado para a fabricação de vias, notadamente da camada de rodagem de uma via ou de uma estrada.

20 Pode ser igualmente usado como um revestimento superficial ou como um sistema de prevenção de fissuras.

A presente invenção tem igualmente por objeto a utilização de um ácido para facilitar a incorporação de pequenos fragmentos de borracha em um aglutinante betuminoso.

25 A presente invenção refere-se igualmente a uma pré-mistura contendo entre 0,02% e 91% em peso de ácido e entre 9% e 99,98% em peso de pequenos fragmentos de borracha. Com vantagem, ela contém entre 5% e 50% em peso de ácido e entre 50% e 95% em peso de pequenos fragmentos de borracha. De modo vantajoso, ela contém entre 10 e 20% em peso de ácido

e entre 80% e 90% em peso de pequenos fragmentos de borracha. Vantajosamente, esta pré-mistura é usada no processo de preparação de aglutinante betuminoso de acordo com a presente invenção.

Os exemplos seguintes ilustram a invenção sem todavia limitar seu escopo.

Exemplo 1 – Preparação de betumes aditivados

O betume é colocado em um béquer. O béquer é então aquecido com a ajuda de uma placa aquecedora até 170°C até que esteja totalmente líquido. A incorporação de aditivo é efetuada em seguida. O aditivo pode ser qualquer aditivo adicionado comumente, notadamente um polímero, e/ou pequenos fragmentos de borracha vulcanizada e/ou um ácido.

A mistura é mantida a cerca de 170°C durante 120 min sob agitação com a ajuda de um agitador rotativo a 300 rpm. A temperatura é mantida estritamente abaixo de 180°C, a fim de não alterar as características do betume.

Após a mistura, a mistura é mantida 10 min a cerca de 170°C sob amassamento em velocidade lenta a fim de eliminar as bolhas de ar que poderiam ter se formado.

A mistura é então terminada, e está pronta para uso.

Exemplo 2- Determinação das propriedades reológicas de um betume SHELL 70/100 aditivado

Um betume de tipo 70/100 (tipo Pen) foi usado para os testes. Se trata de um betume proveniente da empresa SHELL, situado em Petit Couronne na França.

1. Testes de reologia

A deformação a quente é um fator determinante que deve ser levado em conta em uma formulação de granulados recobertos betuminosos. As especificações sobre os aglutinantes são concebidas de modo a que os granulados recobertos com betume correspondentes tenham um bom

comportamento em sulcamento. Na Europa, as propriedades dos aglutinante em alta temperatura são avaliadas pelo ponto de amolecimento esfera-anel (TBA). Nos Estados Unidos, o SHRP desenvolveu um critério baseada na relação módulo complexo/ ângulo de fase, avaliada através de um teste de reologia : teste DSR (Dynamic Shear Rheometer).

A caracterização reológica do betume aditivado é feita de acordo com um procedimento derivado das normas SHRP (ASHTO TP5-98).

O domínio de frequência usada vai de 7,8 Hz a 200 Hz, para um domínio de temperatura variando de 25°C e 60°C.

Os testes de reologia são realizados em cisalhamento anular, com a ajuda de um viscoelasticímetro Metravib RDS VA 2000.

O betume líquido é introduzido na célula de cisalhamento, previamente aquecida a 110°C. Quando a temperatura desce para 45°C, o betume não escoe mais e o conjunto da estrutura é então fechado e ponto para das medidas.

A amostra de betume tem uma espessura de 1 mm.

Os testes são realizados em temperaturas diferentes, a 30, 40, 50 e 60°C, e em um domínio de frequências permitindo evidenciar o comportamento do material, seja a 7,8 – 15,6 – 31,2 – 62,5 – 125 e 200 Hz.

2. Propriedades reológicas do betume modificado em presença de polímero sob forma de borracha vulcanizada

Os resultados obtidos se referem ao módulo complexo, G^* , os componentes elásticos G' e viscosos G'' do módulo, e o ângulo de fase δ .

Estes resultados podem ser representados seja em iso-frequência (isócronos) em função da temperatura, seja em iso-temperatura (isotermas) em função da frequência.

Neste exemplo, os modos de preparação do betume e os testes de reologia foram feitos como descritos previamente.

O pó fino de borracha vulcanizada é um pó obtido por crio-

trituração a partir de pneumáticos de carga pesada: granulometria D max < 500 microns (Micronis).

O polímero SBS (SBS linear) é um pó micronizado: D1101 Kraton.

5 O ácido polifosfórico (APP) usado é um ácido condensado a 105% (Rhodia).

Quatro produtos foram comparados:

i) Betume de referência Shell 70/100 sem aditivo;

10 ii) e iii) Betume aditivado em pó fino de borracha vulcanizada: 5% e 10% em peso.

iv) Betume aditivado pó estireno butadieno estireno (SBS): 3% em peso

A tabela 1 abaixo reúne os valores medidos a 60°C, para uma frequência de 7,8 Hz.

15

Tabela 1:

	G^* (10^3 Pa)	G' (10^3 Pa)	G'' (10^3 Pa)	δ
Shell 70/100	10,275	0,950	10,400	85,2
Shell + 5% de borracha	13,630	1,593	13,540	83,2
Shell + 10% de borracha	20,605	3,495	20,310	80,25
Shell + 3% de SBS	20,460	4,370	19,985	77,5

Nota-se claramente o efeito de reforço, isto é, de endurecimento, oferecido pelo aditivo de pó fino de borracha vulcanizada ou SBS. Com efeito, observa-se um aumento do módulo complexo G^* , e sobretudo do componente viscoso G'' , em presença de 10% em peso de pó fino de borracha vulcanizada ou então de SBS.

20

O ângulo de fase δ é sensivelmente reduzido, o que traduz um comportamento mais elástico do betume aditivado de pó fino de borracha vulcanizada ou de SBS.

A adição de 10% em peso de pó fino de borracha vulcanizada conduz a um betume modificado com um comportamento elástico nitidamente marcado, muito próximo do obtido com 3% em peso de SBS.

25

A tabela 2 abaixo reúne os valores do módulo G^* a 25°C e o ângulo de fase δ a 40°C, assim como a temperatura crítica T_c para uma frequência de 7,8 Hz.

