



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

(21) PI 1106725-0 A2



(22) Data de Depósito: 13/10/2011
(43) Data da Publicação: 05/11/2013
(RPI 2235)

(51) Int.Cl.:
C08L 95/00
C04B 24/36

(54) Título: COMPOSIÇÕES DE LIGANTES
ASFÁLTICOS MODIFICADOS

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

(72) Inventor(es): Adriana Tinoco Martins, Leni Figueiredo
Mathias Leite, Luis Alberto Herrmann do Nascimento, Luiz Rosa Silva
Filho, Marcos Chacur, Sergio Murilo Nunes Rocha

(57) Resumo: COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS - A presente invenção diz respeito a composições de ligantes asfálticos modificados por um resíduo de um biolubrificante ou por um óleo vegetal, para uso no preparo de concreto betuminoso usinado a quente, de concreto betuminoso morno e de emulsão asfáltica, composições estas que fazem com que, tanto o concreto betuminoso usinado a quente quanto o concreto betuminoso morno, preparados com as mesmas apresentem suscetibilidade térmica e resistência à deformação permanente superiores aos concretos betuminosos preparados com cimentos asfálticos de petróleos (CAP) comuns.

COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS

CAMPO DA INVENÇÃO

A presente invenção diz respeito a composições de ligantes asfálticos modificados para preparo e uso alternativo de concreto betuminoso usinado a quente e de concreto betuminoso morno, composições estas que, modificadas por um resíduo de um biolubrificante, ou por um óleo vegetal, fazem com que, tanto o concreto betuminoso usinado a quente – CBUQ, quanto o concreto betuminoso morno, preparados com as mesmas, apresentem suscetibilidade térmica e resistência à deformação permanente superiores aos concretos betuminosos preparados com os ligantes asfálticos convencionais, que são os cimentos asfálticos de petróleo (CAP's).

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

As misturas betuminosas atualmente empregadas na construção de estradas de rodagem seguem, fundamentalmente, duas grandes linhas de preparo.

A primeira linha, conhecida como linha quente, onde os ligantes asfálticos são misturados aos agregados pétreos a altas temperaturas, e cujos produtos finais são conhecidos no Brasil como CBUQ, e, internacionalmente, são chamados de “Hot Mix Asphalts (HMA) pavements”.

A segunda linha, conhecida como linha fria, comporta as chamadas emulsões asfálticas, onde os ligantes asfálticos são misturados aos agregados pétreos à temperatura ambiente.

Essas duas grandes linhas de preparo conseguem, praticamente, eliminar todas as dificuldades técnicas que possam ser encontradas nos locais de construção das estradas, porém apresentam algumas desvantagens, mormente, no que se refere ao meio ambiente.

Em ambas as linhas de preparo, o que se pretende na prática é trabalhar com o ligante asfáltico numa forma líquida, para que este possa

estabelecer com os agregados uma conexão forte que propicie uma consistência ao conjunto, e garanta que o mesmo apresente um desempenho reológico e mecânico compatível com as características de uso da estrada de rodagem.

- 5 Três processos básicos tornam possível a referida liquefação do ligante asfáltico: aquecimento, emulsificação e diluição com solventes.

 O processo de aquecimento consiste em elevar a temperatura do ligante asfáltico até aproximadamente 150°C, e promover a mistura do mesmo com os agregados previamente aquecidos à mesma temperatura, visando a obter uma mistura suficientemente fluida e homogênea, pronta para ser aspergida e compactada na superfície da rodovia, enquanto a temperatura permanece alta.

 Recentemente foram desenvolvidos processos de misturas asfálticas mornas onde as misturas podem ser preparadas a temperaturas de 110°C a 130°C, reduzindo emissões e consumo de combustível. Estas misturas mornas podem ser feitas em equipamentos convencionais por meio de adição de zeólitas, ou de areias úmidas, ou ainda, de aditivos que promovem formação de espuma do ligante durante sua mistura com agregados recobrando melhor os agregados em temperaturas de cerca de 30°C a 40°C abaixo das temperaturas tradicionais.

 O processo de emulsionamento consiste em colocar o ligante asfáltico numa forma líquida, à temperatura ambiente num estado metaestável, utilizando água. O contato com os agregados promove um balanço químico que leva à ruptura da emulsão, fazendo com que o ligante asfáltico se ligue à superfície da rodovia, enquanto a água é drenada para fora da mistura.

 O processo de diluição consiste em diluir o ligante asfáltico com um solvente para reduzir significativamente a viscosidade do mesmo e assim permitir uma mistura adequada com os agregados. Após a aplicação na rodovia o solvente evapora e o capeamento se dá pelo aumento da

consistência da mistura.

