



UNIVERSIDADE  
E D U A R D O  
MONDLANE

**Faculdade de Ciências**

**Departamento de Química**

**Curso de Mestrado em Química e Processamento de Recursos**

**Locais**

**Dissertação de Mestrado**

**Preparação e Caracterização do Asfalto Modificado  
com Polietileno de Alta densidade e Óleo de Motor**

**Reciclado**

**Autor**

Hélder Shelton Abel Manguene

*Maputo, Maio de 2022*



UNIVERSIDADE  
E D U A R D O  
MONDLANE

**Faculdade de Ciências  
Departamento de Química**

**Curso de Mestrado em Química e Processamento de Recursos  
Locais**

**Dissertação de Mestrado**

**Preparação e Caracterização do Asfalto Modificado  
com Polietileno de Alta densidade e Óleo de Motor  
Reciclado**

**Autor**

Hélder Shelton Abel Manguene

**Supervisor**

Prof. Doutor Hermínio Muiambo

*Maputo, Maio de 2022*

**DEDICATÓRIA**  
*À minha família*

Ao meu filho *Daví Shelton Manguene*. Filho, tu és o marco desta esta etapa de minha vida!

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus Jeová, pela vida, por me guardar, proteger e estar presente sempre que o invoquei.

Esta conquista não seria possível sem a minha esposa **Rosa Alves Manguene**, as minhas primas **Orlanda de Fátima Maolele e Cilénia Rosa Bambo** e minha mãe **Orlanda de Fátima Bambo**. Obrigado pelo cuidado, paciência, apoio, amor e encorajamento que me proporcionam a cada dia. Obrigado por acreditarem em mim!

Ao meu supervisor, Prof. Doutor Hermínio Muiambo pela minuciosidade, ensinamentos, apoio e acompanhamento durante a realização do trabalho.

Ao Eng. Carlos Cumbane e à toda equipa do Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM) pela recepção, pela experiência e conhecimentos transmitidos ao longo da estadia.

Ao meu amigo Guerschom Monga Bangoy, por todos os ensinamentos de vida, por lembrar-me de alcançar os meus objectivos sem nunca me esquecer dos valores da sã doutrina, pela ajuda, paciência e acompanhamento.

Aos meus amigos Eugénio Monjane, Stélio Massangaie e Cristóvão Massingue por todo apoio, conselhos, amizade e lealdade durante a vida o percurso académico.

A todos colegas do curso de curso de Mestrado da Edição 2019, pelo companheirismo e experiências partilhadas ao longo do curso, em especial à Lic. Ana Nicolino.

Aos meus companheiros na realização dos trabalhos laboratoriais, Eugénio Tembe e Ana Machute, pela ajuda, apoio e dedicação ao longo do trabalho.

Ao Eng<sup>o</sup>. João Macuácuca pela paciência e apoio ao longo de todo o percurso universitário.

Ao *Institute of Applied Materials* (IAM) da Universidade de Pretória, ao Departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane, e ao Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM) de terem disponibilizado as suas instalações para a realização da parte experimental.

Agradecimento especial à Lic. Elizabeth Langa e ao Mestre Lucas Tamele Jr. Juntos compartilhamos os momentos mais difíceis do mestrado. Obrigado pelo suporte, dedicação, paciência, experiência e conhecimento compartilhados ao longo do mestrado.

**DECLARAÇÃO DE HONRA**

Declaro, por minha honra, que o presente trabalho é da minha autoria e foi realizado com base nos recursos mencionados ao longo do trabalho. Esta dissertação nunca foi apresentada para a obtenção de qualquer grau ou num outro âmbito em qualquer instituição.

O autor

---

(Hélder Shelton Abel Manguene)

## **RESUMO**

As estradas pavimentadas são projectadas para 10-15 anos de vida. Entretanto, muitas vias asfaltadas sofrem degradação antes de atingir o tempo de vida devido à degradação do pavimento asfáltico que ocorre pelo envelhecimento devido às condições de carga e factores climáticos, dando lugar a trincas e à deformação permanente. Como forma de melhorar a performance do pavimento asfáltico e prolongar o seu tempo de vida útil, tem-se optado pela modificação do asfalto usando polímeros, óleos e outros aditivos. O presente trabalho tem como objectivo avaliar a influência da adição do óleo de motor sobre a consistência e propriedades térmicas do asfalto modificado por polietileno de alta densidade (HDPE). Para o estudo foram preparadas composições contendo asfalto, óleo de motor e HDPE, variando a concentração do óleo de motor em 2.5%, 5%, 7.5% e 10% e mantendo fixa a concentração de HDPE em 5%. As amostras foram caracterizadas por ensaios convencionais de penetração, ponto de amolecimento e viscosidade, ductilidade, envelhecimento em Estufa de Película Delgada Rotacional (RTFO) e Análise Termogravimétrica (TGA). De acordo com os resultados, a adição do HDPE ao asfalto virgem causa um aumento da sua consistência, que depois se reduz linearmente à medida que se adiciona o óleo de motor de maneira crescente. Os ensaios convencionais mostraram melhorias na aplicabilidade do asfalto em termos de resistência a trincas e deformação permanente; a TGA mostrou um ligeiro aumento de estabilidade para as amostras de asfalto modificado em temperaturas elevadas; a RTFO mostrou melhoria na estabilidade térmica para do asfalto virgem após a adição do HDPE que depois reduziu ligeiramente após a adição do óleo de motor sem exceder o limite aceitável.

**Palavras-chave:** asfalto, óleo de motor, HDPE, asfalto modificado.

## **ABSTRACT**

Paved roads are designed for 10-15 years of life. However, many paved roads suffer degradation before reaching their life span due to the degradation of the asphalt pavement that occurs by the aging of the asphalt by load conditions and climatic factors giving rise to cracks and permanent deformation. As a way of improving the performance of the asphalt pavement and prolonging its life, polymers, oils and other additives have been chosen to modify the asphalt. The present work aims to evaluate the influence of the addition of engine oil on the consistency and thermal properties of asphalt modified by high density polyethylene (HDPE). In this study, compositions were prepared containing asphalt, engine oil and HDPE, varying the concentration of engine oil in 2.5%, 5%, 7.5% and 10% and keeping the HDPE concentration at 5%. The samples were characterized by conventional tests: penetration and softening point viscosity, ductility, aging in a Rotational Thin Film Oven (RTFO) and Thermogravimetric Analysis (TGA). According to the results, the addition of HDPE to virgin asphalt causes an increase in the consistency of virgin asphalt, which then linearly reduces as engine oil is added in an increasing manner. Conventional tests showed improvements in asphalt applicability in terms of crack resistance and permanent deformation; TGA showed a slight increase in stability for the modified asphalt samples at elevated temperatures; the RTFO showed improvement in thermal stability for virgin asphalt after addition of HDPE which then reduced slightly after addition of motor oil without exceeding the acceptable limit.

**Keywords:** asphalt, engine oil, HDPE, modified asphalt.

## **ÍNDICE GERAL**

DEDICATÓRIA .....	i
AGRADECIMENTOS .....	ii
DECLARAÇÃO DE HONRA.....	iii
RESUMO.....	iv
ABSTRACT.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	ix
SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	xii
1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Objectivos .....	3
1.1.1. Objectivo geral .....	3
1.1.2. Objectivos específicos .....	3
1.2. Problema de pesquisa.....	3
1.3. Hipóteses.....	4
1.3.1. Hipótese básica .....	4
1.3.2. Hipóteses secundárias.....	4
1.4. Relevância do estudo .....	4
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
2.1. Asfalto: definição, terminologia e tipos.....	6
2.2. Especificações do asfalto para pavimentação .....	7
2.3. Composição química do asfalto .....	8
2.3.1. Asfaltenos .....	9
2.3.2. Saturados .....	12
2.3.3. Aromáticos.....	13
2.3.4. Resinas.....	13
2.4. Estrutura do asfalto .....	14
2.4.1. Estrutura coloidal do asfalto.....	14
2.5. Propriedades físicas do asfalto.....	15
2.6. Propriedades reológicas do asfalto.....	16
2.7. Cenários de deterioração em pavimentos asfálticos .....	18
2.7.1. Trincas .....	18
2.7.2. Deformações viscoelásticas .....	20
2.7.3. Defeitos de superfície .....	23
2.8. Asfalto modificado por polímeros .....	24
2.8.1. Polietilenos .....	26

2.8.2. Estrutura coloidal do asfalto modificado por polímeros .....	30
2.8.3. Preparação do asfalto modificado por polímeros .....	31
2.8.4. Compatibilidade entre o polímero e o asfalto.....	32
2.10. Óleo de motor de automóveis .....	33
2.10.1. Óleo de motor residual como aditivo ao asfalto .....	34
2.11. Caracterização do asfalto .....	35
2.11.1. Ensaio de penetração .....	36
2.11.2. Ponto de amolecimento .....	36
2.11.3. Ductilidade.....	36
2.11.4. Ensaio de envelhecimento a curto prazo .....	37
2.11.5. Viscosidade.....	37
2.11.6. Análise termogravimétrica .....	37
3. PARTE EXPERIMENTAL .....	39
3.1. Materiais usados .....	40
3.2. Preparação das amostras de asfalto modificado .....	40
3.1. Caracterização das amostras .....	41
3.1.1. Ponto de amolecimento .....	41
3.1.2. Penetração.....	42
3.1.3. Susceptibilidade térmica.....	43
3.1.4. Ensaio de viscosidade.....	43
3.1.5. Ensaio de envelhecimento a curto prazo .....	43
3.1.6. Ensaio de ductilidade.....	44
3.1.7. Análise termogravimétrica .....	44
4. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO .....	46
4.1. Penetração.....	46
4.2. Ponto de amolecimento.....	47
4.3. Susceptibilidade térmica .....	48
4.4. Viscosidade.....	49
4.5. Envelhecimento a curto prazo.....	50
4.6. Ductilidade.....	51
4.7. Análise termogravimétrica.....	52
5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES .....	55
5.1. Conclusões .....	55
5.2. Recomendações .....	55
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

ANEXOS ..... A

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura hipotética de asfalto.....	11
Figura 2. Estrutura monomérica, dimérica, trimérica e tetramérica de um asfalto de origem venezuelana.....	12
Figura 3. Representação esquemática da estrutura dos saturados.....	12
Figura 4. Representação esquemática da estrutura dos aromáticos. . . . .	13
Figura 5. Representação esquemática das estruturas Sol e Gel do asfalto.....	15
Figura 6. Trincas por fadiga.....	19
Figura 7. Trincas em bloco .....	19
Figura 8. Trincas nas bordas .....	19
Figura 9. Trincas de reflexão, de alta severidade.....	20
Figura 10. Escorregamento ( <i>shoving</i> ) do pavimento asfáltico.....	20
Figura 11. Corrugação .....	21
Figura 12. Figura. Desnível entre a pista e o acostamento ( <i>line-to-shoulder dropoff</i> ).....	21
Figura 13. Depressões ( <i>depressions</i> ). .....	22
Figura 14. Deformação permanente ( <i>rutting</i> ). .....	22
Figura 15. Figura. Buracos ( <i>pothole</i> ). .....	22
Figura 16. Exsudação ( <i>bleeding</i> ). .....	23
Figura 17. Figura. Agregados polidos.....	23
Figura 18. Desgaste ( <i>raveling</i> ).....	24
Figura 19. Ilustração esquemática da estrutura coloidal do asfalto e efeito da sua modificação por polímeros .....	30
Figura 20. Diferentes imagens de microestruturas de um asfalto modificado por polímero EVA com concentração de polímero crescente, observadas por microscopia de fluorescência. ....	31
Figura 21. Diagrama ilustrativo da parte experimental.....	39
Figura 22. Etapa de mistura das amostras.....	41
Figura 23. Ensaio de ponto de amolecimento. ....	42
Figura 24. Ensaio de Penetração.....	42
Figura 25. Viscosímetro rotacional usado para determinação da viscosidade.....	43
Figura 26. Estufa de Película Delgada Rotacional usada para simular o envelhecimento a curto prazo.....	44
Figura 27. Ductilómetro usado para o determinar a ductilidade.....	44
Figura 28. Equipamento usado na TGA.....	45

Figura 29. Resultados de penetração.....	46
Figura 30. Resultados de ponto de amolecimento. ....	47
Figura 31. Resultados do índice de penetração.....	48
Figura 32. Viscosidade dinâmica a 165 °C.....	49
Figura 33. Envelhecimento a curto prazo. ....	50
Figura 34. Resultados do ensaio de ductilidade.....	52
Figura 35. Resultados de TGA para o HDPE e óleo de motor reciclado.....	53
Figura 36. Resultados de TGA para amostras de asfalto virgem e modificado.....	54

## **LISTA TABELAS**

Tabela 1. Classes de asfaltos e exigências de conformidade de acordo com as especificações LNEC E 80.....	8
Tabela 2. Análise elementar de asfalto proveniente de várias fontes. ....	9
Tabela 3. Vantagens e desvantagens dos plastómeros e elastómeros usados para modificar o asfalto.....	26
Tabela 4. Propriedades típicas do HDPE, LDPE e LLDPE.....	27
Tabela 5. Propriedades físicas do asfalto usado.....	40
Tabela 6. Descrição das mostras.....	40
Tabela I. Resultados do ensaio de penetração. ....	A
Tabela II. Resultados do ensaio do ponto de amolecimento.....	A
Tabela III. Valores do índice de penetração. ....	B
Tabela IV. Resultados do ensaio de ductilidade. ....	B
Tabela V. Resultados de RTFOT.....	B
Tabela VI. Resultados da Viscosidade a 165 °C.....	C
Tabela VII. Resultados da TGA.....	C

## **SIGLAS, ABREVIATURAS E SÍMBOLOS**

<b>ASTM</b>	<i>American Society for Testing Materials</i> (Sociedade Americana para Ensaios e Materiais)
<b>BBR</b>	<i>Bending Beam Rheometer</i> (Reómetro de Fluência em Viga)
<b>CR</b>	<i>Crumb Rubber</i> (Borracha em Pó)
<b>DDT</b>	<i>Direct Tension Tester</i> (Prensa de Tracção Directa)
<b>CTE</b>	<i>Coefficient of Thermal Expansion</i> (Coeficiente de Expansão Térmica)
<b>dmm</b>	Decimímetro
<b>DSR</b>	<i>Dinamic Shear Rheometer</i> (Reómetro Dinâmico de Cisalhamento)
<b>DTG</b>	<i>Differential thermogravimetry</i> (Termogravimetria Diferencial)
<b>EVA</b>	<i>Ethylene-Vinil Acetate</i> (Acetato de Etileno-Vinil)
<b>G</b>	Gramma
<b>G*</b>	Módulo complexo
<b>G'</b>	Módulo elástico
<b>G''</b>	Módulo viscoso
<b>GPa</b>	Giga Pascals
<b>HDPE</b>	<i>High Density Polyethylene</i> (Polietileno de Alta Densidade)
<b>LDPE</b>	<i>Low Density Polyethylene</i> (Polietileno de Baixa Densidade)
<b>LEM</b>	Laboratório de Engenharia de Moçambique
<b>LLDPE</b>	<i>Linear Low Density Polyethylene</i> (Polietileno Linear de Baixa Densidade)
<b>LNEC</b>	Laboratório Nacional de Engenharia Civil
<b>Pa</b>	Pascal
<b>PAV</b>	<i>Pressure Aging Vessel</i> (Vaso de Pressão de Envelhecimento)
<b>PE</b>	Polietileno
<b>PI</b>	<i>Penetration Index</i> (Índice de Penetração)
<b>PP</b>	Polipropileno
<b>MFI</b>	<i>Melting Flow Index</i> (Índice de Fluidadez do Fundido)
<b>MPa</b>	Mega Pascals
<b>PA</b>	<i>Polyphosphoric Acid</i> (Acido Polifosfórico)
<b>rpm</b>	Rotações por minuto

<b>RTFOT</b>	<i>Rolling Thin Oven Test</i> (Ensaio de Estufa de Película Delgada Rotacional)
<b>s</b>	Segundos
<b>SARA</b>	Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos
<b>SBA</b>	<i>Styrene-Butyl-Acrylate</i> (Acrilato de Estireno-Butil)
<b>SBS</b>	<i>Styrene-Butadiene-Styrene</i> (Estireno-Butadieno-Estireno)
<b>SHRP</b>	<i>Strategic Highway Research Program</i> (Programa Estratégico de Pesquisa Rodoviária)
<b>SIS</b>	<i>Styrene-Isoprene-Styrene</i> (Estireno-Isopreno-Estireno)
<b>SUPERPAVE</b>	<i>Superior Performance Pavement Performance</i>
<b>TGA</b>	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)
<b>T<sub>g</sub></b>	Temperatura de Transição Vítreá
<b>T<sub>m</sub></b>	Temperatura de Fusão
<b>Wt. %</b>	Porcentagem em massa
<b>°C</b>	Graus Celcius
<b>η*</b>	Viscosidade complexa
<b>δ</b>	Ângulo de fase

## **1. INTRODUÇÃO**

O asfalto é um material de construção amplamente usado na pavimentação de estradas. Actualmente, 95 % dos cerca de 100 milhões de toneladas de asfalto produzidos em todo o mundo são usados na pavimentação, onde o asfalto tem a função de ligante para os agregados minerais nas misturas de pavimentação. Geralmente, as estradas pavimentadas são projectadas para 10-15 anos de vida, mas muitas delas sofrem degradação e precisam de manutenção antes de 10 anos após a sua construção, pelo facto de o asfalto sofrer envelhecimento devido a factores como a irradiação solar, chuva e cargas repetidas (Chen *et al.*, 2014; Su *et al.*, 2015).

A degradação do pavimento asfáltico que ocorre devido ao envelhecimento (do asfalto) por condições de carga e factores climáticos dá lugar a trincas e a deformação permanente, considerados os principais problemas do pavimento asfáltico (Maharaj *et al.*, 2015). Como forma de melhorar a qualidade do asfalto, tem crescido o número de investigações focadas na modificação do asfalto.

Como forma de garantir a performance do asfalto em diferentes ambientes e melhorar ou promover as suas propriedades tem-se usado materiais virgens e reciclados, os quais incluem o estireno-butadieno-estireno (SBS), borracha de estireno butadieno (SBR), pó de borracha (CR), ácido polifosfórico (PPA), resíduos de borracha, polietileno (PE) reciclado, bio-óleo derivado de madeira residual, resíduos plásticos de lixo electrónico, óleo de cozinha residual e óleo de motor residual (Kalantar *et al.*, 2012; Zhu *et al.*, 2014, Liu *et al.*, 2018).

A adição de polímeros sintéticos como os termoplásticos e elastómeros é o método mais comum para melhorar a performance do pavimento e modificar as propriedades do asfalto. Estes oferecem soluções para superar as deficiências inerentes ao asfalto no pavimento, onde está sujeito a exigências excessivas de carga e condições climáticas (Airey, 2011; Singhal, 2016). As propriedades do asfalto melhorado por polímeros incluem a deformação permanente, as trincas térmicas e por fadiga, a resistência ao desgaste e ao envelhecimento (Fu *et al.*, 2007). Entretanto, apesar do grande número de polímeros disponíveis, limitações como compatibilidade e a capacidade do polímero seleccionado manter suas principais propriedades quando misturado com equipamentos usados em processos convencionais de mistura fazem com que existam

relativamente poucos polímeros adequados para modificação do asfalto (Chen *et al.*, 2002; Fu *et al.*, 2007). Ademais, o preço médio dos asfaltos modificados em relação ao asfalto não modificado pode aumentar o custo das misturas asfálticas em cerca de 30-40 %, e portanto, seu uso é principalmente limitado a estradas de alto tráfego e à camada superficial (Brasileiro *et al.*, 2019). A adição de polímeros ao asfalto também acrescenta complicações operacionais que são principalmente relacionadas com a mistura e o armazenamento. A baixa compatibilidade entre o asfalto e o polímero pode levar à separação de fases quando o material é armazenado a altas temperaturas (160 – 200 °C) na ausência de agitação (Polacco *et al.*, 2005).

Recentemente, devido a necessidade urgente de controlar cuidadosamente o uso de materiais perigosos e a alta demanda actual por rejuvenescedores do asfalto, tem-se investigado a aplicação de resíduos de materiais de base biológica e resíduos de outras indústrias. Esses resíduos incluem o alcatrão de carvão reciclado, óleo de coco, óleo de motor, óleo vegetal, óleo de laranja e óleo de cozinha, etc. como agentes rejuvenescedores (Su *et al.*, 2015).

Estima-se que anualmente 30 a 40 milhões de toneladas de óleos lubrificantes sejam consumidos, com 20 a 24 milhões de toneladas desse lubrificante entrando para o meio ambiente, totalizando cerca de 55 a 60 % de lubrificante residual (Elkhaleefa, 2016; Gulzar, 2018). Devido à sua lenta degradação e alta toxicidade, quando não propriamente depositado ou eliminado, o óleo residual ameaça o meio ambiente, afectando a vida aquática, poluindo o solo, para além de ameaçar a saúde humana (Gulzar, 2018; Kamaruddin *et al.*, 2014). A reciclagem do óleo de motor usando técnicas convencionais como destilação a vácuo e refinação usando ácido sulfúrico podem ter um impacto significativo para o ambiente, entretanto, apresentam a desvantagem de requererem uma tecnologia de alto custo, para além usar produtos perigosos como o ácido sulfúrico (Hamawand *et al.*, 2013).