A temperatura crítica T_c é determinada de acordo com um critério inspirado do procedimento SHRP. T_c é a temperatura para a qual a relação $G^*/\sin \delta$ é superior a 1100 Pa. A susceptibilidade térmica do betume é determinada por um índice LS, que é o índice de susceptibilidade térmica. I.S. é definido pela inclinação, chamada a , da reta $\log G^* = f(T)$ a 7,8 Hz.

Tem-se a equação seguinte:

$$\frac{20-IS}{10+IS} = 50|a|$$

10

Tabela 2:

	G^* 25°C (10 ⁶ Pa)	G' 25°C (10 ⁶ Pa)	G'' 25°C (10 ⁶ Pa)	δ 40°C	T_c (°C)	I.S.
Shell 70/100	3,5	1,5	3,25	78,5	72,25	-3,60
Shell + 5% de pó de borracha)	2,55	1,43	2,12	72	76,3	-3,00
Shell + 10% de pó de borracha	5,50	3,12	4,50	67,1	77,25	-3,25
Shell + 3% de pó SBS	2,80	1,32	2,48	70,6	80,9	-2,58

A temperatura crítica T_c é nitidamente aumentada em presença do pó fino de borracha vulcanizada, e isto desde a adição de 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

Do mesmo modo, constata-se uma baixa sensível da susceptibilidade térmica IS desde a adição de 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

O ângulo de fase δ , a uma temperatura de 40°C, é muito reduzido, o que traduz um comportamento mais elástico do betume aditivado. Este efeito é tanto mais marcado quanto o teor de pó fino de borracha vulcanizada for elevado.

Nota-se um ganho importante dos módulos, isto é, do módulo complexo G^* , do módulo elástico G' e do módulo viscoso G'' , em temperatura ambiente, 25°C, para a adição de 10% em peso de pó fino de

borracha vulcanizada.

3. Propriedades reológicas de betume modificado por ácido polifosfórico em presença de polímero sob forma de borracha vulcanizada

Os resultados obtidos com relação ao módulo complexo G^* , os componentes elásticos G' e viscosos G'' , e o ângulo de fase δ , em função da frequência e da temperatura. Neste exemplo, usou-se o betume Shell como no exemplo precedente, os modos de preparação do betume e os testes de reologia foram feitos como descritos previamente.

Dois produtos foram comparados:

- i) Betume de referência Shell 70/100 sem aditivo;
- ii) Betume modificado 1% em peso de ácido polifosfórico (APP) e aditivado de 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

A tabela 3 abaixo reúne os valores medidos a 60°C, para uma frequência de 7,8 Hz.

15

Tabela 3:

	G^* (10^3 Pa)	G' (10^3 Pa)	G'' (10^3 Pa)	δ
Shell 70/100	10,275	0,950	10,400	85,2
Shell + 1% de ácido APP + 5% de pó de borracha	23,828	5,463	23,193	76,75

A presença de ácido polifosfórico (1% em peso) permite reduzir muito o teor do pó de borracha ao mesmo tempo mantendo os desempenhos.

Assim, a adição de 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada em presença de ácido polifosfórico (1% em peso de APP) permite obter propriedades reológicas nitidamente melhoradas. Observa-se, assim, um aumento dos módulos, G' e G'' , e uma redução importante do ângulo de fase δ . Isto mostra claramente o efeito de reforço, isto é de endurecimento, fornecido pelo aditivo pó fino de borracha vulcanizada associado com ácido polifosfórico. O comportamento do betume aditivado é assim nitidamente mais elástico, isto é menos sensível às deformações irreversíveis. Os desempenhos obtidos a 60°C com 1% em peso de ácido

25

polifosfórico e 5% em peso de pequenos fragmentos de borracha vulcanizada são superiores aos medidos com 3% em peso de polímero SBS.

5 A tabela 4 seguinte reúne os valores de módulo G^* a 25°C, e o ângulo de fase δ a 40°C, assim como a temperatura crítica T_c para uma frequência de 7,8 Hz.

A temperatura crítica T_c é determinada de acordo com o critério inspirado no procedimento SHRP. T_c é a temperatura para a qual a relação $G^*/\sin \delta$ é superior a 1100 Pa.

10 A susceptibilidade térmica do betume é determinada pelo índice I.S., índice de susceptibilidade térmica.

Tabela 4:

	G^* 25°C (10^6 Pa)	G' 25°C (10^6 Pa)	G'' 25°C (10^6 Pa)	δ 40°C	T_c (°C)	I.S.
Shell 70/100	3,5	1,5	3,25	78,5	72,25	- 3,60
Shell + 1% de ácido APP + 5% de pó de borracha	5,2	3,02	4,24	66,5	79,0	- 3,05

As propriedades elásticas em temperatura ambiente, 25°C, são muito aumentadas; o módulo complexo G^* , e os módulos G' e G'' são bem mais elevados.

15 A temperatura crítica T_c é muito aumentada por associação de ácido polifosfórico (1% em peso) e pó fino de borracha vulcanizada (5% em peso).

20 Do mesmo modo, constata-se uma baixa sensível da susceptibilidade térmica IS, no caso do betume aditivado com ácido polifosfórico (1% em peso) e pó fino de borracha vulcanizada (5% em peso).

25 O ângulo de fase δ a 40°C, é muito fortemente reduzido no caso do betume aditivado com ácido polifosfórico (1% em peso) e pequenos fragmentos de borracha vulcanizada (5% em peso), o que traduz um comportamento mais elástico do betume aditivado. Este ângulo é menor que o obtido no caso do betume aditivado com 3% em peso de pó de polímero SBS.

A aditivação do betume por um misto de ácido polifosfórico (1%) e pó fino de borracha vulcanizada (5% em peso) permite atingir desempenhos de betumes modificados polímero (BmP) contendo 3% em peso de polímero SBS.

5 A utilização de ácido polifosfórico (1% em peso) permite reduzir muito o teor em pó fino de borracha vulcanizada a adicionar, conservando, ao mesmo tempo, as propriedades do betume obtido : as propriedades são melhoradas comparativamente ao mesmo betume aditivado com 10% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

10 Esta redução da taxa de pó fino de borracha vulcanizada permite melhorar de modo sensível a reologia do betume líquido a 160°C.