Os cimentos asfálticos de petróleo (CAP's) são resíduos dos processos de refino de petróleo, de desasfaltação ou de destilação a vácuo de alta severidade. Classificados de acordo com suas

5 características físico-químicas (especificações brasileiras e européias), ou segundo padrões de desempenho (especificação americana), são considerados ligantes suficientemente duráveis e adesivos para manter os agregados pétreos unidos e com estes compor concretos betuminosos

10 usinados a quente (CBUQ) apropriados à pavimentação de estradas de rodagem convencionais.

Em se tratando de rodovias de grande volume de tráfego, faz-se necessário capeá-las com pavimentos mais flexíveis que requerem cimentos asfálticos de petróleo especiais dotados de propriedades mecânicas aprimoradas o que geralmente se consegue empregando

15 aditivos.

Vários compostos já empregados como aditivos para CAP's com esta finalidade, como por exemplo, os polietilenos, a borracha natural, a borracha sintética (copolímero SBR), os copolímero SBS (estireno-butadieno-estireno), os copolímero EVA (acetato de vinila-etileno), os

20 ácidos polifosfóricos, dentre outros, são citados na literatura especializada. Estudos apresentados na literatura técnica mostram que os CAP's se compõem basicamente de asfaltenos e petrolenos, sendo considerados como constituídos por um sistema coloidal no qual os asfaltenos são a fase dispersa e os petrolenos a fase dispersante. Por definição, os

25 asfaltenos são as frações dos CAP's solúveis em dissulfeto de carbono e insolúveis em n-pentano, na proporção de 50 volumes de n-pentano para um volume de CAP. Os petrolenos são as frações dos CAP's solúveis em 50 volumes de n-pentano por volume de CAP.

Outros autores sugerem que os CAP's podem igualmente ser

30 definidos como sendo compostos por asfaltenos, resinas asfálticas,

frações de hidrocarbonetos, além de pequenas quantidades de parafinas e ainda outros componentes. Neste conceito, os asfaltenos estariam peptizados pelas resinas asfálticas e pelas frações de hidrocarbonetos, ficando dispersos no meio desta maneira.

5 De qualquer modo, a literatura mostra que as propriedades da fração asfáltica dos CAP's é que determinam o grau de adequabilidade do mesmo à pavimentação. Por conseguinte, esta é a fração a ser modificada quando se deseja melhorar as características do CAP para tal aplicação.

10 A patente US 2,877,129 mostra que a elasticidade do pavimento asfáltico a baixas temperaturas é função das propriedades das frações de petrolenos dos CAP's sendo que tais propriedades podem ser modificadas pela incorporação aos CAP's de ésteres orgânicos líquidos de ácidos graxos, mono ou policarboxílicos, uma vez que estes compostos dissolvem
15 bem os asfaltenos e são suficientemente miscíveis nos petrolenos dos CAP's.

É sabido que os óleos vegetais são constituídos de ácidos graxos de cadeia longa, e, assim sendo, são bons solventes para resíduos asfálticos. Por sua vez os resíduos de biolubrificante são constituídos de
20 trimetilolpropanol livre e de uma mistura de ésteres de trimetilolpropanol. Como são todos de origem vegetal, não são tóxicos, nem danosos ao meio-ambiente, seu uso contribui para a redução de gás carbônico na atmosfera, assim como para a diminuição do efeito estufa. Estes compostos têm um ponto de fulgor acima de 150°C, são suficientemente
25 seguros para serem processados nas temperaturas de preparo dos CBUQ.

TÉCNICA RELACIONADA

A literatura técnica especializada não faz referência ao uso de resíduos de biolubrificantes para modificar ligantes asfálticos. Apenas duas citações tratam de assunto correlato.

30 A patente US 6,380,284 ensina a formular um ligante asfáltico

modificado por polímeros que incorpora óleos lubrificantes usados em sua composição, apenas para dar uma destinação mais ecológica a formulação pois o que rege o desempenho da mesma é mesmo o polímero e a patente CN 101205370 ensina a formular um ligante asfáltico
5 modificado por uma cera de poliprolileno, que incorpora um óleo lubrificante convencional para reduzir o odor característico do asfalto usado em pavimentações especiais.

O documento US 5,271,767 ensina uma composição de CAP modificada por óleos vegetais e aditivada com um terpeno para eliminar o
10 odor característico do asfalto. Há também o documento US 2002/026884 que ensina a compor formulações de CAP's modificados por óleos vegetais, desta feita, óleos vegetais polimerizados (usados), para uso em estabilização dos solos que irão suportar construções de estradas de rodagem.

15 As composições propostas pela presente invenção também fazem uso de óleos vegetais e de resíduos de biolubrificantes como agentes modificadores de ligantes asfálticos, mas agora provendo uma destinação diferenciada daquelas que se conhecem até hoje.

