



UNIVERSIDADE
ESTADUAL de LONDRINA

MATHEUS VINICIUS ALMEIDA ALVES

**INCORPORAÇÃO DE GLICERINA BRUTA E BORRA
OLEOSA DA INDÚSTRIA DO BODIESEL EM CIMENTO
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**

MATHEUS VINICIUS ALMEIDA ALVES

**INCORPORAÇÃO DE GLICERINA BRUTA E BORRA
OLEOSA DA INDÚSTRIA DO BIODIESEL EM CIMENTO
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, para obtenção do título de Mestre.
Orientador: Prof. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes
Coorientador: Prof. Dr. Adalberto Leandro Faxina

Londrina - PR
2023

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

Alves, Matheus.

Incorporação de glicerina bruta e borra oleosa da indústria do biodiesel em cimento asfáltico de petróleo / Matheus Alves. - Londrina, 2023.
65 f.

Orientador: Carmen Guedes.

Coorientador: Adalberto Faxina.

Dissertação (Mestrado em Bioenergia) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, 2023.

Inclui bibliografia.

1. Biocombustíveis - Tese. 2. Asfalto - Tese. 3. Glicerina - Tese. 4. Borra - Tese. I. Guedes, Carmen. II. Faxina, Adalberto. III. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Bioenergia. IV. Título.

MATHEUS VINICIUS ALMEIDA ALVES

**INCORPORAÇÃO DE GLICERINA BRUTA E BORRA
OLEOSA DA INDÚSTRIA DO BODIESEL EM CIMENTO
ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**

Dissertação apresentada à Universidade Estadual de Londrina - UEL, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Bioenergia, para obtenção do título de Mestre.

Orientador: Prof. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes

Coorientador: Prof. Dr. Adalberto Leandro Faxina

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dra. Carmen Luísa Barbosa Guedes
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Juliani Chico Piai Paiva
Universidade Estadual de Londrina - UEL

Milena Martins Andrade
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
- UTFPR

Londrina, ____ de ____ de ____.

AGRADECIMENTOS

Expresso meus agradecimentos aos meus pais pelo constante incentivo e por serem o alicerce dos meus sonhos.

À minha orientadora, Prof.^a Dr.^a Carmen Luísa Barbosa Guedes, manifesto minha gratidão pelos preciosos conselhos no âmbito acadêmico e pessoal, pela paciência e por toda a orientação durante o mestrado. Levarei consigo esses ensinamentos para toda a minha vida.

Ao Prof.^o Dr. ^o Adalberto Leandro Faxina, agradeço pela coorientação, pelo acolhimento na cidade de São Carlos e por todos os ensinamentos que contribuíram para este trabalho e para minha formação.

Gostaria também de agradecer aos membros do Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia (LaQuiBio) da UEL em Londrina - PR e do Laboratório de Estradas da USP em São Carlos-SP.

Meus agradecimentos se estendem aos colegas de turma, com os quais desenvolvemos atividades em diversas temáticas e áreas ao longo do curso.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Quem não ouve a melodia, acha maluco quem
dança.

Oswaldo Montenegro

RESUMO

ALVES, Matheus. **Incorporação de glicerina bruta e borra oleosa da indústria do biodiesel em cimento asfáltico de petróleo**. 2023. 75 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

O cimento asfáltico de petróleo (CAP) é regulamentado pela Agência Nacional de Petróleo e Biocombustíveis (ANP) é classificado com base na sua penetração, a adotada neste estudo foi o CAP 50/70, produto amplamente utilizado em território nacional devido à sua recomendação para rodovias ou vias urbanas com tráfego de baixo a moderado. O objetivo desta pesquisa é avaliar as características e propriedades do ligante asfáltico de petróleo em mistura com glicerina bruta, coproduto do biodiesel, e borra oleosa resultante da neutralização do óleo vegetal, através da regulamentação ANP Nº 19 de 2006. Para esse propósito, foi selecionada uma amostra como referência padrão contendo 100% de CAP 50/70, além de outras doze amostras preparadas com CAP 50/70 em combinação com os ligantes alternativos: glicerina bruta em percentuais relativos (1, 2, 3, 4, 6 e 8%) e/ou borra oleosa (1, 2, 3, 4, 6 e 8%). Os ensaios conduzidos incluíram o ensaio de penetração, no qual as amostras com percentuais iniciais de glicerina e/ou borra oleosa (CAP 50/70 G2, CAP 50/70 G4, CAP 50/70 G6, CAP B2, CAP G1B1 e CAP 50/70 G2B2) obtiveram resultados de classificação para CAP 30/45, especificação recomendada para tráfego intenso. A amostra (CAP 50/70 B8) obteve uma classificação para CAP 85/100, pouco utilizado devido ao comportamento reológico do ligante asfáltico, capaz de causar deformações permanentes e inviabilizar sua utilização. No ensaio de ponto de amolecimento, todas as incorporações alcançaram o mínimo estabelecido pela norma ANP Nº 19 para o CAP 50/70, mesmo com resultados de classificação diferentes obtidos no ensaio de penetração para o CAP 50/70, não é viável utilizar os parâmetros dessas classificações, uma vez que as amostras são compostas majoritariamente por CAP 50/70. Para a viscosidade rotacional a incorporação de glicerina bruta e/ou borra oleosa resulta em uma redução da viscosidade comparado ao CAP 50/70, impactando a minimização de consumo de energia nos procedimentos aos quais os ligantes são submetidos. O ensaio de ponto de fulgor, apenas 5 amostras atingiram a temperatura mínima de 235 °C exigida pela ABNT NBR 11341. Essas amostras foram o CAP 50/70 G2, CAP 50/70 G4, CAP 50/70 B2, CAP 50/70 B4 e CAP 50/70 G1B1, evidenciando as amostras com percentuais iniciais de incorporação de glicerina bruta e/ou borra oleosa não alteram bruscamente o ponto de fulgor do CAP 50/70 mantendo assim os padrões de segurança para o manuseio e aplicação do CAP. Com ensaio de ductilidade, todas as amostras atingiram o limite máximo de 100 cm, com exceção da amostra B8, que se rompeu a 90,8 cm, esses resultados preservam características essenciais para garantir a durabilidade e o desempenho adequado das vias asfaltadas. Quanto ao índice de susceptibilidade térmica, as amostras CAP 50/70 G8, CAP 50/70 B4, CAP 50/70 B6, CAP 50/70 B8, CAP 50/70 G3B3 e CAP 50/70 G4B4 estão dentro do padrão exigido pela ANP Nº 19 (-1,5 a +0,7) para um bom ligante asfáltico. Conclui-se que a incorporação de glicerina bruta e/ou borra oleosa apresentou resultados positivos no CAP, principalmente nos teores iniciais de incorporação, nos quais foram alcançados os parâmetros normatizados pela ANP, destacando-se a amostra CAP 50/70 B4, que atendeu a todos os parâmetros para o CAP 50/70.

Palavras-chave: asfalto, modificado, bioenergia, transportes, ligante.

ABSTRACT

ALVES, Matheus. **Incorporation of crude glycerin and oily sludge from the biodiesel industry in petroleum asphalt cement**. 2023. 75 f. Dissertação (Mestrado em Bioenergia) – Centro de Ciências Exatas, Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2023.

Petroleum asphalt cement (CAP) is regulated by the National Agency for Petroleum and Biofuels (ANP) and is classified based on its penetration, the one adopted in this study was CAP 50/70, a product widely used in the national territory due to its recommendation for highways or urban roads with low to moderate traffic. The objective of this research is to evaluate the characteristics and properties of the petroleum asphalt binder mixed with crude glycerin, a co-product of biodiesel, and oily sludge resulting from the neutralization of vegetable oil, through ANP regulation No. 19 of 2006. For this purpose, it was selected a sample as a standard reference containing 100% CAP 50/70, in addition to another twelve samples prepared with CAP 50/70 in combination with the alternative binders: crude glycerin in relative percentages (1, 2, 3, 4, 6 and 8%) and/or oily sludge (1, 2, 3, 4, 6 and 8%). The tests carried out included the penetration test, in which samples with initial percentages of glycerin and/or oily sludge (CAP 50/70 G2, CAP 50/70 G4, CAP 50/70 G6, CAP B2, CAP G1B1 and CAP 50 /70 G2B2) obtained classification results for CAP 30/45, recommended specification for heavy traffic. The sample (CAP 50/70 B8) obtained a classification for CAP 85/100, little used due to the rheological behavior of the asphalt binder, capable of causing permanent deformations and making its use unfeasible. In the softening point test, all incorporations reached the minimum established by ANP N° 19 for CAP 50/70, even with different classification results obtained in the penetration test for CAP 50/70, it is not feasible to use the parameters of these classifications, since the samples are composed mostly of CAP 50/70. For rotational viscosity, the incorporation of crude glycerin and/or oily sludge results in a reduction in viscosity compared to CAP 50/70, impacting the minimization of energy consumption in the procedures to which the binders are submitted. In the flash point test, only 5 samples reached the minimum temperature of 235 °C required by ABNT NBR 11341. These samples were CAP 50/70 G2, CAP 50/70 G4, CAP 50/70 B2, CAP 50/70 B4 and CAP 50/70 G1B1, showing that samples with initial percentages of incorporation of crude glycerin and/or oily sludge do not abruptly change the flash point of CAP 50/70, thus maintaining safety standards for the handling and application of CAP. With the ductility test, all samples reached the maximum limit of 100 cm, with the exception of sample B8, which broke at 90.8 cm. These results preserve essential characteristics to guarantee the durability and adequate performance of asphalted roads. As for the thermal susceptibility index, the samples CAP 50/70 G8, CAP 50/70 B4, CAP 50/70 B6, CAP 50/70 B8, CAP 50/70 G3B3 and CAP 50/70 G4B4 are within the standard required by ANP N° 19 (-1.5 to +0.7) for a good asphalt binder. It is concluded that the incorporation of crude glycerin and/or oily sludge showed positive results in the CAP, mainly in the initial levels of incorporation, in which the parameters standardized by the ANP were reached, highlighting the CAP 50/70 B4 sample, which met to all parameters for the CAP 50/70.

Key-words: asphalt, modified, bioenergy, transport, binder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Comportamento de matérias elástico, viscoso e viscoelástico	19
Figura 2 - Esquema do ensaio de penetração.	27
Figura 3 - Expressão de resultado ensaio de Viscosidade Brookfield com temperatura de usinagem e compactação.	29
Figura 4 - Camadas Pavimento flexível (corte transversal).	31
Figura 5 - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais. ...	33
Figura 6 - Análise termogravimétrica da glicerina bruta.....	34
Figura 7 - Exportação de glicerina bruta e glicerol no ano de 2021.....	35
Figura 8 - Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel.	38
Figura 9 - Participação de matérias-primas para a produção de biodiesel em 2021	39
Figura 10 - Preparo das amostras com misturador mecânico, manta aquecida e controlador de temperatura.	44
Figura 11 - Equipamento de Ponto de amolecimento – método anel e bola NBR 6560.	45
Figura 12 - Equipamento Viscosímetro Digital Brookfield – viscosidade rotacional em temperatura elevada NBR 15184.	48
Figura 13 - Equipamento Ponto de Fulgor Vaso Aberto Cleveland 11341.	49
Figura 14 - Equipamento Ductilômetro NBR 6293.....	50

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Aplicação da glicerina nos setores da indústria.....	35
Gráfico 2 - Penetração em décimos de milímetros do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) modificado com 2, 4, 6 e 8% de glicerina bruta (G2, G4, G6 e G8), borra oleosa (B2, B4, B6 e B8) e ambos (G1B1, G2B2, G3B3 e G4B4)	54
Gráfico 3 - Temperatura de ponto de amolecimento do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) modificado com 2, 4, 6 e 8% de glicerina bruta (G2, G4, G6 e G8), borra oleosa (B2, B4, B6 e B8) e ambos (G1B1, G2B2, G3B3 e G4B4).	57
Gráfico 4 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Glicerina Bruta a utilizando (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos.	59
Gráfico 5 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Borra oleosa utilizando (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos	61
Gráfico 6 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Glicerina e Borra oleosa (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos	62
Gráfico 7 - Temperatura de ponto de fulgor do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) modificado com 2, 4, 6 e 8% de glicerina bruta (G2, G4, G6 e G8), borra oleosa (B2, B4, B6 e B8) e ambos (G1B1, G2B2, G3B3 e G4B4)	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Referência de ligantes alternativos (bioligante) empregados no CAP 50/70.	23
Tabela 2 - Oleaginosas disponíveis no Brasil.	37
Tabela 3 - Composição em ácidos graxos dos óleos vegetais de cada espécie.	37
Tabela 4 - Amostras de cimento asfáltico de petróleo modificado contendo diferentes percentuais de glicerina bruta e/ou borra oleosa em mistura com o CAP 50/70	43
Tabela 5 - Determinação da penetração (em décimos de milímetros 0,1 mm) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 6567 (Determinação da Penetração) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos	52
Tabela 6 - Determinação do ponto de Amolecimento (temperatura em °C) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 6560 (Método do Anel e Bola) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos.	56
Tabela 7 - Determinação Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Glicerina Bruta (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos.	58
Tabela 8 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Borra Oleosa (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos.	60
Tabela 9 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Glicerina Bruta e Borra Oleosa (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos	61
Tabela 10 - Determinação do ponto de fulgor (temperatura em °C) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 11341 (Determinação dos pontos de fulgor e de combustão e vaso aberto Cleveland)	

especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos63

Tabela 11 - Determinação da ductilidade (comprimento em cm) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 6293 (Determinação da ductilidade) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos66

Tabela 12 - Determinação do índice de susceptibilidade térmica do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a Equação 1ª especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos 67

LISTA DE QUADROS

Quadro 1- Norma brasileira e americana do Ensaio de Penetração.....	24
Quadro 2 - Norma brasileira e americana do Ensaio Ponto de amolecimento	24
Quadro 3 - Norma brasileira e americana do Ensaio Viscosidade Brookfield.....	25
Quadro 4 - Norma brasileira e americana do Ensaio Ponto de fulgor	25
Quadro 5 - Norma brasileira e americana do Ensaio Ductilidade	25
Quadro 6 - Norma americana do Ensaio Variação em Massa	25
Quadro 7 - Especificações da ANP para CAP 50/70.....	26

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
0,1 mm	Décimos de Milímetros
ABIOVE	Associação Brasileira das Indústrias de Óleos Vegetais
ABIQUM	Associação Brasileira da Indústria Química
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CAP BX	Cimento Asfáltico de Petróleo com adição de Borra Oleosa e %
CAP GX	Cimento Asfáltico de Petróleo com adição de Glicerina Bruta e %
CAP GXBX	Cimento Asfáltico de Petróleo adição de Glicerina Bruta e Borra Oleosa e %
cm	Centímetros
cP	Centipoise
DOU	Diário Oficial da União
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
LaQuiBio	Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia
ME	Ministério da Economia
NBR	Norma técnica brasileira
°C	Graus Celsius
PEN	Penetração a 25 °C, 100g, 5 seg
RTFOT	Rolling Thin-Film Oven Test
T °C	Temperatura Ponto de amolecimento
TC	Temperatura de compactação
TD/DTG	Curvas termogravimétricas
TU	Temperatura de usinagem
UEL	Universidade Estadual de Londrina

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	17
1.1	Cimento Asfáltico De Petróleo (CAP).....	18
1.1.1	Cimento Asfáltico de Petróleo com adição de Bioligantes	20
1.1.2	Regulamentação, legislação e produção do cimento asfáltico de petróleo.....	24
1.1.3	Ensaio de caracterização do cimento asfáltico de petróleo.....	27
1.1.4	Pavimentos flexíveis	30
1.2	Glicerina Bruta	32
1.2.1	Glicerina coproduto da indústria do biodiesel no brasil	34
1.3	Óleo Vegetal	36
1.3.1	Produção de biodiesel no brasil	38
1.4	Borra Oleosa Definição, Composição E Características	39
2	OBJETIVOS	41
2.1	Objetivo Geral	41
2.1	Objetivos Específicos	41
3	METODOLOGIA	42
3.1	Materiais	42
3.2	Métodos	42
3.2.1	Preparo das amostras de CAP modificado com glicerina bruta e/ou borra oleosa.....	43
3.2.2	Ensaio de qualidade do ligante asfáltico de petróleo com glicerina e/ou borra oleosa	44
3.2.2.1	Ponto de amolecimento de acordo com a ABNT NBR 6560:2016 ...	44
3.2.2.2	Ensaio de penetração de acordo com a ABNT NBR 6576:2007	46
3.2.2.3	Viscosidade Brookfield de acordo com a ABNT NBR 15184:2004 ..	47
3.2.2.4	Ponto de fulgor de acordo com a ABNT NBR 11341:2014	48
3.2.2.5	Ductilidade de acordo com a ABNT NBR 6293:2015.....	50
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	52
4.1	Penetração em Decímetros De Milímetros	52
4.2	Ponto de Amolecimento	55
4.3	Viscosidade Brookfield	58
4.4	Ponto de Fulgor.....	63
4.5	Ductilidade	65
4.6	Índice de Suscetibilidade Térmica.....	66
5	CONCLUSÃO	69
	REFERÊNCIAS.....	72
	ANEXOS	74
	ANEXO A – Especificação do material CAP 50/70	75

ANEXO B – Regulamento Técnico ANP n.19 2066	76
---	----

1. INTRODUÇÃO

Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP estabelece as especificações do cimento asfáltico de petróleo – CAP com a Resolução nº 19 de 17/03/2006 e estão divididos em categorias de acordo com a penetração: CAP 30/45, CAP 50/70, CAP 85/100 e CAP 150/200, sendo o mais utilizado o CAP 50/70 (ANP, 2006).

O Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) é uma mistura complexa que engloba uma ampla variedade de compostos orgânicos. Ele pode se apresentar em estado sólido em baixas temperaturas ou em estado líquido quando exposto a uma fonte de calor.

Com o aumento da produção de biocombustíveis, como o biodiesel, devido a ações governamentais voltadas para as questões climáticas do nosso planeta, torna-se essencial o desenvolvimento de novas tecnologias que aproveitem os resíduos ou subprodutos de baixo valor de mercado provenientes da cadeia de produção.

Nesse sentido, a incorporação de glicerina bruta e borra oleosa, provenientes da indústria do biodiesel, no cimento asfáltico de petróleo apresenta-se como uma solução inovadora para reduzir o consumo de CAP originado de uma fonte fóssil finita, e prejudicial ao meio ambiente.

Em experimentos conduzidos com ligantes orgânicos alternativos, empregando óleo de soja comercial e óleo residual de fritura, verificou-se uma redução na viscosidade do ligante asfáltico de petróleo, o que facilita a homogeneização do cimento asfáltico de petróleo, devido à menor tensão superficial entre o agregado e o ligante, expulsando o ar aprisionado e aumentando a coesão interfacial (Sun, 2016).

Nesta perspectiva, a inclusão de glicerina bruta, um subproduto da indústria de biodiesel, e a borra oleosa, um resíduo resultante da neutralização do óleo vegetal, devido às suas propriedades análogas aos ligantes orgânicos previamente mencionados, revelam potencial para serem incorporados ao cimento asfáltico de petróleo, sem provocar alterações nas características estabelecidas por meio de ensaios, de acordo com o Regulamento Técnico ANP nº 19 para sua aplicação e utilização.

1.1 CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO (CAP)

O cimento asfáltico de petróleo (CAP), ou ligante, é obtido por meio da destilação a vácuo do petróleo, que também resulta em outros produtos derivados, como gasolina, diesel, querosene, óleos lubrificantes, nafta e gás combustível. Em baixas temperaturas, o CAP se apresenta em estado semissólido, viscoelástico em temperatura ambiente e líquido em altas temperaturas (BERNUCCI, 2008).

Embora existam mais de 1.500 tipos de petróleo explorados no mundo, apenas uma pequena porção deles é adequada para a produção de CAP, sendo os petróleos venezuelanos, como Boscan e Bachaquero, os mais indicados devido à maior presença de asfalto em sua composição (READ, 2003). No Brasil, temos petróleos com características semelhantes ao Bachaquero, porém é raro encontrar plantas de produção baseadas em um único petróleo, sendo mais comum a prática de uma combinação de diferentes petróleos para o seu refino (BERNUCCI, 2008).

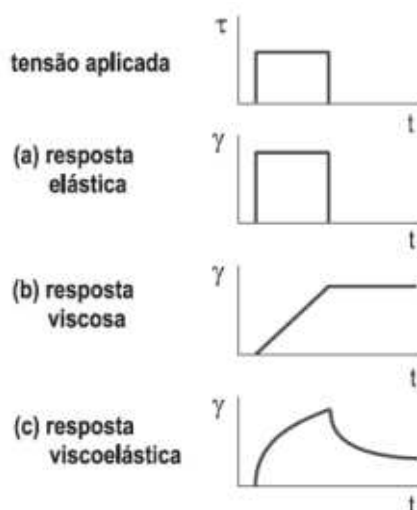
Quanto à composição química, o CAP é composto por 90 a 95% de hidrocarbonetos e 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio). Sua composição química pode variar devido à sua complexidade, com o número de átomos de carbono por molécula variando de 20 a 120. Essa composição química influencia diretamente o desempenho físico, mecânico e até mesmo a incorporação de agentes modificadores do ligante asfáltico (BERNUCCI, 2008).

Em uma análise realizada pela Read (2003), os asfaltos podem apresentar as seguintes proporções de componentes: carbono de 82 a 88%, hidrogênio de 8 a 11%, enxofre de 0 a 6%, oxigênio de 0 a 1,5% e nitrogênio de 0 a 1%. No entanto, essas proporções podem variar de acordo com o tipo de petróleo, processos de refino e envelhecimento durante o uso e a produção.

Essas características se tornam evidentes principalmente quando o material é exposto a diferentes temperaturas. Ele pode se apresentar em forma sólida em baixas temperaturas em um curto período de tempo, mas ao longo de um período maior, pode se tornar fluido. Além disso, é possível observar essa fluidez ao aplicar temperaturas elevadas em um curto período de tempo. Portanto, o cimento asfáltico de petróleo é considerado um material viscoelástico (BERNUCCI, 2008).

Devido a esses comportamentos a Figura 1 representa essas etapas em relação a temperatura, níveis de tensão e tempo de carregamento, os ligantes apresentam comportamentos elásticos e viscosos, combinando a recuperação aplicada por uma força com a deformação permanente que ocorre após o cessamento dessa força aplicada (FAXINA, 2006).

Figura 1 - Comportamento de matérias elástico, viscoso e viscoelástico



Fonte: FAXINA, 2010.

A consistência está diretamente relacionada ao estado físico do ligante, no qual, em temperaturas extremamente baixas, ocorre a contenção das moléculas, aumentando, assim, a viscosidade do material. À medida que a temperatura aumenta, essas moléculas começam a se movimentar, reduzindo a viscosidade. Esses processos são reversíveis e podem ser avaliados por meio de ensaios de viscosidade, ductilidade, penetração e ponto de amolecimento (BERNUCCI, 2008).

A rigidez também é uma das características físicas influenciadas pela viscoelasticidade do ligante asfáltico. Ela apresenta valores distintos em regime elástico em baixas temperaturas e períodos de tempo curtos, e em regime viscoso, quando submetido a altas temperaturas ou períodos de tempo longos (BERNUCCI, 2008).

Nesse sentido, a categorização do ligante asfáltico é fundamentada na penetração em décimos de milímetros, fazendo uso de parâmetros de suscetibilidade térmica, os quais dizem respeito à variação de consistência, rigidez

ou viscosidade do material frente à temperatura aplicada. Tal parâmetro é extensivamente empregado até os dias atuais para a classificação dos ligantes asfálticos, em virtude das significativas flutuações de temperatura às quais eles estão expostos nas estradas. Inúmeros problemas correlacionados aos pavimentos estão diretamente associados a essas amplas faixas de temperatura variáveis.

A Agência Nacional de Petróleo (ANP) segmenta essas classificações em grupos: CAP-30/45, utilizado para concreto asfáltico a quente em vias de tráfego moderado a intenso; CAP-50/70, para concreto asfáltico a quente em vias de tráfego moderado a baixo; e CAP-85/100 e CAP-150/200, empregados para tratamentos superficiais.

1.1.1 Cimento Asfáltico de Petróleo com adição de Bioligantes

Pesquisas estão sendo conduzidas utilizando aditivos orgânicos em combinação com cimento asfáltico de petróleo (CAP), os quais podem modificar ou não as propriedades reológicas, resultando na diminuição da viscosidade em altas temperaturas. Especialmente, aditivos de origem oleaginosa apresentam agentes capazes de promover tais modificações (CAVALCANTE, 2014). Outro aspecto a ser destacado é que, ao resfriar a mistura, esses elementos cristalizam-se difusamente no ligante, aumentando sua rigidez e, consequentemente, a rigidez da mistura como um todo (LUZ, 2019).

É possível aproveitar resíduos de setores industriais específicos, como lodos, fibras e outros, além de recursos naturais, como óleos vegetais de diversas variedades, como mamona, canola, soja, milho e moringa (MENDONÇA et al., 2021).

Entretanto, estudos mais recentes, como o realizado por Vasconcelos (2018), demonstram a incorporação de CAP modificado com resíduo de óleo de cozinha (ROC) em taxas de 02%, 05% e 08% em relação ao peso do ligante. Os resultados observados indicam que o ROC leva à redução das temperaturas de usinagem e compactação, melhorando assim a trabalhabilidade do material e contribuindo para a economia de energia.

Outro ponto importante do ROC, de acordo com Vasconcelos (2018), é o seu alto ponto de fulgor, o que aumenta a segurança ao ser aquecido

junto com o ligante asfáltico convencional. Seu ponto de fulgor é de 220°C, e outra vantagem é a ausência de elementos voláteis, o que evita a liberação de gases tóxicos.

Essas modificações utilizando ROC ocorrem devido ao seu grande potencial de composição com diversos antioxidantes naturais, como mencionado por Azahar (2016), os quais desempenham um papel fundamental na redução dos efeitos do envelhecimento natural. Além disso, Chen (2014) destaca a baixa viscosidade e alto ponto de inflamação do ROC, o que proporciona segurança ao ligante.

Um estudo recente que envolve a incorporação de lignina proveniente de pinus e eucalipto em teores de 03%, 06% e 09% em relação ao peso do ligante asfáltico obteve resultados positivos, especialmente no teor de 6% de lignina, em que houve uma melhora significativa nos processos de envelhecimento (MENDONÇA et al., 2021).

O óleo de mamona também tem sido pesquisado como aditivo para a incorporação em ligantes asfálticos. Segundo Costa (2015), ensaios de viscosidade mostraram que o aumento do óleo de mamona nos teores do CAP resultou na redução da viscosidade.

O óleo de girassol também é um agente modificador natural que vem sendo utilizado na incorporação nos ligantes asfálticos com teores de 3%, resultando em uma redução de 6°C nas temperaturas de produção. Isso proporciona uma economia de energia durante o aquecimento. No entanto, observou-se menores resistências à tração e um módulo de resiliência inferior. Portanto, os teores ótimos de incorporação encontrados foram de 2%, pois proporcionaram uma maior redução de temperaturas sem grandes perdas nas propriedades mecânicas (CARVALHO et al., 2018).

O óleo de algodão bruto foi adicionado ao ligante asfáltico CAP 50/70, nos percentuais de 1%, 2% e 3%, obtendo resultados promissores como um redutor de viscosidade. Isso resultou na diminuição das temperaturas de usinagem e compactação, reduzindo assim o risco de desgaste do ligante asfáltico. Além disso, houve uma redução nos custos de produção e execução dos revestimentos asfálticos, bem como uma maior facilidade no revestimento dos agregados naturais. Foi demonstrado que todas as características das amostras estão em conformidade com a resolução ANP (ZIEGLER, 2017).

Assim, Bernucci et al. (2008) descrevem os seguintes critérios para que uma modificação de um ligante asfáltico seja viável técnica e economicamente: ser resistente à degradação em temperaturas usuais, misturar-se adequadamente com o asfalto, melhorar as características de fluidez em altas temperaturas e manter suas propriedades durante o armazenamento, aplicação e serviço. Na Tabela 1, estão listadas algumas referências revisadas sobre o trabalho com ligantes alternativos (bioligantes) no CAP.

Tabela 1- Referência de ligantes alternativos (bioligante) empregados no CAP 50/70.

Referência bibliográfica	Citação bibliográfica	Título da obra	Ligante alternativo	% de ligante
Construction and Building Materials v 66, pp. 286-298.	Chen, M. <i>et al.</i> , 2014.	Physical, chemical and rheological properties of waste edible vegetable oil rejuvenated asphalt binders	Óleo vegetal.	3, 4, 5, 6 e 7%.
Construction and Building Materials, v 102, pp. 496-504.	Sun, Z <i>et al.</i> , 2015.	<i>Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil.</i>	Óleo residual de fritura.	2, 4, 6 e 8 %.
Revista Matéria, v.21, n.01 pp. 72 – 82, 2016.	Lucena, L. C. F. L. <i>et al.</i> , 2016.	Avaliação de ligantes asfálticos modificados com óleo da Moringa Oleífera Lam para uso em misturas mornas.	Óleo da Moringa <i>Oleífera Lam.</i>	0, 0,5, 1, 1,5, 2, 2,5 e 3%.
Construction and Building Materials, v 154, pp. 137–143.	Rodrigues, Y. O. <i>et al.</i> , 2017.	Performance of warm mix asphalt containing Moringa oleifera Lam seeds oil: Rheological and mechanical properties.	Óleo da Moringa <i>Oleífera Lam.</i>	0,5 e 1%
Transportes. v. 27, n. 1, p. 141–155, 2019.	Luz, P. M. S. G. <i>et al.</i> , 2019.	Avaliação das propriedades mecânicas de misturas asfálticas mornas modificadas com adição de óleos vegetais.	Óleos vegetais e óleos residuais de soja e milho.	1 e 2%.
Research, Society and Development, v. 10, n. 4.	Pereira, A. G. <i>et al.</i> , 2021.	Ligantes asfálticos modificados: Uma análise bibliográfica	Revisão	-

Fonte: Próprio Autor.

1.1.2 Regulamentação, Legislação E Produção Do Cimento Asfáltico De Petróleo

A regulamentação do CAP em território nacional é regularizada pela ANP, com a RESOLUÇÃO ANP Nº 19, DE 11.7.2005 DOU 12.7.2005 REPUBLICADA DOU 13.7.2005 – RETIFICADA DOU 25.7.2005 – RETIFICADA DOU 17.3.2006*: Dispõe sobre as especificações dos cimentos asfálticos de petróleo (CAP), comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional, a qual especifica:

Essa resolução traz as especificações dos parâmetros máximo e mínimo dos ensaios e seus referentes normativas nacionais e internacionais a serem realizados para a comercialização do asfalto em território nacional, especificados no quadro 1 (ANP, 2005).

A Resolução ANP Nº 19, – publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 11 de julho 2005 que estabelece as especificações para cimentos asfálticos de petróleo será aplicada para os ensaios de penetração, ponto de amolecimento, viscosidade Brookfield, ponto de fulgor, ductilidade e efeito do calor e do ar (RTFOT), de acordo com o ANEXO I do REGULAMENTO TÉCNICO Nº 3/2005.

Quadro 1- Norma brasileira e americana do Ensaio de Penetração.

Método de ensaio	Título
NBR 6576	Materiais betuminosos Determinação da penetração
ASTM D5	Determinação de penetração de materiais betuminosos (Penetration of Bituminous Materials)

Fonte: ANP, 2006.

Quadro 2 - Norma brasileira e americana do Ensaio Ponto de amolecimento

Método de ensaio	Título
NBR 6560	Materiais betuminosos Determinação do ponto de amolecimento Método do anel e bola
ASTM D 36	Determinação do ponto de amolecimento (método do anel e bola) (Softening Point of Bitumen (RingandBall Apparatus)

Fonte: ANP, 2006.

Quadro 3 - Norma brasileira e americana do Ensaio Viscosidade Brookfield

Método de ensaio	Título
NBR 15184	Materiais betuminosos — Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional
ASTM D 4402	Determinação da viscosidade do asfalto a temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional (Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer)

Fonte: ANP, 2006.

Quadro 4 - Norma brasileira e americana do Ensaio Ponto de fulgor

Método de ensaio	Título
NBR 11341	Derivados de petróleo Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland
ASTM D 92	Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland (Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester)

Fonte: ANP, 2006.

Quadro 5 - Norma brasileira e americana do Ensaio Ductilidade

Método de ensaio	Título
NBR 6293	Materiais betuminosos Determinação da ductilidade
ASTM D 113	Ductilidade de materiais betuminosos (Ductility of Bituminous Materials)

Fonte: ANP, 2006.