4. Viscosidade Brookfield do betume modificado com ácido polifosfórico em presença de polímero sob forma de borracha vulcanizada

15 A viscosidade Brookfield dos betumes e betumes aditivados preparados como descrito previamente é medida entre 120°C e 160°C.

Cinco produtos foram comparados:

i) betume de referência Shell 70/100 sem aditivo

ii) betume modificado 1% em peso de ácido polifosfórico

20 (APP)

iii) e iv) betume aditivado de pó fino de borracha vulcanizada : 5% e 10% em peso,

iv) betume modificado 1% em peso de ácido polifosfórico e 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

25 Os valores de viscosidade a 135°C foram relatados na tabela 5.

Tabela 5:

	Viscosidade Brookfield η (cPs)
Shell 70/100	480
Shell + 1% de ácido APP	690
Shell + 10% de pó de borracha	1500
Shell + 5% pó de borracha	945
Shell + 1% de ácido APP + 5% de pó de borracha	1075

A viscosidade do betume aditivado é muito aumentada por adição de 10% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

Nota-se claramente o interesse da presença de ácido polifosfórico (1% em peso): a combinação de 1% em peso de ácido polifosfórico + 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada confere ao betume uma viscosidade interessante.

Exemplo 3 - Determinação das propriedades reológicas de um betume PROAS 80/100 aditivado

Um betume de tipo 80/100 (tipo Péné) foi usado para estes testes. Trata-se de um betume proveniente da empresa PROAS, situada na Espanha.

1. Aditivos avaliados e preparação de betume aditivado

Quatro tipos de pequenos fragmentos de borracha vulcanizada foram comparados.

Tipo 1 : $D_{max} < 500$ microns (Mesallés)

Tipo 2 : $D_{max} < 800$ microns (Necaflex)

Tipo 3 : $D_{max} < 400$ microns (Necaflex)

Tipo 4 : $D_{max} < 400$ microns (Necaflex)

Os tipos 1, 2, e 3 foram obtidos por trituração mecânica. O tipo 4 foi obtido por crio-trituração.

O ácido polifosfórico (APP) utilizado é um ácido condensado a 105% (Rhodia).

As misturas betume / pó fino de borracha / ácido foram realizadas a quente (170°C) sob agitação durante 120 min (como indicado no exemplo 1).

2. Testes de reologia

A caracterização reológica do betume aditivado é feita de acordo com o procedimento SHRP (AASHTO TP5-98): teste DSR, Dynamic Shear Rheometer.

Os testes de reologia são realizados em cisalhamento anular, com a ajuda de um viscoelasticímetro Metravib RDS VA 2000. O domínio de frequência usada vai de 1,5 Hz a 125 Hz, para um domínio de temperatura variando entre 25 e 60°C.

5 O betume líquido é introduzido na célula de cisalhamento, previamente aquecida a 110°C. Quando a temperatura desce a 45°C, o betume não vaza mais e o conjunto da estrutura é então fechado e pronto para as medidas.

A amostra do betume tem uma espessura de 1 mm.

10 Os testes foram realizados em temperaturas diferentes, a 25, 30, 40, 50 e 60°C, e em um domínio de frequências permitindo evidenciar o comportamento do material, seja a 1,5 – 7,8 – 15,6 – 31,2 – 62,5 e 125 Hz.

15 3. Propriedades reológicas do betume modificado com ácido polifosfórico em presença de pó fino de borracha vulcanizada. Efeito da taxa de pó fino de borracha vulcanizada e da taxa de ácido polifosfórico (pó fino tipo 1).

20 Os resultados obtidos com relação ao módulo de Coulomb, ainda chamado módulo complexo, G^* , os componentes elásticos G' e viscosos G'' , e o ângulo de fase δ .

Os modos de preparação do betume e os testes de reologia foram feitos como descritos previamente.

Cinco produtos foram comparados.

- 25
- i) Betume de referência (Proas 80/100) sem aditivo;
 - ii) Betume modificado com ácido polifosfórico : 1% em peso
 - iii) Betume aditivado pó fino de borracha vulcanizada (tipo 1):
10% em peso
 - iv) Betume modificado com ácido polifosfórico (1% em peso e aditivado com pó fino de borracha vulcanizada (5% em peso);

v) Betume modificado com ácido polifosfórico (0,5% em peso) e aditivado com pó fino de borracha vulcanizada (5% em peso).

A tabela 6 abaixo reúne os valores de módulo G^* a 25°C e o ângulo de fase δ a 40°C, assim como a temperatura crítica T_c para uma frequência de 1,5 Hz.

Tabela 6:

	$G^* -25^\circ\text{C}$ 10^6 Pa	$G^* -60^\circ$ 10^3 Pa	$\delta -40^\circ\text{C}$ (Pa)	T_c (°C)
Betume Proas 80/100	0,31	1,935	76,05	64,4
Betume + 1% de ácido polifosfórico	0,64	7,733	60,89	76,1
Betume + 10% de pó fino de borracha (tipo 1)	0,776	11,307	56,73	79,5
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino de borracha	0,736	13,891	53,70	83,1
Betume + 0,5% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino de borracha	0,913	8,532	60,06	75,1

Nota-se claramente o efeito de reforço, isto é, de endurecimento, suprido pelo aditivo de pó fino de borracha. Com efeito, observa-se um aumento do módulo complexo G^* , em presença de 10% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

O ângulo de fase δ é sensivelmente reduzido, o que traduz um comportamento mais elástico do betume aditivado.

A temperatura crítica T_c é nitidamente aumentada em presença do pó fino de borracha vulcanizada e isto desde a adição de 5% em peso de pó fino.

O ângulo de fase δ , a uma temperatura de 40°C, é muito reduzido, o que traduz em um comportamento mais elástico do betume aditivado.

Os melhores desempenhos são obtidos com 1% em peso de ácido polifosfórico + 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

A tabela 7 reúne os valores de módulo G^* a 25°C , assim como o índice de susceptibilidade térmica IS.