As características inovadoras da presente invenção dizem respeito
20 ao processo de usinagem do material asfáltico que é feito a temperaturas mais baixas do que as comumente empregadas nos processos convencionais e, também, ao fato de que as composições da presente invenção, quando usadas para compor concretos betuminosos, possibilitam aos mesmos serem empregados no capeamento de estradas
25 de rodagem de grande volume de tráfego, porque conferem aos mesmos uma menor suscetibilidade térmica, maior resistência à deformação permanente e à formação de trincas por fadiga, além do conhecido ganho em elasticidade reportado na literatura.

Outra vantagem adicional das composições da presente invenção é
30 o aproveitamento de insumos renováveis em produtos de pavimentação, o

que os torna menos tóxicos ao homem e menos agressivos ao meio-ambiente, pois, ao permitirem uma temperatura de usinagem mais baixa do que a normal, promove uma redução no consumo de combustível das usinas, o que significa redução na emissão de poliaromáticos para a atmosfera.

Em países da Europa, a “Oil Companies” European Association on Environment, Health and Safety in Refining Distribution (CONCAWE) – Product Dossier Nº 92/104 - estabeleceu temperaturas máximas de usinagem como forma de reduzir emissões nas usinas de asfalto assim como nos preparos.

Adicionalmente, como as composições da presente invenção apresentam melhor suscetibilidade térmica que os CAP's comuns, as emulsões asfálticas formuladas com a mesma podem passar a ser aplicadas na confecção de pavimentos de baixo a médio volume de tráfego, através das técnicas de tratamento superficial e de tratamento pré-misturado a frio.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

A presente invenção trata de composições de ligantes asfálticos modificados para preparo e uso alternativo de concreto betuminoso usinado a quente e de concreto betuminoso morno, onde os referidos ligantes asfálticos contêm de 80% a 95%, em peso, de um resíduo asfáltico de petróleo e de 5% a 20%, em peso, de um resíduo de um biolubrificante ou, alternativamente, contêm de 80% a 98% em peso de um resíduo asfáltico de petróleo e de 2% a 20%, em peso, de um óleo vegetal.

O concreto betuminoso usinado a quente, o concreto betuminoso morno e a emulsão asfáltica podem ser preparados segundo processos convencionais já de pleno domínio da técnica, apenas utilizando temperaturas mais baixas que as convencionais, com se verá a seguir. Em virtude das propriedades que adquirem ao serem formulados com os ligantes asfálticos da presente invenção, esses produtos ampliam seu

campo de atuação e passam a estar aptos a serem usados na pavimentação de estradas de rodagem com grande volume de tráfego.

Adicionalmente, a composição de ligante asfáltico modificado da presente invenção, também se mostra vantajosa quando utilizada no preparo de emulsões asfálticas, porque, intrinsecamente, como ligante
5 apresenta melhor susceptibilidade térmica do que a do CAP comum.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Para que possam ser mais bem compreendidas e avaliadas, as composições melhoradas de ligantes asfálticos modificados, tanto por um
10 resíduo de biolubrificantes, como por óleos vegetais, para preparo e uso alternativo de concreto betuminoso usinado a quente e de concreto betuminoso morno, serão agora descritas em detalhe.

Para o preparo de um primeiro ligante asfáltico modificado por um resíduo de biolubrificante utilizou-se o processo convencional, onde a
15 modificação do ligante é feita num vaso equipado com sistema de aquecimento com controle de temperatura e agitação, onde os resíduos asfálticos possam ser fundidos e mantidos a temperaturas da ordem de 90°C a 170°C, sob agitação de baixo cisalhamento, em torno de 500 rpm, por um período de 15 a 40 minutos, depois de o dito resíduo de
20 biolubrificante ser adicionado sobre o resíduo asfáltico fundido.

O resíduo de biolubrificante utilizado na presente invenção é uma fração residual gerada no fundo das colunas de destilação usadas em processos de destilação molecular de biolubrificantes sintéticos de soja, realizados a uma temperatura na faixa de 170°C a 200°C e a pressões na
25 faixa de 0,01 atm a 0,05 atm. Tais lubrificantes sintéticos são originários de uma reação de transesterificação do linoleato de metila com o trimetilolpropano. O linoleato de metila, por sua vez, é produzido por meio de um processo de transesterificação do óleo de soja com o álcool metílico.

30 A análise química deste resíduo de biolubrificante revelou que o

mesmo se trata majoritariamente de trimetilolpropanol livre e de uma mistura de ésteres de trimetilolpropanol (provavelmente mono, di e trissubstituído), neopentilglicol e pentaeritritol.

O citado resíduo do processo de destilação molecular de biolubrificantes sintéticos de soja, daqui por diante chamado de resíduo de biolubrificante de soja, é experimental e ainda não está disponível comercialmente.

O processo de preparação de um outro ligante asfáltico, modificado por óleos vegetais, é inteiramente similar ao descrito anteriormente para compor os ligantes asfálticos modificados pelo resíduo de biolubrificante de soja.