Quadro 6 - Norma americana do Ensaio Variação em Massa

Método de ensaio	Título
ASTM D 2872	Efeito do calor e do ar numa película móvel de asfalto (Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling ThinFilm Oven Test)

Fonte: ANP, 2006.

Quadro 7 - Especificações da ANP para CAP 50/70.

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES	MÉTODOS	
		CAP 50 70	ABNT	ASTM
Penetração (100 g, 5s, 25°C)	0,1 mm	50 70	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín	°C	46	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt Furol a 135°C, mín a 150°C, mín a 177°C, mín	s	141 50 30 150	NBR 14950	E 102
Viscosidade de Brookfield a 135°C, SP 21, 20rpm, mín a 150°C, SP 21, 20rpm, mín a 177°C, SP 21	cP	274 112 57 285	NBR 15184	D 4402
Índice de susceptibilidade térmica (equação 1)		(1,5) a (+0,7)		
Ponto de fulgor mín	°C	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	NBR 14855	D 2042
Efeitos do calor e do ar (RTFOT) a 163°C, 85 min			NBR 15235	D 2872
Variação em massa máx (equação 2)	% massa	0,5		
Ductilidade a 25°C	cm	20	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, max	°C	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín (equação 3)	%	55	NBR 6576	D 5

Fonte: adaptado ANP, 2005.

E a ANP (2005) estabelece cálculos para obtenção do o índice de

susceptibilidade térmica, variação de massa e penetração retida através da Equação 3:

$$\text{Índice de susceptibilidade térmica} = \frac{(500)(\log PEN) + (20)(T^{\circ}C)}{120 (50)(\log PEN) + (T^{\circ}C)}, (\text{Equação 1})$$

onde:

(T °C) = Ponto de amolecimento

PEN = penetração a 25°C, 100g, 5 seg.

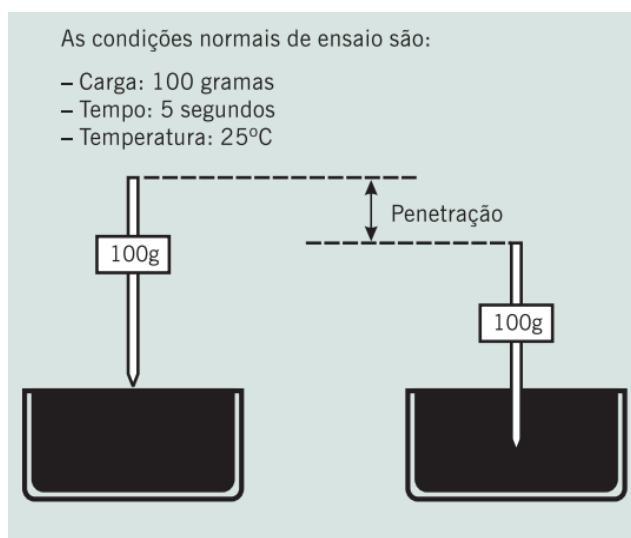
Hoje o Brasil, conta com 19 refinarias da PETROBRAS de cimento asfáltico de petróleo espalhadas em toda sua extensão territorial, segundo dados da Agência Nacional de Petróleo em 2021.

A produção segundo dados da ANP (2021) do 2019, até o presente momento as refinarias brasileiras da PETROBRAS produziram 5.892.121,00 milhares de Kg de cimento asfáltico de petróleo.

1.1.3 Ensaios De Caracterização Do Cimento Asfáltico De Petróleo

A penetração a 25°C é empregada no Brasil para classificação dos CAPs, podendo ser definida em até nove categorias em diferentes países ao redor do mundo, abrangendo desde a classe 20/30 até 250/330. O ensaio consiste como apresentado na Figura 13 na profundidade em décimos de milímetro em que uma agulha de massa padronizada (100g) penetra em uma amostra de volume padronizado de CAP por 5 segundos, à temperatura de 25°C. (BERNUCCI, 2008).

Figura 2 - Esquema do ensaio de penetração.



Fonte: BERNUCCI, 2021.

Em cada ensaio de penetração, é realizadas três medidas individuais de penetração, registrando-se a média dos três valores (BERNUCCI, 2008).

O ponto de amolecimento é a correlação da temperatura na qual o asfalto amolece e atinge uma determinada fluidez. O ensaio é realizado com uma esfera de aço padronizada, que é colocada no centro de uma amostra de CAP dentro de um anel metálico também padronizado. Todo esse conjunto é imerso em um banho de água e aquecido a uma taxa de 5°C por minuto. Devido ao calor constante, o asfalto chega a um ponto em que não suporta mais o peso da esfera e se desloca para o fundo do conjunto. A temperatura final desse escoamento é registrada. Esse ensaio é realizado simultaneamente com duas amostras do mesmo material, sendo que a diferença entre as temperaturas não pode ser superior a 2°C (BERNUCCI, 2008).

O propósito do ensaio de ductilidade consiste em determinar a capacidade intrínseca do material de se submeter a um processo de deformação, no qual ocorre o prolongamento do mesmo na forma de um filamento, seguido de sua subsequente recuperação à configuração inicial. O ensaio é realizado em um ductilômetro, no qual as amostras do ligante asfáltico são colocadas em moldes especiais e imersas em um banho controlado a uma temperatura de 25°C. Elas são submetidas a forças opostas em suas extremidades com uma velocidade de deformação de 5 cm por minuto (BERNUCCI, 2008).

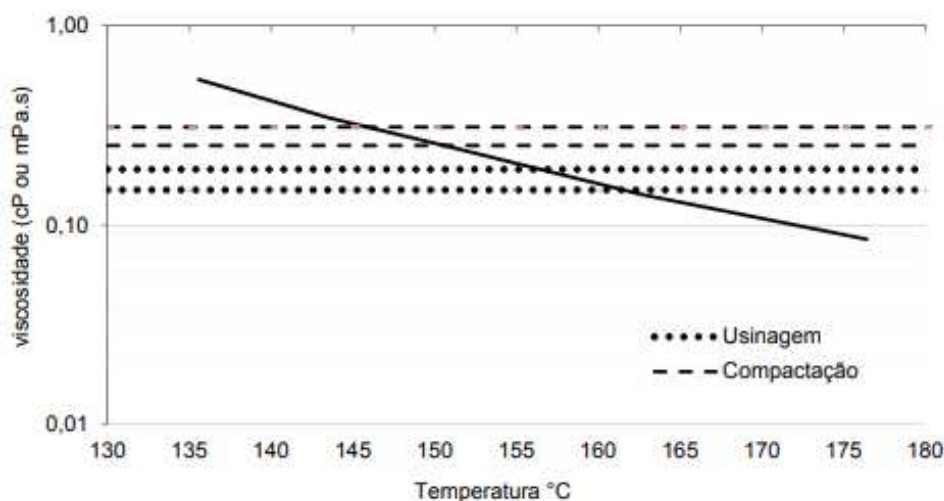
O ensaio de ponto de fulgor é um fator crucial relacionado à segurança em várias situações, como o manuseio, transporte, armazenamento e usinagem do material asfáltico. Ele determina a temperatura mais baixa na qual os vapores emitidos durante o aquecimento do CAP inflamam-se ao entrar em contato com uma chama. O ensaio é realizado por meio de um equipamento padronizado, com um recipiente aberto para a aplicação e aquecimento da mistura. Uma chama é aplicada de forma uniforme sobre o recipiente aberto até que ocorra o aparecimento do fulgor, e então a temperatura é registrada (BERNUCCI, 2008).

A avaliação de viscosidade constitui-se em uma medida da coesão do cimento asfáltico de petróleo no que tange à sua resistência ao fluxo. A norma brasileira engloba dois procedimentos de ensaio: viscosidade Saybolt-Furol e viscosidade Brookfield. O ensaio Saybolt-Furol tem por objetivo estabelecer a consistência apropriada requerida pelo cimento asfáltico de petróleo durante a

mistura com os agregados, assegurando uma cobertura uniforme e facilitando sua aplicação no campo.

Em contrapartida, a análise de Brookfield, igualmente designada como viscosidade rotacional, propicia a obtenção de um perfil abrangente da relação entre viscosidade e temperatura, além de desempenhar a função de determinar propriedades correlacionadas ao bombeamento e armazenamento do cimento asfáltico de petróleo. Ademais, trata-se do ensaio de maior utilização tanto no Brasil, nos Estados Unidos quanto na Europa (BERNUCCI, 2008). A viscosidade rotacional desempenha um papel crucial nos cálculos das temperaturas de usinagem (TU) e compactação (TC) em amostras de ligantes asfálticos de petróleo, como base nos dados no gráfico da Figura 6, com as temperaturas de ensaio a 135°C, 155°C e 177°C é possível traçar a linha de viscosidade do ligante asfáltico de petróleo. E desta forma determinar a temperatura de usinagem (TU), utilizando-se o eixo Y do gráfico, é localizado o ponto de valor $0,17 \pm 0,02$ Pa.s e interseccionado até a linha de viscosidade, assim obtendo-se a temperatura de usinagem no eixo X do gráfico, para a temperatura de compactação (TC) utiliza-se o mesmo processo, mas com valor de $0,28 \pm 0,03$ Pa.s no eixo Y (SOBREIRO, 2014).

Figura 3 - Expressão de resultado ensaio de Viscosidade Brookfield com temperatura de usinagem e compactação.



Fonte: SOBREIRO, 2014

Conforme mencionado pela Read (2003), a degradação de um ligante asfáltico de petróleo utilizado como revestimento em pavimentos asfálticos ocorre em três estágios. O primeiro estágio é denominado de usinagem,

representando 60% do processo total de envelhecimento. O segundo estágio ocorre durante o transporte, espalhamento e compactação, correspondendo a 20% do envelhecimento experimentado pelo ligante asfáltico de petróleo. Por fim, o envelhecimento decorrente da vida útil do ligante, resultado das influências ambientais e das condições de serviço, abrange os 20% restantes do processo. Essa dinâmica pode ser observada no gráfico ilustrado na figura 8. Durante esse processo de envelhecimento, o ligante asfáltico de petróleo fica sujeito a fatores como altas temperaturas, áreas superficiais significativas dos agregados em relação ao volume do ligante e exposição ao ar (SOBREIRO, 2014).

O ensaio de envelhecimento a curto prazo tem como objetivo simular as condições de temperatura, envelhecimento e carga de tráfego que o pavimento enfrentará durante sua vida útil. Esse ensaio é conduzido em uma estufa de filme fino rotativo, conhecida como Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) em inglês (BERNUCCI, 2008).

Conforme apontado por Sobreiro (2014), vários mecanismos estão envolvidos no processo de envelhecimento dos ligantes asfálticos de petróleo, sendo os mais relevantes a reação química do asfalto com o oxigênio do ar e a perda ou ganho de componentes voláteis. Assim, o material pode tanto perder quanto ganhar massa.

1.1.4 Pavimentos Flexíveis

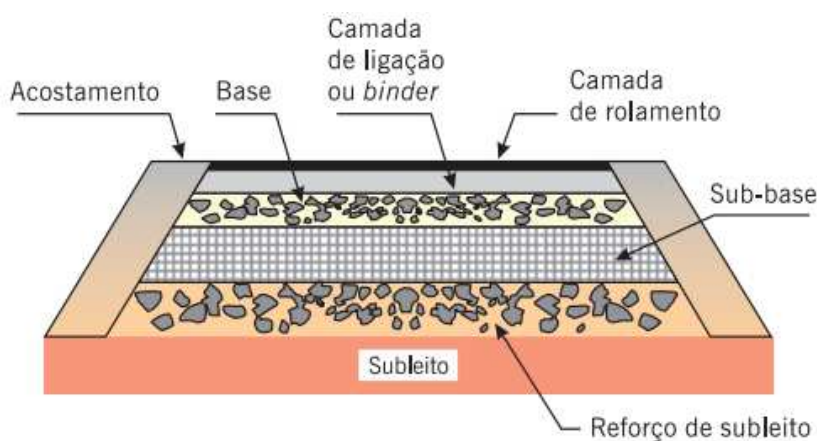
Conforme Bernucci (2008), os pavimentos são compostos por múltiplas camadas de espessura limitada, construídas sobre uma plataforma de solo preparada de acordo com as especificações de terraplanagem, com o intuito de oferecer aos usuários conforto, eficiência e segurança. Empregam-se técnicas específicas para garantir que esses pavimentos sejam capazes de suportar as cargas verticais geradas pelo tráfego. Atualmente, existem dois tipos principais de pavimentos: rígidos e flexíveis. Os pavimentos rígidos são compostos por placas de cimento Portland, enquanto os pavimentos flexíveis consistem em uma combinação de ligantes asfálticos de petróleo e agregados naturais.

Dentre os diferentes modais de transporte, o modal rodoviário é o mais significativo em nosso país, representando aproximadamente 95% desse sistema e sendo predominantemente composto por estradas pavimentadas com

revestimento asfáltico (VASCONCELOS et al., 2018).

A estrutura dessas rodovias é constituída por quatro camadas principais representada pelo corte transversal da Figura 8: o revestimento asfáltico, composto pelo ligante asfáltico (conhecido como CAP), pelos agregados minerais que constituem o asfalto e pelos finos, utilizados para preencher os vazios nas partículas mais grossas e promover a solidificação do ligante. Além do revestimento, temos a base, a sub-base e o reforço do subleito. O revestimento asfáltico pode ser aplicado diretamente na camada de rolamento, que entra em contato direto com o tráfego de veículos, ou em camadas intermediárias e de ligação (BERNUCCI, 2008).

Figura 4 - Camadas Pavimento flexível (corte transversal).



Fonte: BERNUCCI, 2008.

Deste modo, a fim de garantir a integridade e regularidade dos pavimentos diante das solicitações de carga, torna-se imprescindível realizar o dimensionamento adequado de suas camadas, as quais desempenham múltiplas funções dentro do esquema estrutural, além de ser fundamental possuir um profundo conhecimento das propriedades dos materiais que compõem o pavimento flexível (QUAIOTTO, 2020).

O revestimento asfáltico, por sua vez, desempenha um papel primordial nas camadas do pavimento flexível. Além de suportar diretamente as ações do tráfego, ele transfere as cargas para minimizar o impacto sobre as demais camadas e proporcionar melhores condições de rolamento na via. Essa camada é composta pelo ligante asfáltico e pelos agregados naturais que conferem a forma ao revestimento (QUAIOTTO, 2020).

1.2 GLICERINA BRUTA

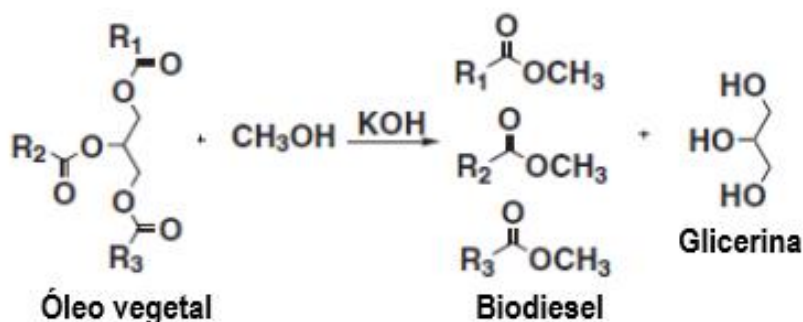
O composto orgânico 1,2,3-propanotriol, conhecido pelo termo científico glicerol, foi descoberto por Carl William Scheele, um químico sueco, em 1779. Ele realizou um experimento aquecendo uma mistura de óxido de chumbo com azeite de oliva e denominou a substância resultante como "o doce princípio das gorduras". No entanto, o termo "glicerol" foi cunhado por Michel Eugene Chevreul em 1811, derivando da palavra grega "glycos". O glicerol teve seu primeiro uso técnico registrado em 1866 na produção de nitroglicerina, sendo utilizado na fabricação de dinamites (ALVES et al., 2017).

Devido a ser um subproduto natural do processamento de óleos e gorduras, a glicerina tornou-se um coproduto das indústrias de produção de biodiesel por meio do processo de transesterificação apresentado na Figura 9 (DELATORRE, 2011).

A cada 100 litros de biodiesel produzidos, são gerados aproximadamente 10 kg de glicerina bruta. Espera-se que a disponibilidade de glicerina bruta aumente rapidamente, tornando necessário realizar estudos que visem encontrar uma utilização ecologicamente e economicamente viável para essa substância, não utilizando do a apenas para nutrição animal (LOPES et al., 2014).