Tabela 7:

	$G^* - 25^\circ\text{C}$ 10^5 Pa	$G' - 25^\circ$ 10^5 Pa	$G'' - 25^\circ\text{C}$ 10^5 Pa	IS
Betume Proas 80/100	3,19	1,17	2,97	-2,82
Betume + 1% de ácido polifosfórico	6,43	3,60	5,33	-1,98
Betume + 10% de pó fino de borracha (tipo 1)	7,77	4,70	6,19	-1,75
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino de borracha	7,36	4,61	5,75	-1,36
Betume + 0,5% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino de borracha	9,13	5,48	7,31	-2,32

Nota-se um ganho importante dos módulos, isto é, do módulo complexo G^* , do módulo elástico G' e do módulo viscoso G'' , na temperatura ambiente, 25°C , para a adição de 10% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

Do mesmo modo, constata-se uma baixa sensível da susceptibilidade térmica IS desde a adição de 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

4. Propriedades reológicas dos betumes modificados com ácido polifosfórico e aditivado com pó fino de borracha. Comparação dos diferentes pequenos fragmentos.

Os resultados obtidos se referem ao módulo complexo, G^* , os componentes elásticos G' e viscosos G'' , e o ângulo de fase δ .

Neste exemplo, os modos de preparação do betume e dos testes de reologia foram feitos como descritos previamente.

Os diferentes tipos de pó fino de borracha foram comparados sobre a base de uma mesma formulação : Betume + 1% em peso de ácido polifosfórico + 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

- i) Betume modificado com ácido com pó fino tipo 1;
- ii) Betume modificado com ácido com pó fino tipo 2;
- iii) Betume modificado com ácido com pó fino tipo 3;
- iv) Betume modificado com ácido com pó fino tipo 4.

A adição de 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada em presença de ácido polifosfórico (1% em peso de APP) permite obter propriedades reológicas nitidamente melhoradas. Observa-se, assim, um aumento dos módulos, G' e G'' , uma redução grande do ângulo de fase δ .

- 5 A tabela 8 seguinte reúne os valores medidos em diferentes temperaturas, para uma frequência de 1,5 Hz.

Tabela 8:

	$G^* -25^\circ\text{C}$ 10^6 Pa	$G^* -60^\circ$ 10^3 Pa	$\delta -40^\circ\text{C} (\text{Pa})$	$T_c (^\circ\text{C})$
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino tipo 1	0,736	13,891	53,70	83,1
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino tipo 2	1,10	23,194	53,48	89,0
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino tipo 3	1,12	21,573	50,66	87,3
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino tipo 4	0,950	17,831	50,11	84,9

O comportamento do betume aditivado é nitidamente mais elástico.

- 10 Dentre os diferentes tipos de pó fino estudados, os tipos 2 e 3 (Necaflex) parecem dar as melhores propriedades. Não se tem um efeito significativo da granulometria : $D_{\text{max}} < 800 \mu\text{m}$ e $D_{\text{max}} < 400 \mu\text{m}$.

O tipo 1 (Mesallés) parece ter um desempenho um pouco menor.

- 15 O tipo 4 (Necaflex) crio-triturado conduz a desempenhos sensivelmente inferiores que o tipo 2 proveniente de uma trituração padrão.

A tabela 9 reúne os valores do módulo a 25°C , assim como o índice de susceptibilidade térmica IS.

Tabela 9:

	$G^* -25^\circ\text{C}$ 10^5 Pa	$G' - 25^\circ$ 10^5 Pa	$G'' -25^\circ\text{C}$ 10^5 Pa	IS
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino tipo 1	7,36	4,61	5,75	-1,36
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino tipo 2	11,00	7,30	8,26	-1,18
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino tipo 3	11,20	7,45	8,30	-1,29
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino tipo 4	9,51	6,62	6,83	-1,33

Os tipos 2 e 3 de pó fino aparecem ter um desempenho sensivelmente melhor.

Exemplo 4 – Influência do tempo de incorporação da borracha.

PROAS 80/100 (Espanha)

5 Um betume de tipo 80/100 (tipo Péné) foi usado para os testes. Se trata de um betume proveniente da empresa PROAS, situada na Espanha.

O pó fino usado é o pó fino Necaflex de granulometria : $D_{max} < 400$ microns (tipo 3).

10 A incorporação é feita no betume modificado 1% em peso com ácido polifosfórico, a 170°C.

A composição é : betume + 1% em peso de ácido polifosfórico 105 + 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

Dois tempos de incorporação foram estudados:

- 15 i) 1 h;
ii) 10 h.

A tabela 10 abaixo reúne os valores medidos em diferentes temperaturas, para uma frequência de 1,5 Hz. (Betume + 1% em peso de ácido polifosfórico + 5% em peso de pó fino tipo 3).

Tabela 10:

	$G^*_{-25^\circ\text{C}}$ 10^6 Pa	$G^*_{-60^\circ}$ 10^3 Pa	$\delta_{-40^\circ\text{C}} (\text{Pa})$	$T_c (^\circ\text{C})$
Misturaçoão: 2 horas	1,12	21,573	50,6	87,3
Misturaçoão: 10 horas	1,53	37,141	46,1	95,1

20 Nota-se uma melhora nítida dos desempenhos com o tempo de misturaçoão (como em SBS): o ângulo de fase δ (40°C) é sensivelmente reduzido e a temperatura crítica passa de 87°C a 95°C.

Exemplo 5 : Betume aditivado por uma pré-mistura ácido/ pó fino

25 Um betume de tipo 80/100, chamado Pen, foi usado para os testes. Trata-se de um betume proveniente da empresa PROAS, situada na Espanha.

Uma pré-mistura foi realizada, em temperatura ambiente, com o pó fino de borracha tipo 2 e o ácido polifosfórico condensado a 105% como descrito no exemplo 2. Esta pré-mistura é feita em uma relação 5/1 : 83,30 g de pó fino para 16,65 g de ácido (100 g de pré-mistura).

- 5 Esta pré-mistura foi incorporada no betume quente, de acordo com um procedimento idêntico ao descrito no exemplo 1, a fim de obter um betume aditivado contendo 1% de ácido e 5% de pó fino.

Os resultados são comparados com os obtidos com a mistura direta, como descrito no exemplo 3- ponto 4 (confere tabela 8).

