



República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0901484-5 A2**

(22) Data de Depósito: 15/05/2009
(43) Data da Publicação: 18/01/2011
(RPI 2089)



* B R P I 0 9 0 1 4 8 4 A 2 *

(51) Int.Cl.:
C08L 95/00
C08L 91/06

(54) Título: **COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL**

(73) Titular(es): Petroleo Brasileiro S.A. - Petrobras

(72) Inventor(es): Adriana Tinoco Martins, Diego Fernandes Assumpcao, Leni Figueiredo Mathias Leite, Luis Alberto Herrmann do Nascimento, Luiz Rosa Silva Filho, Margareth Carvalho Coutinho Cravo

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL A presente invenção trata de um processo de preparação de ligante asfáltico modificado por cera de origem natural que se utiliza de um vaso misturador de alto cisalhamento, com aquecimento suficiente para fundir o cimento asfáltico de petróleo enquanto adiciona a cera de origem natural e, eventualmente o copolímero de SBS. A invenção diz respeito também a uma composição de ligante asfáltico modificado por cera de origem natural.



**COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE LIGANTE
ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL**

CAMPO DA INVENÇÃO

5 A presente invenção diz respeito a composição e processo de preparação de ligante asfáltico modificado por uma cera de origem natural, que apresenta uma resistência à deformação permanente e uma resistência a combustíveis superior a dos cimentos asfálticos de petróleos (CAP) comuns, além de permitir uma redução na temperatura de usinagem destes ditos CAP comuns.

10 **FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

Para muitas aplicações o cimento asfáltico de petróleo (CAP) é um ligante suficientemente durável e adesivo para os agregados. No entanto, em rodovias de grande volume de tráfego, aditivos são geralmente empregados para melhorar as propriedades mecânicas dos CAP. Vários
15 aditivos já foram propostos com esta finalidade, por exemplo, polietileno, borracha natural, borracha sintética (copolímero SBR, borracha estireno-butadieno), copolímero SBS estireno-butadieno-estireno, copolímero EVA acetato de vinila-etileno, ácido polifosfórico.

Mais recentemente, ceras sintéticas constituídas de hidrocarbonetos
20 alifáticos têm sido usadas como modificadores de CAP, aumentando sua resistência a deformações permanentes quando submetidos a trânsito de cargas pesadas.

Sabe-se que determinados combustíveis, tais como querosene de aviação, diesel e gasolina danificam o pavimento. Tais combustíveis ao
25 vazarem de veículos em trânsito, dissolvem ou amolecem componentes do ligante asfáltico da mistura betuminosa superficial que pavimentam as rodovias, promovendo uma perda de adesão dos agregados deste revestimento, o que danifica a superfície do pavimento.

A presente invenção apresenta uma composição de ligante asfáltico
30 a qual possui características inovadoras, promovendo uma composição

aperfeiçoada que em mistura com agregados propicia vantagens econômicas significativas e também ao meio ambiente, como por exemplo, usinagem do material a temperaturas mais baixas do que as comumente empregadas, produzindo misturas mornas, reduzindo tanto as emissões
5 como o consumo de combustível em usinas de asfalto. Além disso, apresenta maior resistência a deformação permanente e resistência a vazamentos de combustíveis e óleos lubrificantes sobre revestimentos asfálticos.

TÉCNICA RELACIONADA

10 A literatura técnica especializada faz referência ao uso de ceras parafínicas de petróleo, ou sintéticas, com ponto de fusão acima de 60°C como aditivos para tornar os ligantes asfálticos mais resistentes a combustíveis.

Conforme ensina o processo descrito no documento de patente
15 WO02/16499, parafinas sintéticas de ponto de amolecimento acima de 70°C, obtidas por meio de síntese Fisher-Tropsch, produzidas pela empresa Schumann Sassol e comercializadas com a marca SASOBIT[®], são empregadas como aditivos melhoradores de durabilidade e de resistência a combustíveis em composições a base de betume.

20 O processo descrito no documento de patente WO2004/108830 ensina o emprego de misturas de parafinas, de polietileno, de ceras de ácidos graxos, dotadas de cadeias parafínicas contendo número de átomos de carbono superior a 40 e ponto de amolecimento na faixa de 80 a 90°C e de copolímero de SBS, para compor uma formulação de produto
25 asfáltico que pode ser trabalhado a temperaturas mais baixas, tanto temperatura de usinagem como de fabricação.