A Figura 5 apresenta o esquema de reação de transesterificação do biodiesel, que é a principal rota de produção nacional desse biocombustível e também a fonte de geração de glicerina bruta. A glicerina bruta é composta principalmente por propanotriol e proporções variáveis de impurezas, como metanol, ácidos graxos, sais de sódio ou potássio do catalisador, água, ésteres e triglicerídeos. Essas proporções dependem da qualidade do processo e da purificação do óleo e dos produtos químicos utilizados para a obtenção do biodiesel (INDIVERI et al., 2011).

Figura 5 - Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleos vegetais.



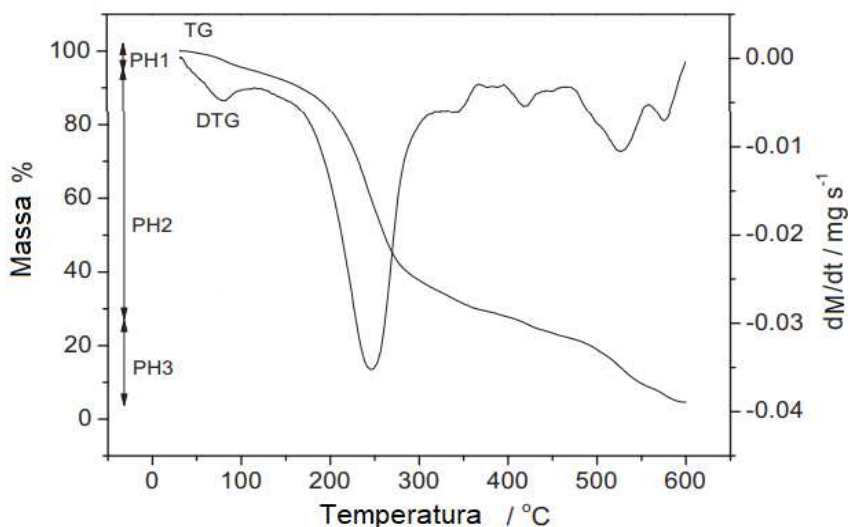
Fonte: PEITER *et al.* 2016.

Segundo Peiter et al. (2016), existem quatro categorias de glicerina obtidas atualmente: a primeira é a glicerina bruta (que é obtida diretamente do biodiesel sem passar por nenhum processo de purificação); a glicerina loira (submetida a tratamento ácido para remover os ácidos graxos, alcançando um teor de pureza de 75 a 85%); a glicerina de grau farmacêutico (com 99% de pureza, obtida após destilação e vácuo da glicerina loira, seguida de tratamento para aumentar seu grau de pureza); e a glicerina de grau alimentício (livre de etanol, obtida por hidrólise de óleos e gorduras).

Quando purificada, atingindo um teor de glicerol de aproximadamente 99%, a glicerina se torna uma matéria-prima valiosa e é amplamente utilizada em diversos produtos, como produtos farmacêuticos, cosméticos e industriais. No entanto, a glicerina bruta contém cerca de 30% de impurezas, sendo necessário empregar processos complexos para alcançar o nível de pureza desejado, que deve ser superior a 95% para ser utilizada em processos industriais. Essas impurezas dependem do tipo de catálise empregada na produção do biodiesel (LOPES et al., 2014).

Outro fator importante é a perda de massa da glicerina bruta ao aquecimento constante, na qual segundo Crnkovic *et al.* (2012) através de ensaios de curvas termogravimétricas (TG/DTG) na Figura 10, a perda de massa na primeira fase (PH1) foi de aproximadamente 10 e 15% da massa inicial em uma faixa de temperatura de 25-75 °C a 33-114° C, esta perda foi consequência da remoção da água e alguns voláteis de baixa temperatura, como o metanol, o co-reagente na transesterificação reação.

Figura 6 - Análise termogravimétrica da glicerina bruta.



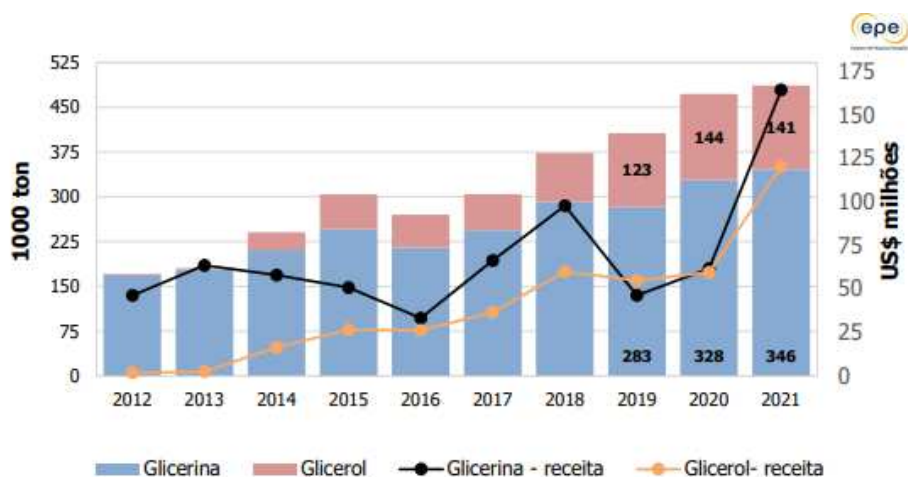
Fonte: CRNKOVIC *et al.* 2012.

A segunda região de decomposição, também chamada de segunda fase (PH2) ocorreu de 108-139 °C a 225-324 °C, dependendo da taxa de aquecimento. O PH2 foi considerado a região principal, perdendo grande parte de glicerol e resíduo orgânico não glicerol. A terceira região de perda de massa na amostra de glicerina bruta estendeu-se entre 439-469 °C e 471-551 °C (CRNKOVIC *et al.* 2012).

1.2.1 Glicerina Coproduto Da Indústria Do Biodiesel No Brasil

Após a reação, o produto é decantado e a glicerina, por diferença de densidade, precipita-se, sendo então retirada e restando assim o biodiesel (INDIVERI *et al.*, 2011).¹

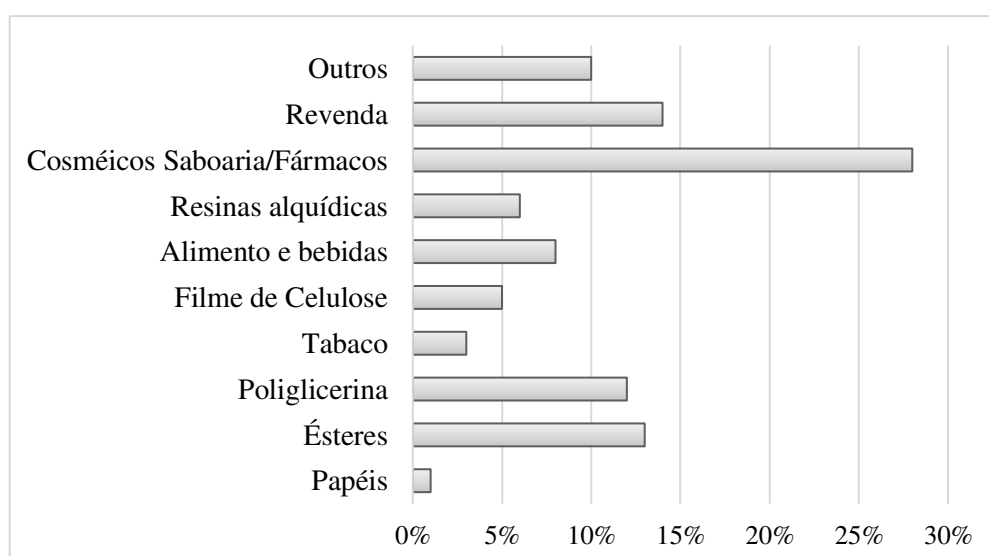
Segundo dados do Empresa de Pesquisa Energetica (EPE) em 2021 como apresentado pela Figura 11, a produção de glicerina consiste em aproximadamente 10% da massa do biocombustível, levando assim uma produção de 680 mil toneladas no ano de 2021, e tendo sua exportação em 346 mil toneladas, no geral a exportação da glicerina no ano de 2021 gerou 164,3 milhões de dólares, um aumento significativo de 167% ao ano anterior.

Figura 7 - Exportação de glicerina bruta e glicerol no ano de 2021.

Fonte: EPE, 2022.

A glicerina purificada é em grande parte usada pelos setores de cosméticos/farmacêutico, segundo estudos, 28% é destinado para essa área da indústria. Desta forma, é praticamente nula a exploração do setor da engenharia civil para a utilização da glicerina (MOTA, 2009).

Dados da comercialização da Glicerina são totalmente escassos, por meio da assessoria a Associação Brasileira da Indústria Química (ABIQUM) para a Biodiesel BR (2021). O último levantamento oficial ocorreu no ano de 2006, como observado através do Gráfico 1, podemos observar os setores de exploração da glicerina (MOTA, 2009).

Gráfico 1 - Aplicação da glicerina nos setores da indústria.

Fonte: adaptado de Mota, 2009.

A Biodiesel BR (2012), também fez um levantamento onde é possível explicar a maior utilização no setor farmacêutico, pois enquanto a glicerina loira com grau de pureza de 85% é comercializada por média a R\$ 350,00 a tonelada, a com grau farmacêutico com teor de pureza de 99,7% é comercializada a R\$ 1.800,00 a tonelada.

A exportação brasileira com o passar dos anos vem aumentando consideravelmente e segundo a consultoria norte-americana Persistence Market Research (PMR), prevê o mercado global da glicerina movimentar mais de US\$ 2,1 bilhões ao ano a partir de 2024, essa previsão se baseia nas políticas ambientais adotadas por diversos países em tratados mundiais, onde se comprometeram a substituição de combustíveis fósseis, para a redução de poluentes na atmosfera (Biodiesel BR, 2017).

Outro ponto importante a se destacar é a falta de legislação para o descarte em si da glicerina bruta, tendo uma legislação geral apenas para resíduos industriais ao todo, assim a única maneira de descarte é a queima ou o despejo em rede de esgoto, entretanto, essas formas geram diversos tipos de problemas ambientais graves, devido a sua alta demanda bioquímica de oxigênio (DBO) e no seu processo de queima a glicerina libera compostos cancerígenos como a acroleína (Peiter *et al.*, 2016).

1.3 ÓLEO VEGETAL

Óleos vegetais com características de óleos fixos, também conhecidos como lípidos ou triglicerídeos, têm a capacidade de originar biodiesel, incluindo os seguintes óleos provenientes de espécies vegetais: grão de amendoim, polpa de dendê, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, semente de soja, semente de algodão, entre outros que podem ser sementes, polpas ou amêndoas, além de gorduras animais (PARENTE, 2003).

Portanto, essa ampla diversidade de biomassa disponível para a produção de biodiesel é explicada por Delatorre *et al.* (2011) como dependente da região e de outros fatores relacionados à diversidade social, econômica e ambiental. Nesse sentido, o Brasil, com sua vasta extensão territorial e diferentes climas regionais propícios ao cultivo de sementes oleaginosas, apresenta um grande potencial para a produção de biodiesel.

Com a Tabela 2 são exibidas as localidades do território brasileiro e os óleos vegetais viáveis por meio das plantações mais adequadas a esse tipo específico de solo e clima propício para essas culturas (PERANTE, 2003).

Tabela 2 - Oleaginosas disponíveis no Brasil.

Região	Óleos vegetais disponíveis
Norte	Dendê, babaçu, soja
Nordeste	Babaçu, soja, mamona, dendê, algodão e coco
Centro-Oeste	Soja, mamona, algodão, girassol, dendê
Sudeste	Soja, mamona, algodão, girassol
Sul	Soja, milho, canola, girassol e algodão

Fonte: Adaptado Parente, 2003.

Como já apresentados acima os óleos para a produção do Biodiesel são conhecidos como triglicerídeos ou fixos, porém, segundo Suarez *et al.* (2007) estes são constituídos por ésteres de ácidos graxos e glicerina, contendo de 8 a 24 átomos de carbono de diferentes graus de insaturação. Como podemos observar na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição em ácidos graxos dos óleos vegetais de cada espécie.

Óleo Vegetal	Composição em ácidos graxos (% em massa)						
	Láurico $C_{12}H_{24}O_2$	Mirítico $C_{14}H_{28}O_2$	Palmítico $C_{16}H_{32}O_2$	Estearico $C_{18}H_{34}O_2$	Oléico $C_{18}H_{32}O_2$	Linoléico $C_{18}H_{30}O_2$	Linolênico $C_{18}H_{28}O_2$
Babaçu	44-45	15-16,5	5,8-8,5	2,5-5,5	12-16	1,4-2,8	-
Girassol	-	-	3,6-6,5	1,3-3	14-43	44-68	-
Milho	-	-	7	3	43	39	-
Soja	-	-	2,3-11	2,4-6	23,5-31	49-51,5	2-10,5

Fonte: Adaptado de Rinaldi, 2007.

No entanto, existem óleos vegetais pertencentes à categoria dos óleos essenciais que não podem ser empregados na produção de biodiesel, devido às suas propriedades físico-químicas que envolvem a presença de misturas de

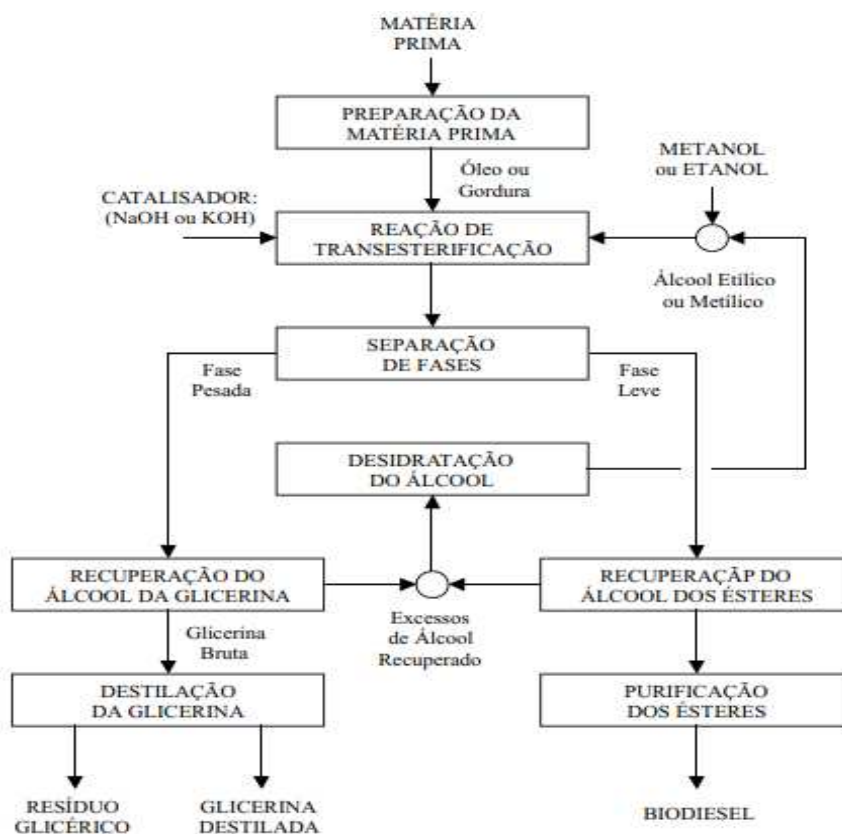
terpenos, terpanos, fenóis e outras substâncias aromáticas. Exemplos desses óleos são o óleo de andiroba e o óleo da casca de laranja (PARENTE, 2003).

1.3.1 Produção De Biodiesel No Brasil

Na reação de transesterificação, ocorre a conversão da matéria graxa em biodiesel, resultando em uma massa composta por duas fases. A fase mais densa consiste em glicerina bruta, enquanto a fase menos densa é composta por ésteres, os quais variam de acordo com a rota utilizada. A separação dessas fases é realizada por decantação (PARENTE, 2003).

Após a decantação, procede-se à recuperação do álcool dos ésteres, seguindo o mesmo processo de decantação para separar a fase mais leve, que é o álcool recuperado dos ésteres. Para a obtenção final do biodiesel, os ésteres passam por centrifugação e desumidificação, eliminando assim as impurezas e finalizando a etapa de produção do biodiesel. Esse processo é ilustrado no fluxograma da Figura 12 (PARENTE, 2003).