- 10 A tabela 11 abaixo reúne os valores medidos em diferentes temperaturas, para uma frequência de 1,5 Hz (Betume + 1% em peso de ácido polifosfórico + 5% em peso de pó fino)

Tabela 11:

	G* -25°C 106 Pa	G* -60° 103 Pa	δ -40°C (Pa)	Tc (°C)
Betume aditivado pré-mistura	0,882	19,721	51,8	87,5
Betume aditivado por mistura direta	1,10	23,194	51,1	89,0

- 15 Constata-se uma temperatura crítica sensivelmente mais elevada para a mistura direta a quente no betume dos diferentes constituintes.

A pré-mistura, em temperatura ambiente, antes da incorporação no betume a quente, conduz a excelentes desempenhos, iguais ou muito levemente inferiores à mistura direta.

- 20 Exemplo 6 – Comportamento em baixa temperatura. PROAS 80/100 (Espanha)

Um betume de tipo 80/100, denominado Pen, foi usado para os testes. Trata-se de um betume proveniente da empresa PROAS, situada na Espanha.

- 25 A fissuração a frio é um fator importante a considerar em uma formulação de granulados recobertos betuminosos. As especificações para os aglutinantes são concebidas de modo a que os granulados recobertos com betume correspondentes tenham uma boa resistência ao frio. Na Europa, as

propriedades dos aglutinantes em baixa temperatura são geralmente avaliadas pelo ponto de fragilidade Fraass. Nos Estados Unidos, o SHRP desenvolveu um critério baseado sobre a rigidez de amostras de betumes avaliadas através de um teste de fluência: teste BBR (reômetro em flexão 3 pontos).

- 5 Um outro modo de abordar as propriedades dos aglutinantes a frio é avaliar sua temperatura de transição vítrea (T_g) seja por análise calorimétrica diferencial (DSC) seja por espectroscopia mecânica (DMA).

10 No artigo 'Evaluation of the Low temperature Properties of Bituminous Binders Using Calorimetry and Rheology' (J. P. Planche et al., Eurobitume, Luxembourg 1995), os autores mostram a boa correlação existente entre o valor de T_g (medido em DSC ou DMA) e as temperaturas críticas definidas através do teste BBR de fluência ($S = 300$ MPa, e $m > 0,3$).

15 A temperatura de transição vítrea, T_g , foi medida em DSC sobre o betume 80/100 Proas. A influência da adição de 10% em peso de pó fino de borracha vulcanizada foi considerada, assim como o sistema 1% em peso de ácido polifosfórico + 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada.

20 A tabela 12 abaixo reúne os valores característicos: T_g , mais também $G^* \times \sin \delta$ (critério de fadiga em temperatura ambiente), assim como a temperatura crítica elevada T_{c+} .

Tabela 12:

	T_g (°C)	$G^* -25^\circ\text{C}$ 10^6 Pa	$G^* \times \sin \delta -$ 25°C 10^6 Pa	T_{c+} (°C)
Betume de referência (Proas 80/100)	- 27	0,31	0,288	+ 64,4
Betume + 10% de pó fino de borracha (tipo 1)	- 23	0,776	0,618	+ 79,5
Betume + 1% de ácido polifosfórico + 5% de pó fino de borracha (tipo 1)	- 29	0,736	0,57	+ 83,1

O T_g do betume 80/100 Proas é relativamente baixa : $T_g = - 27^\circ\text{C}$.

A adição de 10% em peso de pó fino de borracha vulcanizada eleva a Tg de 6°C : Tg = - 23°C.

Com 5% em peso de pó fino de borracha vulcanizada e 1% em peso de ácido polifosfórico, a Tg desce em 2°C : Tg = - 29°C.

5 Este Tg mais baixo corresponde a uma melhor resistência à fissuração a frio do betume.

Exemplo 7 – Influência da natureza da borracha. PROAS 80/100 (Espanha)

10 Um betume de tipo 80/100, (Tipo Péné), foi usado para os testes. Trata-se de um betume proveniente da empresa PROAS, situada na Espanha.

Dois tipos de borracha foram especialmente preparados (laboratório): borracha vulcanizada sem adição de negro de fumo, e borracha vulcanizada contendo 50 partes para cem de elastômero (pce) de negro de fumo N234 Cabot.

Os pequenos fragmentos foram obtidos por crio-trituração (escala laboratorial): granulometria $D_{max} < 500$ microns.

Obtém-se, portanto, dois tipos de pequenos fragmentos:

20 i) Pó fino de borracha vulcanizada carregado com negro de fumo

ii) Pó fino de borracha vulcanizada sem negro de fumo

O ácido polifosfórico usado é o ácido condensado a 105% (confere exemplo 2).

25 A tabela 13 abaixo reúne os valores medidos em diferentes temperaturas, para uma frequência de 1,5 Hz (betume + 1% em peso de ácido polifosfórico + 5% em peso de pó fino).

Tabela 13:

	G* -25°C 106 Pa	G* -60° 103 Pa	δ -40°C (Pa)	Tc (°C)
Pó fino: borracha com negro de fumo (50 pce)	0,864	17,032	54	85,7
Pó fino: borracha sem negro de fumo	0,965	22,442	50	89,5

Constata-se uma temperatura crítica sensivelmente mais elevada para o pó fino sem negro de fumo: isto pode ser devido a um teor maior de borracha.

- 5 A presença de negro de fumo, e portanto o tipo de negro de fumo, não parece ter impacto nos desempenhos do betume aditivado.

Exemplo 8 : Preparação de um betume aditivado e determinação de suas propriedades sem ou após envelhecimento

- 10 Um betume para estrada proveniente da empresa Proas, de penetração 110 1/10 mm e temperatura de amolecimento esfera e anel (TBA) 44°C foi modificado de acordo com o processo da presente invenção com a fórmula indicada na tabela 14 abaixo:

Tabela 14: fórmula do betume modificado 1:

Ingrediente	% em peso
Betume A	94%
Pó fino de borracha vulcanizada	5%
Ácido polifosfórico	1%

- 15 O pó fino de borracha vulcanizada usado tem um tamanho nominal compreendido entre 0 e 500 μm e um diâmetro mediano de 320 μm .

O ácido polifosfórico usado é um ácido condensado a 105% (Rhodia).

- 20 A fabricação foi realizada em laboratório a 180°C introduzindo-se, a princípio, o pó fino de borracha vulcanizada no betume e mantendo-se uma forte agitação durante 90 min, depois adicionando-se, em seguida, o ácido polifosfórico e mantendo a agitação 30 min.