Os ligantes asfálticos convencionais de petróleo, compostos com resíduos asfálticos provenientes dos processos de desasfaltação (RASf), ou com resíduos de destilação a vácuo (RV) de alta severidade, e diluídos com correntes mais leves do refino de petróleo, tais como, o gasóleo pesado, o gasóleo de reciclo ou ainda os extratos aromáticos de óleos básicos lubrificantes, apresentam índices de susceptibilidade térmica – IST [calculado conforme equação (1)], na faixa de - 1,5 a - 1,2 e resultados de compliância não recuperável (J_{nr} – “non-recoverable creep compliance”) a 64°C, medidos pelo teste de fluência e relaxação sob tensão múltipla – MSCR (“Multiple Stress Creep and Recovery”), acima de 1 KPa⁻¹.

$$IST = \frac{\{(500) (\log PEN) + (20) (T^{\circ} C) - 195\}}{\{120 - (50) (\log PEN) + (T^{\circ} C)\}} \quad (1)$$

onde: T °C = Ponto de Amolecimento.

PEN = Penetração a 25°C, 100 g, 5 seg.

As composições da presente invenção apresentam resultados de IST abaixo de - 1,0 e resultados de compliância não recuperável a 64°C, cerca de 10% menores do que os dos cimentos asfálticos de petróleo (CAP's) convencionais, mostrando, respectivamente, a melhor susceptibili-

dade térmica e a maior elasticidade desses CAP's modificados.

As características das matérias primas usadas no preparo das composições da presente invenção constam das Tabelas 1 e 2 a seguir.

<u>TABELA 1</u>	
ENSAIOS	RESÍDUO ASFÁLTICO
Penetração a 25°C 1/10 mm (ASTM D5)	1 a 60
Ponto de amolecimento °C (ASTM D36)	45 a 80
Viscosidade dinâmica a 60°C P (ASTM D2171)	2.000 a 100.000

<u>TABELA 2</u>			
PROPRIEDADES	Óleo de Mamona	Óleo de Algodão	Óleo de Palma
Viscosidade a 37,8°C (ASTM D445), cSt	285	37,5	37
Nº de Duplas Ligações	Percentual de Ácidos Graxos		
Mistírico (C=14) 0	-	0,4 - 2,0	-
Palmítico (C=16) 0	1	17 - 31	5,7 - 7,0
Esteárico (C=18) 0	1	1,0 - 4,0	3 - 4
Oléico (C=18) 1	3	13 - 44	20,0 - 20,3
Linoléico (C=18) 2	89,5	33 - 59	52 - 54
Ricinoleico (C=18)1	4,2	-	-
Linolênico (C=18) 3	0,3	0,1 - 2,1	< 0,1

- Os ácidos graxos encontrados nos óleos vegetais diferem em tamanho de cadeia e em número de duplas ligações. Além disso, grupos funcionais podem estar presentes. O óleo de mamona por sua vez é composto de 89,5% de ácido ricinoleico, 4,2% de ácido linoléico, possui menos duplas ligações, que os óleos de palma e algodão. Óleo de mamona apresenta maior viscosidade que os demais óleos vegetais o que o torna mais atraente como aditivo para ligantes asfálticos.

EXEMPLOS

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.

Exemplo 1

Efetuaram-se misturas de 10% e 20%, em peso, de resíduo de biolubrificante de soja com resíduo asfáltico de penetração igual a 1 1/10 mm. As misturas foram realizadas a temperaturas na faixa de 160°C a 175°C com agitação de baixo cisalhamento a 500 rpm.

Os ligantes modificados com resíduo de biolubrificante de soja apresentaram características apresentadas na Tabela 3 em comparação com as classes 2 e 3 das especificações européias de asfaltos duros (EN 13924:2006 “Bitumen and bituminous binders. Specification for hard paving grade bitumens”).

Os resultados mostram que o produto resultante da mistura de 10% e 20%, em peso, de resíduo de biolubrificante de soja com resíduos de desasfaltação de penetração 1 se enquadram nas classes 2 e 3 das especificações européias de asfaltos duros empregados em rodovias de alto volume de tráfego.

<u>TABELA 3</u>				
ENSAIOS	10%	20%	Classe 2 EN 13924	Classe 3 EN 13924
Penetração a 25°C (ASTM D5), 1/10 mm	7	10	10 a 20	-
Ponto de Amolecimento (ASTM D36), °C	70,4	72	58 a 78	60 - 76
Índice de Suscetibilidade Térmica	- 0,8	- 0,1	- 1,5 mín.	-
Viscosidade Dinâmica a 60°C (ASTM D2171), P	70.000	> 15.000	7.000 mín.	-
Viscosidade Cinemática a 135°C (ASTM D445), cSt.	2.581	2.534	700 mín.	-

Viscosidade Cinemática a 155°C (ASTM D445), cSt.	792	728	-	-
Ponto de Ruptura Fraass, °C	8	3	≤ 3	-
RTFOT (ASTM D2872) - Perda em Massa, %	0,2	0,02	10 máx.	-
RTFOT (ASTM D2872) – Aumento do Ponto de Amolecimento, °C	<8	<8	≤ 10	-

A Tabela 4 mostra as propriedades da mistura com 20% de resíduo de biolubrificante de soja em relação às especificações americanas AASHTO M 320 “Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder”.