Um estudo citado por Liu *et al.* (2018) indicou que a maioria do óleo de motor residual é usado como combustível. No entanto, a queima de óleo residual de motor gera poluentes que podem ser transportados pelo ar, podendo entrar nos pulmões das pessoas e criar efeitos adversos à saúde. Desta forma, o uso do óleo de motor residual ganhou ampla atenção nos últimos anos em resposta à gestão de resíduos, preocupações ambientais e benefícios económicos. Devido ao facto do óleo de motor não ser totalmente reciclável, sua incorporação no asfalto representa uma

solução ambientalmente amigável e aumenta o seu valor comercial. Pesquisas realizadas durante a última década indicam que o óleo de motor proveniente de veículos tem o potencial de melhorar a performance do asfalto (Fernandes *et al.*, 2017; Liu *et al.*, 2018).

O óleo de motor residual aumenta a penetração, diminui as temperaturas do ponto de amolecimento e a viscosidade do asfalto, reduzindo assim as temperaturas de produção e compactação de misturas asfálticas. Entretanto, como resultado de sua incorporação, a recuperação elástica e a resistência à deformação permanente podem ser comprometidas, o que exige um projecto cuidadoso para a mistura desses materiais (Fernandes *et al.*, 2018; Jia *et al.*, 2014). A quantidade de óleo de motor a ser incorporada no asfalto é limitada, a fim de evitar problemas de endurecimento, mas o uso de polímeros pode ser uma solução para essa restrição (Abreu *et al.*, 2015). Levando em consideração que os polímeros são usados para resolver alguns desses problemas, a modificação do asfalto com óleo residual de motor e polímeros pode ser uma solução promissora, ecológica e económica para a indústria de pavimentação (Fernandes *et al.*, 2018).

## **1.1. Objectivos**

### ***1.1.1. Objectivo geral***

- Avaliar a influência da adição do óleo do motor sobre a consistência e propriedades térmicas do asfalto modificado por HDPE.

### ***1.1.2. Objectivos específicos***

- Preparar compósitos de asfalto/HDPE e asfalto/HDPE/óleo de motor;
- Caracterizar os compósitos obtidos através de ensaios convencionais, TGA, RTFO e ductilidade.

## **1.2. Problema de pesquisa**

O processo de modificação do asfalto com polímeros tem sido uma das melhores alternativas para melhorar a performance do pavimento asfáltico. Todavia, inconvenientes como a compatibilidade limitada entre o polímero e o asfalto limitam o sucesso deste processo além do aumento dos custos operacionais durante a produção de misturas asfálticas relacionados ao

aumento da viscosidade. Os processos de compatibilização actuais envolvem compostos químicos sintéticos que envolvem custos para a sua aquisição. Desta forma há uma necessidade de pesquisa por fontes naturais e/ou recicladas, como o óleo de motor, que possam alterar a morfologia do asfalto modificado por polímeros e reduzir a sua viscosidade.

### **1.3. Hipóteses**

#### ***1.3.1. Hipótese básica***

- A adição do óleo de motor influencia a interacção entre o asfalto e o polímero.

#### ***1.3.2. Hipóteses secundárias***

- O óleo de motor melhora a compatibilidade do polímero e asfalto.
- O óleo de motor reduz a viscosidade do asfalto modificado por polímeros.

### **1.4. Relevância do estudo**

Moçambique tem enfrentado grandes problemas no que diz respeito à gestão dos principais resíduos resultantes das principais actividades económicas nos principais centros urbanos, dos quais encontram-se os resíduos plásticos e o óleo de motor. Com o crescimento demográfico dos centros urbanos, aumenta a quantidade de resíduos plásticos de polietileno mal descartados que tem como destino último as lixeiras, as valas de drenagem e sargetas, limitando o escoamento de águas residuais domésticas e pluviais e comprometendo o saneamento urbano. Da mesma forma, o rápido aumento do número de viaturas que se verifica nas principais cidades moçambicanas tem proporcionado o surgimento de maior número de oficinas de automóveis que descartam resíduos de óleos de motor no solo e na água, contaminando-os.

Recentemente, as mudanças climáticas que tem afectado o mundo inteiro e principalmente países de clima tropical como Moçambique tem intensificado a ocorrência de chuvas, além de elevar as temperaturas que já eram altas. Este facto coloca em causa a resiliência de diversas infra-estruturas, principalmente a durabilidade de vias asfaltadas.

Por outro lado, em Moçambique as estradas pavimentadas com asfalto são de grande interesse económico-social pois constituem o principal modo de transporte de pessoas, mercadorias e bens. Estas cargas constantes associadas ao clima tropical húmido predominante no país, caracterizado por chuva e temperaturas elevadas contribuem para a degradação do

asfalto durante o seu tempo de vida útil. Portanto, a busca de soluções para melhorar as propriedades do asfalto e aumentar o seu tempo de vida em serviço do pavimento pode resultar em ganhos económicos para a manutenção e construção dessas infra-estruturas.

O presente trabalho surge como resposta aos problemas citados anteriormente, com o intuito de minimizar a quantidade de resíduos de sacos plásticos e dos óleos de motor descartados para o ambiente e suas consequências negativas, bem como melhorar as propriedades físicas e reológicas do asfalto, aumentando desta forma o tempo de vida do asfalto em pavimentos e minimizar os custos necessários para a sua manutenção.

## **2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

### **2.1. Asfalto: definição, terminologia e tipos**

O asfalto é conhecido por nomes diferentes no mundo. Os termos asfalto e ligante asfáltico são comumente usados na América do Norte. Na Europa o termo betume é usado como sinónimo do termo asfalto usado na América do Norte. Em outros lugares fora da América do Norte o termo asfalto é usado para descrever misturas de asfalto com material mineral (Boag & Curzio, 2008).

O facto de se usar nomes diferentes para se referir ao mesmo produto resulta na confusão entre os termos betume e asfalto. Ambos, asfalto e betume fazem parte de uma classe de materiais denominada materiais betuminosos. O termo materiais betuminosos é geralmente usado para denotar substâncias nas quais o betume está presente ou das quais pode ser derivado.

O betume é definido como uma substância cimentícia amorfa, preta ou de cor escura (sólida, semi-sólida ou viscosa), composta principalmente por hidrocarbonetos de elevado peso molecular, e solúvel em bissulfeto de carbono (Tia, 2003).

O asfalto, por sua vez, é definido como um material cimentício castanho-escuro a preto, em que os constituintes predominantes são betumes. O asfalto ocorre na natureza (asfaltos naturais) ou é obtido no processamento de petróleo (asfaltos de petróleo) (ASTM, 2002a; Tia, 2003).

O asfalto natural forma-se quando o petróleo bruto sobe até à superfície da terra formando lagos. Os óleos leves e gases são removidos pela acção do vento e do sol deixando um resíduo pesado de asfalto com impurezas como água e solo. O asfalto de petróleo é produto residual da destilação do petróleo bruto. O asfalto natural e o asfalto de petróleo podem ter diversas aplicações semelhantes na indústria e na construção de pavimentos (Duggal, 2008; Huang & Benedetto, 2015). Considerando a sua principal aplicação como base de pavimentação, os asfaltos podem ser subdivididos em (PETROBRAS, 2021; Tia, 2003):

- **Cimento asfáltico** - um asfalto especialmente refinado para obter qualidade e consistência necessárias para uso directo na construção de pavimentos asfálticos. O cimento asfáltico deve ser aquecido a uma temperatura alta adequada para se tornar fluido suficiente para ser misturado e aplicado.

- **Asfalto diluído** – um asfalto líquido, mistura de asfalto e solventes de petróleo (como gasolina e querosene). Um asfalto diluído pode ser misturado e colocado com pouca ou nenhuma aplicação de calor. Depois de aplicado, o asfalto diluído é exposto à atmosfera e o solvente evaporará gradualmente, deixando o cimento asfáltico a desempenhar a sua função de aglutinante.
- **Emulsão asfáltica** - uma emulsão de cimento asfáltico e água que contém uma pequena quantidade de agente emulsificante. Em uma emulsão asfáltica normal, o cimento asfáltico está na forma de minúsculos glóbulos em suspensão na água. A emulsão asfáltica pode ser misturada e aplicada sem qualquer aplicação de calor. Após a aplicação de uma emulsão asfáltica, é necessário um tempo suficiente para que a emulsão se separe e a água evapore deixando o cimento asfáltico desempenhar a sua função de aglutinante. Em emulsões asfálticas invertidas, minúsculos glóbulos de água estão em suspensão em um asfalto líquido, que geralmente é um asfalto diluído. As emulsões asfálticas invertidas raramente são usadas em aplicações de pavimentação.
- **Asfaltos modificados** - são asfaltos obtidos quando aditivos como asfaltos naturais, cal, cimento, sílica, fibras (fibra de vidro, asbestos, fibras de celulose), enxofre elementar ou polímeros são adicionados ao cimento asfáltico para aumentar a sua resistência.

## **2.2. Especificações do asfalto para pavimentação**

Uma especificação pode ser considerada uma descrição detalhada de um determinado material, permitindo que as partes de uma transação comercial entendam o que pode ser esperado em termos de desempenho no momento em que se realiza a troca do produto. No contexto do asfalto, a especificação deve abordar as propriedades que são relevantes para o uso final na construção de pavimentos (Huang & Benedetto, 2015).

Os sistemas para especificar o asfalto variam de acordo com região, aplicação e são baseados nas propriedades físicas do asfalto. Os sistemas de especificação são desenvolvidos por órgãos de padronização nacionais ou regionais (por exemplo, AASHTO, ASTM, Austroads, CEN, Ministério das Comunicações da China), embora produtos individuais também sejam produzidas

para aplicações especializadas e para as quais não existe uma especificação nacional (Asphalt Institute & Eurobitume, 2015). As especificações LNEC E 80, usadas no Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM) classificam o asfalto em quatro classes, nomeadamente: 35/50, 50/70, 70/100 e 100/150, de acordo com as exigências de conformidade apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1. Classes de asfaltos e exigências de conformidade de acordo com as especificações LNEC E 80. Fonte: LNEC, (1997)

Características		Tipos			
		35/50	50/70	70/100	100/150
Penetração (25 °C; 100g; 5 s)	Mínima	35	50	70	100
	Máxima	50	70	100	150
Temperatura de anel e bola	Mínima	50	46	43	39
	Máxima	58	54	51	47
Densidade relativa	Mínima	1.025	1.02	1.02	1.02
	Máxima	1.035	1.035	1.03	1.03

### 2.3. Composição química do asfalto

O asfalto é um material heterogéneo com grandes variações na sua composição e nos seus constituintes (Aguiar-Moya *et al.*, 2015). Os principais componentes do asfalto são de natureza orgânica (cerca de 95 % de C e H) incluindo cerca de 5% de heteroátomos (O, S, N) e uma quantidade muito pequena (abaixo de 1%) de metais, como Ni e V (Allen *et al.*, 2014; Li & Greenfield, 2014). A composição detalhada do asfalto depende da origem ou proveniência do petróleo bruto e do processo de fabricação usado na refinaria (Hunter *et al.*, 2015). A Tabela 2 ilustra a composição elementar do asfalto proveniente de diferentes fontes.

Em termos de composição molecular, o asfalto contém cerca de  $10^5$  a  $10^6$  moléculas diferentes, o que torna impossível obter informação detalhada sobre a sua composição química. Pesquisadores usam técnicas modernas de separação para dividir os componentes do asfalto em fracções diferentes, tomando como base características polares e moleculares semelhantes (P. Wang *et al.*, 2015). As diversas técnicas de separação agrupam os constituintes do asfalto em quatro fracções, nomeadamente: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos, comumente

chamadas de SARA (Paliukaitė *et al.*, 2014). Os saturados, aromáticos e resinas são geralmente descritos como maltenos, que diferem dos asfaltenos devido à sua solubilidade em n-heptano (Weigel & Stephan, 2018). Os asfaltenos são maiores, mais complexos, com polaridade relativamente maior e contribuem maioritariamente para a viscosidade do asfalto, enquanto os maltenos são menores e menos polares (Li & Greenfield, 2014).

**Tabela 2.** Análise elementar de asfalto proveniente de várias fontes.

<b>Elemento</b>	<b>Intervalo</b>	<b>Média</b>
C, %m/m	80.2 – 84.3	82.8
H, %m/m	9.8 – 10.8	10.2
N, %m/m	0.2 – 1.2	0.7
S, %m/m	0.9 – 6.6	3.8
O, %m/m	0.4 – 1.0	0.7
Ni, ppm	10 – 139	83
V, ppm	7 – 1590	254
Fe, ppm	5 – 147	67
Mn, ppm	0.1 – 3.7	1.1
Ca, ppm	1 – 335	118
Mg, ppm	1 – 134	26
Na, ppm	6 – 159	63
Razão H/C	1.42 – 1.50	1.47

**Fonte:** Hunter *et al.*, (2015)

### **2.3.1. Asfaltenos**

Os asfaltenos constituem cerca de 5 - 25% do asfalto. São sólidos amorfos castanhos ou pretos à temperatura ambiente, com tamanho de partículas entre 5 e 30  $\mu\text{m}$ , insolúveis em n-heptano, mas solúveis em tolueno (Porto *et al.*, 2019). As partículas de asfalto têm uma arquitetura molecular complexa e variável, e sua forma química é um tema de debate para os cientistas de petróleo e tecnólogos de asfalto (Polacco *et al.*, 2015). Devido à complexidade da fracção dos asfaltenos, não é possível esclarecer a sua composição química exacta. Essa complexidade é particularmente evidenciada pela impossibilidade de isolar uma fracção de

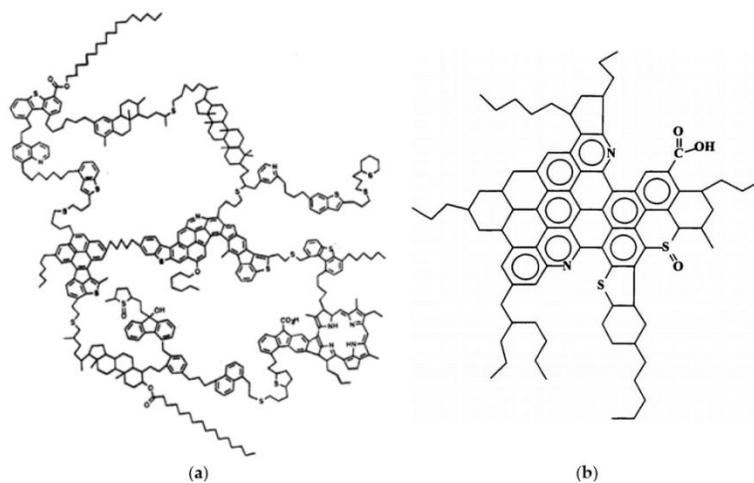
compostos quimicamente idênticos ou mesmo semelhantes, mostrando que os asfaltenos consistem numa mistura muito complexa com uma grande variação de tamanho, polaridade e grupos funcionais, e que nenhum composto único existe em quantidades suficientes para ser isolado e caracterizado (Redelius, 2009).

Os asfaltenos têm razões H / C entre 0,98 e 1,56 e representam a fracção de asfalto com maior massa molar, carácter aromático e polaridade. A massa molar dos asfaltenos e a sua polaridade são objecto de particular atenção. Considera-se que os asfaltenos apresentam uma massa molar muito alta (alguns autores afirmam que variam de 2000 a várias centenas de milhares), entanto, a sua massa molar depende fortemente do método de determinação e nominalmente estende-se por um amplo intervalo (Polacco *et al.*, 2015). A maioria dos estudos citados por Redelius (2009), usando diversas técnicas como Osmometria de Fase de Vapor (VPO), Cromatografia de Permeação em Gel (GPC) usando detector selectivo de massa, Ionização de Campo - Espectroscopia de Massa (FI-MS), despolarização de fluorescência resolvida no tempo e Espectroscopia de Massa de Dessorção a Laser (LD-MS) sugerem que embora seja provável que os asfaltenos constituam a fracção do asfalto com maior massa molar, eles consistem em uma faixa de diferentes massas molares, de cerca de 250 g/mol até entre 1500 g/mol e 2000 g/mol.

Os asfaltenos são tradicionalmente considerados como altamente polares porque eles não são solúveis em solventes apolares, como n-heptano. Sabe-se, no entanto, que os asfaltenos são solúveis em solventes relativamente apolares, como tolueno e cloreto de metileno, mas insolúveis em solventes polares como etanol, glicerina e água. Não são, portanto, moléculas polares do ponto de vista químico, embora sejam certamente mais polares que o n-heptano. Os únicos átomos que podem conferir polaridade aos asfaltenos são o nitrogénio e o oxigénio, mas eles representam cerca de 5 %, dando apenas cerca de dois átomos de oxigénio e/ou nitrogénio para cada molécula de asfalto, assumindo uma massa molar de 1000 g/mol, não o suficiente para tornar a molécula particularmente polar no sentido químico (Polacco *et al.*, 2015; Redelius, 2009; Redelius, 2006).

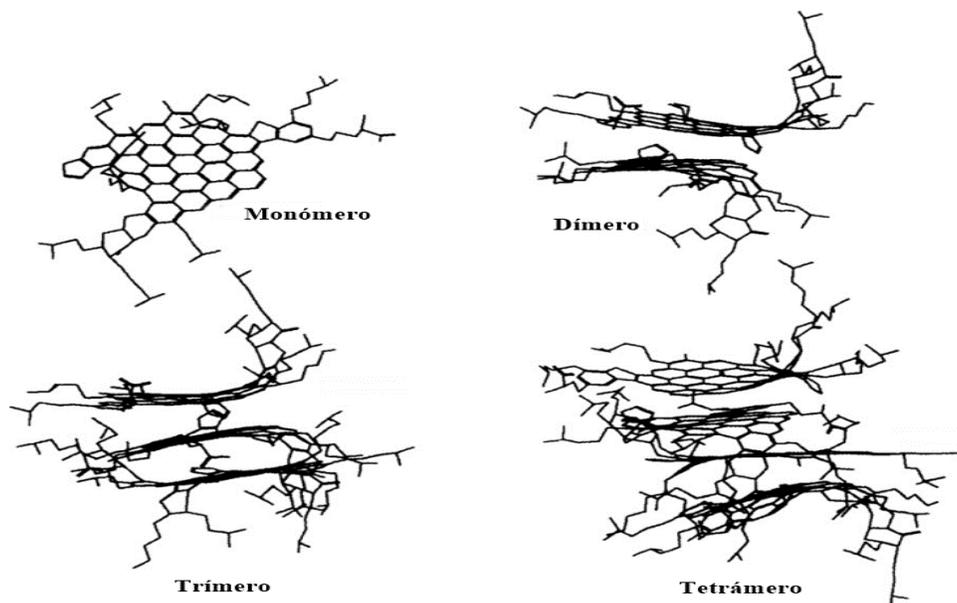
Contrariamente à massa molar e à polaridade dos asfaltenos, parece não haver controvérsias no que diz respeito a composição elementar dos asfaltenos. Os constituintes de asfaltenos

isolados de fontes diferentes são notavelmente constantes em termos de composição final, com valores que correspondem a uma razão H/C de 1.5 embora às vezes sejam encontrados valores fora dessa faixa (J., 2004; Mullins, 2008). Eles contêm oxigênio, nitrogênio, enxofre e algumas quantidades em ppm até décimos de percentagem de metais de transição (V, Ni, Fe, etc.) na forma de complexos como metalo-porfirinas com longas cadeias alifáticas (até 30 átomos de carbono) e anéis pirólicos e piridínicos (Lesueur, 2009; Porto *et al.*, 2019). De acordo com as teorias mais recentes e técnicas modernas de análise como a espectroscopia de fluorescência de UV, a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), a espectroscopia de Raman e espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear (RNM) os asfaltenos são considerados aglomerados de moléculas menores, descritos como camadas planas achatadas de sistemas aromáticos condensados com 4-10 anéis fundidos e cadeias laterais alifáticas pendentes [Figura 1] (Polacco *et al.*, 2015).



**Figura 1.** Estrutura hipotética de asfalteno: (a) Estrutura de arquipélago, e (b) Estrutura de continente (Fonte: Porto *et al.*, 2019).

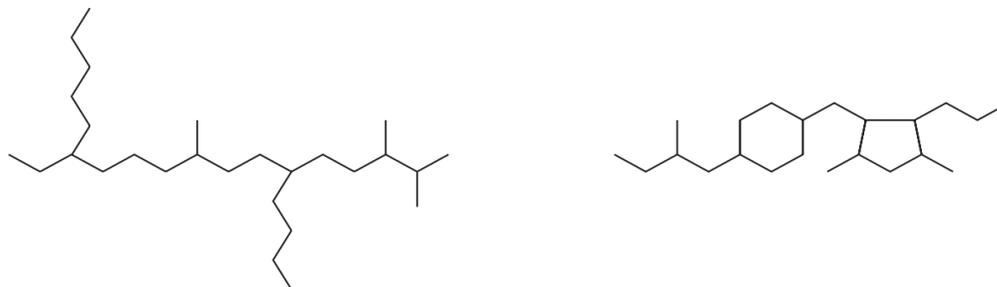
Por causa dos muitos anéis aromáticos condensados, os asfaltenos formam moléculas quase planas que podem se associar através da ligação  $\pi$ - $\pi$  para formar uma estrutura semelhante à da grafite (Figura 2) com tamanho estimado na ordem de 2 a 5 nm e uma média de 5 camadas unitárias (Lesueur, 2009).



**Figura 2.** Estrutura monomérica, dimérica, trimérica e tetramérica de um asfalto de origem venezuelana (Lesueur, 2009).