Uma vez resfriado, o betume modificado 1 foi avaliado como tal, isto é sem envelhecimento simulado, e após envelhecimento acelerado sob o efeito da temperatura e do ar (“Rolling Thin Film Over Test”, RTFOT, de

acordo com a norma EN 12607-1) pelos testes descritos na tabela 15 abaixo:

Tabela 15: Resultado dos testes realizados sobre betume modificado 1 inicial ou envelhecido

Teste	Método	Betume modificado 1 inicial	Betume modificado 1 envelhecido RTFOT	
Temperatura de deformação sob tensão BBR	(AASHTO TP1-98)	$T_S^* = 300\text{MPa} = -24,8^\circ\text{C}$ $(T_m^{**}) = 0,3 = -25,9^\circ\text{C}$		
Reômetro em cisalhamento dinâmico (DSR) ("Dynamic Shear Rheometer") medidas a 10 rad/s	(AASHTO TP5-98)	$G^* (25^\circ\text{C}) = 775 \text{ kPa}$ $\delta (40^\circ\text{C}) = 64,2^\circ$ Inclinação $G^* = f(T)$ entre $20 - 60^\circ\text{C} = -0,044$ $T_{1\text{kPa}}^{***} = 80,4^\circ\text{C}$	$G^* (25^\circ\text{C}) = 1450 \text{ kPa}$ $T_{2,2\text{kPa}}^{***} = 81,4^\circ\text{C}$	Relação = 1,87 $\Delta T = 1^\circ\text{C}$
Índice plasticidade (IP) ****	SHRP	105,2°C		
Coesão	(NF T 66027)	1,05 J/cm ² $T_{\text{max}} = 40^\circ\text{C}$		

* temperatura tal que o módulo S de fluência medido após 60 s no teste BBR seja de 300 MPa

** temperatura tal que o valor absoluto m da inclinação da curva do log do módulo de fluência em função do log de tempo, medido após 60 s no teste BBR (Bending beam Rheometer) seja de 0,3.

*** temperatura tal que o módulo $G^*/\text{sen } \delta$ medido a 10 rad/s no teste DSR seja de 1,1 kPa (ou 2,2 kPa).

**** O IP é definido como o desvio entre a mais alta das temperaturas limites baixas ($T_S = 300 \text{ MPa}$ ou $T_m 0,3$) e a mais baixa das temperaturas limites elevadas ($T_{1 \text{ kPa}}$ ou $T_{2,2 \text{ kPa}}$).

Os resultados obtidos para o betume modificado 1 inicial ou envelhecido são, portanto, comparáveis aos obtidos para os diversos betumes modificados pelos polímeros comerciais (artigo de B. Brûlé et J. J. Potti, Carreteras 121, 2002). Seguindo a grade de avaliação proposta neste estudo, o betume modificado obtém uma nota de 9, comparável à dos betumes modificados comerciais, e muito superior à obtida para um betume não modificado padrão (valor típico de 3 para um betume 70/100).

Exemplo 9: Preparação de um betume aditivado em escala industrial

A fórmula do exemplo 8 precedente foi realizada em escala industrial para obter várias toneladas de betume modificado 2 de mesma

fórmula que o betume modificado 1 e a partir dos mesmos ingredientes. Este betume modificado 2 foi caracterizado após fabricação. Os testes e os resultados são reunidos na tabela 16 seguinte:

Tabela 16: Resultados dos testes realizados no betume modificado 2

Teste	Método	Unidade	resultado betume modificado 2
Penetração	EN 1426	1/10 mm	65
TBA	EN 1427	°C	55
Retorno elástico	NLT 329	%	28
Viscosidade a 140°C	ASTM D4402	mPa.s	1136

5 Este betume modificado 2 foi em seguida usado para fabricar e empregar um granulado recoberto betuminoso semigranuloso 0/12 (granulado recoberto com betume A) de acordo com o fuso normalizado espanhol S12 com 4,8 partes de aglutinante para 100 partes de granulados secos e 5% em volume de vazios.

10 A estabilidade Marshall do granulado recoberto com betume assim fabricado foi medida em comparação com a do mesmo granulado recoberto com betume, mas realizada com um betume não modificado B 40/50 da empresa Proas de penetração 42 1/10 mm, de TBA 55°C de referência (granulado recoberto com betume B). Os resultados são reunidos
15 na tabela 17 seguinte:

Tabela 17: Comparação entre os granulados recobertos com betume obtidos a partir de um betume modificado de acordo com a presente invenção ou não modificado

Teste	Método	Unidade	Granulado recoberto A	Granulado recoberto B
Natureza do aglutinante			betume modificado 2	betume não modificado B
Teor de aglutinante		Partes para cem (ppc)	4,77	4,75
Teor de vazios	NLT 168	% em volume	5,4	4,9
Estabilidade Marshall	NLT 159	kgf	2120	1224

20 O emprego do granulado recoberto com betume A, realizado com a ajuda de material de canteiro clássico (no acabamento), não colocou nenhum problema particular e foi julgado muito satisfatório e comparável em

termos de flexibilidade de manipulação com a do granulado recoberto com betume B. Este não é o caso com os granulados recobertos com betumes modificados polímeros comerciais atuais que apresentam uma flexibilidade de manipulação reduzida em relação aos granulados recobertos com betume clássicos.

Exemplo 10 – Comparação de betumes aditivados com os pequenos fragmentos de diferentes proveniências e composições

5 pequenos fragmentos de borracha vulcanizada de proveniência e composição variadas foram misturados, cada um, com um betume de estrada B fornecido por Petrogal, de penetração 78 1/10 mm e temperatura de amolecimento esfera e anel (TBA) de 45,6°C, de acordo com o processo e a composição seguinte:

	Betume B	94% em peso
	Pó fino de borracha vulcanizada	5% em peso
15	Ácido polifosfórico	1% em peso

O ácido polifosfórico usado é um ácido condensado a 105% (Rhodia).

A fabricação foi realizada em laboratório a 180°C introduzindo-se, a princípio, o pó fino de borracha vulcanizada e mantendo uma forte agitação durante 90 min, depois adicionando-se, em seguida, o ácido polifosfórico e mantendo-se a agitação 30 min.