<u>TABELA 4</u>	
Ensaio/Espec. AASHTO M 320	CAP Mod. com 20% de Resíduo de Biolubrificante de Soja
Cisalhamento Dinâmico	70
Temp. cujo $G^*/\sin \delta \geq 1,0$ kPa, °C	
Após RTFOT	70 ($G^*/\sin \delta = 2,589$)
Cisalhamento Dinâmico	
Temp. cujo $G^*/\sin \delta \geq 2,2$ kPa, °C	
MSCR (ASTM D7405 - 10a) a 64°C, kPa-1 $J_{nr3200} < 4$ Padrão - S $J_{nr3200} < 2$ Pesado - H $J_{nr3200} < 1$ Muito Pesado - V	1,5
MSCR (ASTM D7405 - 10a) a 70°C, kPa-1 $J_{nr3200} < 4$ Padrão - S $J_{nr3200} < 2$ Pesado - H $J_{nr3200} < 1$ Muito Pesado - V	3,4
D7405-10a = Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. $G^*/\sin \delta$ = Deformação Permanente.	

O produto resultante da adição de resíduo de biolubrificante apresenta susceptibilidade térmica excelente e alta viscosidade a 60°C, indicando maior resistência à deformação permanente ($G^*/\sin \delta$), o que é comprovado pelo seu maior PG - grau de desempenho SUPERPAVE –

5 “Superior Performing Asphalt Pavement”, conforme as especificações americanas e os valores de MSCR – “Multiple Stress Creep and Recovery”.

Os valores de MSCR mostram que o produto pode ser empregado em rodovias de tráfego pesado a 64°C e tráfego padrão a 70°C. Este

10 produto pode ser empregado em concretos usinados a quente, ou mornos, ou ainda como matéria prima para preparo de emulsões asfálticas.

Exemplo 2

Efetuuou-se uma mistura de 5%, em peso, de resíduo de biolubrificante de soja com um resíduo asfáltico de penetração 14 1/10

15 mm, que gerou um CAP modificado enquadrado na faixa dos CAP 30/45 da especificação europeia EN 12591 “Bitumen and bituminous binders. Specification for paving grade bitumens”. A mistura foi realizada a uma temperatura de 150°C com agitação de baixo cisalhamento (500 rpm).

A Tabela 5 adiante apresenta os resultados obtidos na análise desse

20 CAP modificado com resíduo de biolubrificante comparado com os limites da especificação brasileira ANP.

<u>TABELA 5</u>		
ENSAIOS	30/45	5% de Resíduo de Biolubrificante de Soja
Penetração a 25°C (ASTM D5), 1/10 mm	30 - 45	40
Ponto de Amolecimento (ASTM D36), °C	52 - 60	54,5
Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)	+ 0,7 a - 1,5	- 0,6
Viscosidade Cinemática a 135°C (ASTM D4402), cP	374 mín.	800

RTFOT (ASTM D2872) Perda em Massa, %	0,5 máx.	0,2
RTFOT (ASTM D2872) Aumento do Ponto de Amolecimento, °C	8 máx.	5

Como pode ser observado, a adição de 5% do resíduo do biolubrificante de soja ao resíduo asfáltico de penetração 14 acarretou a obtenção de ligante de penetração 30/45 de excelente susceptibilidade térmica, alta viscosidade e ponto de amolecimento em relação aos valores
5 limites da especificação europeia, mostrando sua maior resistência a deformações permanentes.

Exemplo 3

Foram efetuados ensaios mecânicos em uma mistura betuminosa, preparada com agregados graníticos e o ligante asfáltico modificado com
10 20%, em peso, de resíduo de biolubrificante de soja preparado conforme descrito no Exemplo 1.

Conforme mostra a Tabela 6 abaixo a mistura de agregados graníticos apresentava uma granulometria de 19 mm de tamanho nominal máximo, 4% de vazios, e, 4,8%, em peso, de ligante asfáltico modificado.