Pode ainda ser citado como referência o documento de patente
WO2004/011391, que ensina o uso de compostos de alto peso molecular, tais como ceras de abelha, de carnaúba e ainda ácido carboxílico, ou
30 solvente de hidrocarboneto, para repelir água de bases de pavimentos.

A composição agora proposta pela presente invenção também faz uso de ceras de carnaúba, ou ceras de abelha, como agentes modificadores de cimentos asfálticos de petróleo, sem a necessidade de emprego de solventes.

5 **SUMÁRIO DA INVENÇÃO**

A presente invenção trata de composição de um ligante asfáltico modificado por ceras de origem natural que contêm de 65 a 98%, em peso, de um cimento asfáltico de petróleo e de 1 a 25%, em peso, de uma cera de origem natural. Em algumas situações particulares a composição
10 adicionalmente pode conter de 1 a 8%, em peso, de um copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) do tipo linear.

A presente invenção trata também do processo de preparação deste ligante asfáltico, o qual compreende as etapas de:

- 15 a) fundir o cimento asfáltico de petróleo a uma temperatura de 100 a 170 °C, num vaso equipado com agitador operando em regime de baixo cisalhamento;
- b) adicionar a cera de origem natural sobre o cimento asfáltico de petróleo fundido, mantendo a mistura sob agitação por um período de 30 a 60 minutos; e
- 20 c) elevar a temperatura da mistura para 175 °C se eventualmente a composição for receber uma carga de copolímero SBS, alterando o regime do agitador para funcionar em regime de alto cisalhamento, mantendo a mistura sob agitação por 150 a 200 minutos.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

25 Para que possam ser mais bem compreendidos e avaliados a composição e o processo de preparação do ligante asfáltico modificado por ceras de origem natural serão agora descritos em detalhe. A cera de origem natural empregada na invenção pode ser selecionada entre a cera de carnaúba, a cera de abelha, e mistura das mesmas, em quaisquer
30 proporções.

As ceras de carnaúba são produtos naturais obtidos pelo processamento do pó cerífero bruto, exsudado das palhas da palmeira do mesmo nome, cujo nome latino é *Copernicia prunifera M.* Num processamento típico, as palhas da frente da palmeira – chamadas de olhos – são cortadas e separadas do restante da copa. As palhas da frente da palmeira ainda estão fechadas e o pó que elas produzem resulta em uma cera naturalmente amarela.

As palhas da copa, já maduras, em forma de leques, produzem a cera parda que, depois de refinada, se torna uma cera parda clara. O processo de refino compreende, muitas vezes, numerosas etapas de filtração para adequar a cera ao tipo desejado.

De acordo com o grau de pureza, a cor, e o processo de produção adotado, diferentes tipos de ceras de carnaúba são oferecidos ao mercado.

A análise em laboratório de uma cera de carnaúba típica apresenta tamanho médio de cadeia parafínica de 84 carbonos, com picos intensos de CH₂ e CH₃ referentes a compostos parafínicos lineares e à presença de carboxilas de ésteres e de amidas. Sua caracterização costuma se situar nas seguintes faixas: Penetração a 25°C (ASTM D5), de 1 a 2 mm/10 e o Ponto de Amolecimento (ASTM D36), na faixa de 80 a 85°C.

Em contrapartida, uma cera de abelha típica é um produto com Ponto de Amolecimento na faixa de 62 a 65°C.

Ambas as ceras têm pontos de fusão acima de 80°C e são constituídas de grandes cadeias parafínicas, contendo de 68 a 84 átomos de carbono, que apresentam carbonilas de ésteres, de ácidos graxos, ou de amidas, carbonos insaturados de olefinas e de aromáticos e ainda carbonos alifáticos ligados, tanto a oxigênio comum como a oxigênio de ésteres, ou de éteres, ou de alcoóis.

As composições de cimento asfáltico de petróleo (CAP) modificadas por ceras são mais resistentes à deformação permanente, são resistentes

a combustíveis e propiciam redução da temperatura de usinagem.

Os ligantes asfálticos agora empregados, objeto da presente invenção, apresentam Penetração (ASTM D5), na faixa de 10 a 100 mm/10, Ponto de Amolecimento (ASTM D36), na faixa de 45 a 60°C e
5 Viscosidade Brookfield a 60°C (ASTM D4402), na faixa de 100 a 5000 P.

A vantagem do processo agora proposto se deve ao fato de a modificação do ligante se dar no estado fundido, com a adição direta da cera, sem necessidade de solvente, em uma temperatura na faixa de 100 a 170°C, com agitação por 30 a 60 minutos.