A título de comparação, as misturas também foram realizadas com cada um de 5 pequenos fragmentos e o betume B, mas sem adição de ácido, isto é, de acordo com a composição seguinte:

25	Betume B	95% em peso
	Pó fino de borracha vulcanizada	5% em peso

A fabricação foi realizada em laboratório a 180°C introduzindo-se o pó fino de borracha vulcanizada e mantendo uma forte agitação durante 120 min.

Os pequenos fragmentos foram caracterizados por seu diâmetro mediano em volume medido por difração de laser em um aparelho Malvern Multisizer 2000. Os resultados são reunidos na tabela 18 seguinte:

Tabela 18: Caracterização dos 5 pequenos fragmentos

		Pó fino a	Pó fino b	Pó fino c	Pó fino d	Pó fino e
Origem		Desconhecido	100% peso proveniente recuperação de pneu de caminhão	100% peso proveniente recuperação de pneu de caminhão	70% peso proveniente recuperação de pneu de caminhão 20% peso proveniente recuperação de pneu de carro	70% peso proveniente recuperação de pneu de caminhão 20% peso proveniente recuperação de pneu de carro
Tamanho nominal	µm	0 - 500	0 - 800	0 - 400	0 - 800	0 - 400
Diâmetro mediano	µm	320	411	419	524	394

5

Os betumes modificados foram avaliados de acordo com os testes dados na tabela 19 seguinte:



Mistura	Método	Unidade	a1	a0	b1	b0	c1	c0	d1	d0	e1	e0
Composição	Betume B	% em peso	100	94	94	95	94	95	94	95	94	95
	Natureza de pó fino	-	a	a	b	b	c	c	d	d	e	e
	Teor de pó fino	0	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Caracterização Teste	Ácido polifosfórico	% em peso	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0
	penetração	% em peso	0	0	1	0	1	0	1	0	1	0
	EN1426	1/10 mm	78	63	53	63	53	64	50	64	52	65
	TBA	°C	45,6	49,2	56,2	51,2	56,4	51,8	55,6	51,1	56,4	51,2
	IP		-1,3	-0,3	0,4	-0,3	0,5	-0,1	0,1	-0,3	0,4	-0,2
	EN 12591											
	ductilidade a 5°C	cm	14	19	10	14	9	11	8	11	9	12
	retorno elástico	%	13	8	36	33	33	35	36	36	31	32
	viscosidade a 140°C	mPa.s	550	393	1077	499	1015	722	963	420	1022	494
	D4402											
Estabilidade ao armazenamento	viscosidade a 160°C	mPa.s	218	168	280	252	404	304	387	195	406	228
	ASTM											
	D4402											
	viscosidade a 180°C	mPa.s	108	86	141	106	203	111	194	103	193	108
	ASTM											
	D4402											
	NLT 328											
	penetração elevada	1/10 mm	49	52	48	53	48	55	48	54	47	53
	penetração baixa	1/10 mm	65	80	65	78	59	78	67	78	50	78
	diferença de penetração	1/10 mm	-16	-28	-17	-25	-11	-23	-19	-24	-3	-25
TBA elevado	°C	53,4	50,8	54,2	50,2	53,8	50,6	54,8	51,2	54,4	51,0	
TBA baixo	°C	61,2	55,6	59,6	55,7	58,8	55,2	60	56,3	59,6	56,3	
diferença de TBA	°C	-7,8	-4,8	-5,4	-5,5	-5	-4,6	-5,2	-5,1	-5,2	-5,3	

Em todos os casos, a adição de ácido polifosfórico permite melhorar as propriedades mecânicas do betume modificado pelo pó fino de borracha vulcanizada, independentemente de sua origem, e com uma estabilidade ao armazenamento que se mantém ao nível do da mistura sem ácido.

5 Exemplo 11 : Emulsão de betume modificado de acordo com a presente invenção

10 A mistura b1 do exemplo 10 foi emulsificada com a ajuda de um moinho coloidal de laboratório Emulbitume. Para isto, o aglutinante modificado foi levado à temperatura de 170°C conferindo, ao mesmo, uma viscosidade de cerca de 200 mPa.s.

Duas fórmulas diferentes foram usadas, correspondendo às duas aplicações potenciais da invenção: uma emulsão para revestimento superior (emulsão 1) e uma emulsão não revestida vazada a frio (emulsão 2).

15 As composições de cada uma das emulsões e suas propriedades correspondentes são reunidas na tabela 20 seguinte:

Tabela 20: Propriedades e composições das emulsões de betume modificado de acordo com a presente invenção

Emulsão		Método	Unidade	Emulsão 1	Emulsão 2
Composição	Betume modificado b1		% em peso emulsão	64	60
	Emulsificante		natureza	diamina graxa*	poliamina graxa**
			% em peso emulsão	0,3	0,4
	pH fase aquosa		-	2,5	2,5
Caracterização	viscosidade Saybolt Furol a 50°C	NLT 138	s	30	20
	carga elétrica das partículas	NLT 194	-	positivo	positivo
	teor de água	NLT 137	% em peso	35	40
	aglutinante residual	NLT 139	% em peso	65	60
	fluidificante por destilação	NLT 139	% em peso	1	0
	sedimentação 7 dias	NLT 140	%	0	8

	refugo na peneira	NLT 142	% em peso	0,02	0,04
Caracterização do resíduo por evaporação		NLT 147			
	penetração	EN 1426	1/10 mm	58	51
	TBA	EN 1427	°C	55,2	56,4
	ductilidade a 5°C	NLT 126	cm	10	9
	retorno elástico	NLT 329	%	35	34

* ASSIER®130 por Kao

** ASSIER®208 por Kao

O aglutinante modificado de acordo com a invenção pode portanto ser colocado em emulsão com a ajuda das tecnologias em uso na arte e fornece, então, emulsões dispersantes (tipo emulsão 1) ou de revestimento (tipo emulsão 2) cujas propriedades respondem às especificações correspondentes.

Exemplo 12

Um pó fino de borracha da empresa Mesallés foi misturado a um betume de estrada C fornecido por Repsol Puertollano, de penetração 80 1/10 mm e temperatura de amolecimento esfera e anel 48,6°C para obter um aglutinante modificado concentrado de composição:

Betume C	88% em peso
Pó fino de borracha	10% em peso
Ácido polifosfórico	2% em peso

O ácido polifosfórico usado é um ácido condensado a 105% (Rhodia).