### 2.3.2. Saturados

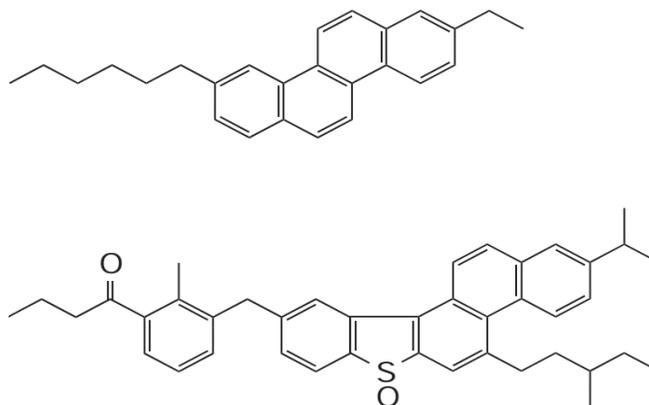
Os saturados consistem em hidrocarbonetos alifáticos de cadeia linear e ramificada juntamente com compostos cicloalifáticos (Hunter *et al.*, 2015). Os saturados geralmente representam de 5 a 15 % em peso do asfalto. A sua relação H / C é próxima de 2, com apenas traços de heteroátomos e poucos átomos polares ou anéis aromáticos presentes. Esta fração apresenta menor massa molar, com uma média de cerca de 600 g/mol (Paliukaitė *et al.*, 2014). A Figura 3 apresenta uma representação esquemática da estrutura dos saturados.



**Figura 3.** Representação esquemática da estrutura dos saturados. Fonte Hunter *et al.* (2015).

### 2.3.3. Aromáticos

Os aromáticos, também chamados de nafteno-aromáticos são líquidos viscosos, castanho-escuros, contendo compostos aromáticos de baixa massa molar. Eles possuem um esqueleto carbônico ligeiramente alifático com anéis aromáticos levemente condensados, uma massa molar variando entre 300 e 2000 g/mol com uma média de 800 g/mol e uma razão H/C que varia de 1.4 a 1.6. Os aromáticos constituem a maior fracção do asfalto (40 – 65%), com um alto poder de solvente em relação aos hidrocarbonetos de alta massa molar. Juntamente com os saturados são considerados como agentes plastificantes do asfalto (Hunter *et al.*, 2015; Lesueur, 2009; Paliukaitė *et al.*, 2014; Porto *et al.*, 2019). A Figura 4 apresenta uma representação esquemática da estrutura dos aromáticos.



**Figura 4.** Representação esquemática da estrutura dos aromáticos. Fonte Hunter *et al.* (2015).

### 2.3.4. Resinas

As resinas são consideradas análogos menores de asfaltenos, com uma massa molar muito menor e anéis aromáticos menos condensados (McNally, 2011; Polacco *et al.*, 2015). As resinas contêm compostos aromáticos substituídos por cadeias alquílicas mais longas e um maior número de cadeias laterais ligadas aos anéis do que os asfaltenos (McNally, 2011). As resinas consistem principalmente de moléculas policíclicas contendo anéis saturados, aromáticos e hetero-aromáticos, estando presentes átomos de carbono, hidrogénio, oxigénio, enxofre, nitrogénio e muitos outros elementos, incluindo metais (Oyekunle, 2006).

## **2.4. Estrutura do asfalto**

Embora a maioria dos livros e artigos sobre a química de asfalto ensinem que o asfalto é uma dispersão coloidal de asfaltenos em maltenos, a verdadeira natureza do asfalto não é completamente conhecida (Redelius, 2004). Em 1924, Nellensteyn foi o primeiro a introduzir o asfalto como um sistema coloidal. Este modelo foi depois aperfeiçoado por Pfeiffer e Saal, os quais adoptaram pela primeira vez o termo micela e propuseram um modelo detalhado para o complexo asfalteno / malteno / resina. Embora este modelo tenha provado ser muito atraente, particularmente para não-químicos, ele tem várias fraquezas na explicação de como os asfaltenos formam micelas devido a escassez de conhecimento experimental sobre asfaltenos em seu ambiente natural (Bonemazzi & Giavarini, 1999; Redelius, 2006).

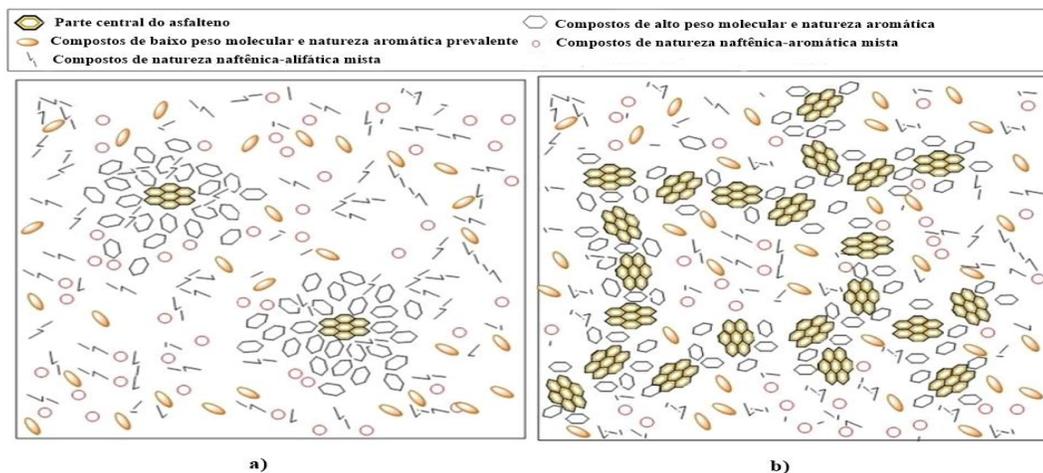
Ao longo do tempo também foram propostos outros modelos que questionam a existência de micelas. Mais tarde, como resultado do *Strategic Highway Research Program* (SHRP), desenvolvido nos Estados Unidos da América, surgiu o modelo da SHRP segundo o qual, ao contrário dos verdadeiros colóides, não há limites distintos entre os aglomerados das moléculas mais polares e o solvente (Bonemazzi & Giavarini, 1999).

Como forma de mitigar as diferentes visões sobre micelas de asfaltenos, às vezes há uma aceitação em usar a expressão “micela” em um sentido mais figurado, mas com o entendimento de que as micelas não devem ser entendidas da mesma maneira como são definidas na química coloidal. Embora esta seja uma pura discussão de natureza académica, nunca teve influencia muito grande sobre o progresso de pesquisas relacionadas ao asfalto. Recentemente, foi demonstrado que a estabilidade do asfalto pode ser descrita como uma mistura termodinâmica de hidrocarbonetos que são mantidos em solução pela sua solubilidade mútua (Redelius, 2004; Redelius, 2006).

### **2.4.1. Estrutura coloidal do asfalto**

O modelo micelar representa o asfalto como um material coloidal, multifásico, no qual os asfaltenos são segurados como massas discretas (micelas) pela capacidade peptizante dos aromáticos e resinas num meio oleoso dos saturados (Allen *et al.*, 2014). Um alto teor de resinas e aromáticos (90 – 95 %) significa alta capacidade de solvatação e, portanto, boa mobilidade de

micelas de asfalteno, resultando no asfalto chamado “tipo sol”. Por outro lado, um baixo teor de resinas e aromáticos (65 - 80 %) significa menor capacidade de solvatação. Aqui, as micelas tendem a se agregar para formar uma rede contínua onde os componentes mais leves são limitados para preencher os vazios intermicelares, resultando num asfalto “tipo gel” (Behnood & Modiri Gharehveran, 2019; Polacco *et al.*, 2006). A Figura 5 apresenta uma representação esquemática das estruturas Sol e Gel do asfalto.



**Figura 5.** Representação esquemática das estruturas Sol e Gel do asfalto: a) asfalto tipo Sol; b) asfalto tipo Gel (Behnood & Modiri Gharehveran, 2019).

## 2.5. Propriedades físicas do asfalto

O asfalto é tipicamente caracterizado por suas propriedades em diferentes temperaturas e estágios durante o seu tempo de vida ao serviço no pavimento. As propriedades mais importantes do asfalto compreendem:

- **Durabilidade:** capacidade do asfalto manter as suas características originais durante o serviço no pavimento (Speight, 2016).
- **Adesão:** capacidade do ligante asfáltico aderir o agregado na mistura de pavimentação (Speight, 2016).
- **Coesão:** capacidade do ligante manter as partículas de agregado no lugar, no pavimento acabado (Speight, 2016).

- **Susceptibilidade térmica:** relacionada à sua natureza termoplástica, isto é, o asfalto torna-se duro (mais viscoso) com o decréscimo da temperatura e torna-se mole (menos viscoso) quando a temperatura aumenta (Speight, 2016).
- **Endurecimento e envelhecimento:** a oxidação é a causa primária do endurecimento e do envelhecimento. Ela é resultado da combinação do ligante com oxigênio, processo que ocorre facilmente à altas temperaturas (como as temperaturas de construção) e nos filmes de ligantes (como os filmes de revestimento das partículas de agregado) (Ghosh, 2016; Speight, 2016).
- **Outras propriedades:** O asfalto é insolúvel em água, mas é solúvel em vários solventes orgânicos (parcialmente solúvel em solventes orgânicos alifáticos; e solúvel em bissulfeto de carbono, clorofórmio, éter e acetona); é altamente impermeável; resiste à acção da maioria dos ácidos, bases e sais (Kumar & Mahendran, 2014, WHO, 2004).

## **2.6. Propriedades reológicas do asfalto**

A palavra reologia é acreditada originalmente nas palavras gregas "ρεω" (rheos), que pode ser traduzida como "o rio, fluir, fluxo" e "λογος" (logos) que significa "palavra, ciência" e, portanto, literalmente reologia significa "o estudo do fluxo" ou "ciência do fluxo" (Yusoff, 2012). Entretanto, experimentos reológicos não apenas revelam informações sobre o comportamento do fluxo de líquidos, mas também sobre o comportamento de deformação dos sólidos. Na verdade, uma grande deformação produzida por forças de cisalhamento faz com que muitos materiais fluam (Mezger, 2010). A reologia é adequadamente definida como o estudo do fluxo e deformação dos materiais, sendo a ênfase especial geralmente dada ao fluxo (Barnes, 2000).

Todos os tipos de comportamento dos materiais sob tensão aplicada que podem ser descritos reologicamente de uma maneira científica, encontram-se entre dois extremos: por um lado, o comportamento idealmente fluido ou viscoso (ou ainda newtoniano), formalmente apresentado pela lei de viscosidade de Newton, algumas vezes designada lei de Newton/Stokes; e por outro lado, encontra-se o comportamento idealmente sólido ou elástico (ou ainda Hookiano) formalmente apresentado pela lei de Hooke (Lyklema, 2005; Mezger, 2010).

A diferença entre os materiais idealmente viscosos e os materiais idealmente elásticos está no destino da energia fornecida ao material pela força externa. Para um material idealmente elástico, a energia é armazenada e quando a força é removida é total e imediatamente libertada, permitindo que o material recupere sua forma original após se remover a força. Para um fluido ideal, toda a energia fornecida é imediatamente e completamente dissipada na forma de calor, não estando mais disponível para permitir que o material recupere sua forma original após se remover a força (Lyklema, 2005). Assim, a deformação de um fluido ideal é irreversível e a deformação de um sólido ideal é reversível.

As teorias de Newton-Stokes e de Hooke representam propriedades de muitos materiais reais e funcionam bem na descrição de seu comportamento com um grau de precisão consideravelmente alto. No entanto, existem muitos outros materiais que não são descritos pelas leis de Newton-Stokes e de Hooke (Malkin & Isayev, 2012). Essas teorias foram desenvolvidas com base nos materiais elásticos ideais e viscosos ideais e não são facilmente estendidas para explicar o comportamento de muitos materiais reais. Entretanto, é possível explicar alguns dos comportamentos reais observados em materiais reais combinando o comportamento elástico e viscoso. Tal combinação do comportamento elástico e viscoso é geralmente chamado de comportamento viscoelástico (Tabilo-Munizaga *et al.*, 2009).

A viscoelasticidade é o resultado da difusão de átomos ou moléculas dentro de um material amorfo (Guedes, 2011). O termo viscoelasticidade refere-se às propriedades mecânicas de um material que em dois extremos limitantes, podem resultar no material comportando-se como um sólido elástico ou um fluido viscoso, dependendo da temperatura e do tempo de carregamento (Ali, 2018).

O comportamento reológico do asfalto é um fenómeno muito complexo, variando de puramente viscoso a elástico, dependendo do tempo de carregamento e da temperatura (Mahrez & Karim, 2010). A altas temperaturas ou longos tempos de carregamento, o asfalto se comporta como um líquido viscoso, enquanto a baixas temperaturas ou tempos de carregamento curtos ele se comporta como um sólido elástico. Sob condições intermediárias do período de serviço, o asfalto apresenta um comportamento viscoelástico em que a resposta do material dependerá da temperatura ou da velocidade de carregamento (Modarres & Hamedi, 2014).

A viscoelasticidade é frequentemente estudada submetendo o material a uma deformação sinusoidal, com uma pequena amplitude a uma determinada frequência (Wilson, 2018). As propriedades reológicas do asfalto que têm influência na deformação e no fluxo do material são geralmente expressas em termos da viscosidade complexa  $\eta^*$ , do módulo complexo  $G^*$  e do ângulo de fase  $\delta$  (Remišová *et al.*, 2016).

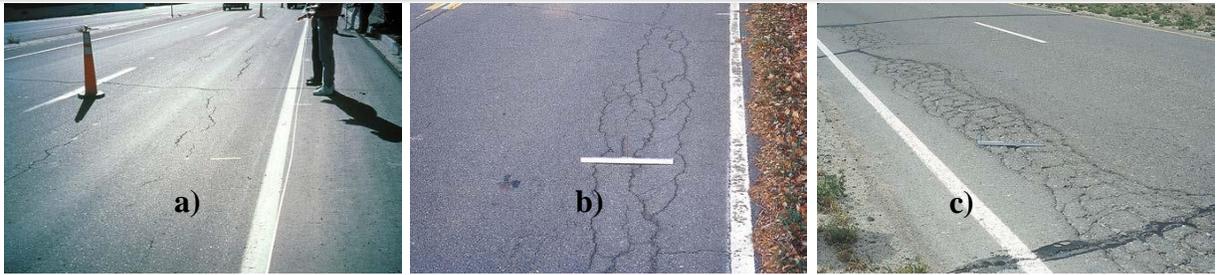
## **2.7. Cenários de deterioração em pavimentos asfálticos**

As características indesejáveis (defeitos) do pavimento asfáltico são indicadores externos da deterioração do pavimento causada por carregamento, factores ambientais, deficiências de construção ou uma combinação destes (ASTM, 2007). Os tipos de defeitos agrupam-se de acordo com suas causas e características em quatro famílias, nomeadamente: trincas, deformações viscoelásticas, defeitos de superfície e outros defeitos que não se enquadram em nenhum dos três grupos anteriores. Cada família engloba diversas características indesejáveis (defeitos) que podem ser especificamente diferenciadas por sua posição, dimensão e orientação. Cada defeito pode ainda ser classificado de acordo com sua severidade como sendo de alta, média ou baixa severidade (Ragnoli *et al.*, 2018).

### **2.7.1. Trincas**

Este grupo inclui as trincas por fadiga (*fatigue cracking*), trincas em bloco (*block cracking*), trincas nas bordas (*edge cracking*), trincas longitudinais e transversais (*longitudinal and transverse cracking*) e trincas de reflexão (*reflection cracking*). A maior parte das trincas está relacionada a causas climáticas (Ragnoli *et al.*, 2018).

**Trincas por fadiga:** ocorrem em áreas sujeitas a cargas repetidas de tráfego (trilha das rodas). Nos primeiros estágios pode ser uma série de rachas interconectadas, depois se desenvolvem em formas pontiagudas e multifacetadas com menos de 0.3 m no lado mais comprido, com características de uma rede galinheira ou pele de jacaré nos estados mais avançados (Miller & Bellinger, 2014). A Figura 6 apresenta diferentes estágios das trincas por fadiga em pavimentos asfálticos.



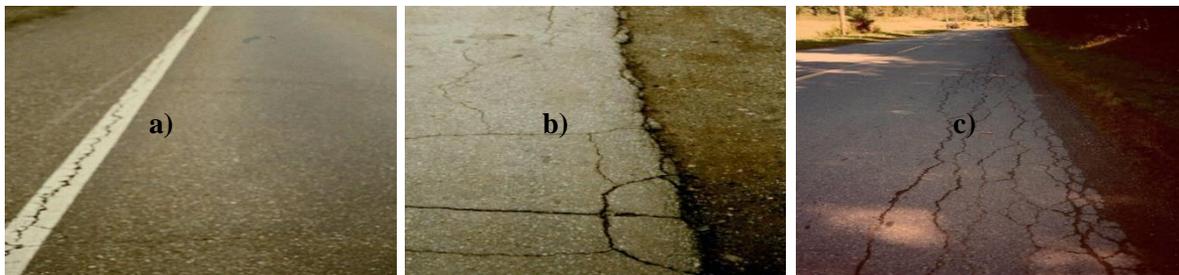
**Figura 6.** Trincas por fadiga: a) trincas por fadiga de baixa severidade; trincas por fadiga de média severidade; trincas por fadiga de alta severidade (Fonte: Miller & Bellinger, 2014)

**Trincas em bloco:** dividem o pavimento em formas rectangulares ou quadradas, com áreas que variam de  $0.1 \text{ m}^2$  a  $9 \text{ m}^2$ . Trincas em bloco com tamanhos maiores são classificadas como trincas transversais ou longitudinais. A diferença entre as trincas por fadiga e as trincas em bloco é que as trincas por fadiga localizam-se na trilha das rodas enquanto as trincas em bloco localizam-se em todo o pavimento (Alaamri *et al.*, 2017). A Figura 7 apresenta diferentes estágios das trincas em bloco.



**Figura 7.** Trincas em bloco: a) trincas em bloco transversais de média severidade; b) trincas em bloco transversais de alta severidade (Fonte: Williams *et al.*, 2006).

**Trincas nas bordas:** apresentam-se como fissuras que ocorrem paralelamente e dentro de 30 mm da linha de marcação (externa ou interna) nas bordas do pavimento (WSP Canada Limited, 2020). A Figura 8 apresenta diferentes estágios das trincas nas bordas.



**Figura 8.** Trincas nas bordas: a) trincas nas bordas de baixa severidade; b) trincas nas bordas de média severidade; trincas nas bordas de alta severidade. (Fonte: WSP Canada Limited,

**Trincas de reflexão:** apresentam-se como fissuras que ocorrem em pavimentos que contêm mistura de agregados e cimento Portland [Figura 9] (ASTM, 2007).



**Figura 9.** Trincas de reflexão, de alta severidade (Fonte: Miller & Bellinger, 2014).

### 2.7.2. Deformações viscoelásticas

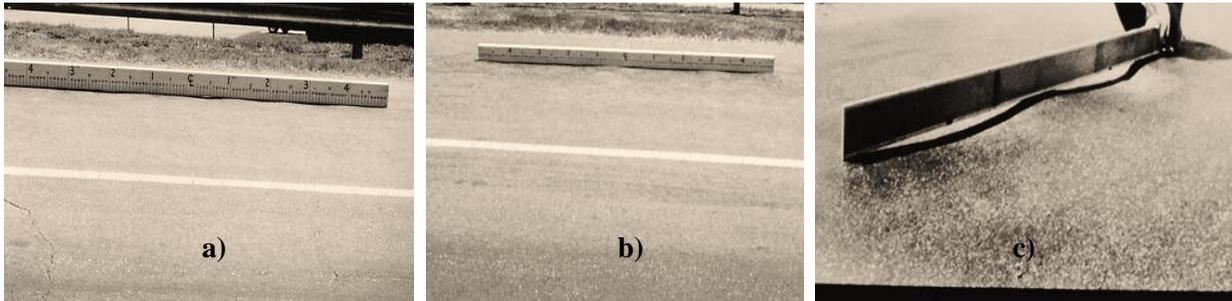
O grupo de deformação viscoelástica consiste em todas as deformações que envolvem as camadas superficiais e inferiores do pavimento. Este grupo inclui defeitos como: o escorregamento (*shoving*), corrugação (*corrugation*), o desnível pista-acostamento (*line-to-shoulder dropoff*), que envolvem deslocamento horizontal e vertical da camada superior da estrutura do pavimento. Inclui também as depressões (*depressions*), a deformação permanente (*rutting*), os buracos (*potholes*) e o empolamento (*swell*), que podem afectar toda a estrutura do pavimento. A principal causa de deformações viscoelásticas é a carga, seguida de efeitos de carga e efeitos climáticos (Ragnoli *et al.*, 2018).

**Escorregamento (*shoving*):** deslocamento longitudinal de uma área localizada da superfície do pavimento, usualmente causado pela travagem ou aceleração de veículos; geralmente localizado em ladeiras, curvas ou intersecções [Figura 10] (WSP Canada Limited, 2020).



**Figura 10.** Escorregamento (*shoving*) do pavimento asfáltico (Fonte: WSP Canada Limited, 2020).

**Corrugação (corrugation):** deformação caracterizada pela aparição de ondulações ou corrugações transversais na superfície do pavimento. Pode ser causada pela falta de estabilidade da mistura asfáltica ou pela fraca aderência entre as camadas do pavimento (Merighi, 2017). A Figura 11 apresenta diferentes estágios de corrugação do pavimento asfáltico.