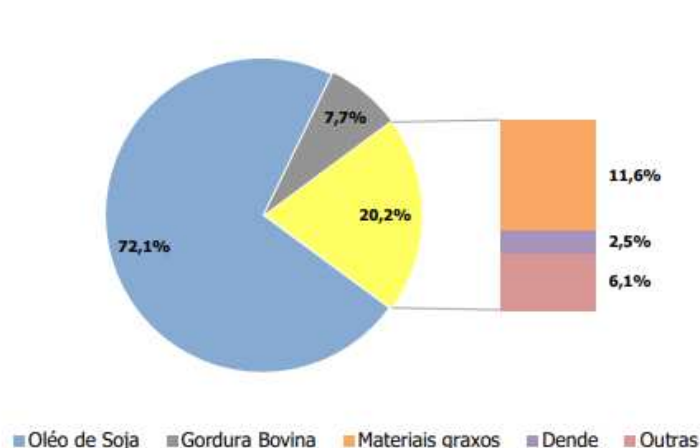
Figura 8 - Fluxograma do Processo de Produção de Biodiesel.



Fonte: Adaptado de Parente, 2003.

No que diz respeito à matéria-prima, a Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis do EPE (2021), representada na Figura 13, indica que o óleo de soja contribuiu com 72,1% da produção de biodiesel, correspondendo a 4,9 bilhões de litros. Trata-se de um dado significativo, uma vez que a presente pesquisa visa aproveitar os coprodutos provenientes da indústria do biodiesel, utilizando como matéria-prima o óleo de soja. Conforme o EPE (2021), o sebo bovino ocupa a segunda posição entre as matérias-primas utilizadas.

Figura 9 - Participação de matérias-primas para a produção de biodiesel em 2021



Fonte: EPE, 2022.

Ao analisar dessa forma, o mercado do óleo de soja continuará a desempenhar um papel central como matéria-prima dominante na produção de biodiesel, destacando-se em relação às demais matérias-primas. Além disso, observa-se um aumento consistente em suas safras ao longo dos anos, alcançando uma produção de 128,0 milhões de toneladas em 2020 e um recorde histórico de safra em 2021, totalizando 138,568 milhões de toneladas (ABIOVE, 2022).

1.4 BORRA OLEOSA DEFINIÇÃO, COMPOSIÇÃO E CARACTERÍSTICAS

No processo de refinamento do óleo vegetal, ocorre a formação de um subproduto conhecido como "borra oleosa" durante a etapa de neutralização do óleo bruto. Esse subproduto possui um valor de mercado extremamente baixo devido à sua ampla disponibilidade nas indústrias de óleos vegetais (RODRIGUES; QUINTELLA, 2017).

A borra oleosa possui uma consistência pastosa e é composta

principalmente por água, sabões, ácidos graxos, glicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável e produtos de degradação. O tratamento desse subproduto é classificado como rejeito, tornando-se um grande desafio (RODRIGUES; QUINTELLA, 2017).

A atividade industrial relacionada ao biodiesel é uma das fontes de obtenção desse subproduto, uma vez que é necessário remover os ácidos graxos livres durante o processo de preparação da matéria-prima (PARENTE, 2003).

Durante o processo de refinamento do óleo, conhecido como refino, são realizadas etapas para remover substâncias indesejadas, como monoacilglicerol, diacilglicerol, ácidos, pigmentos, componentes aromáticos, traços de metais e componentes sulfurosos. (KAWAZOE, 2014).

A etapa de neutralização do óleo na indústria é realizada por meio de um procedimento, no qual o óleo é submetido a agitação e aquecimento em um tanque, a uma temperatura de 60 a 70°C. Em seguida, é adicionada uma solução alcalina, resultando na formação de sabão (borra de refino), que é posteriormente separado por um separador centrífugo (ABREU, 2013).

Como características tem uma consistência pastosa e é composto basicamente por água, sabões, ácidos graxos, glicerídeos, fosfolipídios, matéria insaponificável, e produtos de degradação. E tem seu tratamento classificado com rejeito, tornando-se um grande problema para a indústria do biodiesel. (RODRIGUES; QUINTELLA, 2017).

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar as características e propriedades do ligante asfáltico de petróleo em mistura com glicerina bruta, coproduto do biodiesel, e borra oleosa da neutralização do óleo vegetal de acordo com a regulamentação da ANP Nº 19 2006.

2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Classificar a miscibilidade do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) com a glicerina bruta e borra oleosa nas concentrações de 1, 2, 3, 4, 6 e 8% de acordo com normas brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) estabelecidas pela Resolução da ANP Nº 19 – 17/03/2006, sobre cimentos asfálticos de petróleo.

Comparar o cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) em mistura com glicerina bruta e borra oleosa de acordo com normas brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou normas da "American Society for Testing Materials" (ASTM) estabelecidas pela Resolução da ANP Nº 19 – 17/03/2006, sobre cimentos asfálticos de petróleo.

Implementar alternativas para a incorporação de coprodutos da cadeia de produção do biodiesel como a glicerina bruta e borra oleosa ao CAP produto derivado de um combustível fóssil de fonte finita.

3 METODOLOGIA

Os experimentos relacionados a esta pesquisa foram realizados no Laboratório de Química da Biomassa, Biocombustíveis e Bioenergia – LaQuiBio do Departamento de Química, CCE, Universidade Estadual de Londrina – UEL, e no Laboratório de Estradas do Departamento de Engenharia de Transportes Universidade de São Paulo, USP São Carlos.

3.1 MATERIAIS

O cimento asfáltico de petróleo utilizado neste trabalho é comercializado em todo o território nacional com a denominação de CAP 50/70, produzido e cedido pela CBB Indústria e Comercio de Asfaltos e Engenharia Ltda., localizada na cidade de Paulínia, SP. Este ligante asfáltico tem seu uso recomendado para misturas usinadas a quente, aplicadas em rodovias ou vilas urbanas de tráfego baixo a moderado.

A borra oleosa e a glicerina bruta foram coproduzidas e cedidas pela Granol Indústria, Comércio e Exportação S/A., localizada em Cachoeira do Sul, RS. A borra oleosa resulta da neutralização de ácidos graxos livres presentes no óleo vegetal, matéria prima para produção de biodiesel. A glicerina bruta é resultante do processo de transesterificação de óleos e gorduras na produção do Biodiesel.

3.2 MÉTODOS

Com base na literatura (Chen, M. et al., 2014; Sun, Z et al., 2015; Lucena, L. C. F. L. et al., 2016; Rodrigues, Y. O. et al., 2017; Luz, P. M. S. G. et al., 2019 e Pereira, A. G. et al., 2021) se estabeleceu percentuais de glicerina bruta e/ou borra oleosa nas amostras de cimento asfáltico de petróleo (CAP).

Foi considerado como referência o CAP 50/70 e as amostras, em número de doze, foram preparadas com o CAP 50/70 em misturas com os ligantes alternativos, aqui denominados: CAP 50/70 G2%, CAP50/70 G4%, CAP 50/70 G6%, CAP 50/70 G8%, CAP 50/70 B2%, CAP 50/70 B4%, CAP 50/70 B6%, CAP 50/70 B8%, CAP 50/70 G1%B1%, CAP 50/70 G2%B2%, CAP 50/70 G3%B3% e CAP 50/70 G4%B4%, onde G representa glicerina bruta e B representa borra oleosa

da neutralização do óleo vegetal.

Tabela 4 - Amostras de cimento asfáltico de petróleo modificado contendo diferentes percentuais de glicerina bruta e/ou borra oleosa em mistura com o CAP 50/70

	Amostra	CAP 50/70 (%)	Glicerina bruta (%)	Borra oleosa (%)
1	CAP 50/70	100	zero	zero
2	CAP 50/70 G2	98	2	0
3	CAP 50/70 G4	96	4	0
4	CAP 50/70 G6	94	6	0
5	CAP 50/70 G8	92	8	0
6	CAP 50/70 B2	98	0	2
7	CAP 50/70 B4	96	0	4
8	CAP 50/70 B6	94	0	6
9	CAP 50/70 B8	92	0	8
10	CAP 50/70 G1B1	98	1	1
11	CAP 50/70 G2B2	96	2	2
12	CAP 50/70 G3B3	94	3	3
13	CAP 50/70 G4B4	92	4	4

Fonte: Próprio autor.

3.2.1 Preparo das Amostras de CAP Modificado com Glicerina Bruta e/ou Borra Oleosa

Cada amostra de CAP 50/70 foi aquecida a uma temperatura de 120°C em estufa durante 20 minutos. Em seguida, colocou-se o ligante em um misturador mecânico com manta pré-aquecida, à mesma temperatura, com rotações de 300 rpm. Ao ser atingida a temperatura de 130°C, foram adicionados os percentuais relativos da glicerina bruta (1, 2, 3, 4, 6 e 8%) e/ou borra oleosa (1, 2, 3, 4, 6 e 8%), e elevado o número de rotações para 400 rpm, mantendo-se intervalo de 20 minutos para homogeneização da amostra. Decorrido este tempo, a nova composição do CAP modificado foi retirada do misturador, deixando-a esfriar à temperatura ambiente e estocando-a adequadamente para uso posterior. Esta

metodologia foi baseada em estudos realizados por Lucena *et al.* (2016 *apud* FAXINA, 2006, p. 193).

Figura 10 - Preparo das amostras com misturador mecânico, manta aquecida e controlador de temperatura.



Fonte: Próprio autor.

3.2.2 Ensaios De Qualidade Do Ligante Asfáltico De Petróleo Com Glicerina E/Ou Borra Oleosa

A determinação das características do cimento asfáltico de petróleo (CAP) será realizada mediante o emprego de normas brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou das normas da "American Society for Testing Materials" (ASTM).

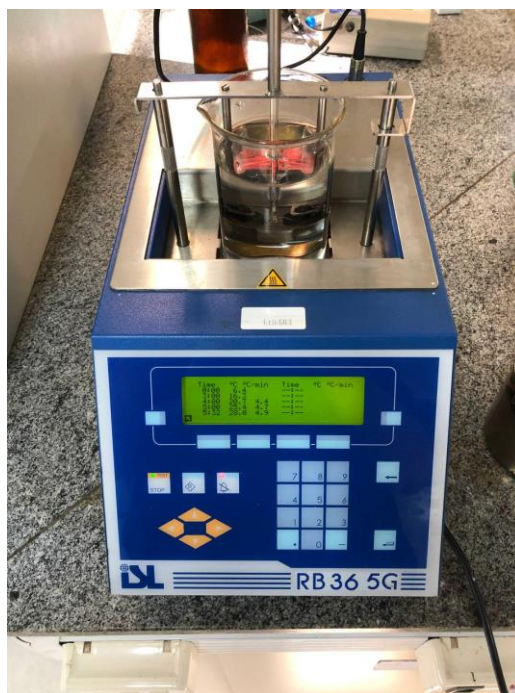
Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados no Regulamento Técnico nº3/2005 devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados no Regulamento.

3.2.2.1 Ponto de amolecimento de acordo com a ABNT NBR 6560:2016

O ensaio estabelece o método para determinação do ponto de amolecimento de ligantes asfálticos na faixa de 30 °C a 157 °C, empregando o

equipamento anel e bola imerso em banho de água destilada ou potável recém-fervidas, para pontos de amolecimentos esperados entre 30 °C a 80 °C, ou óleo de silicone ou glicerina USP, para pontos de amolecimento esperados acima de 80 °C e até 157° C.

Figura 11 - Equipamento de Ponto de amolecimento – método anel e bola NBR 6560.



Fonte: Próprio autor.

Aqueceu a amostra, em estufa, homogeneizando periodicamente, evitando a inclusão de ar e o superaquecimento localizado. A temperatura da amostra não pode ultrapassar 110 °C do ponto de amolecimento esperado. O tempo de aquecimento da amostra deve garantir a sua fluidez e homogeneidade, porém não pode ultrapassar 2 h. Aplicou-se material não adesivo à placa de moldagem, utilizando Glicerina P.A. 99,5. Aqueceu-se os anéis a temperatura da amostra e foi colocado sobre a placa de moldagem. Encheu-se os anéis com a amostra fluida, de modo que após 30 min de resfriamento à temperatura ambiente, ainda permaneça um excesso acima do topo dos anéis. Cortou-se o excesso de amostra com a espátula ligeiramente aquecida, sem que haja superaquecimento localizado, e de modo que ficasse nivelada com a parte superior do anel. O tempo máximo entre início da moldagem do corpo de prova e final do ensaio não pode exceder 240 min.

Colocou o fluido do banho com água destilada no béquer até a altura

de 105 mm e acertou sua temperatura para 5 °C. Encaixou as guias das esferas nos anéis e posicionou-as juntamente com o suporte dos anéis e termómetro. Inseriu o equipamento anel e bola no banho, sendo que as esferas devem ficar no fundo do béquer. Manter o fluido do banho à temperatura selecionada por 15 min.

Decorrido o tempo de condicionamento da amostra, colocar as esferas sobre a superfície dos corpos de provas por meio de uma pinça, sendo estas mantidas centradas pelas guias dos anéis e levar o conjunto a uma fonte de aquecimento. Aqueceu o fluido do banho à taxa de 5 °C/min. Descartar o ensaio se transcorridos 3 min de aquecimento do fluido, a taxa especificada não for alcançada.

Registrou para cada esfera, a temperatura indicada no termómetro no instante estas, envolvidas pela amostra, tocarem a placa de referência do equipamento. Observando assim que não houve diferença de temperaturas obtidas pelas esferas maiores que 1°C.

3.2.2.2 Ensaio de penetração de acordo com a ABNT NBR 6576:2007

Esta norma descreve o método para determinação da penetração de materiais betuminosos sólidos e semi-sólidos de acordo com a ABNT NBR 6576:2007.

Aqueceu as amostras em estufa, para evitar superaquecimento até se tornar fluida. Em seguida, com agitação constante, elevar a temperatura do material em no máximo a 90°C acima do seu ponto de amolecimento para asfaltos conforme a ABNT NBR 6560. O aquecimento, com agitação deve durar um tempo mínimo necessário para garantir que a amostra esteja fluida e homogênea. Evitar a inclusão de bolhas de ar. A seguir, transferiu a amostra para o recipiente de penetração com dimensões de diâmetro em 55mm e 35mm de altura,

Colocou uma tampa no recipiente para proteção contra a poeira. Deixar esfriar ao ar a uma temperatura ambiente entre 15 °C e 30 °C, durante o tempo de 60 min a 90 min. A seguir, colocou a amostra e a cuba de transferência no banho d'água, mantida a temperatura de ensaio, durante os mesmos intervalos de tempo citados para o resfriamento à temperatura ambiente.

Dado a preparação das amostras, iniciou os procedimentos para a realização do ensaio, foi examinado o suporte da agulha e da haste, para verificar a ausência de água e outros materiais estranhos. Limpar a agulha com solvente

adequado, secar com pano limpo e fixá-lo no suporte. Usando um indicador de nível, certificar-se de que o equipamento está nivelado.

Colocou peso de 50 g acima da agulha, fazendo com que a carga total seja de 100,0 g para o conjunto de penetração, inclusive a agulha. Colocar o recipiente da amostra dentro da cuba de transferência, encher a cuba com água do banho d'água, de tal modo que a amostra fique totalmente submersa. Colocar a cuba de transferência sobre o prato do penetrômetro para início imediato do ensaio. Ajustar a agulha já devidamente carregada à superfície da amostra, fazendo com que coincida exatamente a imagem da agulha refletida pela amostra com sua imagem verdadeira.

Anotou a leitura do mostrador do penetrômetro ou, preferencialmente, trazer o seu ponteiro para a posição zero. Após o ajuste da agulha à superfície da amostra e da leitura do mostrador, liberar rapidamente a agulha durante o tempo de 5 s, ajustar o instrumento para medir a distância penetrada e anotar esse valor.

Foram feitas três determinações de pontos da superfície da amostra, distantes entre si e da borda do recipiente em 10 mm.

3.2.2.3 Viscosidade Brookfield de acordo com a ABNT NBR 15184:2004

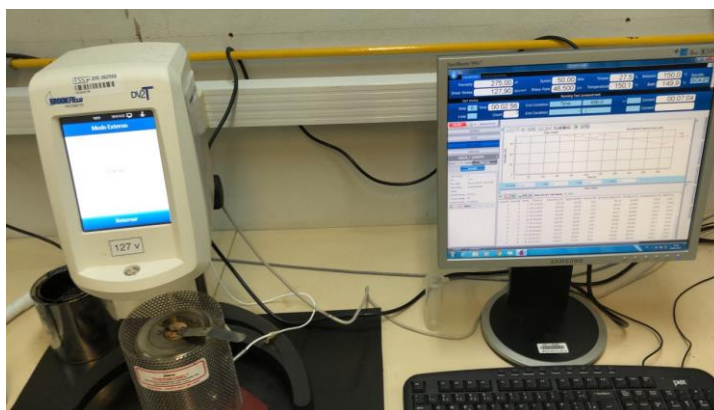
Esta Norma descreve o procedimento para a determinação da viscosidade aparente do asfalto de 38 °C a 260 °C, usando viscosímetro rotacional. O equipamento foi ligado 5 minutos antes da realização do ensaio e ajustou a temperatura desejada para o ensaio no controlador de temperatura. Foi pré-aquecida a câmara da amostra e haste e aguardou 15 minutos para sua estabilização.