A fabricação foi realizada em laboratório a 180°C introduzindo-se, a princípio, o pó fino de borracha e mantendo-se uma forte agitação durante 90 min, depois adicionando-se o ácido polifosfórico e mantendo-se a agitação 30 min.

O aglutinante concentrado modificado foi, em seguida, diluído a uma relação em massa 50/50 por um betume D de Cepsa de penetração 91 1/10 mm e temperatura de amolecimento de esfera e anel 49,2°C, para obter um novo betume modificado tendo, desta vez, um teor global em pó fino de 5% e uma quantidade global de ácido polifosfórico de 1%.

O aglutinante concentrado e o betume modificado correspondente são avaliados de acordo com os testes dados na tabela 21 seguinte:

Tabela 21:

	Norma	Unidade		Aglutinante modificado concentrado	Betume modificado 3
Betume C		% em peso	100	88	-
Teor pó fino		% em peso	-	10	-
Ácido polifosfórico		% em peso	-	2	-
Aglutinante concentrado modificado		% em peso	-	-	50
Betume D		% em peso	-	-	50
Penetração	EN 1426	1/10 mm	80	34	52
TBA	EN 1427	°C	48,5	83,0	56,2
IP	EN 12591		- 0,4	3,8	0,3
Retorno elástico	NLT 329	%		38	13
Viscosidade 140°C	ASTM D4402	mPa.s		-	600
Viscosidade 150°C	ASTM D4402	mPa.s		5700	-
Viscosidade 160°C	ASTM D4402	mPa.s		2200	242
Viscosidade 180°C	ASTM D4402	mPa.s		840	121

- 5 O betume modificado obtido por diluição de um aglutinante modificado concentrado possui, assim, propriedades melhoradas em relação a um betume não modificado e dá resultados comparáveis aos dados nos exemplos precedentes pela adição direta de 5% de pó fino e de 1% de ácido.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo de preparação de um aglutinante betuminoso caracterizado pelo fato de compreender as etapas sucessivas seguintes de:

5 a) misturar 0,05 a 5% em peso de ácido, 0,5 a 25% em peso de pequenos fragmentos de borracha, e 70 a 99,5% em peso de betume aquecido a uma temperatura compreendida entre 120 e 220°C,

b) aquecer a mistura a uma temperatura compreendida entre 120 e 220°C durante um tempo compreendido entre 15 minutos e 10 horas, vantajosamente entre 15 minutos e 3 horas, sob agitação, e

10 c) conforme o caso, desgaseificar as bolhas de ar eventualmente presentes na mistura.

2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o ácido é um ácido fosfórico ou um ácido polifosfórico.

15 3. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a etapa a) é realizada por mistura do betume e o ácido seguida por adição de pequenos fragmentos de borracha.

4. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a etapa a) é realizada por pré-mistura do ácido e dos pequenos fragmentos de borracha antes de sua adição no betume.

20 5. Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que a etapa a) é realizada por mistura de pelo menos uma parte do betume aquecido a uma temperatura compreendida entre 120 e 220°C, e dos pequenos fragmentos de borracha seguida por adição do ácido e, conforme o caso, adição final da parte restante do betume.

25 6. Aglutinante betuminoso, caracterizado pelo fato de ser susceptível de ser obtido pelo processo como definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.

7. Aglutinante betuminoso de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que a relação de viscosidade a 135°C entre um

aglutinante sem ácido e um aglutinante contendo ácido está compreendida entre 10 e 70%, vantajosamente compreendida entre 10 e 50%, e a diferença de temperatura crítica entre um aglutinante sem ácido e um aglutinante contendo ácido estando compreendida entre 1 e 50°C, vantajosamente entre 1 e 25°C.

8. Utilização do aglutinante como definido na reivindicação 6 ou 7, caracterizada pelo fato de ser em materiais de construção, notadamente materiais de telhado.

9. Utilização do aglutinante como definido na reivindicação 6 ou 7, caracterizada pelo fato de ser como agente de estanqueidade, como revestimento superficial ou como sistema de prevenção de fissuras.

10. Concreto betuminoso, caracterizado pelo fato de compreender o aglutinante como definido na reivindicação 7 e a quantidade necessária de granulados.

11. Processo de preparação do concreto betuminoso como definido na reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que os granulados são adicionados ao aglutinante como definido na reivindicação 6 ou 7, sob agitação, a uma temperatura compreendida entre 120 e 220°C.

12. Processo de preparação do concreto betuminoso como definido na reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que compreende as etapas seguintes:

i) preparar uma emulsão de betume misturando-se água, um aglutinante betuminoso como definido na reivindicação 6 ou 7 e um emulsificante em temperatura ambiente,

ii) incorporar os granulados na emulsão de betume obtida na etapa i), sob agitação em temperatura ambiente,

iii) espalhar a emulsão obtida na etapa ii) para obter uma camada uniforme da mistura obtida na etapa ii),

iv) romper a emulsão de betume.

13. Utilização do concreto betuminoso como definido na reivindicação 10, caracterizada pelo fato de ser para a fabricação de pavimentos, notadamente da camada de rodagem de uma via ou de uma estrada, como revestimento superficial ou como sistema de prevenção de fissuras.

14. Pré-mistura caracterizada pelo fato de compreender entre 0,02 e 91% em peso de ácidos e entre 9% e 99,98% em peso de pó fino de borracha, a dita pré-mistura sendo usável no método como definido nas reivindicações 1, 2 ou 4.

RESUMO

“PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE UM AGLUTINANTE E DE UM CONCRETO BETUMINOSO, AGLUTINANTE E CONCRETO BETUMINOSO, UTILIZAÇÃO DOS MESMOS E PRÉ- MISTURA”

5 A presente invenção refere-se a um processo de preparação de um aglutinante betuminoso assim como o aglutinante betuminoso susceptível de ser obtido pelo processo. O processo de preparação do aglutinante betuminoso compreende uma etapa de mistura de 0,05 a 5% em peso de ácido, de 0,5 a 25% em peso de pequenos fragmentos de borracha e de 70 a 99,5% em peso
10 de betume. A presente invenção refere-se igualmente aos concretos betuminosos compreendendo este aglutinante, seu processo de preparação e sua utilização.