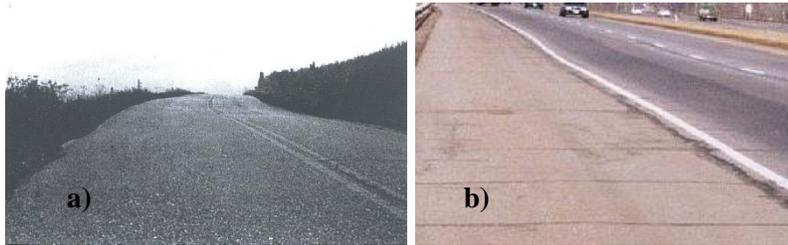
**Figura 11.** Corrugação: a) corrugação de alta severidade; b) corrugação de média severidade; c) corrugação de alta severidade (Fonte: ASTM, 2007)

**Desnível entre a pista e o acostamento (line-to-shoulder dropoff):** diferença de elevação entre a pista e o acostamento. Resulta da aplicação de diferentes camadas de material (em algumas ocasiões é aplicada uma espessura maior na camada de rolamento do que no acostamento) (Machado, 2013). A Figura 12 apresenta diferentes estágios do desnível entre a pista e o acostamento.



**Figura 12.** Figura. Desnível entre a pista e o acostamento (*line-to-shoulder dropoff*): a) desnível entre a pista de rolamento o acostamento pavimentado; b) desnível entre a pista de rolamento o acostamento não pavimentado. (Fonte: Machado, 2013; Miller & Bellinger, 2014).

**Depressões (depressions):** são áreas localizadas do pavimento com elevações ligeiramente inferiores ao resto do pavimento (Figura 13). As depressões são criadas pelo assentamento do solo de fundação ou são resultado de uma construção inadequada (ASTM, 2007).



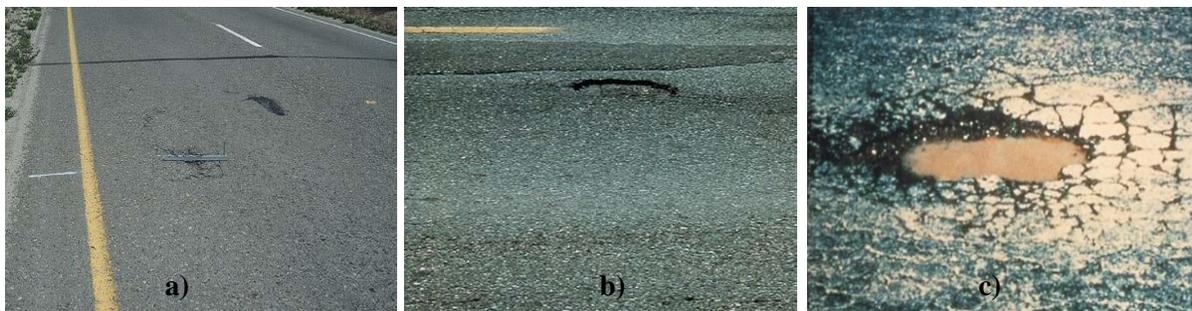
**Figura 13.** Depressões (*depressions*): a) depressão de média severidade; b) depressão de alta severidade. (Fonte Williams *et al.*, 2006).

**Deformação permanente (*rutting*):** são depressões que se desenvolvem nas trilhas de roda (Figura 14); ocorre devido a elevadas cargas de trafego (Tamrakar, 2019).



**Figura 14.** Deformação permanente (*rutting*): a) deformação permanente de baixa severidade; b) deformação permanente de média severidade; deformação permanente de alta severidade (WSP Canada Limited, 2020).

**Buracos (*potholes*):** buraco na superfície do pavimento (Figura 15) que se estende da camada da mistura asfáltica até à base do pavimento. Os buracos são causados pelo trafego ou factores climáticos (Alaamri *et al.*, 2017).



**Figura 15.** Buracos: a) de baixa severidade; b) de média severidade; c) de alta severidade (Fonte: Miller & Bellinger, 2014).

### 2.7.3. Defeitos de superfície

Este grupo compreende a exsudação (*bleeding*), os agregados polidos (*polished aggregate*), e a desintegração (*raveling*).

**Exsudação (*bleeding*):** é a presença de asfalto livre na superfície do pavimento, causada pelo excesso de asfalto e/ou baixo índice de vazios na mistura asfáltica (Williams *et al.*, 2006). A Figura 16 apresenta dois estágios de Exsudação do pavimento asfáltico.



**Figura 16.** Exsudação (*bleeding*): a) exsudação de média severidade; b) exsudação de alta severidade. (Fonte: WSP Canada Limited, 2020).

**Agregados polidos (*polished aggregate*):** dá-se pelo desgaste do asfalto na superfície do pavimento, expondo o agregado (Figura 17). Este tipo de defeito resulta em uma redução considerável na adesão entre os pneus e o pavimento (ASTM, 2007; Miller & Bellinger, 2014).



**Figura 17.** Figura. Agregados polidos. (Fonte: Miller & Bellinger, 2014)

**Desgaste (raveling):** é a desintegração do pavimento, da superfície para baixo devido a perda de partículas do agregado. A desintegração pode se dar com resultado do envelhecimento do asfalto, segregação ou compactação insuficiente (Williams *et al.*, 2006).



**Figura 18.** Desgaste (*raveling*): a) de média severidade; b) de alta severidade (Fonte Williams *et al.*, 2006).

## **2.8. Asfalto modificado por polímeros**

Os polímeros são macromoléculas formadas pela união de diversas moléculas menores chamadas monómeros. O termo polímero tem origem grega e significa muitas partes. O número de monómeros dentro da molécula do polímero pode variar muito, a regularidade em que aparecem na molécula, a orientação relativa e a presença de diferentes monómeros dentro da mesma molécula de polímero também podem variar (Gad, 2014).

A estrutura, síntese, produção e aplicações de polímeros abrangem diversas disciplinas que é difícil classificá-los de uma maneira que atenda a todos os interesses (Carey & Giuliano, 2011). Para este trabalho convém classificar os polímeros com base nas suas propriedades de engenharia em plastómeros e elastómeros.

Os *elastómeros* são polímeros que apresentam extrema extensibilidade elástica quando submetidos a tensões mecânicas relativamente baixas. Alguns elastómeros podem ser estirados por um factor de 10 e ainda assim recuperarem completamente sua forma original. Embora as suas propriedades sejam bastante diferentes dos termorrígidos, eles têm uma estrutura molecular semelhante que os difere dos termoplásticos (Groover, 2020).

Os *plastómeros* são materiais poliméricos sólidos na temperatura de utilização, normalmente a ambiente ou próxima dela. Os plastómeros por sua vez podem ser classificados quanto ao seu comportamento físico, em termoplásticos e termorrígidos (Canevarolo, 2006):

- **Os termoplásticos** são materiais sólidos à temperatura ambiente, mas tornam-se líquidos viscosos quando aquecidos a temperaturas de apenas algumas centenas de graus Celcius. Podem ser submetidos ao ciclo de aquecimento e resfriamento repetidamente sem degradação significativa. Não possuem nenhuma ligação cruzada, portanto, podem ser facilmente convertidos em qualquer forma (Dhote *et al.*, 2018; Groover, 2020)
- **Os termorrígidos** têm suas cadeias individuais ligadas covalentemente durante a polimerização, ou por aplicação de calor ou tratamento químico; não toleram ciclos de aquecimento repetidos como os termoplásticos. Quando inicialmente aquecidos amolecem e fluem para moldagem, entretanto, temperaturas elevadas produzem reacção química que torna o material um sólido infusível. Quando reaquecidos os termorrígidos degradam e carbonizam em vez de amolecer (Dhote *et al.*, 2018; Groover, 2020).

Os elastómeros e os plastómeros são os polímeros geralmente usados para a modificação do asfalto. Estes grupos de polímeros melhoram as propriedades específicas do asfalto de maneiras diferentes. Os elastómeros tipicamente aumentam a rigidez e a resistência à deformação permanente enquanto os elastómeros melhoram a resistência à fadiga devido às suas propriedades elásticas (Joohari & Giustozzi, 2020). Às vezes os elastómeros chamados de elastómeros termoplásticos por melhorar a resistência do asfalto e as propriedades elásticas e os plastómeros são chamados de polímeros termoplásticos por aumentar a viscosidade do asfalto (Zacharias *et al.*, 2007). A Tabela 3 apresenta alguns exemplos de plastómeros e elastómeros usados para modificar o asfalto, suas vantagens e desvantagens.

**Tabela 3.** Vantagens e desvantagens dos plastómeros e elastómeros usados para modificar o asfalto (Zhu et al., 2014).

<b>Categoria</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b>Plastómeros</b>	Polietileno (PE)	• Boas propriedades a alta temperatura	• Melhoria limitada da elasticidade
	Polipropileno (PP)	• Custo relativamente baixo	• Problemas de separação de fases
	Acetato de Etileno-Vinil (EVA)	• Aumento da rigidez	• Problemas de compatibilidade em alguns asfaltos
	Acrilato de Estireno-Butil (SBA)	• Sensibilidade a temperatura reduzida	• Baixa resistência ao calor, oxidação e radiação ultravioleta
<b>Elastómeros</b>	Estireno-Butadieno-Estireno (SBS)	• Melhor resposta elástica	• Custo relativamente alto
	Estireno-Isopreno-Estireno (SIS)	• Aumento da rigidez	• Problemas de compatibilidade em alguns asfaltos
	Estireno-Etileno/Butileno-Estireno	• Sensibilidade a temperatura reduzida	• Baixa resistência ao calor, oxidação e radiação ultravioleta
	Estireno-Etileno/Butileno-Estireno	• Melhor resposta elástica	• Custo relativamente alto
	Estireno-Etileno/Butileno-Estireno	• Alta resistência ao calor, oxidação, radiação Ultravioleta	• Problemas de instabilidade de armazenamento
			• Relativamente reduzida elasticidade
			• Alto custo

### 2.8.1. Polietilenos

O termo polietileno se refere a uma família de polietilenos lineares e ramificados. São termoplásticos de peso leve e semicristalinos, preparados pela polimerização catalítica do etileno. Dependendo da temperatura, da pressão, do catalisador e do uso de um comonômero, três tipos básicos de polietileno podem ser produzidos: polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). O LDPE e LLDPE contêm ramificações, o que os torna menos densos e cristalinos (Peters, 2015).

Os polietilenos apresentam boa resistência ao impacto em baixas temperaturas, boa resistência química e boa resistência à humidade; em contrapartida, apresentam alta expansão

térmica, baixa resistência às intempéries, baixa estabilidade térmica e baixa resistência à fissuração causada pelo contacto com alguns fluidos (*stress cracking*) (Troughton, 2008). A Tabela 4 apresenta algumas propriedades típicas das três classes de polietileno.

**Tabela 4.** Propriedades típicas do HDPE, LDPE e LLDPE (Peters, 2015).

Propriedade	HDPE	LDPE	LLDPE
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0.94 – 0.97	0.915 – 0.935	0.91 – 0.92
T <sub>g</sub> (°C)	-120	-120	-
T <sub>m</sub> (°C)	130	105 – 115	99 – 105
Módulo de tracção (GPa)	0.76 – 1.0	0.14 – 0.31	0.13 – 0.19
Resistência à tracção (MPa)	22 – 32	7 – 17	14 – 21
Alongamento na ruptura (%)	200 – 1000	100 – 700	200 – 1100
Módulo de flexão (GPa)	0.7 – 1.6	0.24 - 0.33	0.25 - 0.37
HDT, 0.45 MPa (°C)	65-90	43	-
Temperatura de amolecimento Vicat (°C)	120 – 130	90 – 102	80 – 94
Temperatura de transição frágil (°C)	<-75	<-75	<-75
Dureza ( <i>Shore</i> )	D60 – D69	D45 – 60	D45 – 50
CTE (10 <sup>-5</sup> 1/ °C)	15	29	18
Contração (in./in.)	0.007 – 0.009	0.015 - 0.035	-
Absorção da água, 24h (%)	<0.01	<0.01	<0.01
Permissividade relativa, 1 MHz	2.3	2.2	2.3
Tangente de perda, 1 MHz	0.0003	0.0003	0.0003

O LDPE e LLDPE encontram aplicações importantes na forma de filme para embalagens de alimentos, sacos plásticos, isolamento de fios e cabos extrudados, garrafas, tampas e brinquedos. O HDPE é usado para produzir garrafas, tubos e utensílios domésticos. Uma aplicação exclusiva do HDPE são os revestimentos de alta barreira à humidade para embalagens de alimentos secos, como cereais, bolachas e biscoitos. Outras aplicações do HDPE incluem copos de bebida moldados por injeção, engradados, baldes, pequenos tanques e recipientes. As resinas HDPE são usadas para fabricar fibras mono-componentes e bi-componentes (com revestimento de

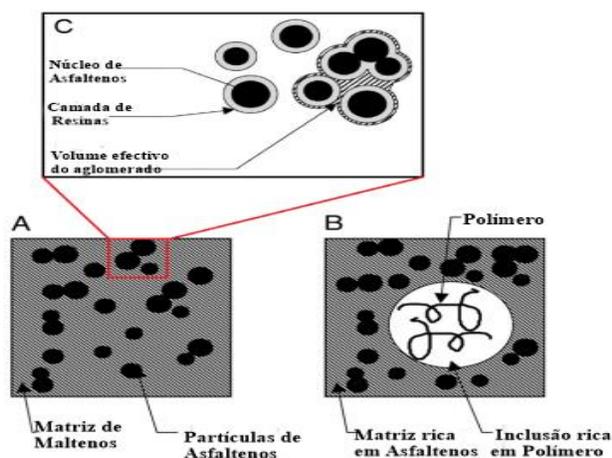
HDPE e núcleo de polipropileno ou polietileno tereftalato) para fazer tecido *spunbond*, bem como fibras descontínuas bi-componentes para aplicações de higiene (Groover, 2020; Kutz, 2002; Peters, 2015; Spalding & Chatterjee, 2016).

Na pavimentação, o polietileno é apontado como o plastómero que ganhou mais reconhecimento para a modificação do asfalto, com o maior número de pesquisas envolvendo o polietileno como modificador do asfalto (Brasileiro *et al.*, 2019; Porto *et al.*, 2019). Muitos pesquisadores relataram aumento nos valores do ponto de amolecimento da viscosidade, e diminuição nos valores da penetração e da ductilidade. O asfalto modificado por PE apresenta menor módulo de relaxamento e maior resistência a deformação permanente. O asfalto modificado por PE não atende ao critério de recuperação elástica (Masad *et al.*, 2020). A seguir apresenta-se algumas conclusões de estudos citados por Masad *et al.* (2020) envolvendo a modificação do asfalto com polietileno.

- Habib *et al.* (2011) estudaram o ponto de amolecimento, a viscosidade e a penetração de amostras de asfalto modificado por grânulos de LLDPE, grânulos de HDPE. Amostras contendo até 1.5 % de PE não apresentaram mudanças significativas nos valores do ponto de amolecimento; a penetração decresce com o aumento da quantidade do polímero.
- Casey *et al.* (2008) estudaram a viscosidade, a penetração, o ponto de amolecimento, a estabilidade de armazenamento de amostras de asfalto modificado por LLDPE reciclado, HDPE reciclado. Amostras contendo mais de 6 % de HDPE não são recomendáveis; a viscosidade aumenta com a adição do PE e reduziu o valor da penetração; a separação de fases aumenta com o aumento da quantidade de PE;
- Dalhat *et al.* (2017) estudaram a viscosidade, as propriedades viscoelásticas, a recuperação elástica, o módulo de relaxamento não recuperável ( $J_{nr}$ ), e o módulo resiliente das misturas asfálticas contendo asfalto modificado por LDPE reciclado e HDPE. Para cada aumento de 2% de PE a performance do pavimento em altas temperaturas aumentou em um nível; a resistência a deformação permanente das misturas asfálticas contendo PE foi melhor que das misturas convencionais devido ao

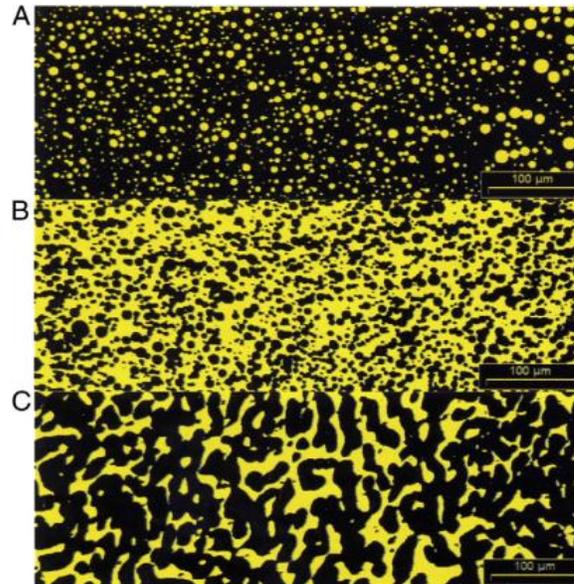
- menor valor do módulo de relaxamento não recuperável ( $J_{nr}$ ); o asfalto modificado por PE não atendeu o critério de recuperação elástica.
- Ho *et al.* (2006) estudaram a reologia, a penetração, o ponto de amolecimento, o envelhecimento e a estabilidade usando microscopia do asfalto modificado com cera de polietileno e LDPE reciclado. Concluíram que a cera de PE se misturou mais facilmente com o asfalto e não apresentou separação de fases; a alta performance do pavimento aumentou pelo menos 8 – 10 °C com a adição de 4% de PE ou cera de polietileno;
  - Fuentes-Auden *et al.* (2008) realizaram testes de tensão, análise térmica e ensaios de reologia com asfalto modificado com PE reciclado. O aumento da concentração de PE reciclado reduziu a temperatura de transição vítrea do asfalto; adição de PE reciclado aumentou a viscosidade, o módulo e a resistência à deformação permanente e diminuiu a susceptibilidade térmica do asfalto; Concentrações de PE reciclado superiores a 15% em peso resultaram em formações do tipo Gel.
  - Yousefi (2003) estudou a morfologia, a estabilidade, a penetração, o ponto de amolecimento a performance do pavimento e realizou o ensaio de Fraas do asfalto modificado por duas categorias de LDPE, LLDPE e seis categorias de HDPE. O LDPE se dispersa mais facilmente no asfalto devido à sua natureza ramificada; polímeros com altos valores de MFI foram capazes de dispersar uniformemente; polímeros com altos valores de MFI não puderam melhorar as propriedades do asfalto a altas temperaturas, entretanto, apresentam boas propriedades de resistência a baixas temperaturas.
  - Punith & Veeraragavan (2007) realizaram ensaios de compactação giratória, do módulo resiliente, de tracção indirecta, de pista, de dinâmica não confinada e de fluência em misturas asfálticas contendo asfalto modificado por LDPE reciclado. Incorporando o LDPE ao asfalto houve diminuição da deformação plástica e aumento da resistência ao cisalhamento; houve aumento do módulo de resiliência em altas e baixas temperaturas. A adição do LDPE reciclado reduz o potencial de formação de trincas pelo aumento da resistência à tracção em baixa temperaturas.

### 2.8.2. Estrutura coloidal do asfalto modificado por polímeros



**Figura 19.** Ilustração esquemática da estrutura coloidal do asfalto e efeito da sua modificação por polímeros. (A) - Asfalto original; (B) – Asfalto modificado por polímero com aumento da concentração de asfaltenos na matriz; (C) – Micelas de asfaltenos (Zhu *et al.*, 2014).

A Figura 19 apresenta uma ilustração do sistema coloidal do asfalto antes e depois de sua modificação por polímero. Como referido anteriormente, o asfalto é descrito como um sistema coloidal com maltenos, como a fase contínua, e micelas de asfaltenos estabilizadas por resinas associadas, como a fase dispersa. Quando o polímero é adicionado ao asfalto ele absorve uma porção dos maltenos podendo expandir até nove vezes o seu volume inicial, e causa uma perturbação no equilíbrio coloidal do asfalto (Airey, 2011). E porque o polímero e os asfaltenos não se misturam ocorre separação de fases, deixando de um lado o polímero dilatado pelos componentes aromáticos dos maltenos outrora absorvidos e, do outro lado, os asfaltenos na remanescente porção dos maltenos. Em geral, em baixas concentrações, o polímero encontra-se disperso homogeneamente na fase contínua do asfalto. Aumentando a quantidade do polímero pode ocorrer inversão de fases. Na maioria dos casos, a partir de concentrações acima de 6 wt.% observa-se o início da fase contínua de polímero (dependendo do par asfalto/polímero, esta concentração pode variar de 4 – 10 %) (Lesueur, 2009; X. Lu & Isacsson, 2001). A Figura 20 apresenta a morfologia do asfalto modificado por polímero à medida que se aumenta a concentração do polímero, observada por microscopia de fluorescência.



**Figura 20.** Diferentes imagens de microestruturas de um asfalto modificado por polímero EVA com concentração de polímero crescente, observadas por microscopia de fluorescência (regiões ricas em amarelo correspondem ao polímero, regiões em preto correspondem aos asfaltenos). (A) - fase contínua rica em asfaltenos com 3 wt.% de EVA; B - morfologia co-contínua com 5 wt.% de EVA; C - fase contínua rica em polímeros com 7 wt.% de EVA.

### ***2.8.3. Preparação do asfalto modificado por polímeros***

Existem dois processos para a incorporação do polímero no asfalto nomeadamente: o processo húmido e o processo seco. No processo húmido o polímero é adicionado directamente ao asfalto antes de se misturar com o agregado, a altas temperaturas, por um dado período de tempo, a fim de promover interacções físicas e químicas entre o polímero e o asfalto. No processo seco, o polímero e o asfalto podem ser adicionados ao agregado ao mesmo tempo, ou então, o polímero pode ser primeiro adicionado ao agregado como se fosse parte do agregado (Brasileiro *et al.*, 2019).