<u>TABELA 6</u>				
COMPOSIÇÃO GRANULOMÉTRICA - MISTURA				
AMOSTRA	Fração %	Peneiras	% Passante	% Retida Acumulada
Brita 1	44,00	50,00	100,00	0,00
Brita 0	22,00	37,50	100,00	0,00
Pó de pedra	34,00	25,00	100,00	0,00
	0,00	19,00	94,50	5,50
	0,00	12,50	78,22	21,78
Total	100,00	9,50	67,59	32,41
		4,75	45,30	54,70
		2,00	32,13	67,87

		1,18	26,94	73,06
		0,60	19,80	80,20
		0,30	12,50	87,50
		0,15	6,61	93,39
		0,075	3,06	96,94

A mistura apresentou resistência a tração (ASTM D 7313) de 1,8 MPa e o ensaio de dano por umidade induzida (AASHTO T283) revelou que a relação entre os corpos de prova antes e depois do condicionamento, sem emprego de melhorador de adesividade, foi de 0,7

5 conforme mostra a Tabela 7, indicando boa adesividade.

<u>TABELA 7</u>					
Amostra	Condiciona- mento	Vazios Médios %	Grau de Saturação Médio, %	Resistência à Tração Média, MPa	Relação Condicionada / Relação não Condicionada
5096	Condicionada	5,8	76,99	0,79	0,7
	Não condicionada	5,6		1,18	

Na Tabela 8 são apresentados os resultados de módulo dinâmico (E^*) a 25°C e a 60°C, bem como os resultados de número de fluência (“flow number” – FN – NCHRP RPT 580) (resistência à deformação permanente) e de parâmetro de desempenho – PD, definido como a

10 relação entre o módulo dinâmico E^* a 60°C, 5 Hz e a 25°C, 10 Hz, segundo a equação (2) abaixo, que calcula a susceptibilidade térmica da mistura. São apresentados resultados de misturas com diferentes ligantes asfálticos com vistas a determinar as vantagens da modificação com resíduo de biolubrificante de soja em relação aos CAP’s convencionais.

$$PD = (E^*_{60^\circ\text{C}, 5 \text{ Hz}} \times \sin \delta) / [(E^*_{60^\circ\text{C}, 10 \text{ Hz}}) / \cos \delta] \quad (2)$$

TABELA 8						
Amostras	E* a 25°C, 10 Hz, MPa	Ângulo de Fase a 25°C	E* a 60°C, 5 Hz, MPa	Ângulo de Fase a 25°C, °	FN, N° de Aplicações de Carga	PD
CAP Pen. 30	12455	18,3	639	32,6	376	0,30
CAP Pen. 45	7317	23,5	309	24,4	143	0,26
CAP Pen. 50	6097	22,9	262	30,3	99	0,22
CAP Pen. 70	5532	25,5	225	24,5	108	0,23
CAP Mod. com Biolub. Pen. 10	7981	23,6	512,5	30,8	240	0,31
CAP Pen. 30/45	10103	19,9	394	30,0	130	0,23

A Tabela mostra que o asfalto modificado com resíduo de biolubrificante de soja tem alto “flow number” e alto módulo a alta temperatura, e, portanto alta resistência à deformação permanente. Seu módulo a 25°C não é dos mais altos, para a penetração de 10 dmm, significando que sua rigidez não é tão alta, o que sugere uma resistência adequada à formação de trincas por fadiga. O PD deste CAP modificado é o maior de todas as amostras estudadas, significando que o mesmo possui a melhor susceptibilidade térmica das amostras testadas.

Exemplo 4

10 Efetuou-se uma mistura de 10%, em peso, de óleo de algodão com um resíduo asfáltico de penetração 1 1/10 mm, que gerou um CAP modificado enquadrado na faixa dos CAP 30/45 da especificação brasileira Resolução ANP N° 07/08. A mistura foi realizada a uma temperatura de 170°C com agitação de baixo cisalhamento (500 rpm).

15 A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos na análise comparativa desse CAP modificado com de óleo de soja com um CAP 30/45 convencional, produzido a partir do mesmo RASF que gerou o CAP modificado.

<u>TABELA 9</u>		
ENSAIOS	CAP 30/45	CAP Modif. com 10% de Óleo de Algodão
Viscosidade Brookfield a 135°C (ASTM D4402), cP	400	505
Viscosidade Brookfield a 155°C (ASTM D4402), cP	287,5	230
Viscosidade Dinâmica a 60°C (ASTM D2171), P	3.000	4.500
Penetração a 25°C (ASTM D5), 1/10 mm	34	42
Ponto de Amolecimento (ASTM D36), °C	52	53,5
Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)	- 1,5	- 0,8
Grau de Desempenho SUPERPAVE, PG	64 - 16	70 - 16

A análise comparativa mostra que o CAP modificado apresenta um índice de suscetibilidade térmica menor do que a do seu similar convencional e uma viscosidade dinâmica a 60°C considerada alta para um ligante asfáltico de penetração acima de 40 dmm. Tal fato ratifica o maior PG do CAP modificado que é um índice utilizado pela especificação americana SUPERPAVE e que indica não só que o produto está apto a funcionar sob uma faixa mais ampla de temperatura de serviço, como também que o produto possui uma maior resistência à deformação permanente do que o seu similar convencional.