Adicionou o volume das amostras, previamente homogeneizadas, de acordo com a especificação da haste. Recolocou a câmara da amostra de volta no controlador de temperatura. Inseriu a haste selecionada na amostra e acoplou a câmara da amostra ao viscosímetro. Alinhou o controlador de temperatura seguindo as instruções do manual do fabricante. Aguardou até 30 minutos para que a amostra de asfalto atingisse a temperatura desejada e pelo menos 10 min para atingir o equilíbrio, antes de iniciar o ensaio. Iniciou a rotação do motor a uma velocidade tal que desenvolveu um torque entre 10% a 98% da capacidade de escalada do

instrumento. Manter velocidade e a amostra em equilíbrio por 5 minutos, observou-se a temperatura de forma que os desvios não sejam superiores a $\pm 1^\circ\text{C}$ durante o período de condicionamento.

Determinar, em intervalos de 1 minuto, a viscosidade ou o torque durante 3 minutos mostrada no aparelho. Repetiu-se esses procedimentos para cada temperatura de ensaio desejada.

Figura 12 - Equipamento Viscosímetro Digital Brookfield – viscosidade rotacional em temperatura elevada NBR 15184.



Fonte: Próprio autor.

3.2.2.4 Ponto de fulgor de acordo com a ABNT NBR 11341:2014

Esta Norma descreve a determinação dos pontos de fulgor e de combustão em derivados de petróleo com o aparelho de vaso aberto Cleveland de acordo com a ABNT NBR 11341:2014. Foi executado em ambiente livre de corrente de ar, para cada ensaio a cuba foi lavada para a remoção de qualquer óleo ou traço de goma ou resíduo remanescente de um ensaio anterior

Encher a cuba de ensaio com a amostra de maneira que o topo do menisco esteja exatamente na linha de enchimento e posicioná-la no centro do prato de aquecimento. A temperatura da cuba de ensaio e da amostra não pode exceder 56°C abaixo do ponto de fulgor esperado.

Ascendeu a chama de ensaio e ajustou o diâmetro. Inicialmente, aqueceu a uma taxa tal que a temperatura indicada pelo dispositivo de medição aumente de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ a $17^\circ\text{C}/\text{min}$. Quando a temperatura da amostra esteve a aproximadamente 56°C abaixo do ponto de fulgor estimado, diminui o aquecimento

de maneira que a taxa temperatura de 5 °C/min a 6 °C/min.

Aplicou a chama de ensaio quando a temperatura da amostra esteve aproximadamente 28 °C abaixo do ponto de fulgor esperado e, então, cada vez que a temperatura for múltipla de 2 °C. Passou a chama de ensaio através do centro da cuba em ângulo reto com o diâmetro que passe pelo termômetro. Com movimento contínuo e suave.

O centro da chama de ensaio deve mover-se, considerando-se um plano horizontal, não mais que 2m acima do plano da borda da cuba e passando em uma única direção. Quando a aplicação seguinte da chama, passa-la na direção aposte a da aplicação precedente. O tempo consumido na passagem da chama através da cuba em casa ensaio deve ser de $(1 \pm 0,1)$ s.

Durante os últimos 28 °C de aumento de temperatura, antes do ponto de fulgor esperado, deve-se tomar cuidado para evitar a dissipação dos vapores da cuba devido a movimentos rápidos ou corrente de ar próximo a cuba.

Quando alguma espuma persistir na superfície da amostra nos últimos 28 °C de aumento de temperatura, antes do ponto de fulgor esperado, interromper o ensaio e desconsiderar o resultado.

Figura 13 - Equipamento Ponto de Fulgor Vaso Aberto Cleveland 11341.



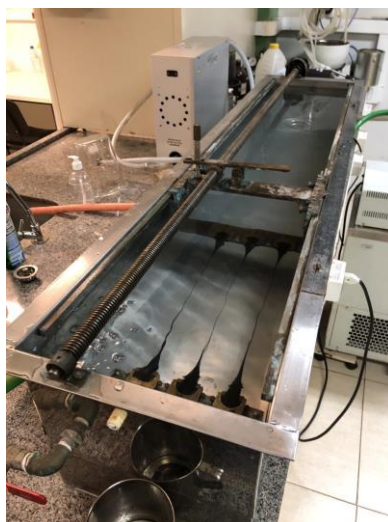
Fonte: Próprio autor.

Relatou como ponto de fulgor observado a temperatura lida no dispositivo de medição de temperatura no momento em que a chama de ensaio causou um fulgor (lampejo ou clarão) distinto no interior da cuba de ensaio.

3.2.2.5 Ductilidade de acordo com a ABNT NBR 6293:2015

Esta Norma estabelece procedimento para determinação das propriedades à tração de corpos de prova de ligantes asfálticos preparados e tracionados em condições padronizadas, por meio do ductilometro. Aplicou uma camada de material não adesivo na superfície da placa e nas partes laterais dos moldes. O equipamento de ensaio o Ductilometro foi montado em superfície plana e nivelada.

Figura 14 - Equipamento Ductilômetro NBR 6293.



Fonte: Próprio autor.

Aqueceu a amostra cuidadosamente em estufa até que se tornasse fluida. Pré-aqueceu a peneira de 300 μm (nº 50), e posicionou sobre o béquer, homogeneizando-a a amostra e a verteu sobre a peneira coletando o passante no béquer. Verter a amostras peneirada em cada um dos três moldes, em movimentos alternados de uma extremidade a outra, de forma que o enchimento seja homogêneo e ultrapasse a sua face superior, tendo o cuidado para que as peças laterais do molde não se desloquem. Deixou esfriar à temperatura ambiente por um período de 35 min.

Colocou o conjunto (placa e molde com a amostra) no banho a temperatura de ensaio por um período de 35 min. Retirou o conjunto do banho e procedeu ao corte da amostra, com a secção reta da espátula ligeiramente aquecida, de forma que a face da amostra fique plana e no mesmo nível do molde. Levou o conjunto novamente ao banho, à temperatura de ensaio por um período de

90 minutos.

Simultaneamente se fez necessário ajuste dos corpos de provas, e a verificação da temperatura do banho do ductilômetro, realizado por uma pequena amostra esférica do CAP, a qual foi colocada no equipamento e observado que a mesma não tocou o fundo do equipamento e nem ficou boiando em sua superfície, tendo assim condições ideais de ensaio. A temperatura e a velocidade de ensaio devem ser, respectivamente de 25 °C e 5 cm/min.

Em seguida, é retirado o conjunto do banho e removido cuidadosamente as partes laterais do molde. Remover da placa os corpos de provas juntamente com as garras do molde, evitando torção e /ou rompimento. Após isso, foi encaixado os orifícios de cada extremidade das garras, contendo o corpo de prova, nos pinos guias do ductilômetro e iniciou-se o ensaio para a leitura dos resultados.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 PENETRAÇÃO EM DECÍMETROS DE MILÍMETROS

Os ensaios de penetração foram conduzidos com 13 amostras distintas em triplicata, empregando métodos estabelecidos pela ABNT NBR 6576:2007. A penetração corresponde à medida em décimos de milímetros, em que uma agulha com uma massa de 100 gramas adentra a amostra submetida ao ensaio. A partir disso, é possível realizar a classificação do asfalto de acordo com a norma ANP N° 16, permitindo assim a identificação da melhor opção de asfalto para cada aplicação específica. Os resultados da amostra pura e das 12 amostras de CAP modificado com glicerina bruta e/ou borra oleosa estão expressos na Tabela 5

Tabela 5 - Determinação da penetração (em décimos de milímetros 0,1 mm) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 6567 (Determinação da Penetração) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos

Classificação do CAP (100g, 5s, 25 graus Celsius)	Penetração 0,1mm			Desvio padrão
	(30 – 45)	(50 – 70)	(85 – 100)	
CAP 50/70		58		±1,00
CAP 50/70 G2	39,00			±1,32
CAP 50/70 G4	46,33			±0,76
CAP 50/70 G6	42,50			±1,00
CAP 50/70 G8		52,33		±1,04
CAP 50/70 B2	47,83			±0,58
CAP 50/70 B4		51,17		±0,58
CAP 50/70 B6		60,50		±1,00
CAP 50/70 B8		78,83		±1,89
CAP 50/70 G1B1	47,50			±1,00
CAP 50/70 G2B2	45,50			±1,32
CAP 50/70 G3B3		53,83		±2,36
CAP 50/70 G4B4		60,00		±0,50

Fonte: Próprio autor.

Ao realizar o experimento de acordo com as diretrizes da ABNT NBR

6576:2007, constatou-se que CAP 50/70. O CAP 50/70 apresentou uma penetração de 58 décimos de milímetros, sendo recomendado para a utilização em misturas usinadas a quente destinadas a rodovias ou vias urbanas de tráfego leve a moderado. As modificações de CAP 50/70 com adição de 2% de glicerina bruta, alcançou uma penetração de 39,00 décimos de milímetro. Com a incorporação de 4% de glicerina bruta, a penetração foi de 46,33 décimos de milímetro, enquanto que com 6% de glicerina bruta, obteve-se um resultado de 42,50 décimos de milímetro. Esses resultados classificam essas amostras como CAP 30/45, uma classificação recomendada para a utilização de misturas asfálticas usinadas a quente em rodovias ou vias urbanas com tráfego de intensidade leve a moderada, podendo ser empregadas até mesmo em vias com tráfego intenso, alterando assim as características de resistência em comparação com a amostra original. Vale ressaltar que a modificação do CAP com uma concentração de 8% de glicerina manteve a classificação original como CAP 50/70, apresentando uma penetração de 52,33 décimos de milímetro.

Por meio das alterações realizadas no CAP 50/70 com borra oleosa, verificou-se que a incorporação de 2% dessa substância resultou em uma penetração de 47,83 décimos de milímetro. Com a incorporação de 4% de borra oleosa, obteve-se uma penetração de 51,17 décimos de milímetro. Já com um teor de modificação de 6% de borra oleosa, o resultado foi de 60,50 décimos de milímetro. Esses níveis de modificação mantiveram a classificação do asfalto como CAP 50/70 e podem ser recomendados para a utilização em rodovias ou vias urbanas com tráfego de intensidade leve a moderada.

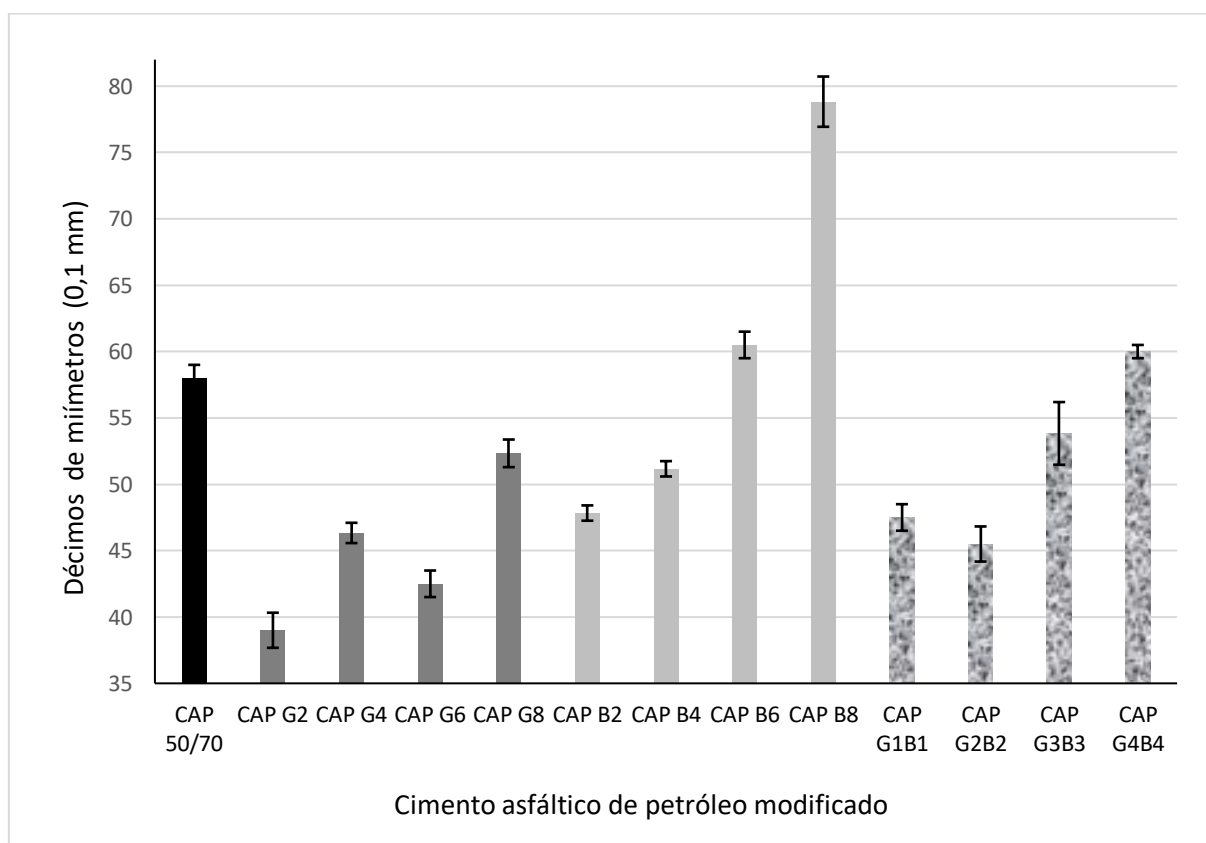
Entretanto, a modificação com a maior porcentagem de borra oleosa, correspondente a 8% de alteração no CAP 50/70, resultou em uma classificação semelhante ao CAP 85/100. Esse tipo de asfalto é pouco utilizado na pavimentação nacional devido à sua baixa produção e ao comportamento reológico do ligante asfáltico, que pode ocasionar deformações permanentes significativas, inviabilizando o seu uso. Da mesma forma que mencionado em (LUCENA, 2016), a inclusão de percentuais superiores a 1,5% de óleo de Moringa pode comprometer as propriedades reológicas do ligante asfáltico.

As modificações que envolveram glicerina e borra foram as amostras com resultados as duas variações iniciais de 2% (CAP G1B1) com 47,50 decimo de milímetros e 4% (CAP G2B2) com 45,50 décimos de milímetros com classificação

para CAP 30/45. Para as amostras tendo os dois maiores níveis de modificação 6% (CAP G3B3) e 8% (CAP G4B4) obteve-se resultados dentro da classificação do CAP 50/70.

Com o Gráfico 2 podemos observar a variação da penetração em comparação com a amostra pura de CAP 50/70 e as amostras modificadas com glicerina pura e/ou borra oleosa, observa-se que apenas as amostras CAP B6, CAP B8 e CAP G4B4 obtiveram uma classificação em sua penetração maior que a de CAP 50/70, outro fator analisado com as amostras ensaiadas de menores percentuais de modificação ao CAP 50/70 tanto de glicerina bruta e borra oleosa apresentaram resultados de ensaio de classificação diferente ao CAP 50/70.

Gráfico 2 - Penetração em décimos de milímetros do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) modificado com 2, 4, 6 e 8% de glicerina bruta (G2, G4, G6 e G8), borra oleosa (B2, B4, B6 e B8) e ambos (G1B1, G2B2, G3B3 e G4B4)



Fonte: Próprio autor.

Dessa maneira, o ensaio de penetração está intrinsecamente relacionado à classificação do CAP, indicando a melhor utilização em conformidade com suas características. Foi observado que, ao incorporar inicialmente percentuais de glicerina bruta e/ou borra oleosa ao CAP 50/70, obteve-se uma classificação

correspondente ao CAP 30/45. Essa classificação é comumente empregada em projetos que envolvem tráfego intenso em vias urbanas ou rodovias, devido à sua maior resistência à deformação. No entanto, ao incorporar 8% de borra oleosa ao CAP 50/70, ocorreu uma mudança na classificação, resultando em um CAP 85/100. Tal modificação altera as características de resistência, tornando-o mais suscetível a deformações durante seu uso.