Os dois processos diferem não somente na quantidade e classe do polímero usado, mas também na quantidade dos componentes (asfalto em particular) usados, bem como no equipamento requerido para a produção. Pela necessidade de uma maior interacção entre o polímero e asfalto, de modo com que a mistura resultante mostre uma condição de viscosidade

estável, equipamentos específicos (misturadores de alto cisalhamento e extrusoras) são necessários para o processo húmido. Consequentemente, o processo seco é mais fácil de executar, enquanto o húmido, embora complexo, tem a vantagem de governar com precisão as propriedades reológicas do asfalto modificado (Celauro *et al.*, 2012).

#### **2.8.4. Compatibilidade entre o polímero e o asfalto**

Para que um sistema polímero/asfalto alcance as propriedades desejadas o asfalto e o polímero devem ser compatíveis (Masson *et al.*, 2003). A compatibilidade de um sistema polímero/asfalto pode ser definida de várias maneiras, em especial em termos da:

- **observação micromorfológica do asfalto modificado**, isto é, o arranjo estrutural das partículas do polímero, cadeias ou grupos dentro da matriz asfáltica. Um sistema compatível apresenta uma estrutura homogénea tipo esponja enquanto um sistema incompatível apresenta uma estrutura áspera descontínua (Kashem, 2012).

- **estabilidade termodinâmica**, isto é, se a conformação das partículas do polímero ou cadeias estão num estado de baixa energia, ou seja, quando há uma tendência ao aumento da entropia (Kashem, 2012).

- **estabilidade durante o armazenamento** referente à compatibilidade do asfalto com o polímero, principalmente à capacidade do asfalto e do polímero se separarem durante o armazenamento, a 140 °C -180 °C, durante 4 h a 1 semana (Masson *et al.*, 2003). A separação de fases que se dá durante o transporte e armazenamento dando origem a uma fase rica em polímero e outra rica em asfalto é denominada instabilidade de armazenamento (Zhu, 2016). Esta separação de fases é uma indicação de incompatibilidade entre o asfalto e o polímero (Wang & Chang, 2015).

A compatibilidade do polímero com o asfalto depende de vários factores. Os mais significantes são a natureza química do asfalto, a estrutura, quantidade e massa molecular do polímero (Giavarini, 1994; Lewandowski, 1994; Zieliński *et al.*, 1995).

A estrutura e quantidade do polímero limitam a capacidade de se dissolver e expandir em fracções alifáticas e aromáticas do asfalto. Também limitam a formação das estruturas coloidais, resultando na separação mútua entre fragmentos da cadeia do polímero e os componentes activos

do asfalto. Posto isto, é essencial o estabelecimento de limites da quantidade de polímero a ser adicionado ao asfalto (Zieliński *et al.*, 1995). Por outro lado, quando o polímero possui uma massa molecular igual ou maior que a dos asfaltenos, ele compete para a força de solvatação da fase dos maltenos e pode ocorrer separação de fases se a quantidade de maltenos disponíveis for insuficiente (Airey, 2003).

A composição química do asfalto tem influência na interação entre o polímero e o asfalto: uma alta aromaticidade e baixo teor de asfaltenos favorecem a compatibilidade. Para a produção de um asfalto modificado com polímero com boa compatibilidade, o teor de aromáticos do asfalto virgem deve ser suficientemente alto para que o polímero possa competir com os asfaltenos. Portanto, é razoável esperar que a adição de óleos aromáticos (ou resíduos aromáticos), a desasfaltenação do asfalto e o uso de agentes compatibilizantes possa melhorar a compatibilidade entre o polímero e o asfalto significativamente (Polacco *et al.*, 2005, 2015).

## **2.9. Óleo de motor de automóveis**

O óleo de motor também conhecido como óleo do cárter, ou óleo lubrificante é uma mistura de hidrocarbonetos aos quais se acrescenta aditivos para requisitos específicos de lubrificação. A mistura final obtida consiste em parafinas, isoparafinas, naftalenos, aromáticos e compostos de enxofre, fósforo, nitrogénio e oxigénio (Gulzar, 2018). Os hidrocarbonetos constituem cerca de 80% do óleo de motor, sendo o restante aditivos que consistem em parte de: diaril de zinco, dissulfeto de molibdênio, ditiofosfato de zinco, sabões e outros compostos organometálicos. Os detergentes e dispersantes constituem 2 a 15 % dos aditivos (Lu & Kaplan, 2008).

O óleo é usado em motores de automóveis para lubrificar as partes móveis do motor, reduzindo o atrito e protegendo contra o desgaste, para remoção de contaminantes do motor, como agente de limpeza e age ainda como agente anticorrosivo e de resfriamento (Abro *et al.*, 2013). Durante o tempo em que o óleo lubrificante está em uso no motor as suas propriedades ficam reduzidas devido à contínua adição de calor. Assim, o aditivo se degrada e transforma-se em lodo juntamente com os fragmentos de desgaste do motor, e a água resultante da combustão, tornando-se necessária a sua substituição (Elkhaleefa, 2016). O óleo de motor substituído

regularmente nos equipamentos devido à contaminação gera como subproduto o óleo de motor residual.

### **2.9.1. Óleo de motor residual como aditivo ao asfalto**

Os óleos lubrificantes residuais referem-se ao óleo de motor usado em veículos e em maquinarias após o uso. Também se referem à degradação de componentes do óleo puro que se tornam contaminados por metais, cinzas, resíduos de carbono, água, vernizes, gomas e outros materiais contaminantes, além de compostos asfálticos que provém da superfície de rolamento dos motores (Hegazi *et al.*, 2017). Eles são tipicamente constituídos de 73-80 wt.% de hidrocarbonetos alifáticos (principalmente alcanos e cicloalcanos com 1-6 anéis), 11-15 wt.% de hidrocarbonetos monoaromáticos, 2-5 wt.% de hidrocarbonetos diaromáticos e 4%-8% de hidrocarbonetos poliaromáticos - PAH (Lu & Kaplan, 2008).

O óleo de motor e asfalto são ambos derivados do petróleo, sendo o teor de óleos no óleo de motor maior que no do asfalto (Wang *et al.*, 2018). As estruturas moleculares do óleo de motor residual assemelham-se às estruturas presentes no asfalto, com quantidade de óleos (saturados e aromáticos) suficiente para serem absorvidos por resinas e asfaltenos e alterar a constituição do asfalto (Mamun & Wahhab, 2018).

Devido à semelhança das estruturas moleculares entre o óleo residual de motor e o asfalto, tem-se feito várias tentativas de se incorporar o óleo de motor residual no asfalto (Qurashi & Swamy, 2018). Estudos realizados recentemente indicaram que a adição do óleo de motor ao asfalto melhora várias de suas propriedades como: aparecimento de trincas à baixa temperatura, resistência à fadiga, sua facilidade de ser preparado e aplicado em obras (trabalhabilidade) e sua susceptibilidade térmica (Mamun & Wahhab, 2018). O óleo de motor também tem o potencial de reduzir a viscosidade do asfalto e amolecê-lo (Qurashi & Swamy, 2018). No entanto, a adição de óleo de motor residual pode trazer algumas desvantagens para o desempenho da mistura asfáltica, reduzindo a sua recuperação elástica e comprometendo a resistência à deformação permanente. Desta forma, a adição e modificação com polímeros deve ser usada para minimizar alguns desses problemas (Fernandes *et al.*, 2017).

## **2.10. Caracterização do asfalto**

Os asfaltos são caracterizados por uma variedade de ensaios, dos quais os três mais utilizados são ductilidade, penetração e o ponto de amolecimento (ensaio de anel e bola). Os outros ensaios incluem a gravidade específica, a viscosidade, a massa molecular, o ponto de ruptura Fraas, o teor de ceras, o índice de penetração e perda no aquecimento. Outras determinações importantes são a susceptibilidade térmica, fragilidade ao frio, viscosidade antes e depois do envelhecimento, tensão interfacial, adesão, coesão, resistência eléctrica, impermeabilidade à água e solubilidade em benzeno (Oyekunle, 2006).

Novos ensaios têm sido continuamente desenvolvidos mas as especificações para caracterizar o asfalto geralmente são baseadas e evoluem a partir de métodos históricos e empíricos que têm um histórico de desempenho comprovado (Huang & Benedetto, 2015). Em vários países, os dois ensaios frequentemente usados são o ensaio de penetração em agulha e o ensaio do ponto de amolecimento. Embora ambos sejam ensaios empíricos, é possível estimar propriedades de engenharia importantes a partir dos resultados, incluindo a viscosidade em altas temperaturas e o módulo de rigidez (Hunter *et al.*, 2015). No entanto, reconhece-se que especificações baseadas em métodos empíricos podem não fornecer um reflexo preciso do desempenho para novas classes de asfalto ou asfaltos reologicamente diferentes (Huang & Benedetto, 2015). Por esta razão foram desenvolvidos novos métodos para descrever o comportamento do asfalto. Portanto, novos métodos de ensaio foram introduzidos para medir propriedades mais fundamentais, que podem estar relacionadas ao desempenho do pavimento. Esses métodos de ensaio podem ser divididos em duas partes (Rahimzadeh, 2002):

- **Ensaio de propriedades físicas** que são de natureza fundamental e podem ser relacionados aos mecanismos críticos de deterioração e desempenho em serviço por meio de modelos racionais. Esses novos métodos de ensaio incluem o Reómetro de Cisalhamento Dinâmico - DSR (*Dynamic Shear Rheometer*), o Reómetro de Fluência em Viga - BBR (*Bending Beam Rheometer*) e a Prensa de Tracção Directa - DDT (*Direct Tension Tester*).
- **Ensaio de envelhecimento** que podem produzir materiais envelhecidos com rigidez e características reológicas semelhantes às do material envelhecido em serviço. Esses

métodos de ensaio incluem envelhecimento de curto em Estufa de Película Delgada Rotacional – RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*) e o envelhecimento em longo prazo em Vaso de Pressão de Envelhecimento – PAV (*Pressure Aging Vessel*).

Dado o imenso número de técnicas disponíveis para caracterizar o asfalto, a seguir, o trabalho limitar-se-á a descrever apenas as técnicas usadas na parte experimental do trabalho.

### ***2.10.1. Ensaio de penetração***

O ensaio de penetração mede a consistência do asfalto. É expressa como a distância em décimos de um milímetro (dmm) que uma agulha padrão penetra verticalmente uma amostra do material sob condições conhecidas de carga, tempo e temperatura. A penetração mede-se usando um penetrómetro, aplicando-se à amostra uma carga de 100 g, durante 5 s, à temperatura de 25° C (ASTM, 2006).

### ***2.10.2. Ponto de amolecimento***

O ponto de amolecimento é indicativo da tendência do material a fluir a temperaturas elevadas durante o serviço (ASTM, 1995). Durante o ensaio, duas amostras de asfalto colocadas em anéis metálicos são aquecidas de maneira controlada num líquido (água ou glicerina) colocado num copo de Becker, com cada anel preenchido de asfalto suportando uma bola de aço. O ponto de amolecimento é relatado como a média das temperaturas em que em que cada bola coberta de asfalto, percorre uma distância de 25,0 mm (ASTM, 1995; Błażejowski *et al.*, 2014).

### ***2.10.3. Ductilidade***

Este ensaio fornece uma medida das propriedades de tracção de materiais asfálticos. A ductilidade do asfalto é a medida à qual ele se alongará antes de romper quando duas extremidades do material prensado são puxadas separadamente à velocidade e à temperatura (geralmente 25 °C) especificadas. Durante o ensaio, a amostra previamente moldada é colocada em banho-maria à temperatura de ensaio por 35±5 min e depois alongada até romper ou atingir as limitações de comprimento da máquina de ensaio. No final mede-se a distância em centímetros através da qual as extremidades da amostra foram puxadas para produzir ruptura ou comprimento final da máquina de ensaio (ASTM, 2012a).

#### **2.10.4. Ensaio de envelhecimento a curto prazo**

Este ensaio indica a mudança aproximada nas propriedades do asfalto durante a mistura com o agregado à cerca de 150 °C (ASTM, 2012b). O processo de oxidação do asfalto torna-se mais intenso quando ele é misturado com o agregado a quente na planta de mistura asfáltica. Nesse momento a temperatura é a mais alta e a camada de asfalto sobre agregado é muito fina. Nestas circunstâncias dá-se o envelhecimento de curto prazo, onde a evaporação das fracções leves e a oxidação do asfalto são mais rápidas e intensas e o asfalto endurece e envelhece rapidamente (Błazejowski *et al.*, 2014).

Durante o ensaio, uma película do material asfáltico num recipiente de vidro em movimento é aquecida em uma estufa durante 85 min a 163 °C. Os efeitos do calor e do ar são determinados a partir de mudanças nos valores dos ensaios físicos antes e depois do tratamento na estufa (ASTM, 2012b).

#### **2.10.5. Viscosidade**

Este ensaio é usado para medir a viscosidade aparente de asfaltos nas temperaturas de manuseio, mistura ou aplicação (ASTM, 2002b). A viscosidade do asfalto é medida usando um viscosímetro rotacional também conhecido como viscosímetro de Brookfield. Essencialmente, o aparelho consiste num parafuso rotacional e em uma câmara controlada termostaticamente contendo uma amostra de asfalto. O parafuso é imerso no asfalto e girado. O torque necessário para girar o parafuso é medido e convertido na viscosidade do asfalto (Hunter *et al.*, 2015).

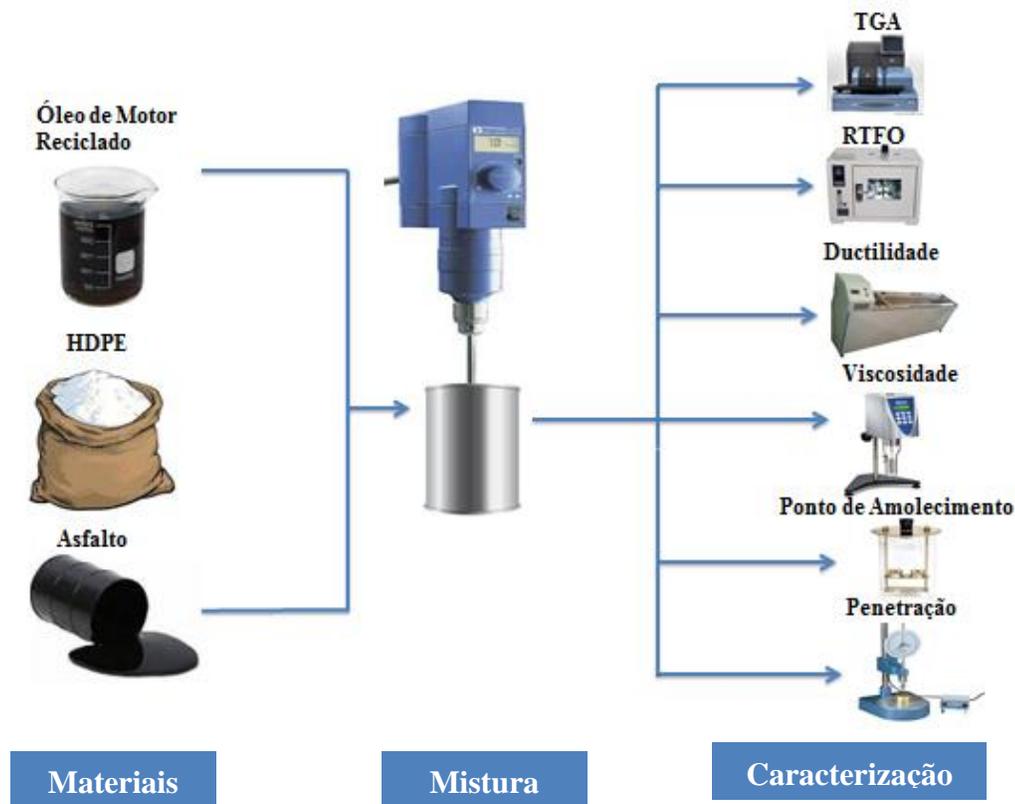
#### **2.10.6. Análise termogravimétrica**

A TGA é uma técnica de análise térmica que mede a mudança de massa em um material em função da temperatura e/ou do tempo num ambiente controlado. A TGA é aplicada no estudo da estabilidade térmica ou degradação de um material em várias faixas de temperatura (Kumar & Singh, 2013). A amostra é normalmente aquecida em atmosfera reactiva, oxidante ou inerte a uma taxa de aquecimento constante (chamada de medição dinâmica) ou mantida a uma temperatura constante (medição isotérmica), mas também pode ser submetida a programas de temperatura não lineares. A escolha do programa de temperatura dependerá do tipo de informação necessária sobre a amostra (Gabbott, 2008).

Os resultados da TGA são geralmente exibidos como uma curva na qual a massa ou percentagem da massa é plotada em relação à temperatura e/ou tempo. Uma apresentação alternativa e complementar é usar a primeira derivada da curva TGA em relação à temperatura ou ao tempo. Ela mostra a taxa na qual a massa muda e é conhecida como a curva termogravimétrica diferencial ou curva DTG (Gabbott, 2008).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos usados para a realização da parte experimental, bem como os locais onde foram realizados os ensaios. O diagrama que se segue ilustra as etapas seguidas durante a realização da parte experimental.



**Figura 21.** Diagrama ilustrativo da parte experimental.

A preparação das amostras, o ensaio de penetração e ponto de amolecimento foram realizados no Laboratório de Engenharia de Moçambique (LEM) e no Instituto de Materias Aplicados da Universidade de Pretória; os ensaios de envelhecimento de viscosidade, e ductilidade foram realizados no Conselho de Pesquisa Científica e Industrial (CSIR), em Pretória; a análise térmica foi realizada no departamento de Química da Universidade Eduardo Mondlane.

### 3.1. Materiais usados

Para a realização dos procedimentos foram usados asfalto, polietileno de alta densidade e óleo de motor reciclado adiante designados de A, HDPE e O respectivamente. O asfalto é pertencente à classe 50/70, fornecido pela Puma Energy. Algumas propriedades físicas do asfalto são mostradas na Tabela 5. O HDPE (densidade 0,95 g/cm<sup>3</sup>, índice de fluidez de fusão 1,7 g/10 min) foi fornecido pela Sasol, África do Sul. O óleo do motor foi recolhido em diferentes oficinas de reparação automóvel localizadas na Cidade de Maputo.

**Tabela 5.** Propriedades físicas do asfalto usado.

<b>Propriedades</b>	<b>Valor</b>
Ponto de amolecimento, °C	45-52
Penetração a 25° C, dmm	35-100
Ponto de inflamação, °C	>230
Solubilidade	Solúvel na maioria dos solventes orgânicos
Densidade a 25° C, kg/m <sup>3</sup>	990-1300

### 3.2. Preparação das amostras de asfalto modificado

Foi preparada uma composição contendo asfalto e polietileno de alta densidade e quatro composições contendo asfalto, polietileno de alta densidade e óleo de motor. Todas as amostras de asfalto modificado foram preparadas usando um misturador mecânico de alto cisalhamento de marca IKA, modelo EUROSTAR 20. A Tabela 6 apresenta a descrição das amostras.

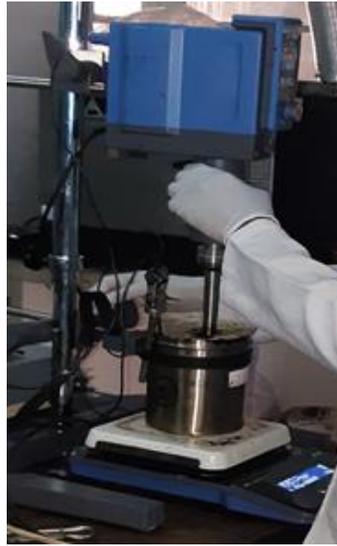
**Tabela 6.** Descrição das mostras.

Nome da Amostra	HDPE, wt.%	Óleo, wt.%
AH5	5	-
AH5O2.5	5	2.5
AH5O5	5	5.0
AH5O7.5	5	7.5
AH5O10	5	10.0

O processo de preparação das amostras começou com a etapa de pesagem, onde o asfalto foi aquecido até se tornar fluido, colocado em um recipiente de aço inoxidável e deixado esfriar. A massa do asfalto foi obtida calculando a diferença entre a massa do recipiente sem asfalto e a

massa do recipiente com asfalto. As amostras foram então transferidas para o misturador e misturadas em diferentes condições. A Figura 22 mostra o processo de mistura das amostras.

A amostra contendo apenas asfalto e polímero foi preparada num recipiente metálico, o qual foi aquecido na estufa a 170°C. O recipiente foi depois transferido para o misturador e adicionou-se gradualmente o polímero a uma velocidade de 500 rpm durante 30 min. Aumentou-se gradualmente a velocidade de rotação em 500 rpm a cada minuto até que ela atingisse 5000 rpm. Continuou-se com a agitação durante 90 min.



**Figura 22.** Etapa de mistura das amostras.

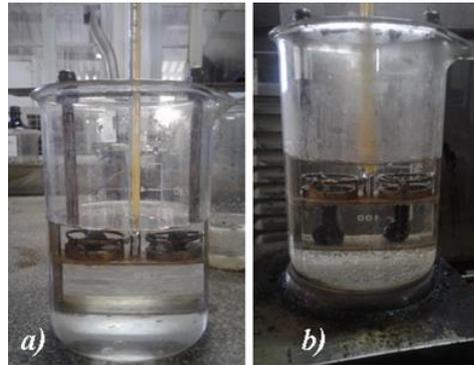
Para a preparação das amostras contendo asfalto, HDPE e óleo de motor, aqueceu-se na estufa o recipiente com asfalto até 170 °C; Adicionou-se o óleo de motor a uma velocidade de 500 rpm; em seguida, adicionou-se gradualmente o polímero mantendo a velocidade em 500 rpm durante 30 min; aumentou-se gradualmente a velocidade de rotação em 500 rpm/min até que ela atingisse 5000 rpm e continuou-se com a agitação durante 90 min.