10 Este ligante pode ser usado na proporção de 65 a 98%, com adição de cera de carnaúba, ou de abelha, na proporção de 1 a 25%, preferivelmente, na faixa de 2 a 15%.

Eventualmente, a composição pode conter um copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), em pó ou em grãos, na proporção de 1
15 a 8%. Neste caso, o ligante já modificado com cera deve ser aquecido à temperatura de 175°C, e, após a introdução do SBS, a mistura deve ser feita em agitador que opere em regime de alto cisalhamento por cerca de 150 a 200 minutos.

Uma outra vantagem é que a cera de carnaúba a ser utilizada não
20 precisa ser purificada, pode ser a cera bruta ou refinada, clareada ou somente centrifugada ou ainda, gorda, de cor clara amarelada ou escura.

O SBS empregado é do tipo linear. Entretanto, as ceras, tanto de carnaúba quanto de abelha, devem apresentar ponto de amolecimento da ordem de 60°C a 85°C.

25 O ligante resultante mostrou-se muito adequado para uso em revestimentos betuminosos densos ou porosos. Além disto, permite usinagem a temperaturas de 10°C a 20°C mais baixas do que os ligantes convencionais, dependendo do teor de cera adicionado. Esta redução de temperatura propicia igualmente uma redução do consumo de óleo
30 combustível pela usina, e, por conseguinte, uma redução de emissões de

combustíveis, redução de fumos de asfalto e ainda aumento da resistência ao envelhecimento do ligante. Os revestimentos betuminosos construídos com este ligante são muito resistentes à deformação permanente.

Além destas vantagens, verificou-se que o mesmo é resistente ao ataque de combustíveis, em especial o óleo diesel e o querosene de aviação, recomendando seu emprego em vias sujeitas a receber combustíveis provenientes de vazamentos.

O emprego deste insumo renovável no asfalto propicia ainda a redução de emissões de gases de efeito estufa, contribuindo para a mitigação da mudança climática global.

O uso de cera de carnaúba como modificador de cimentos asfálticos propicia a confecção de pavimentos mais duráveis, tanto ao vazamento de combustíveis em estradas, ruas e aeroportos bem como quanto à formação de trilhas de roda, defeitos que causam desconforto, além de provocar acidentes.

Os Exemplos apresentados a seguir têm por objetivo ilustrar uma forma de concretização do invento, assim como comprovar sua aplicabilidade prática, não constituindo qualquer forma de limitação da invenção.

20 **Exemplo 1**

Efetou-se mistura de 2% de cera de carnaúba com 98% de cimento asfáltico de petróleo (CAP) do tipo 50/70, classificado como PG 58-16 nas especificações americanas SUPERPAVE.

A mistura foi realizada a temperaturas que variaram de 90 a 135°C, sob agitação de baixo cisalhamento a 300 rpm. As características do asfalto modificado resultante são apresentadas na Tabela 1, a seguir.

Os resultados mostram que a temperatura de usinagem do asfalto modificado se reduziu em 8°C, em relação ao CAP de referência, por conta da redução da viscosidade do asfalto modificado. A redução da temperatura de usinagem influi diretamente na redução do consumo de

combustível necessário para aquecer, tanto os ligantes, como os agregados que, em média, são aquecidos a 10°C acima da temperatura a que aquecem os ligantes em usinas de asfalto.

TABELA 1

Ensaio	Asfalto modificado por 2% de cera de carnaúba	CAP 50/70
Viscosidade Brookfield a 135°C, cP	280,0	325
Viscosidade Brookfield a 155°C, cP	124,3	177
Viscosidade Brookfield a 175°C, cP ASTM D 4402	61,2	56
Temperatura de usinagem, °C	148	156
Penetração a 25°C, 1/10mm ASTM D 5	49	68
Ponto de amolecimento, °C ASTM D 36	54,1	46
G*/sen delta a 64 °C, kPa ASTM D 7175	1,528	0,80
Após RTFOT – ASTM D 2872		
Varição em massa, %	(-) 0,104 %	(-) 0,150 %
G*/sen delta a 64°C, kPa	2,453	1,53
Ponto de amolecimento, °C	58,8	50
Após RTFOT / PAV		
G*sen delta a 25°C, kPa	3700	3200
Rigidez S a -6°C, MPa ASTM D 6648	180	183
Parâmetro m a -6°C	0,312	0,307
PG - Grau de desempenho	64-16	58-16

A redução da temperatura de usinagem também se reflete na
 5 redução de emissões de ligante, principalmente dos compostos poliaromáticos. Em países europeus, a "Oil Companies' European Association on Environment, Health and Safety in Refining and Distribution -
CONCAWE – Product Dossier no. 92/104" estabeleceu temperaturas máximas de usinagem como forma de reduzir as emissões. Outro efeito
 10 positivo da redução de temperatura de usinagem é o aumento da resistência do ligante ao envelhecimento, uma vez que esta temperatura é a variável que propicia mais oxidação do ligante, enrijecendo-o e tornando mais susceptível a trincas por fadiga.