10 Exemplo 5

Efetuuou-se uma mistura de 5%, em peso, de óleo de palma com um resíduo de vácuo (RV) de penetração 14, que gerou um CAP modificado enquadrado na faixa dos CAP 30/45 da especificação brasileira Resolução ANP nº 07/08. A mistura foi realizada a uma temperatura de 160°C com agitação de baixo cisalhamento (500 rpm).

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos na análise comparativa desse CAP modificado com de óleo de palma com um CAP 30/45 convencional, produzido a partir do mesmo RASF que gerou o CAP modificado.

<u>TABELA 10</u>		
ENSAIOS	CAP 30/45	CAP Modif. com 5% de Óleo de Palma
Penetração a 25°C (ASTM D5), 1/10 mm	33	37
Ponto de Amolecimento (ASTM D36), °C	52,5	53,4
Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)	- 1,5	- 1,0
Viscosidade Cinemática a 135°C (ASTM D445), cSt.	509,5	
RTFOT (ASTM D2872) - Perda em Massa, %	- 0,4	- 0,1
RTFOT (ASTM D2872) - Aumento do Ponto de Amolecimento, °C	7	3,6
RTFOT (ASTM D2872) - Penetração Retida, dmm	57	73
Temperatura em que $G^*/\sin \delta = 5000$ MPa após RTFOT/PAV, °C	31	28
Grau de Desempenho SUPERPAVE, PG	64 - 16	70 - 16

A análise comparativa mostra que o CAP modificado apresenta um excelente resultado de suscetibilidade térmica e que o mesmo ainda é melhor do que o do seu similar convencional.

- Mostra também que é melhor o desempenho do CAP modificado em termos de resistência à fadiga, propriedade esta medida pelo parâmetro $G^*/\sin \delta$, nos ensaios RTFOT/PAV, que indica uma redução de 3°C na temperatura medida para o CAP modificado.

O óleo vegetal melhora o grau de desempenho PG para este tipo de petróleo em 6°C.

10 Exemplo 6

Efetuaram-se duas misturas. A primeira adicionando 3%, em peso, de óleo de mamona num CAP 30/45 acabado para produzir um CAP modificado enquadrado na faixa dos CAP 50/70 da especificação brasileira Resolução ANP Nº 07/08 e a segunda adicionando 5%, em peso, de óleo

de mamona num resíduo asfáltico de penetração 14 1/10 mm, para produzir um CAP modificado enquadrado na faixa dos CAP 30/45 da citada especificação brasileira. As misturas foram feitas a temperaturas de 110°C sob agitação de baixo cisalhamento (200 rpm).

- 5 As Tabelas 11 e 12 apresentam os resultados obtidos na análise comparativa desses CAP's modificados com de óleo de mamona com os seus similares convencionais de mesma faixa de especificação, produzidos a partir do mesmo RASF que geraram os CAP's modificados.

- 10 Os resultados apresentados na Tabela 11 mostram que o CAP modificado possui uma melhor suscetibilidade térmica do que a do seu similar convencional. Esta melhoria pode ser visualizada através dos valores reportados para os índices de suscetibilidade térmica e grau de desempenho SUPERPAVE que repercutiram positivamente na resistência à formação de trincas por fadiga que, quando medida pelo parâmetro
- 15 $G^*/\sin \delta$, nos testes RTFOT/PAV, passou de 28°C para 25°C.

<u>TABELA 11</u>		
ENSAIOS	CAP 50/70	CAP 30/40 Modif. com 3% de óleo de Mamona
Penetração a 25°C (ASTM D5), 1/10 mm	52	55
Ponto de Amolecimento (ASTM D36), °C	48,5	50
Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)	- 1,5	- 1,0
Viscosidade Cinemática a 135°C (ASTM D445), cSt	302	340
RTFOT (ASTM D2872) - Perda em Massa, %	- 0,4	- 0,37
RTFOT (ASTM D2872) - Aumento do Ponto de Amolecimento, °C	6	6
Grau de Desempenho SUPERPAVE, PG	58 - 16	64 - 16
Temperatura em que $G^*/\sin \delta = 5000$ MPa, após RTFOT/PAV, °C	28	25

<u>TABELA 12</u>		
ENSAIOS	CAP 30/45	CAP Modif. com 5% de óleo de mamona
Viscosidade Brookfield a 135°C (ASTM D4402), cP	509,5	484,3
Viscosidade Brookfield a 155°C (ASTM D4402), cP	287,5	237,2
Penetração a 25°C (ASTM D5), 1/10 mm	34	37
Ponto de amolecimento (ASTM D36), °C	52	54,3
Índice de Suscetibilidade Térmica (IST)	- 1,5	- 0,8
Grau de Desempenho SUPERPAVE, PG	64 - 16	70 - 16
Temperatura em que $G^*/\sin \delta = 5000$ MPa, após RTFOT/PAV, °C	31	28
MSCR (ASTM D7405 - 10a) a 70°C, kPa-1 $J_{nr3200} < 4$ Padrão - S $J_{nr3200} < 2$ Pesado - H $J_{nr3200} < 1$ Muito Pesado - V	-	3,5
$(J_{nr3200} - J_{nr100})/J_{nr100} < 0,75,$	-	0,089