### **3.1. Caracterização das amostras**

#### **3.1.1. Ponto de amolecimento**

O ponto de amolecimento é a medida da temperatura na qual o asfalto começa a mostrar fluidez (Casey *et al.*, 2008). Durante o ensaio, duas amostras de asfalto foram colocadas em anéis metálicos, aquecidos de forma controlada em água colocada em um béquer, com cada anel

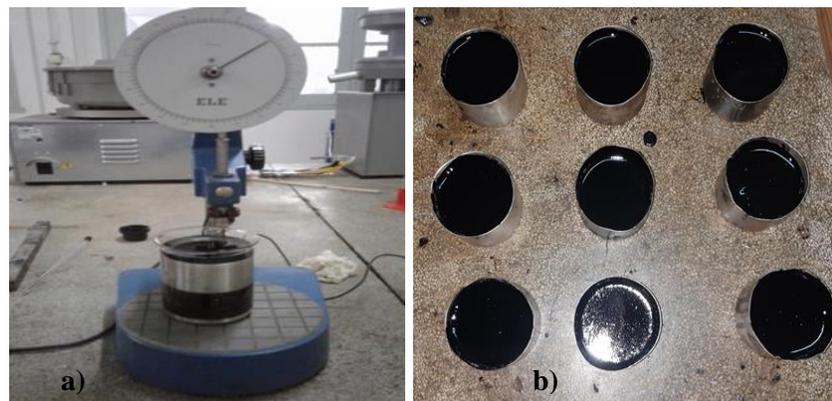
preenchido com asfalto suportando uma esfera de aço. O ponto de amolecimento é relatado como a média das temperaturas nas quais cada bola coberta de asfalto percorre uma distância de 25,0 mm. O teste foi realizado de acordo com as especificações e procedimentos descritos na norma ASTM D36 (ASTM, 1995).



**Figura 23.** Ensaio de ponto de amolecimento: a) aparato antes do ensaio; b) aparato depois do ensaio.

### **3.1.2. Penetração**

O ensaio de penetração mede a consistência do asfalto. Foi medido usando um penetrômetro manual aplicando uma carga de 100 g na amostra por 5 s a 25 °C. O teste de penetração foi realizado de acordo com as especificações e procedimentos descritos na norma ASTM D5 (ASTM, 2006).



**Figura 24.** Ensaio de Penetração: a) realização do ensaio; b) provetes de ensaio.

### 3.1.3. Susceptibilidade térmica

A susceptibilidade térmica do asfalto é avaliada pelo índice de penetração (PI). O PI é uma medida da sensibilidade do asfalto à temperatura e foi obtido correlacionando os valores de penetração e ponto de amolecimento usando a Equação 1, conforme descrito por Hunter *et al.* (2015).

$$PI = \frac{1952 - 500 \log Pen - 120SP}{50 \log Pen - 50 \log Pen - 120} \quad (1)$$

Onde PI é o índice de penetração, Pen é a penetração a 25 °C e SP é a temperatura do ponto de amolecimento de anel e bola.

### 3.1.4. Ensaio de viscosidade

A viscosidade foi determinada a 165 °C usando um viscosímetro rotacional. Este consiste em uma câmara controlada termostaticamente contendo uma amostra de asfalto quente. O torque do parafuso rotacional foi usado para medir a resistência relativa à rotação. O ensaio foi realizado de acordo com as especificações e procedimentos descritos na norma (ASTM, 2002b).



**Figura 25.** Viscosímetro rotacional usado para determinação da viscosidade.

### 3.1.5. Ensaio de envelhecimento a curto prazo

Este ensaio indica a mudança aproximada nas propriedades do asfalto durante a mistura com o agregado, onde um filme de material asfáltico num recipiente de vidro móvel foi aquecido na estufa por 85 minutos a 163 °C. O ensaio foi realizado de acordo com as especificações e procedimentos descritos na norma ASTM D2872 (ASTM, 2012b).



**Figura 26.** Estufa de Película Delgada Rotacional – RTFOT usada para simular o envelhecimento a curto prazo.

### ***3.1.6. Ensaio de ductilidade***

O ensaio de ductilidade é usado para medir as propriedades de tracção do asfalto. Durante o ensaio, a amostra previamente moldada foi colocada em banho-maria a  $25 \pm 5$  °C de ensaio durante  $35 \pm 5$  min e depois alongada até romper ou atingir as limitações de comprimento da máquina de ensaio. Esta experiência foi realizada de acordo com as especificações e procedimentos descritos na norma ASTM D 133 (ASTM, 2012a).



**Figura 27.** Ductilómetro usado para a medição das propriedades de tracção das amostras de asfalto.

### ***3.1.7. Análise termogravimétrica***

A TGA foi realizada para estudar o comportamento térmico das amostras de asfalto em atmosfera oxidante. A análise foi realizada num instrumento TA, modelo SDT Q600. Durante o

ensaio, as amostras foram pesadas e posteriormente aquecidas a 10 °C/min, numa atmosfera de ar com fluxo de 100 mL/min, de 25 a 600 °C.



**Figura 28.** Equipamento usado na TGA.

## 4. RESULTADOS E INTERPRETAÇÃO

### 4.1. Penetração

A Figura 29 mostra os resultados do ensaio de penetração para o asfalto virgem e modificado. Pode-se observar que a adição do HDPE diminui a penetração do asfalto virgem de 52 para 23 dm, indicando um aumento na rigidez do asfalto, tornando-o mais resistente à deformação permanente à altas temperaturas. Entretanto, esse aumento na rigidez pode tornar o asfalto mais frágil e mais susceptível a trincas térmicas sob condições severas de temperatura (Barros, 2012; García-Travé *et al.*, 2016). Esta desvantagem parece ter sido reduzida com a adição de óleo de motor. Assim, os valores de penetração aumentam proporcionalmente à medida que a concentração de óleo do motor aumenta, mostrando uma redução na rigidez do asfalto modificado pelo HDPE, o que o torna menos susceptível à trincas térmicas.

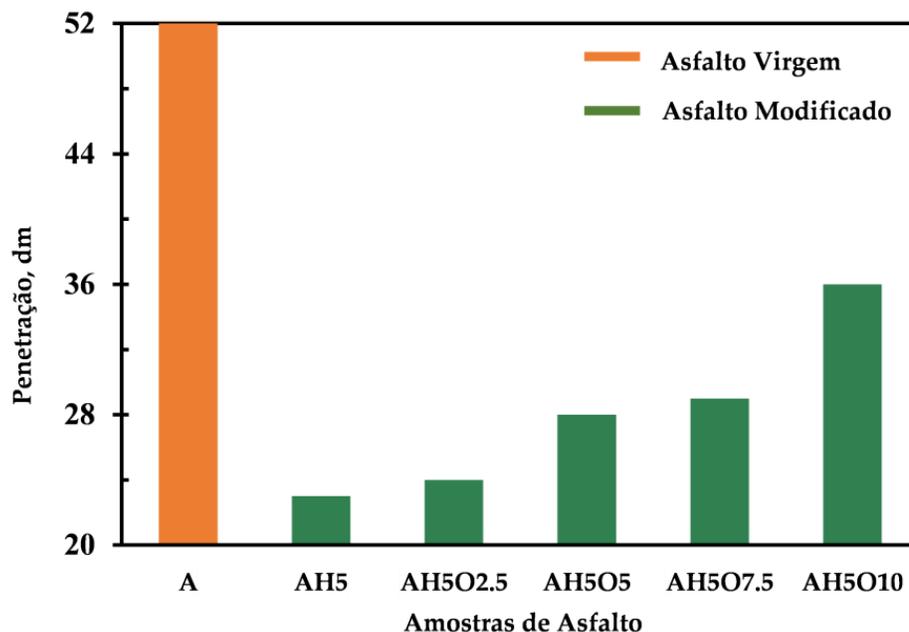


Figura 29. Resultados de penetração.

Os resultados observados podem ser explicados pelo facto de as partículas de HDPE serem absorvidas pela fracção mais leve do asfalto (os maltenos), tornando a matriz do compósito deficiente em maltenos e enriquecida em asfaltenos, resultando em um aumento na consistência do asfalto modificado por HDPE (Lesueur, 2009). Por outro lado, os principais componentes do óleo de motor se assemelham à fracção leve do asfalto (Peng *et al.*, 2020). Assim, pode-se

sugerir que o óleo de motor actua substituindo os componentes leves do asfalto anteriormente absorvidos pelo HDPE na matriz do asfalto modificado.

#### 4.2. Ponto de amolecimento

De acordo com a Figura 30, a adição do HDPE causa um aumento no ponto de amolecimento do asfalto virgem de 47 °C para 63 °C, enquanto a adição do óleo de motor sobre asfalto modificado com HDPE reduz proporcionalmente o ponto de amolecimento de 63 °C para 50 °C. Semelhantemente ao que fora observado no ensaio de penetração, a adição de HDPE ao asfalto virgem causou um défice de moléculas de maltenos no compósito o que resultou num aumento da sua consistência.

Estes resultados mostram que o asfalto modificado por HDPE ou HDPE e óleo de motor é menos termicamente susceptível, mais resistente em climas quentes e com menor tendência a amolecer nessas condições de temperaturas relativamente elevadas.

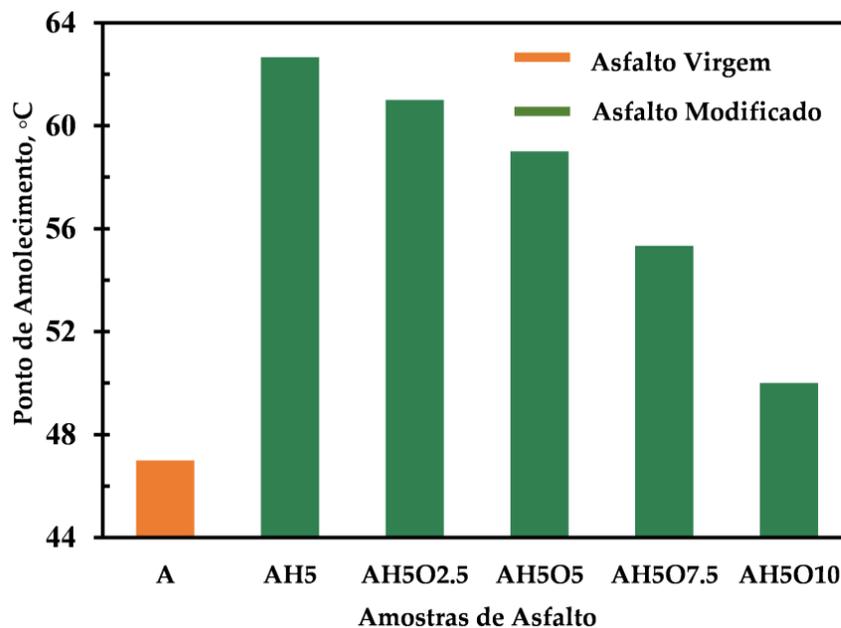


Figura 30. Resultados de ponto de amolecimento.

### 4.3. Susceptibilidade térmica

A adição de HDPE ao asfalto virgem aumentou o PI (Figura 31). Quando o óleo do motor foi adicionado sobre asfalto modificado com HDPE, o PI diminuiu à medida que se aumentava a concentração de óleo do motor até se tornar menor do que o asfalto virgem para 10 wt.% de concentração de óleo do motor. Asfaltos com maior valor de PI têm menor susceptibilidade térmica, bem como melhor resistência a trincas e deformações permanentes (Shafii *et al.*, 2017). Assim, estes resultados sugerem que a modificação do asfalto com 5 wt.% de HDPE apresenta boa resistência a trincas e deformações permanentes. Além disso, a adição de óleo de motor no asfalto com 5 wt.% de HDPE mostrou uma redução em sua resistência a trincas e deformação permanente à medida que a concentração de óleo de motor aumentava.

Para aplicações de pavimentação, o asfalto normalmente tem de ter valores de PI entre -2 e +2 (Bala *et al.*, 2017). O PI é considerado um bom indicador da estrutura coloidal do asfalto. Valores de PI > 2 são indicadores de um asfalto tipo sol e valores de PI < 0 indicadores de um asfalto tipo gel (Lesueur, 2009). De acordo com os resultados apresentados, todas as amostras apresentam valores de PI aceitáveis para aplicações de pavimentação e o asfalto virgem possui uma estrutura tipo gel que não se altera mesmo quando modificado por HDPE e óleo de motor.

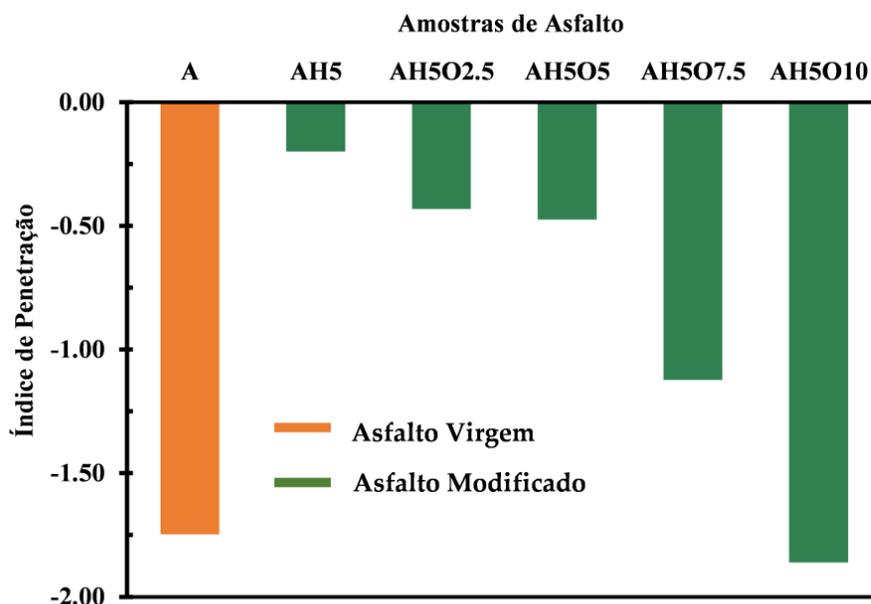
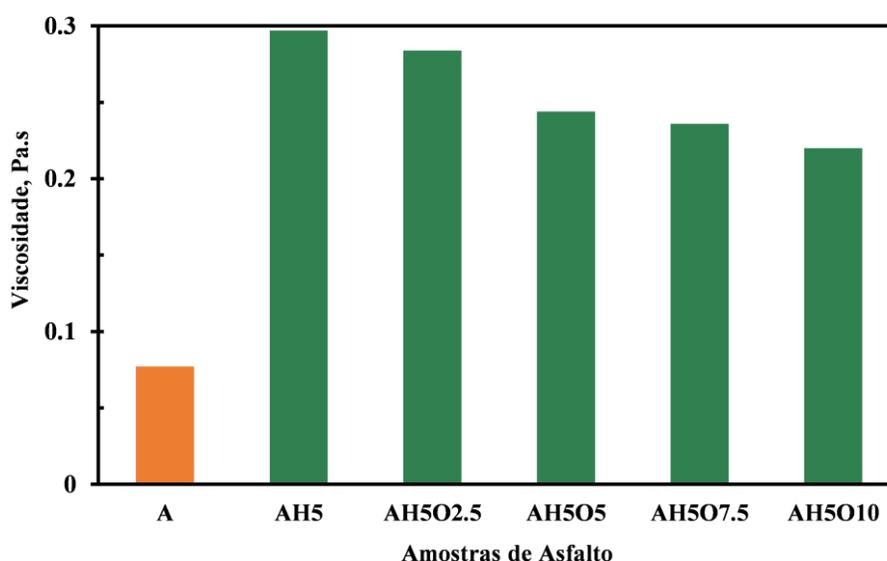


Figura 31. Resultados do índice de penetração das diferentes amostras de asfalto em estudo.

#### 4.4. Viscosidade

A Figura 32 mostra os resultados da viscosidade dinâmica a 165 °C. Pode-se observar que a adição de HDPE ao asfalto virgem provoca um aumento na viscosidade de 0,08 para 0,30 Pa.s. Vale ressaltar que a adição de óleo de motor sobre asfalto modificado com HDPE provoca uma diminuição da viscosidade de 0,30 para 0,22 Pa.s. Este comportamento corrobora com os resultados obtidos pelos ensaios de penetração e ponto de amolecimento que mostraram um aumento na consistência do asfalto com a adição do HDPE ao asfalto virgem e uma diminuição depois da adição do óleo de motor.



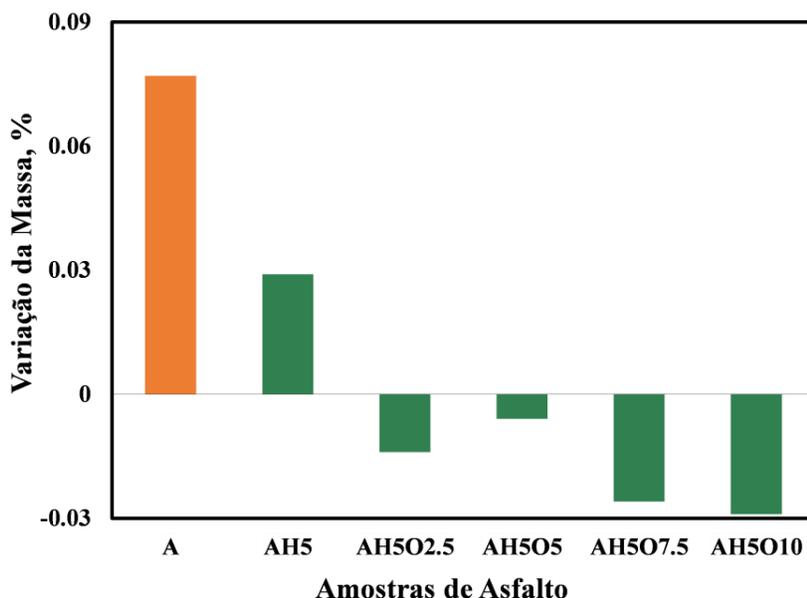
**Figura 32.** Viscosidade dinâmica a 165 °C.

Os resultados do ensaio de viscosidade permitem determinar as temperaturas de mistura e compactação de misturas asfálticas. O método equiviscoso, o mais recomendado para a determinação das temperaturas de mistura e compactação, estabelece que as temperaturas para a produção de misturas asfálticas são aquelas em que os valores de viscosidade estão entre  $0,17 \pm 0,02$  Pa.s e as temperaturas de compactação das misturas de asfalto aquelas em que os valores de viscosidade estão entre  $0,28 \pm 0,03$  Pa.s. No entanto, a aplicação do método equiviscoso pode não apresentar uma abordagem realista quanto à mistura e compactação de asfaltos modificados.

Portanto, métodos alternativos que sejam confiáveis e mais aplicáveis são necessários (Almusawi *et al.*, 2021; Asphalt Institute, 2016).

Yildirim *et al.* (2006) propuseram um método que acopla uma taxa de cisalhamento de  $500 \text{ s}^{-1}$  e um novo intervalo de valores de viscosidade entre 0,275 e 0,550 Pa.s para a determinação das temperaturas de mistura e compactação. De acordo com os resultados de viscosidade a  $165 \text{ }^\circ\text{C}$ , o asfalto modificado não apresentou valores de viscosidade dentro dos intervalos estabelecidos pelo método equiviscoso. No entanto, todas as amostras de asfalto modificado apresentaram valores de viscosidade dentro dos intervalos estabelecidos pelo método proposto por Yildirim *et al.* (2006) para temperaturas de produção de misturas asfálticas com asfaltos modificados. Esses resultados mostram que a modificação do asfalto com HDPE e/ou óleo de motor melhora a aplicabilidade do asfalto virgem, pelo menos, no que diz respeito à sua conveniência às temperaturas de produção de misturas asfálticas.