O ponto de amolecimento do CAP modificado aumentou em 8°C, em
 15 relação ao CAP de referência, tanto virgem quanto envelhecido,

mostrando maior resistência à deformação permanente. Da mesma maneira o parâmetro reológico das especificações da “*Superior Performing Asphalt Pavement*” (*SUPERPAVE*) relativo à resistência à deformação permanente aumentou de 1PG (“*Performance-graded Binder*”), ou seja, passou de 58 para 64°C. Por outro lado a variação da resistência à fadiga e trincas térmicas foi quase nenhuma, tendo em vista os parâmetros G^* sen delta, S e m, respectivamente, significando que o asfalto enrijeceu a altas temperaturas, mas permaneceu com praticamente a mesma consistência a baixas temperaturas.

10 Exemplo 2

Efetuu-se mistura de 4% de cera de carnaúba com 96% de cimento asfáltico de petróleo (CAP) do tipo 50/70, classificado como PG 70-22 nas especificações americanas *SUPERPAVE*. A mistura foi realizada a temperaturas que variaram de 110 a 135°C, com agitação de baixo cisalhamento (150 rpm). O asfalto modificado resultante apresentou as seguintes características, mostradas na Tabela 2.

TABELA 2

Ensaio	Asfalto modificado por 4% de cera de carnaúba	CAP 50/70
Viscosidade Brookfield a 135°C, cP	358	525
Viscosidade Brookfield a 155°C, cP	137	250
Temperatura de usinagem, °C	150	155
Penetração a 25°C, 1/10mm	42	51
Pto de amolecimento, °C	56,8	52,2
$G^*/\text{sen delta}$ a 64 °C, kPa	4,3	2,7
Após RTFOT		
Varição em massa, %m/m	0,063	0,1
$G^*/\text{sen delta}$ a 64°C, kPa	4,5	2,6
Pto de amolecimento, °C	61,4	57,2
Após RTFOT / PAV		
$G^*\text{sen delta}$ a 25°C, kPa	3640	3718
Rigidez S a -12°C, MPa	155	157
Parâmetro m a -12°C	0,341	0,341
Após RTFOT / PAV e banho por 24 horas a -12°C		
Rigidez S a -12°C, MPa	193	200
Parâmetro m a -12°C	0,308	0,315
PG - Grau de desempenho	67-22	64--22

Os resultados mostram que a temperatura de usinagem reduziu em 5°C, por conta da redução da viscosidade do asfalto modificado. O ponto de amolecimento aumentou em 4°C tanto virgem quanto envelhecido, mostrando maior resistência à deformação permanente.

5 Da mesma maneira o parâmetro reológico das especificações *SUPERPAVE* relativo à resistência à deformação permanente aumento de 64 para 67°C. Por outro lado a variação da resistência à fadiga e trincas térmicas foi quase nenhuma, tendo em vista os parâmetros $G^* \sin \delta$, S e m , respectivamente.

10 Vale ressaltar que o possível teor de parafinas da cera não piorou o módulo de rigidez mesmo quando a amostra de viga foi mantida num banho a -12°C por 24 horas, para dar tempo para ocorrer cristalização da cera, o que poderia aumentar a rigidez da viga.

15 Foi efetuado o ensaio MSCR- ASTM 7405 relativo à medida de recuperação elástica e compliância não recuperável quando o ligante é submetido a carregamento/descarregamento repetido a dois níveis de tensão. O ensaio foi efetuado na temperatura de 64°C. Os resultados obtidos apresentados na Tabela 3 quando comparados aos valores a serem estabelecidos pelas novas especificações *SUPERPAVE* mostram
20 que o ligante modificado por cera de carnaúba apresenta elasticidade comparável a borrachas sintéticas, tendo resistência suficiente para resistir a tráfegos pesados e de baixa velocidade.