A adição de 5% de óleo de mamona ao resíduo de vácuo, cujos resultados obtidos estão mostrados na Tabela 12, forneceu valores muito semelhantes aos reportados na Tabela 10 relativos ao CAP modificado por óleo de soja. As viscosidades desta mistura ficaram apenas um pouco mais altas devido a maior viscosidade do óleo de mamona. De modo geral, a adição de óleo se mostrou efetiva para melhoria de susceptibilidade térmica dos ligantes oriundos de petróleos brasileiros.

Torne-se evidente para os especialistas na matéria que as referidas composições podem ser compostas com diferentes óleos vegetais, os quais podem ser selecionados de um grupo de óleos naturais que

compreende os óleos de: soja, mamona, colza, girassol, amendoim, dendê, algodão, babaçu, palma e milho, ou suas misturas, conforme a disponibilidade dos mesmos.

REIVINDICAÇÕES

- 1- COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS, caracterizadas por as referidas composições conterem de 80% a 95%, em peso, de um resíduo asfáltico de petróleo e de 5% a 20%, em peso, de um resíduo de um biolubrificante de soja resultante da reação de transesterificação do linoleato de metila com álcoois superiores, selecionados de um grupo composto pelo trimetilolpropanol, neopentilglicol e pentaeritritol e produzirem concretos betuminosos usinados a quente e concretos betuminosos mornos adequados ao capeamento de estradas de rodagem de grande volume de tráfego.
- 2- COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por as referidas composições serem compostas com um resíduo asfáltico de petróleo proveniente de um processo de refino de petróleo selecionado entre os processos de desasfaltação e de destilação a vácuo, podendo ainda ser o próprio cimento asfáltico de petróleo comercial.
- 3- COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por as referidas composições serem compostas com um resíduo asfáltico proveniente de processo de desasfaltação ou destilação a vácuo que possua as seguintes propriedades: penetração, na faixa de 1 a 60 1/10 mm, ponto de amolecimento na faixa de 45°C a 80°C e viscosidade a 60°C na faixa de 2.000 P a 100.000 P.
- 4- COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS, de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas por as referidas composições serem compostas com um resíduo de um biolubrificante de soja que é uma fração residual gerada no fundo das colunas de destilação usadas em processos destilação molecular de biolubrificantes sintéticos de soja, realizados a uma temperatura na faixa de 170°C a 200°C e a pressões na faixa de 0,01 atm a 0,05 atm.

- 5- COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS, caracterizadas por as referidas composições conterem de 80% a 98%, em peso, de um resíduo asfáltico de petróleo e de 2% a 20%, em peso, de um biolubrificante derivado de óleo vegetal selecionado entre um grupo de óleos naturais que compreende os óleos de soja, mamona, colza, girassol, amendoim, dendê, algodão, babaçu, palma, milho, e mistura dos mesmos, e produzirem concretos betuminosos usinados a quente e concretos betuminosos mornos adequados ao capeamento de estradas de rodagem de grande volume de tráfego.
- 5
- 10 7- COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS, de acordo com a reivindicação 6, caracterizadas por as referidas composições serem compostas com um resíduo asfáltico de petróleo proveniente de um processo de refino de petróleo selecionado entre os processos de desasfaltação e de destilação, podendo ser ainda o próprio cimento asfáltico de petróleo.
- 15
- 8- COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS, de acordo com a reivindicação 5, caracterizadas por as referidas composições serem compostas com um resíduo asfáltico proveniente de processo de desasfaltação ou destilação a vácuo que possua as seguintes propriedades: penetração, na faixa de 1 a 60 1/10 mm, ponto de amolecimento na faixa de 45°C a 80°C e viscosidade a 60°C na faixa de 2.000 P a 100.000 P.
- 20

RESUMO**COMPOSIÇÕES DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS**

A presente invenção diz respeito a composições de ligantes asfálticos modificados por um resíduo de um biolubrificante ou por um óleo vegetal, para uso no preparo de concreto betuminoso usinado a quente, de concreto betuminoso morno e de emulsão asfáltica, composições estas que faz com que, tanto o concreto betuminoso usinado a quente, quanto o concreto betuminoso morno, preparados com as mesmas apresentem suscetibilidade térmica e resistência à deformação permanente superiores aos concretos betuminosos preparados com cimentos asfálticos de petróleo (CAP) comuns.