#### 4.5. Envelhecimento a curto prazo



**Figura 33.** Resultados do envelhecimento a curto prazo das amostras do asfalto.

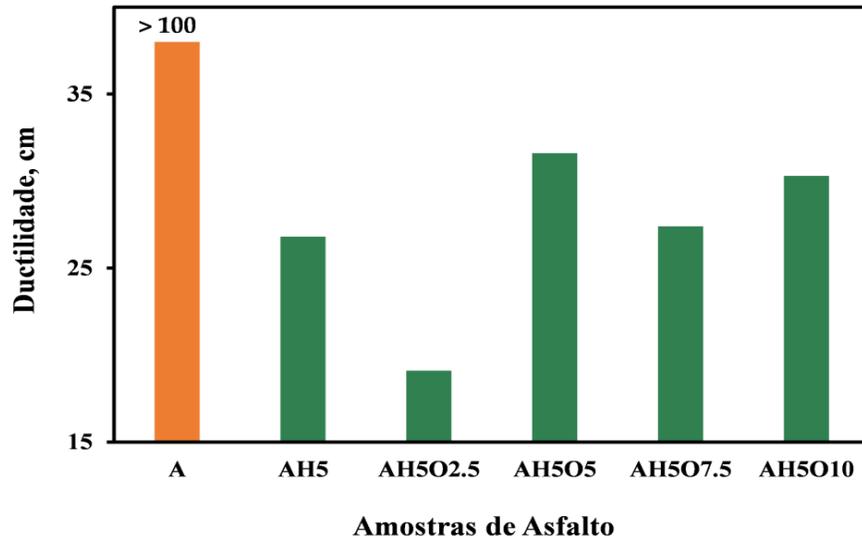
A Figura 33 mostra os resultados de envelhecimento a curto prazo obtidos para as amostras de asfalto puro e modificado. Os valores positivos de variação de massa são principalmente devidos à ocorrência de reações com o oxigênio, enquanto os valores negativos de variação de

massa são devidos à evaporação de componentes voláteis. O asfalto virgem e o asfalto modificado apenas por HDPE apresentaram valores positivos de variação de massa, enquanto todas as amostras de asfalto modificado por HDPE e óleo de motor exibiram valores negativos de variação de massa. Entre as amostras que contêm óleo de motor, aquela com 5 wt.% de óleo revelou menor perda de massa, sugerindo que nesta composição pode haver maior grau de absorção de moléculas de maltenos pela matriz polimérica enriquecida com óleo. Sabe-se que amostras com percentagem muito baixa de componentes voláteis geralmente apresentam ganho de massa, enquanto amostras com percentagem alta de componentes voláteis apresentam perda de massa (ASTM, 2012b). De acordo com estes os resultados, a adição do HDPE ao asfalto virgem melhora a sua estabilidade térmica em altas temperaturas; pelo contrário, a adição do óleo de motor ao asfalto modificado com HDPE reduz a sua estabilidade térmica. Esta perda de massa pode ser atribuída à temperatura de degradação relativamente mais baixa dos compostos presentes no óleo de motor adicionado. No entanto, esses valores, com perda de massa inferior a 1 %, ainda estão dentro dos limites exigidos (Kamoto *et al.*, 2020; Wu & Muhunthan, 2018).

#### **4.6. Ductilidade**

A ductilidade indica a capacidade de deformação plástica e o desempenho do asfalto a baixas temperaturas (Bo *et al.*, 2019). O asfalto virgem apresentou ductilidade maior que 100 cm. Após a modificação do asfalto, os valores da ductilidade apresentaram uma tendência de crescimento proporcional à quantidade do óleo adicionado, com a exceção da amostra contendo 5 wt.% do óleo de motor, que mostrou valores de ductilidade anormalmente elevados. (Figura 34). De uma forma geral, todas as amostras de asfalto modificado apresentaram valores de ductilidade inferiores ao asfalto virgem. A redução significativa da ductilidade indica uma grande perda da flexibilidade do asfalto virgem em relação aos asfaltos modificados (Xiaoming & Eldouma, 2019). De acordo com a norma ASTM D113, o valor da ductilidade para o asfalto virgem não se encontra dentro do intervalo aceitável pela norma (10 – 100 cm) (ASTM, 2012a). Após a modificação os valores da ductilidade situam-se entre 28.8 – 40.2 cm. Estes valores indicam uma melhoria na capacidade de deformação plástica e desempenho a baixa temperatura em relação ao asfalto virgem. Asfaltos com ductilidade aceitáveis são mais resistentes às trincas térmicas à

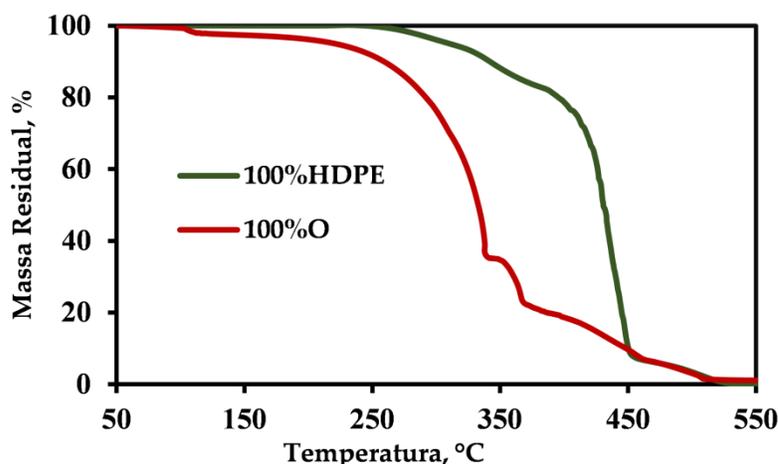
baixas temperaturas e apresentam boa adesão, podendo revestir perfeitamente as partículas de agregados (Faramarzi *et al.*, 2015).



**Figura 34.** Resultados do ensaio de ductilidade.

#### 4.7. Análise termogravimétrica

É importante que a temperatura inicial de degradação do modificador seleccionado esteja acima da temperatura de modificação do asfalto ou da temperatura de produção da mistura asfáltica. Caso contrário, ele perderá suas propriedades iniciais quando o processo de modificação for concluído (Tahmoorian *et al.*, 2018). A partir das Figuras 35 e 36, onde são mostrados os resultados da TGA, pode-se observar que o processo de degradação dos modificadores inicia-se acima da temperatura de modificação do asfalto e que os modificadores seleccionados mantêm sua integridade acima da temperatura do processo de modificação do asfalto.

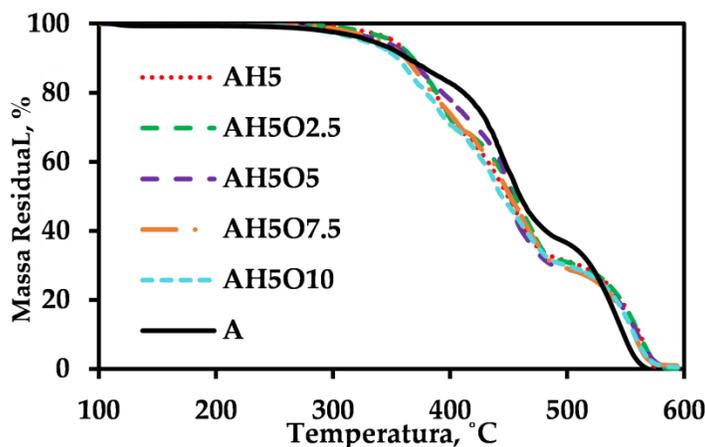


**Figura 35.** Resultados de TGA para o HDPE e óleo de motor reciclado.

O processo de degradação do óleo de motor reciclado ocorre em três etapas na faixa de aproximadamente 97 - 511 °C (Figura 35). A pequena perda de massa que ocorre em temperaturas próximas a 100 °C é devido à evaporação da água não ligada quimicamente, presente no óleo de motor reciclado (J. Wang *et al.*, 2018; Yu *et al.*, 2016). Abaixo de 250 °C ocorre a eliminação dos componentes mais voláteis. A perda de massa no intervalo de 170 - 360 °C é, provavelmente, devido à eliminação de produtos de degradação de baixa massa molecular, enquanto na região de 380 - 530 °C à decomposição de hidrocarbonetos de maior massa molecular (Lima, 2016).

O HDPE virgem degrada-se em duas etapas que ocorrem entre aproximadamente 255 - 527 °C (Figura 35). A primeira etapa da perda de massa corresponde ao craqueamento térmico das cadeias de hidrocarbonetos e à produção de hidrocarbonetos oxigenados, incluindo CO, CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O (Tahmoorian *et al.*, 2018). O segundo estágio da perda de massa pode ser devido à decomposição dos produtos de degradação formados no primeiro estágio (Zhao *et al.*, 2013). A oxidação térmica do HDPE, no ar, ocorre por meio do mecanismo radicalar em cadeia que ocorre em quatro etapas: (i) iniciação da oxidação térmica da cadeia; (ii) propagação da cadeia; (iii) ramificação da cadeia; (iv) terminação da cadeia (CROW, 2015). Bolbukh *et al.* (2008) atribuíram as mudanças entre 252 - 340 °C aos dois primeiros estágios de degradação do HDPE, com prevalência do estágio de propagação da cadeia. Mudanças entre 323 °C - 435 °C

correspondem à etapa de ramificação da cadeia. Eles também atribuíram as mudanças acima de 460 °C à etapa de terminação da cadeia, degradação dos produtos de alta massa molecular formados nas etapas anteriores e ao final da etapa de terminação da cadeia.



**Figura 36.** Resultados de TGA para amostras de asfalto virgem e modificado.

A decomposição do asfalto virgem e modificado ocorreu em três etapas no intervalo de aproximadamente 240 - 570 °C (Figura 36). A primeira etapa é em torno de 250 – 360 °C, a segunda de 360 a 470 °C e a terceira entre 470 - 570 °C. A temperaturas inferiores a 350 °C a perda de massa, com libertação de componentes de baixa massa molecular, deveu-se à decomposição dos compostos saturados e aromáticos através de reacções de polimerização radicalar (Nciri *et al.*, 2016). No intervalo de temperaturas entre 380 -500 °C, resinas, asfaltenos e resíduos de polímeros foram volatilizados e a temperaturas superiores a 500 °C os asfaltenos foram decompostos (Tahmoorian *et al.*, 2018; Wang *et al.*, 2018).

De acordo com a Figura 36, a temperatura inicial de degradação de todas as amostras de asfalto modificado é superior à do asfalto puro, sugerindo um leve ganho de estabilidade térmica do asfalto após a modificação.

## **5. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES**

### **5.1. Conclusões**

O trabalho teve como objectivo avaliar a influência da adição de óleo de motor na consistência e propriedades térmicas do asfalto modificado por HDPE. De acordo com os resultados obtidos concluiu-se que:

- a adição do óleo de motor causa uma redução linear na consistência do asfalto modificado por 5 wt.% de HDPE à medida que a concentração do óleo do motor aumenta de 2,5 a 10 wt.%;
- há uma melhoria na susceptibilidade a trincas térmicas e condições de mistura após a adição de óleo de motor ao asfalto modificado por 5 wt.% de HDPE. Por outro lado, observou-se uma redução na resistência à deformação permanente.
- a adição de óleo de motor em concentrações entre 2,5 e 10 wt.%, em asfalto modificado com 5 wt.% de HDPE, causa um aumento ligeiro da sua estabilidade térmica.

Em geral, ambos os modificadores mantiveram suas propriedades térmicas durante o processo de modificação, com o óleo de motor actuando como agente amolecedor do asfalto modificado pelo polímero. Por outro lado, a adição do óleo do motor à mistura asfalto e HDPE melhorou a estabilidade dos compósitos mantendo o equilíbrio coloidal e a viscosidade necessários durante o processamento e aplicação.

### **5.2. Recomendações**

Para estudos posteriores, recomenda-se a caracterização química do óleo de motor, a realização de ensaios reológicos e análises morfológicas das diferentes composições para melhor compreensão do comportamento viscoelástico, da análise das variações na estrutura coloidal e interacção dos diferentes componentes na matriz do asfalto após ser modificado. Estes estudos permitiriam ter uma visão mais ampla dos fenómenos físico-químicos que governam estes compósitos ternários, assim como a aplicabilidade deste tipo de asfalto modificado.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abreu, L. P. F., Oliveira, J. R. M., Silva, H. M. R. D., & Fonseca, P. V. (2015). Recycled asphalt mixtures produced with high percentage of different waste materials. *Construction and Building Materials*, 84, 230–238. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.063>
2. Abro, R., Chen, X., Harijan, K., Dhakan, Z. A., & Ammar, M. (2013). A Comparative Study of Recycling of Used Engine Oil Using Extraction by Composite Solvent, Single Solvent, and Acid Treatment Methods. *ISRN Chemical Engineering*, 2013(i), 1–5. <https://doi.org/10.1155/2013/952589>
3. Aguiar-Moya, J. P., Salazar-Delgado, J., Bonilla-Mora, V., Rodríguez-Castro, E., Leiva-Villacorta, F., & Loría-Salazar, L. (2015). Morphological analysis of bitumen phases using atomic force microscopy. *Road Materials and Pavement Design*, 16(April), 138–152. <https://doi.org/10.1080/14680629.2015.1029672>
4. Airey, G.D. (2011). *Factors affecting the rheology of polymer modified bitumen (PMB)* (pp. 238–263). Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1016/B978-0-85709-048-5.50008-0>
5. Airey, Gordon D. (2003). *Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens q.* 82, 1709–1719. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00146-7](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00146-7)
6. Alaamri, R. S. N., Kattiparuthi, R. A., & Koya, A. M. (2017). Evaluation of Flexible Pavement Failures-A Case Study on Izki Road. *International Journal of Advanced Engineering, Management and Science*, 3(7), 741–749. <https://doi.org/10.24001/ijaems.3.7.6>
7. Ali, M. (2018). *Study of the Bitumen Aging Effects on the Rheological Properties and Fatigue Behavior Candidato: Relatore*. Università di Bologna.
8. Allen, R. G., Little, D. N., Bhasin, A., & Glover, C. J. (2014). The effects of chemical composition on asphalt microstructure and their association to pavement performance. In *International Journal of Pavement Engineering* (Vol. 15, Issue 1, pp. 9–22). Taylor & Francis. <https://doi.org/10.1080/10298436.2013.836192>
9. Almusawi, A., Sengoz, B., & Topal, A. (2021). Investigation of mixing and compaction

- temperatures of modified hot asphalt and warm mix asphalt. *Periodica Polytechnica Civil Engineering*, 65(1), 72–83. <https://doi.org/10.3311/PPci.15118>
10. Asphalt Institute. (2016). *Determining Lab Mixing and Compaction Temperatures for Binders*. <https://www.asphaltinstitute.org/engineering/design/determining-lab-mixing-and-compaction-temperatures-for-binders/>
  11. Asphalt Institute, & Eurobitume. (2015). The Bitumen Industry – A Global Perspective Production, chemistry, use, specification and occupational exposure. In *Asphalt Institute Inc. and European Bitumen Association–Eurobitume* (3rd ed., Vol. 89, Issue 1062).
  12. ASTM. (1995). *Standard Test Method for Softening Point of Bitumen*. ASTM International.
  13. ASTM. (2002a). Standard Terminology Relating to Materials for Roads and Pavements. *Annual Book Of ASTM Standards*.
  14. ASTM. (2002b). *Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer*. ASTM International.
  15. ASTM. (2006). *Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. ASTM International.
  16. ASTM. (2007). *Standard Practice for Road and Parking Lots Pavement Condition Index Surveys*.
  17. ASTM. (2012a). Standard Test Method for Ductility of Bituminous Materials. *Annual Book of ASTM Standards, i*, 25–27.
  18. ASTM. (2012b). *Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*. ASTM International. <https://doi.org/10.1520/D2872>
  19. Bala, N., Kamaruddin, I., & Napiyah, M. (2017). The Influence of Polymer on Oxidative Aging Properties of Modified Bitumen Binder. *Jurnal Teknologi (Sciences & Engineering)*, 6, 69–73.
  20. Barros, E. S. S. de. (2012). *Comportamento dos betumes em função da temperatura*. Universidade do Porto.
  21. Behnood, A., & Modiri Gharehveran, M. (2019). Morphology, rheology, and physical properties of polymer-modified asphalt binders. *European Polymer Journal*, 112(October

- 2018), 766–791. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.10.049>
22. Błażejowski, K., Olszacki, J., & Peciakowski, H. (2014). *Bitumen Handbook*. ORLEN Asphalt sp. z o.o.
23. Boag, B., & Curzio, J. (2008). A global perspective. In *Emergency Nurse* (Vol. 16, Issue 7). <https://doi.org/10.7748/en.16.7.10.s14>
24. Bolbukh, Y., Kuzema, P., Tertykh, V., & Laguta, I. (2008). Thermal degradation of polyethylene containing antioxidant and hydrophilic/hydrophobic silica. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(3), 727–736. <https://doi.org/10.1007/s10973-008-9362-y>
25. Bonemazzi, F., & Giavarini, C. (1999). Shifting the bitumen structure from sol to gel. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 22(1–3), 17–24. [https://doi.org/10.1016/S0920-4105\(98\)00052-7](https://doi.org/10.1016/S0920-4105(98)00052-7)
26. Brasileiro, L., Moreno-navarro, F., Matos, J., & Rubio-g, C. (2019). *Reclaimed Polymers as Asphalt Binder Modifiers for More Sustainable Roads: A Review*. 1–20. <https://doi.org/10.3390/su11030646>
27. Canevarolo, S. V. (2006). *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros* (2a edição). Artiiber Editora Ltda.
28. Carey, F., & Giuliano, R. (2011). *Organic Chemistry* (8th ed.). McGraw-Hill.
29. Casey, D., McNally, C., Gibney, A., & Gilchrist, M. D. (2008). Resources , Conservation and Recycling Development of a recycled polymer modified binder for use in stone mastic asphalt. *Resources, Conservation and Recycling*, 52, 1167–1174. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2008.06.002>
30. Celauro, B., Celauro, C., Lo Presti, D., & Bevilacqua, A. (2012). Definition of a laboratory optimization protocol for road bitumen improved with recycled tire rubber. *Construction and Building Materials*, 37, 562–572. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.034>
31. Chen, J.-S., Liao, M.-C., & Shiah, M.-S. (2002). Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 14(3), 224–229. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0899-1561\(2002\)14:3\(224\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0899-1561(2002)14:3(224))
32. Chen, M., Leng, B., Wu, S., & Sang, Y. (2014). Physical, chemical and rheological

- properties of waste edible vegetable oil rejuvenated asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 66, 286–298. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.05.033>
33. CROW. (2015). *Thermal-Oxidative Degradation of Polymers*. [http://polymerdatabase.com/polymer\\_chemistry/Thermal\\_Degradation.html](http://polymerdatabase.com/polymer_chemistry/Thermal_Degradation.html)
34. Dhote, V. K., Dhote, K., Pandey, S. P., Shukla, T., Maheshwari, R., Mishra, D. K., & Tekade, R. K. (2018). Fundamentals of polymers science applied in pharmaceutical product development. In *Basic Fundamentals of Drug Delivery*. Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817909-3.00003-0>
35. Duggal, S. K. (2008). *Building Materials* (Third Edit). New Age International (P) Ltd.
36. Elkhaleefa, A. M. (2016). Waste Engine Oil Characterization and Atmospheric Distillation to Produce Gas Oil. *International Journal of Engineering and Advanced Technology (IJEAT)*, 5(4), 6–8.
37. Faramarzi, M., Arabani, M., Haghi, A. K., & Mottaghitalab, V. (2015). Carbon Nanotubes-modified Asphalt Binder: Preparation and Characterization. *International Journal of Pavement Research and Technology*, 8(1), 29–37.
38. Fernandes, S., Peralta, J., Oliveira, J., Williams, R., & Silva, H. (2017). Improving Asphalt Mixture Performance by Partially Replacing Bitumen with Waste Motor Oil and Elastomer Modifiers. *Applied Sciences*, 7(8), 794. <https://doi.org/10.3390/app7080794>
39. Fernandes, S. R. M., Silva, H. M. R. D., & Oliveira, J. R. M. (2018). Developing enhanced modified bitumens with waste engine oil products combined with polymers. *Construction and Building Materials*, 160, 714–724. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.11.112>
40. Fu, H., Xie, L., Dou, D., Li, L., Yu, M., & Yao, S. (2007). Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer. *Construction and Building Materials*, 21(7), 1528–1533. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2006.03.008>
41. Gabbott, P. (2008). *Principles and Applications of Thermal Analysis* (1st ed). Blackwell Publishing Ltd. <https://doi.org/10.1192/bjp.111.479.1009-a>
42. Gad, S. E. (2014). Polymers. *Encyclopedia of Toxicology: Third Edition*, 3, 1045–1050. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00912-X>
43. García-Travé, Tauste, R., Moreno-Navarro, F., Sol-Sánchez, M., & Rubio-Gámez, C.