Assim, as classificações obtidas por meio do ensaio, como CAP 30/45 e CAP 50/70, são amplamente utilizadas e possuem uma alta produção em território nacional. Elas são empregadas para atender às demandas específicas do projeto de forma mais eficiente.

4.2 PONTO DE AMOLECIMENTO

Este método estabelece uma correlação entre a temperatura na qual o asfalto amolece quando submetido a determinadas condições e atinge um determinado ponto de escoamento. Para o CAP 50/70, o regulamento técnico da ANP N° 19 estabelece que o ponto de amolecimento da amostra ensaiada deve atingir uma temperatura mínima de 46 °C.

A Tabela 6 apresenta os resultados da amostra de CAP 50/70 sem modificação e com a adição de glicerina e/ou borra oleosa. No caso da amostra de CAP 50/70, a temperatura de amolecimento foi de 49,4°C. Ao incorporar 2% de glicerina bruta ao CAP 50/70, obteve-se um ponto de amolecimento de 49,45°C, superior ao ponto de amolecimento do CAP 50/70 sem modificações, que foi de 49,4°C. Com a adição de 4% de glicerina bruta, o resultado do ponto de amolecimento foi de 49,00°C. Já com 6% de adição de glicerina bruta, obteve-se um resultado semelhante de 49,00 °C, e com a maior concentração de glicerina bruta, ou seja, 8%, o ponto de amolecimento foi elevado para 49,15°C.

Mediante a adição de borra oleosa ao CAP 50/70, verifica-se uma redução gradual com o aumento das porcentagens de incorporação. Com 2% de incorporação, observa-se um ponto de amolecimento de 48,90°C. Para 4% de borra oleosa incorporada ao CAP 50/70, obteve-se um ponto de amolecimento de 48,80°C. Já com 6% de teor de borra oleosa, o ponto de amolecimento foi registrado em 48,05°C, e na incorporação com a maior concentração de borra oleosa ao CAP 50/70, o ponto de amolecimento foi o mais baixo em comparação com todas as

outras amostras, atingindo 47,70 °C.

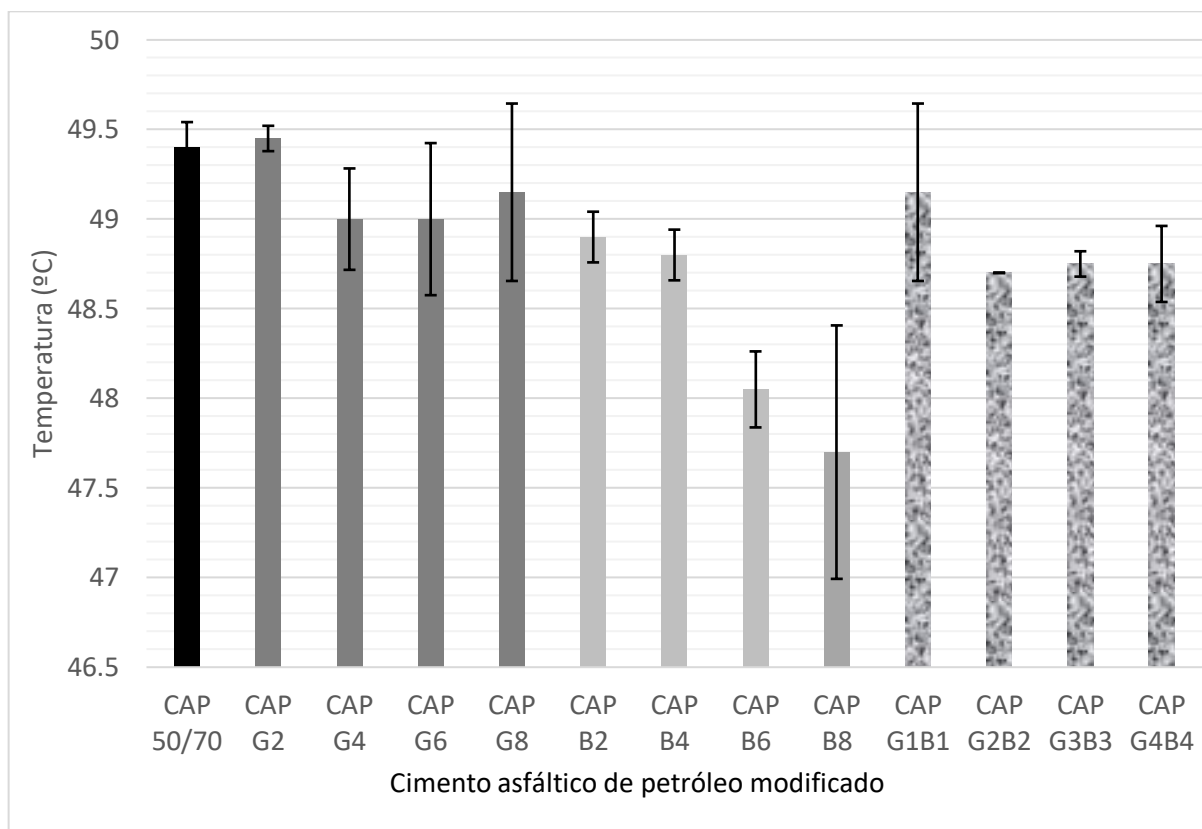
Tabela 6 - Determinação do ponto de Amolecimento (temperatura em °C) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 6560 (Método do Anel e Bola) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos.

CAP 50/70	Ponto de amolecimento (°C)	Desvio padrão ±
Padrão comercial	49,40	±0,141
Amostras CAP 50/70 modificado	Mínima, 46 °C	
CAP 50/70 G2	49,45	±0,071
CAP 50/70 G4	49,00	±0,283
CAP 50/70 G6	49,00	±0,424
CAP 50/70 G8	49,15	±0,495
CAP 50/70 B2	48,90	±0,141
CAP 50/70 B4	48,80	±0,141
CAP 50/70 B6	48,05	±0,212
CAP 50/70 B8	47,70	±0,707
CAP 50/70 G1B1	49,15	±0,495
CAP 50/70 G2B2	48,7	±0,000
CAP 50/70 G3B3	48,75	±0,071
CAP 50/70 G4B4	48,75	±0,212

Fonte: Próprio autor.

Expressando os resultados do ensaio de ponto de amolecimento no Gráfico 3, podemos observar melhor as temperaturas e correlaciona-las com a amostras padrão de CAP 50/70, a qual observamos apenas a amostra CAP G2 contendo 2% de glicerina no CAP 50/70 superou a temperatura de ponto de amolecimento do CAP 50/70. Outro fator analisado, com o aumento das porcentagens de incorporação de glicerina bruta e/ou borra oleosa ao CAP 50/70, acontece uma queda do ponto de amolecimento.

Gráfico 3 - Temperatura de ponto de amolecimento do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) modificado com 2, 4, 6 e 8% de glicerina bruta (G2, G4, G6 e G8), borra oleosa (B2, B4, B6 e B8) e ambos (G1B1, G2B2, G3B3 e G4B4).



Fonte: Próprio autor.

Ao analisar os resultados de ponto de amolecimento, observa-se uma oscilação de, no máximo, 2°C nas amostras modificadas em relação à amostra original de CAP 50/70. Com exceção da amostra CAP 50/70 G2, que apresentou um resultado superior de 49,45 °C. Todas as amostras modificadas com glicerina bruta e/ou borra oleosa alcançaram a temperatura mínima exigida pela ANP Nº 19. Ao comparar com o estudo de Lucena (2016), onde a incorporação de óleo de moringa resultou em uma diminuição na temperatura de amolecimento em todos os níveis de incorporação, fica evidente que não é viável, mesmo com a classificação de algumas amostras modificadas como CAP 30/45 no ensaio de penetração. Isso se deve ao fato de que sua composição ainda é predominantemente de CAP 50/70. Para a classificação CAP 30/45, a ANP Nº 19 exige um ponto de amolecimento mínimo de 52°C.

4.3 VISCOSIDADE BROOKFIELD

Os testes de Viscosidade Brookfield foram conduzidos seguindo os parâmetros normatizados pela ABNT NBR 15184:2004, permitindo a obtenção da curva de viscosidade-temperatura em uma ampla faixa de determinação utilizando a mesma amostra (BERNUCCI et al., 2008). Isso viabiliza a medição das propriedades de consistência relacionadas ao bombeamento e armazenamento do ligante asfáltico.

A medição da viscosidade é realizada em três faixas de temperatura padronizadas pela ANP Nº 19. Para o CAP 50/70, a primeira medição ocorre a uma temperatura de 135 °C, onde é necessário atingir uma viscosidade mínima de 274 centiPoise (cP). A segunda medição é realizada a 150°C, com uma viscosidade mínima de 112cP, e a última medição no equipamento de teste ocorre a 177°C, com uma viscosidade mínima de 57cP.

Através da Tabela 7, é possível observar os resultados da modificação do CAP 50/70 com glicerina bruta. Todos os teores de modificação (2%, 4%, 6% e 8%) atingiram a viscosidade mínima exigida pelo regulamento técnico da ANP Nº 19.

Tabela 7 - Determinação Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Glicerina Bruta (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos.

CAP 50/70	VISCOSIDADE (cP)		
	135 °C	150 °C	177 °C
Padrão comercial	360	180	70
Amostras CAP 50/70 modificados	Mínimo, 274 cP	Mínimo, 112 cP	Mínimo, 57 cP
CAP 50/70 B2	319,7	161,8	59,6
CAP 50/70 B4	314,7	159,7	60,6
CAP 50/70 B6	324	164	60,8
CAP 50/70 B8	348,61	175,3	65,28

Fonte: Próprio autor.

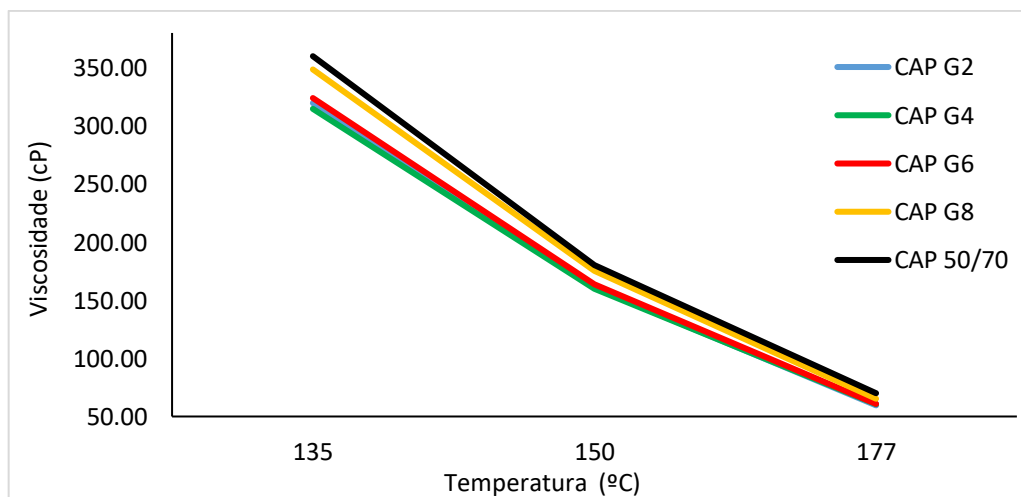
O CAP 50/70 com uma incorporação de 2% de glicerina bruta resultou em uma redução da viscosidade em comparação com o CAP 50/70 em

todas as temperaturas de ensaio, assim como em relação às outras amostras com incorporação de glicerina bruta. No entanto, obteve temperaturas mais altas apenas em comparação com o CAP 50/70 com um teor de 4% de glicerina bruta nas temperaturas iniciais do ensaio, 135 °C e 150 °C.

A amostra de CAP G6, com um teor de 6% de glicerina adicionado ao CAP 50/70, apresentou um aumento na viscosidade nas temperaturas (135 °C, 150 °C e 177 °C) em comparação com as amostras CAP G2 e CAP G4. No entanto, em comparação com o CAP 50/70, sua viscosidade ficou abaixo em todas as temperaturas.

No caso do CAP G8, contendo 8% de glicerina bruta adicionada ao CAP 50/70, é possível observar uma mudança significativa nas três temperaturas de ensaio. Na primeira temperatura (135 °C), em comparação com a amostra CAP G6, a viscosidade aumentou em 28,61cP. A segunda temperatura de ensaio, 150°C, mostrou um acréscimo de 11,3cP, e na temperatura final de ensaio (177 °C), houve uma diferença de 4,45cP. No entanto, esses valores ainda permanecem abaixo da viscosidade do CAP 50/70 em ambas as temperaturas de ensaio. O Gráfico 4, apresenta a curva de viscosidade em função da temperatura, possibilitando uma análise e compreensão desses resultados.

Gráfico 4 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Glicerina Bruta a utilizando (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos.



Fonte: Próprio autor.

Ao incorporar glicerina bruta ao CAP 50/70, pode-se observar uma redução na viscosidade em comparação com o CAP 50/70 nos teores iniciais de incorporação. No entanto, à medida que os percentuais de glicerina bruta são aumentados, ocorre um aumento na viscosidade, aproximando-se da viscosidade do CAP 50/70.

Da mesma forma, na modificação do CAP 50/70 apenas com glicerina bruta, a incorporação de borra oleosa proveniente do esmagamento da soja ao CAP 50/70 atingiu todas as viscosidades mínimas em todas as temperaturas de ensaio conforme estabelecido no regulamento técnico da ANP Nº 19, conforme expresso na Tabela 8.

Tabela 8 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Borra Oleosa (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos.

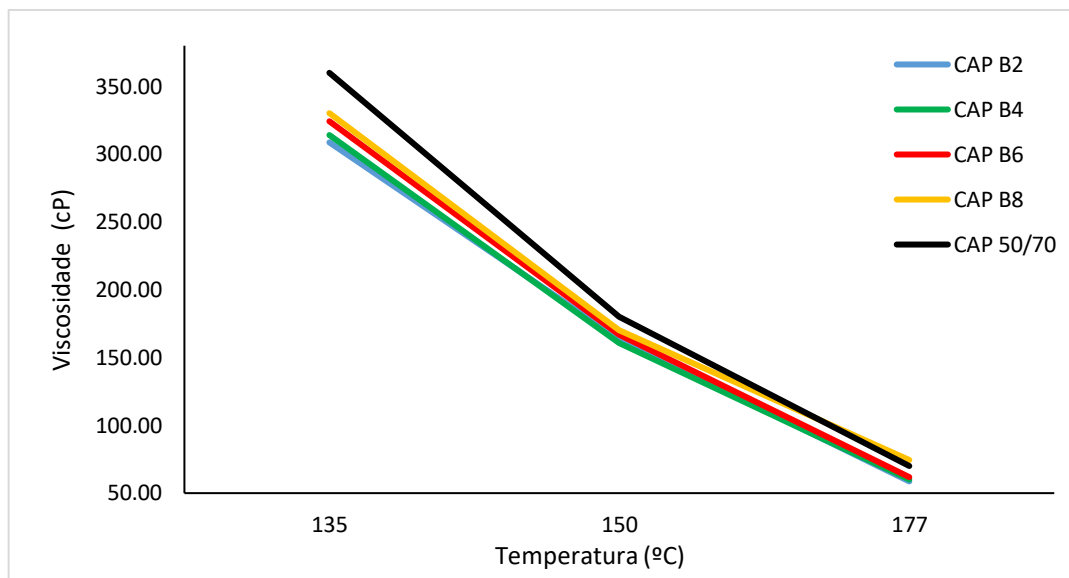
CAP 50/70	VISCOSIDADE (cP)		
	135°C	150°C	177°C
Padrão comercial	360	180	70
Amostras CAP 50/70 modificados	Mínimo, 274cP	Mínimo, 112cP	Mínimo, 57cP
CAP 50/70 B2	308,7	163,7	58,7
CAP 50/70 B4	314,1	160,6	60,1
CAP 50/70 B6	324,3	166,7	61,8
CAP 50/70 B8	330,3	170,4	74,5

Fonte: Próprio autor.

Com a adição de 2% de borra oleosa ao CAP 50/70 e 4% de borra oleosa ao CAP 50/70, é possível observar uma diferença de 5,4cP na temperatura inicial do ensaio (135 °C). Na segunda temperatura do ensaio, a 150°C, foi observada uma diferença de 3,07cP, e na temperatura final (177 °C), houve uma diferença de 1,42cP.

No entanto, por meio do Gráfico 5, é possível observar que as amostras modificadas com borra oleosa apresentaram variações pouco significativas nas viscosidades em ambas as temperaturas de ensaio. Exceto pelo CAP 50/70 com 8% de borra oleosa, que apresentou uma viscosidade de 74,5cP, e a amostra de CAP 50/70 atingiu a 70cP de viscosidade rotacional.