TABELA 3

Resultados	CAP tradicional	Com 4% cera	Com 4% SBS	Asfalto borracha	LIMITES
% recuperável a 3200Pa	3	15	61	16	15% (S)
Compliância não recuperável, kPa-1	3,8	0,06	0,8	2,5	4(S) 2(H) 1(V)
S – tráfego normal; H – alto volume de tráfego; V- alto volume de tráfego em baixa velocidade					

Foram efetuados ensaios mecânicos para avaliar o desempenho do

ligante modificado com cera quando em serviço em pavimento. Os resultados de ensaios de módulo dinâmico a 60°C, 5Hz e ainda o ensaio de "flow number" de misturas asfálticas com diferentes modificadores estão apresentados na Tabela 4. Estes ensaios se referem à resistência à

5 deformação permanente. Os maiores valores de módulo e de número de ciclos mostram que a resistência de misturas com a cera é maior do que misturas com ligante tradicional e até mesmo maior que misturas com ligante modificado com copolímero estireno-butadieno-estireno - SBS e ácido polifosfórico – PPA.

TABELA 4

Ensaio	CAP tradicional	Com 4% cera de carnaúba	Modificado com SBS e PPA
módulo dinâmico a 60°C, 5 Hz, MPa	150	807	679
"Flow number", ciclos	<100	240	128

10 Exemplo 3

Foram preparados ligantes com 6 e 10% de cera de carnaúba. Para medir sua resistência a solubilização em querosene de aviação, problema muito comum em revestimentos asfálticos em aeroportos, discos destes ligantes foram confeccionados e colocados em contato com o querosene

15 por até 60 minutos. O mesmo foi efetuado com ligante tradicional. A perda em massa destes discos foi avaliada após 30 e 60 minutos, conforme mostram os resultados da Tabela 5 .

TABELA 5

Resultados, %	CAP tradicional	Com 6% de cera	Com 10% de cera
Após 30 minutos	29	2	0,5
Após 60 minutos	48	3	1,7

A perda em massa é tanto menor quanto maior o teor de cera. Os valores obtidos mostram que 6% de cera reduzem cerca quinze vezes a

20 solubilização do ligante no querosene.

REIVINDICAÇÕES

1. **COMPOSIÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL**, caracterizada por o referido ligante conter de 65 a 98% em peso de um cimento asfáltico de petróleo e de 1 a 25%, em peso, de uma cera de origem natural.
2. **COMPOSIÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o referido ligante opcionalmente conter de 1 a 8%, em peso, de um copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS) do tipo linear.
3. **COMPOSIÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por o cimento asfáltico de petróleo possuir as seguintes propriedades: penetração, na faixa de 10 a 100 mm/10; ponto de Amolecimento, na faixa de 45 a 60 °C; e , viscosidade a 60 °C, na faixa de 100 a 5000 P.
4. **COMPOSIÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por a cera de origem natural ser selecionada entre a cera de carnaúba, a cera de abelha, e mistura das mesmas, em quaisquer proporções.
5. **COMPOSIÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL**, de acordo com a reivindicação 1 ou 4, caracterizada por a cera de origem natural ser, preferencialmente, a cera de carnaúba, bruta ou refinada, clareada ou centrifugada, de cor clara ou escura, possuindo um ponto de fusão na faixa de 60 a 85 °C e estar presente na composição preferencialmente numa faixa de 2 a 15% em peso.
6. **PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE LIGANTE ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL** caracterizado por compreender as etapas de:
- a) fundir o cimento asfáltico de petróleo a uma temperatura de 100 a 170 °C, num vaso equipado com agitador operando em regime de

baixo cisalhamento;

- b) adicionar a cera de origem natural sobre o cimento asfáltico de petróleo fundido, mantendo a mistura sob agitação por um período de 30 a 60 minutos; e
- 5 c) elevar a temperatura da mistura para 175 °C se eventualmente a composição for receber uma carga de copolímero SBS, alterando o regime do agitador para funcionar em regime de alto cisalhamento, mantendo a mistura sob agitação por 150 a 200 minutos.

RESUMO**COMPOSIÇÃO E PROCESSO DE PREPARAÇÃO DE LIGANTE
ASFÁLTICO MODIFICADO POR CERA DE ORIGEM NATURAL**

A presente invenção trata de um processo de preparação de ligante
5 asfáltico modificado por cera de origem natural que se utiliza de um vaso
misturador de alto cisalhamento, com aquecimento suficiente para fundir o
cimento asfáltico de petróleo enquanto adiciona a cera de origem natural
e, eventualmente o copolímero de SBS. A invenção diz respeito também a
10 uma composição de ligante asfáltico modificado por cera de origem
natural.