- (2016). Use of Reclaimed Geomembranes for Modification of Mechanical Performance of Bituminous Binders. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 1–7. [https://doi.org/10.1061/\(ASCE\)MT.1943-5533.0001507](https://doi.org/10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001507).
44. Ghosh, S. K. (2016). *A Technical Handbook on Bituminized Jute Paving Fabric (BJPF) – a partial substitute and reinforcement of bitumen mastic*. Woodhead Publishing India Pvt Ltd.
45. Giavarini, C. (1994). Chapter 16 Polymer-Modified Bitumen. *Developments in Petroleum Science*, 40(PA), 381–400. [https://doi.org/10.1016/S0376-7361\(09\)70263-8](https://doi.org/10.1016/S0376-7361(09)70263-8)
46. Groover, M. (2020). *Fundamentals of Modern Manufacturing*. John Wiley & Sons, Inc.
47. Guedes, R. M. (2011). Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites. In *Creep and Fatigue in Polymer Matrix Composites*. Published by Woodhead Publishing Limited. <https://doi.org/10.1533/9780857090430>
48. Gulzar, M. (2018). *Springer Theses* [University of Malaysia]. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-981-10-8294-8>
49. Hamawand, I., Yusaf, T., & Rafat, S. (2013). Recycling of waste engine oils using a new washing agent. *Energies*, 6(2), 1023–1049. <https://doi.org/10.3390/en6021023>
50. Hegazi, S. E. F., Mohamd, Y. A., & Hassan, M. I. (2017). Recycling of Waste Engine Oils Using Different Acids as Washing Agents. *International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering*, 5(5), 69. <https://doi.org/10.11648/j.ogce.20170505.11>
51. Howard A. Barnes. (2000). A Handbook of Elementary Rheology. In *Science* (Vol. 331, Issue 6019). The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. <https://doi.org/10.1126/science.1201543>
52. Huang, S.-C., & Benedetto, H. Di. (2015). *Advances in Asphalt Materials*. Elsevier Ltd.
53. Hunter, R. N., Self, A., & Read, J. (2015). The Shell Bitumen Handbook, 6th edition. In *The Shell Bitumen Handbook, 6th edition* (Sixth edit). ICE Publishing. <https://doi.org/10.1680/tsbh.58378>
54. J., S. (2004). Asphaltenes and the structure of petroleum. *Oil and Gas Science and Technology*, 59(5), 467–477.
55. Jia, X., Huang, B., Bowers, B. F., & Zhao, S. (2014). Infrared spectra and rheological properties of asphalt cement containing waste engine oil residues. *Construction and*

- Building Materials*, 50, 683–691. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.10.012>
56. Jooari, I. B., & Giustozzi, F. (2020). Hybrid polymerisation: An exploratory study of the chemo-mechanical and rheological properties of hybrid-modified bitumen. *Polymers*, 12(4). <https://doi.org/10.3390/POLYM12040945>
57. Kamaruddin, N. . M., Hainin, M. R., Hassan, N. A., Abdullah, M. E., & Yaacob, H. (2014). Evaluation of pavement mixture incorporating waste oil. *Jurnal Teknologi*, 71(3), 93–98. <https://doi.org/10.11113/jt.v71.3766>
58. Kamoto, N., Govha, J., Danha, G., Mamvura, T., & Muzenda, E. (2020). Production of modified bitumen from used engine oil, coal tar and waste tyre for construction applications. *South African Journal of Chemical Engineering*, 33(May), 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2020.05.005>
59. Kashem, M. A. (2012). *Use of Waste Plastic Blended Bitumen for Road Construction and Maintenance*. Bangladesh University of Engineering and Technology.
60. Kumar, K. R., & Mahendran, N. (2014). *Experimental Studies on Modified Bituminous Mixes Using Waste HDPE and Crump Rubber*. 4(4), 587–597.
61. Kumar, S., & Singh, R. K. (2013). Thermolysis of High-Density Polyethylene to Petroleum Products. *Journal of Petroleum Engineering*, 2013, 1–7. <https://doi.org/10.1155/2013/987568>
62. Kutz, M. (2002). *Handbook of Materials Selection*. John Wiley & Sons, Inc.
63. Lesueur, D. (2009). The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, 145(1–2), 42–82. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2008.08.011>
64. Lewandowski, L. H. (1994). Polymer modification of paving asphalt binders. *Rubber Chemistry and Technology*, 67(3), 447–480. <https://doi.org/10.5254/1.3538685>
65. Li, B., Zhou, J., Zhang, Z., Yang, X., & Wu, Y. (2019). Effect of short-term aging on asphalt modified using microwave activation crumb rubber. *Materials*, 12(7). <https://doi.org/10.3390/ma12071039>
66. Li, D. D., & Greenfield, M. L. (2014). Chemical compositions of improved model asphalt systems for molecular simulations. *Fuel*, 115(July), 347–356. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.012>

67. Lima, A. E. A. de. (2016). *Avaliação e Otimização do Processo de Recuperação de Óleos Lubrificantes Automotivos Usados*. Universidade Federal de Paraíba.
68. Liu, S., Peng, A., Wu, J., & Zhou, S. B. (2018). Waste engine oil influences on chemical and rheological properties of different asphalt binders. *Construction and Building Materials*, 191, 1210–1220. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.126>
69. LNEC. (1997). *Betumes e Ligantes Betuminosos de Pavimentação. Classificação, Propriedades e Exigências de Conformidade*. Laboratório Nacional de Engenharia Civi.
70. Lu, S. T., & Kaplan, I. R. (2008). Characterization of motor lubricating oils and their oil-water partition. *Environmental Forensics*, 9(4), 295–309. <https://doi.org/10.1080/15275920802119441>
71. Lu, X., & Isacson, U. (2001). Modification of Road Bitumens with Termoplastic Polymer Testing 20. *Polymer Testing*, 20, 77–86.
72. Lyklema, J. (2005). Fundamentals of Interface and Colloid Science. In *Applied Rheology: Vol. V*.
73. Machado, D. M. C. (2013). *Avaliação de normas de identificação de defeitos para fins de gerência de pavimentos flexíveis*. Universidade de São Paulo.
74. Maharaj, R., Ramjattan-Harry, V., & Mohamed, N. (2015). Rutting and Fatigue Cracking Resistance of Waste Cooking Oil Modified Trinidad Asphaltic Materials. *Scientific World Journal*, 2015. <https://doi.org/10.1155/2015/385013>
75. Mahrez, A., & Karim, M. R. (2010). Rheological Evaluation of Bituminous Binder Modified With Waste Plastic Material. *5th International Symposium on Hydrocarbons & Chemistry (ISHC5)*.
76. Malkin, A. Y., & Isayev, A. I. (2012). *Rheology : concepts, methods, and applications*. ChemTec Publishing.
77. Mamun, A. A., & Al-Abdul Wahhab, H. I. (2018). Evaluation of Waste Engine Oil-Rejuvenated Asphalt Concrete Mixtures with High RAP Content. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2018, 1–8. <https://doi.org/10.1155/2018/7386256>
78. Masad, E., Roja, K. L., Rehman, A., & Abdala, A. (2020). A Review of Asphalt Modification Using Plastics: A Focus on Polyethylene. In *Texas A&M University* (Vol. 1, Issue 1). <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.36633.77920>

79. Masson, J., Collins, P., Robertson, G., Woods, J. R., & Margeson, J. (2003). Thermodynamics , Phase Diagrams , and Stability of Bitumen - Polymer Blends. *Energy & Fuels*, 9, 714–724.
80. McNally, T. (2011). Polymer modified bitumen. *Polymer Modified Bitumen*, 16(1), 1–404. <https://doi.org/10.1533/9780857093721>
81. Merighi, L. F. (2017). *Avaliação Funcional de Pavimentos Asfálticos Aeroportuários com a Finalidade de Estabelecer Metas para sua Manutenção*. Universidade de São Paulo.
82. Mezger, T. G. (2010). The Rheology Handbook. In *International Journal of Productivity and Performance Management* (4th Editio, Vol. 59, Issue 4). Vincentz Network. <https://doi.org/10.1108/ijppm.2010.07959dab.003>
83. Miller, J., & Bellinger, W. (2014). *Distress Identification Manual for the Long-Term Pavement Performance Program*.
84. Modarres, A., & Hamed, H. (2014). Effect of waste plastic bottles on the stiffness and fatigue properties of modified asphalt mixes. *JOURNAL OF MATERIALS&DESIGN*, 61, 8–15. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.04.046>
85. Mullins, O. C. (2008). Molecular structure and aggregation of asphaltenes and petroleomics. *SPE Annual Technical Conference Proceedings, March*, 9–12.
86. Nciri, N., Kim, J., Kim, N., & Cho, N. (2016). An in-depth investigation into the physicochemical, thermal, microstructural, and rheological properties of petroleum and natural asphalts. *Materials*, 9(10). <https://doi.org/10.3390/ma9100859>
87. Oyekunle, L. O. (2006). Certain relationships between chemical composition and properties of petroleum asphalts from different origin. *Oil and Gas Science and Technology*, 61(3), 433–441. <https://doi.org/10.2516/ogst:2006043a>
88. Paliukaitė, M., Vaitkus, A., & Zofka, A. (2014). *Evaluation of bitumen fractional composition depending on the crude oil type and production technology*. May. <https://doi.org/10.3846/enviro.2014.162>
89. Peng, C., Guo, C., You, Z., Xu, F., Ma, W., You, L., Li, T., Zhou, L., Huang, S., Ma, H., & Lu, L. (2020). The effect of waste engine oil and waste polyethylene on UV aging resistance of asphalt. *Polymers*, 12(3). <https://doi.org/10.3390/polym12030602>

90. Peters, E. N. (2015). Thermoplastics, Thermosets, and Elastomers-Descriptions and Properties. In *Mechanical Engineers' Handbook* (pp. 1–48). <https://doi.org/10.1002/9781118985960.meh109>
91. PETROBRAS. (2021). *Asfalto -Informações Técnicas*. <https://petrobras.com.br/pt/assistencia-tecnica>
92. Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J., & Zanzotto, L. (2005). Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*, *41*(12), 2831–2844. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2005.05.034>
93. Polacco, G., Filippi, S., Merusi, F., & Stastna, G. (2015). A review of the fundamentals of polymer-modified asphalts: Asphalt/polymer interactions and principles of compatibility. *Advances in Colloid and Interface Science*, *224*, 72–112. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.07.010>
94. Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., & Zanzotto, L. (2006). Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, *11*(4), 230–245. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2006.09.001>
95. Porto, M., Caputo, P., Loise, V., Eskandarsefat, S., Teltayev, B., & Rossi, C. O. (2019). Bitumen and bitumen modification: A review on latest advances. *Applied Sciences (Switzerland)*, *9*(4). <https://doi.org/10.3390/app9040742>
96. Qurashi, I. A., & Swamy, A. K. (2018). Viscoelastic properties of recycled asphalt binder containing waste engine oil. *Journal of Cleaner Production*, *182*, 992–1000. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.01.237>
97. Ragnoli, A., Blasiis, M. R. De, & Benedetto, A. Di. (2018). Pavement Distress Detection Methods : A Review. *Infrastructures*, 1–19. <https://doi.org/10.3390/infrastructures3040058>
98. Rahimzadeh, B. (2002). *Linear and Non-Linear Viscoelastic Behaviour of Binders and Asphalts* (Issue March). University of Nottingham.
99. Redelius, P. (2009). Asphaltenes in bitumen, what they are and what they are not. *Road Materials and Pavement Design*, *10*(December 2012), 25–43. <https://doi.org/10.1080/14680629.2009.9690234>

100. Redelius, P. G. (2004). Bitumen Solubility Model Using Hansen Solubility Parameter | Redelius, Per | digital library booksc. *Energy & Fuels*, 18(4), 1087–1092.
101. Redelius, Per G. (2006). The structure of asphaltenes in bitumen. *Road Materials and Pavement Design*, 7(January 2015), 143–162. <https://doi.org/10.1080/14680629.2006.9690062>
102. Remišová, E., Zatkáliková, V., & Schlosser, F. (2016). Study of Rheological Properties of Bituminous Binders in Middle and High Temperatures. *Civil and Environmental Engineering*, 12(1), 13–20. <https://doi.org/10.1515/cee-2016-0002>
103. Shafii, M. A., Lai Yew Veng, C., Mohamad Rais, N., & Ab Latif, A. (2017). Effect of blending temperature and blending time on physical properties of NRL-modified bitumen. *International Journal of Applied Engineering Research*, 12(13), 3844–3849.
104. Singhal, M., Yadav, Y., & Mandal, R. (2016). Use of Modified Bitumen in Highway Construction. *International Journal for Innovative Research in Science & Technology*, 2(12), 376–382.
105. Spalding, M. A., & Chatterjee, A. M. (2016). Handbook of Industrial Polyethylene Technology. In *Handbook of Industrial Polyethylene Technology*. John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1002/9781119159797>
106. Speight, J. G. (2016). *Asphalt Materials Science and Technology*. Elsevier.
107. Su, J. F., Qiu, J., Schlangen, E., & Wang, Y. Y. (2015). Investigation the possibility of a new approach of using microcapsules containing waste cooking oil: In situ rejuvenation for aged bitumen. *Construction and Building Materials*, 74, 83–92. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.10.018>
108. Tabilo-Munizaga, G., Barbosa-Cánovas, G. V., Fernandez-Molina, J. J., & Zamora, E. (2009). Solid Foods. In G. V. Barbosa-Cánovas (Ed.), *Food Engineering: Vol. II*. EOLSS Publications.
109. Tahmoorian, F., Bijan Samali, & Yeaman, J. (2018). Evaluation of Structural and Thermal Properties of Rubber and HDPE for Utilization as Binder Modifier. In J. L. R. Armenta & Beatriz Adriana Salazar-Cruz (Eds.), *Modified Asphalt* (p. 140). Books on Demand. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.5772/57353>

110. Tamrakar, N. K. (2019). Overview on causes of flexible pavement distresses. *Bulletin of Nepal Geological Society*, 36.
111. Tia, M. (2003). Bituminous Materials and Mixtures. In *The Civil Engineering Handbook* (Second Ed, pp. 1–36). CRC Press LLC.
112. Troughton, M. (2008). *Handbook of plastics joining : a practical guide* (2nd ed.). William Andrew Inc.
113. Wang, F., Fang, Y., Chen, Z., & Wei, H. (2018). Effect of waste engine oil on asphalt reclaimed properties. *AIP Conference Proceedings*, 1973. <https://doi.org/10.1063/1.5041396>
114. Wang, J., Yuan, J., Kim, K. W., & Xiao, F. (2018). Chemical, thermal and rheological characteristics of composite polymerized asphalts. *Fuel*, 227(March), 289–299. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.04.100>
115. Wang, L., & Chang, C. (2015). Rheological evaluation of polymer modified asphalt binders. *Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition*, 30(4), 695–702. <https://doi.org/10.1007/s11595-015-1214-6>
116. Wang, P., Dong, Z. J., Tan, Y. Q., & Liu, Z. Y. (2015). Investigating the interactions of the saturate, aromatic, resin, and asphaltene four fractions in asphalt binders by molecular simulations. *Energy and Fuels*, 29(1), 112–121. <https://doi.org/10.1021/ef502172n>
117. Weigel, S., & Stephan, D. (2018). Relationships between the chemistry and the physical properties of bitumen. *Road Materials and Pavement Design*, 19(7), 1636–1650. <https://doi.org/10.1080/14680629.2017.1338189>
118. Williams, A., Jones, R., DeVol, G., Martin, T., Thompson, M., Deurer, J., Green, R., Morse, A., & Miller, D. (2006). *Pavement Condition Rating System* (Issue April).
119. Wilson, D. I. (2018). What is rheology? *Eye (Basingstoke)*, 32(2), 179–183. <https://doi.org/10.1038/eye.2017.267>
120. WSP Canada Limited. (2020). *Pavement Surface Condition Rating Manual* (Issue March).
121. Wu, S., & Muhunthan, B. (2018). Evaluation of the Effects of Waste Engine Oil on the Rheological Properties of Asphalt Binders. *Journal of Materials in Civil*

- Engineering*, 30(3), 06017020. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)mt.1943-5533.0002189](https://doi.org/10.1061/(asce)mt.1943-5533.0002189)
122. Xiaoming, H., & Eldouma, I. B. (2019). Experimental study to determine the most preferred additive for improving asphalt performance using polypropylene, crumb rubber, and tafpack super in medium and high-temperature range. *Applied Sciences (Switzerland)*, 9(8). <https://doi.org/10.3390/app9081567>
123. Yildirim, Y., Ideker, J., & Hazlett, D. (2006). Evaluation of Viscosity Values for Mixing and Compaction Temperatures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18(4), 545–553. [https://doi.org/10.1061/\(asce\)0899-1561\(2006\)18:4\(545\)](https://doi.org/10.1061/(asce)0899-1561(2006)18:4(545))
124. Yu, H., Leng, Z., & Gao, Z. (2016). Thermal analysis on the component interaction of asphalt binders modified with crumb rubber and warm mix additives. *Construction and Building Materials*, 125, 168–174. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.08.032>
125. Yusoff, N. I. M. (2012). *Modelling the linear viscoelastic rheological properties of bituminous binders*. University of Nottingham.
126. Zacharias, M., Louw, J., Myburgh, P., & Distin, T. (2007). Bituminous binders for road construction and maintenance. In *Sabita, Manual 2, Fourth Edition* (Vol. 4, Issue August). Sabita. <http://www.sabita.co.za/wp-content/uploads/2013/04/Sabita-asphalt-manual-draft-V10c-260814.pdf><http://www.sabita.co.za/documents/ASNews2-2006.pdf>
127. Zhao, L., Cao, Z., Fang, Z., & Guo, Z. (2013). Influence of fullerene on the kinetics of thermal and thermo-oxidative degradation of high-density polyethylene by capturing free radicals. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 114(3), 1287–1294. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3158-4>
128. Zhu, J. (2016). *Storage Stability and Phase Separation Behaviour of Polymer-Modified Bitumen*. School of Architecture and the Built Environment.
129. Zhu, J., Birgisson, B., & Kringos, N. (2014). Polymer modification of bitumen : Advances and challenges. *European Polymer Journal*, 54, 18–38. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.02.005>
130. Zieliński, J., Bukowski, A., & Osowiecka, B. (1995). An effect of polymers on thermal stability of bitumens. *Journal of Thermal Analysis*, 43(1), 271–277.

<https://doi.org/10.1007/BF02635994>

ANEXOS

Tabela I. Resultados do ensaio de penetração.

	Penetração																	
	A			AH5			AH502.5			AH505			AH507.5			AH5010		
	Repetição			Repetição			Repetição			Repetição			Repetição			Repetição		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
d <sub>1</sub>	56	54	50	38	37	36	31	29	29	21	20	23	19	17	20	13	15	15
d <sub>2</sub>	55	53	53	40	39	37	28	30	28	24	20	25	19	20	21	13	16	17
d <sub>3</sub>	32	52	54	39	40	37	31	28	28	22	22	24	19	19	19	15	17	19
<b>Penetração</b>	37	55	52	39	39	37	30	29	28	22	21	24	19	19	20	14	16	17
$\bar{X}$	<b>52.22</b>			<b>38.11</b>			<b>29.11</b>			<b>22.33</b>			<b>19.22</b>			<b>15.56</b>		
<b>S</b>	<b>3.98</b>			<b>1.26</b>			<b>0.84</b>			<b>1.67</b>			<b>0.69</b>			<b>1.71</b>		

Onde:  $\bar{X}$ - Média; s-Desvio padrão; d<sub>n</sub>- Distância percorrida pela agulha

Tabela II. Resultados do ensaio do ponto de amolecimento

	Ponto de Amolecimento																	
	A			AH5			AH502.5			AH505			AH507.5			AH5010		
	Repetição			Repetição			Repetição			Repetição			Repetição			Repetição		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
T <sub>1</sub>	46	47	46	59	64	60	60	61	60	59	59	59	54	55	54	50	49	51
T <sub>2</sub>	46	48	46	60	64	60	59	61	61	59	59	59	56	57	55	50	50	49
PA	46	48	46	60	64	60	60	61	61	59	59	59	55	56	55	50	50	50
$\bar{X}$	<b>47</b>			<b>63</b>			<b>61</b>			<b>59</b>			<b>55</b>			<b>61</b>		
<b>S</b>	<b>0.94</b>			<b>1.89</b>			<b>0.47</b>			<b>0.00</b>			<b>0.47</b>			<b>0.47</b>		

Onde:  $\bar{X}$ - Média; s-Desvio padrão; T<sub>1</sub>-Temperatura de amolecimento do primeiro anel (°C); T<sub>2</sub>-temperatura de amolecimento do segundo anel (°C); PA – Ponto de amolecimento.

**Tabela III.** Valores do índice de penetração.

Índice de Penetração					
Amostra	Ensaio			$\bar{X}$	S
	1	2	3		
A	-2.04	-1.58	-1.62	-1.75	-0.25
AH5	-0.55	0.32	-0.36	-0.20	0.46
AH5O2.5	-0.55	-0.45	-0.29	-0.43	0.13
AH5O5	-0.31	-0.52	-0.59	-0.47	0.14
AH5O7.5	-1.38	-1.18	-0.81	-1.12	0.29
AH5O10	-1.83	-1.83	-1.93	-1.86	0.06

Onde:  $\bar{X}$ - Média; s-Desvio padrão;

**Nota:** Os valores do índice de penetração de cada ensaio foram obtidos correlacionando os valores de penetração e ponto de amolecimento de cada ensaio (vide equação 1). O índice de penetração corresponde a média dos três ensaios.

**Tabela IV.** Resultados do ensaio de ductilidade.

Amostra	Ductilidade, cm
A	> 100
AH5	26.8
AH5O2.5	19.1
AH5O5	31.6
AH5O7.5	27.4
AH5O10	30.3

**Tabela V.** Resultados de RTFOT.

Amostra	Varição da Massa. %
A	0.077
AH5	0.029
AH5O2.5	-0.014
AH5O5	-0.006
AH5O7.5	-0.026
AH5O10	-0.029

Tabela VI. Resultados da Viscosidade a 165 °C.

Amostra	Viscosidade Pa.s
A	0.08
AH5	0.30
AH5O2.5	0.28
AH5O5	0.24
AH5O7.5	0.24
AH5O10	0.22

Tabela VII. Resultados da TGA.

Amostra	Etapa 1			Etapa 2			Etapa 3			Res., %
	$\Delta m$ , %	T <sub>d1</sub> , °C	T <sub>d2</sub> , °C	$\Delta m$ , %	T <sub>d1</sub> , °C	T <sub>d2</sub> , °C	$\Delta m$ , %	T <sub>d1</sub> , °C	T <sub>d2</sub> , °C	
A	17.3	303.2	411.0	42.7	406.5	486.9	38.4	486.9	567.9	0.19
O	64.4	86.0	339.4	12.9	350.8	370.4	19.8	373.3	511.2	1.5
HDPE	92.3	255.0	453.5	6.6	463.3	526.6	-	-	-	0.6
AH5	25.9	275.3	397.2	37.1	401.0	476.5	32.6	485.1	576.1	0.0
AH5O2.5	27.9	298.6	399.9	36.2	412.6	483.1	31.2	494.4	577.4	0.6
AH5O5	69.5	259.8	487.1	28.4	498.7	579.5	-	-	-	0.7
AH5O7.5	30.9	269.4	410.6	37.7	416.5	487.0	27.3	506.5	578.0	1.4
AH5O10	28.2	248.1	399.1	38.3	400.1	485.1	30.1	496.8	580.9	0.7

Onde:  $\Delta m$  – variação da massa; T<sub>d1</sub> - temperatura de decomposição inicial; T<sub>d2</sub> - temperatura de decomposição final; Res – resíduo.