Gráfico 5 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Borra oleosa utilizando (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos.



Fonte: Próprio autor.

A incorporação no CAP 50/70 modificado com glicerina bruta e borra oleosa, todas amostras atingiram o mínimo em cada temperatura estabelecido pelo regulamento técnico da ANP Nº 19. E como nas incorporações individuais de glicerina e bruta e borra oleosa, as amostras apresentadas na Tabela 9 obteve-se viscosidades abaixo comparando-as com amostra padrão de CAP 50/70.

Tabela 9 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Glicerina Bruta e Borra Oleosa (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos

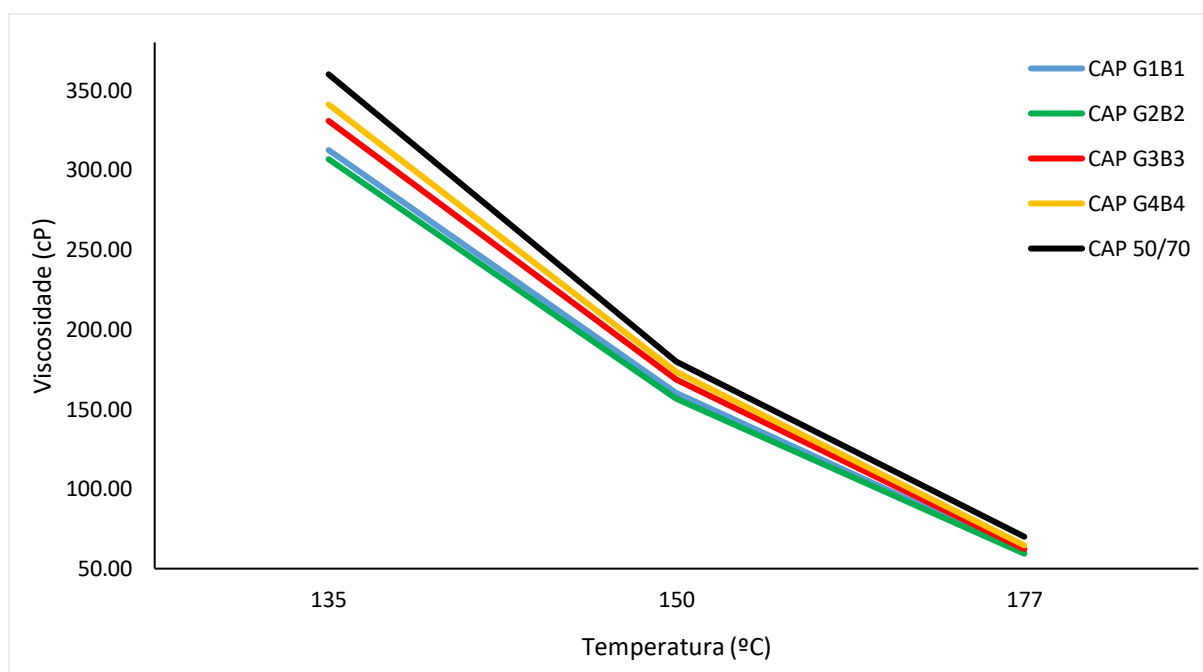
CAP 50/70	VISCOSIDADE (cP)		
	135°C	150°C	177°C
Padrão comercial	360	180	70
Amostras CAP 50/70 modificados	Mínimo, 274cP	Mínimo, 112cP	Mínimo, 57 cP
CAP 50/70 G1B1	312,5	160	60,2
CAP 50/70 G2B2	306,8	156,5	59,3
CAP 50/70 G3B3	330,8	168,8	62,3
CAP 50/70 G4B4	341,1	173,6	64,6

Fonte: Próprio autor.

É possível uma melhor leitura no Gráfico 6, onde em todas outras amostras modificadas apresentaram viscosidades abaixo da amostra de CAP 50/70, porém com o aumento de percentual da glicerina bruta e da borra oleosa no CAP 50/70 a viscosidade aumentou gradativamente.

A incorporação de 1% de glicerina bruta e 1% de borra oleosa tem uma queda de viscosidade inicial em 312,5cP a 135°C comparando-o com a CAP 50/70 que tem viscosidade de 360cP, mas com o aumento do teor de incorporação o CAP modificado com 4% de glicerina bruta e 4% de borra oleosa obteve-se uma viscosidade de 341,1cP.

Gráfico 6 - Determinação da Viscosidade Brookfield CAP 50/70 + Glicerina e Borra oleosa (viscosidade em cP) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 15184 (Determinação da viscosidade em temperaturas elevadas usando viscosímetro rotacional) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos



Fonte: Próprio autor.

Lucena (2016), ao incorporar Moringa Oleífera Lam nos ligantes asfálticos, adotou os mesmos parâmetros de mistura do óleo com o ligante, como utilizado nesta pesquisa, incluindo temperatura e rotações. Os resultados encontrados pelo autor indicam que o aumento do percentual de incorporação do óleo de Moringa Oleífera Lam tem uma influência preponderante na diminuição da viscosidade do CAP, resultando na redução das temperaturas de compactação e

usinagem das misturas asfálticas com Moringa Oleífera Lam.

Luz (2019), por sua vez, incorporou ao ligante asfáltico CAP 50/70 2% de óleo de soja novo, 1% de óleo de soja residual, 2% de óleo de milho novo e 1% de óleo de milho residual. Os resultados obtidos pelo autor mostram uma redução da viscosidade em comparação com a amostra de CAP 50/70 sem modificações.

Com base nos resultados mencionados anteriormente e nos resultados obtidos nesta pesquisa, é possível comprovar a eficácia da incorporação da glicerina bruta e/ou borra oleosa na redução da viscosidade e, conseqüentemente, na minimização do consumo de energia nos procedimentos aos quais os ligantes são submetidos. No entanto, reduções acentuadas na viscosidade também não são vantajosas, uma vez que podem favorecer o surgimento de trincas no pavimento. Portanto, o aumento em grandes proporções desses bio-ligantes pode ser prejudicial ao ligante asfáltico em sua aplicação e uso.

4.4 PONTO DE FULGOR

O teste de ponto de fulgor é um aspecto extremamente importante no contexto de modificação de CAP, pois representa um fator de segurança crucial para o manuseio em larga escala, prevenindo assim acidentes.

Trata-se de um teste relacionado à segurança no manuseio do asfalto durante o transporte, armazenamento e processamento, que determina a menor temperatura na qual os vapores emanados durante o aquecimento do material asfáltico inflamam-se em contato com uma chama padronizada. A temperatura mínima exigida pelo regulamento técnico da ANP Nº 19 para o CAP 50/70 é de 235 °C. Na amostra padrão de CAP 50/70, obteve-se um ponto de fulgor a uma temperatura de 237 °C.

Por meio da Tabela 10, é possível observar os resultados obtidos. As modificações com incorporação de 2% de glicerina bruta, 4% de glicerina bruta, 2% de borra oleosa, 4% de borra oleosa e 1% de glicerina bruta com 1% de borra oleosa atingiram a temperatura mínima de 235°C exigida pela ANP Nº 19. Acima do ponto de fulgor do CAP 50/70, estiveram as incorporações de 2% de glicerina bruta, 2% de borra oleosa e 1% de glicerina bruta com 1% de borra oleosa.

A amostra CAP B2 apresentou a maior temperatura, atingindo 270,5°C, com uma incorporação de 2% de borra oleosa no CAP puro. Por outro lado, a amostra CAP B8 registrou a temperatura mais baixa, atingindo apenas 208,5°C, com um teor de incorporação de 8%.

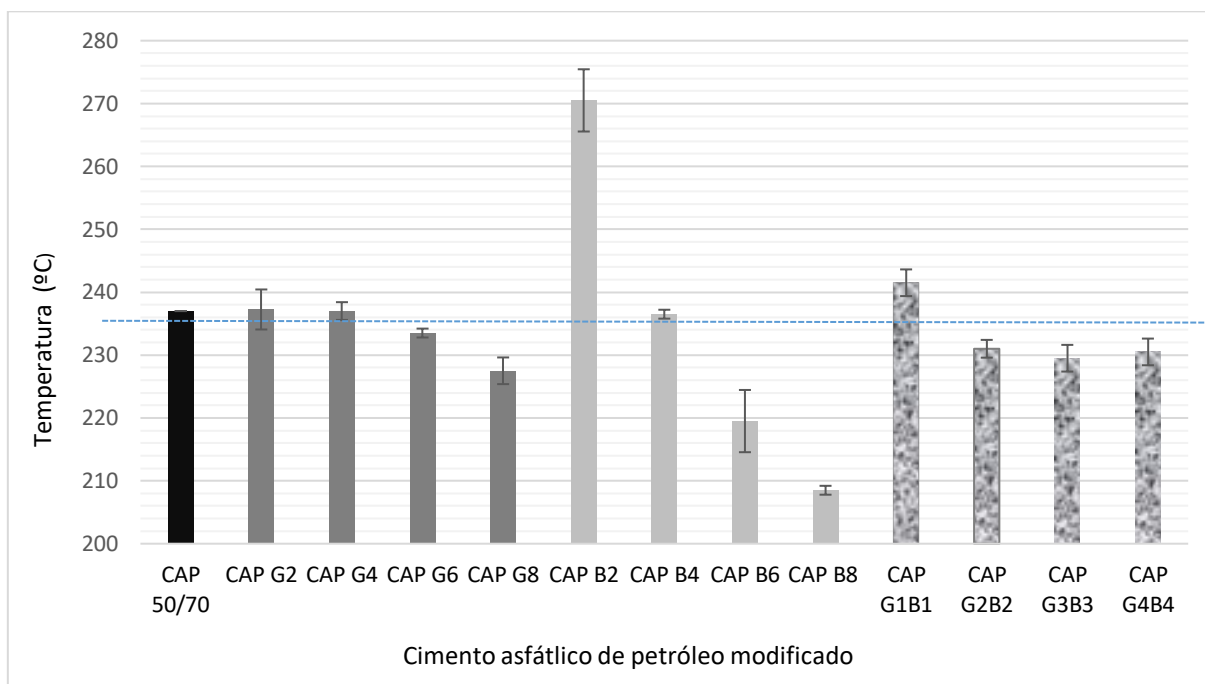
Tabela 10 - Determinação do ponto de fulgor (temperatura em °C) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 11341 (Determinação dos pontos de fulgor e de combustão e vaso aberto Cleveland) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos

CAP 50/70	Temperatura (°C)	Desvio padrão ±
Padrão comercial	237	±0,00
Amostras CAP 50/70 modificados	Mínima, 235°C	
CAP 50/70 G2	237,25	±3,18
CAP 50/70 G4	236	±1,41
CAP 50/70 G6	233,5	±0,71
CAP 50/70 G8	227,5	±2,12
CAP 50/70 B2	270,5	±4,95
CAP 50/70 B4	236,5	±0,71
CAP 50/70 B6	219,5	±4,95
CAP 50/70 B8	208,5	±0,71
CAP 50/70 G1B1	241,5	±2,12
CAP 50/70 G2B2	231	±1,41
CAP 50/70 G3B3	229,5	±2,12
CAP 50/70 G4B4	230,5	±2,12

Fonte: Próprio autor.

Tais temperaturas inferiores ao limite de fulgor estabelecido pela norma são resultado das diversas impurezas presentes tanto na glicerina bruta quanto na borra oleosa, sendo a glicerina bruta em particular, cuja composição inclui metanol, um composto químico com um ponto de fulgor de 12,2°C. No Gráfico 7, identificado pela linha pontilhada em azul, podemos visualizar as amostras ensaiadas que excederam a temperatura mínima de 235°C especificada pela ANP n. 19.

Gráfico 7 - Temperatura de ponto de fulgor do cimento asfáltico de petróleo (CAP 50/70) modificado com 2, 4, 6 e 8% de glicerina bruta (G2, G4, G6 e G8), borra oleosa (B2, B4, B6 e B8) e ambos (G1B1, G2B2, G3B3 e G4B4)



Fonte: Próprio autor.

Assim, o ponto de fulgor no cimento asfáltico de petróleo modificado é fundamental para assegurar a segurança durante a manipulação e o processamento. Portanto, é imprescindível uma avaliação da composição da glicerina bruta e borra oleosa a fim de neutralizar compostos químicos que resultem nesse ponto de fulgor baixo, visando assegurar a qualidade e a segurança das misturas asfálticas, garantindo o desempenho adequado do material em condições de serviço.

4.5 DUCTILIDADE

O teste de Ductilidade estabelecido pela ABNT NBR 6293:2015, foi o ensaio que apresentou resultados positivos em todas as amostras, sendo que para o CAP 50/70, a ANP requer um mínimo de 60cm até a sua ruptura.

A coesão dos asfaltos é avaliada de forma indireta por meio da medição da ductilidade, que representa a capacidade do material de se alongar na forma de um filamento até a sua ruptura durante o ensaio. Todas as amostras apresentaram resultados acima do mínimo exigido pela ANP para o CAP 50/70 e o valor máximo alcançado pelo aparelho de ensaio, que é capaz de tracionar o copo

de prova até 100 m, com exceção da amostra CAP 50/70 B8, a qual teve sua ruptura do filamento ocorrendo em 90,8cm.

Tabela 11 - Determinação da ductilidade (comprimento em cm) do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a ABNT NBR 6293 (Determinação da ductilidade) especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos

CAP 50/70	COMPRIMENTO (cm)
Padrão comercial	100
Amostras de CAP 50/70 modificados	Mínima, 60cm
CAP 50/70 G2	100
CAP 50/70 G4	100
CAP 50/70 G6	100
CAP 50/70 G8	100
CAP 50/70 B2	100
CAP 50/70 B4	100
CAP 50/70 B6	100
CAP 50/70 B8	90,8
CAP 50/70 G1B1	100
CAP 50/70 G2B2	100
CAP 50/70 G3B3	100
CAP 50/70 G4B4	100

Fonte: Próprio autor.

No que diz respeito ao cimento asfáltico de petróleo (CAP), a ductilidade desempenha um papel crucial ao permitir a deformação e a adaptação do material às variações de temperatura e cargas de tráfego. Isso é particularmente relevante em regiões com condições climáticas extremas, onde as flutuações de temperatura podem ser significativas. Com base nos resultados obtidos nesta pesquisa, pode-se confirmar que a adição de glicerina bruta e/ou borra oleosa ao CAP não compromete a capacidade de deformação, a resistência ao fluxo e a resistência à fadiga do material. Desse modo, preservam-se características fundamentais para garantir a durabilidade e o desempenho adequado das vias asfaltadas.

4.6 ÍNDICE DE SUSCETIBILIDADE TÉRMICA

A suscetibilidade térmica é uma das propriedades dos ligantes

asfálticos que indica como as diferentes temperaturas afetam a consistência do ligante. Trata-se de uma propriedade de grande importância para os ligantes asfálticos, uma vez que uma alta suscetibilidade à variação de estado devido a diferentes temperaturas pode ser indesejável para sua utilização em pavimentação.

A norma ANP nº 19 estabelece que um bom índice de suscetibilidade térmica varia de (-1,5) a (+0,7) e é determinado pela Equação 1, que relaciona os valores de Penetração e Ponto de Amolecimento. Com base nisso, temos as amostras CAP G8, CAP B4, CAP B6, CAP B8, CAP G3B3 e CAP G4B4, o que indica que esses ligantes possuem boa elasticidade e apresentam um bom desempenho para aplicações em pavimentação

$$\text{Índice de susceptibilidade térmica} = \frac{(500)(\log PEN) + (20)(T^{\circ}C)}{120 (50)(\log PEN) + (T^{\circ}C)}, \text{ (Equação 1)}$$

onde:

(T °C) = Ponto de amolecimento

PEN = penetração a 25 °C, 100g, 5 seg

Tabela 12 - Determinação do índice de susceptibilidade térmica do cimento asfáltico de petróleo – CAP 50/70 de acordo com a Equação 1^a especificado no Anexo I da Resolução Agência Nacional de Petróleo – ANP n. 19 para materiais betuminosos

CAP 50/70	ÍNDICE DE SUSCEPTIBILIDADE TÉRMICA
Padrão comercial	-1,00
Amostras de CAP 50/70 modificados	(-1,5) a (+0,7)
CAP 50/70 G2	-1,85
CAP 50/70 G4	-1,61
CAP 50/70 G6	-1,79
CAP 50/70 G8	-1,31
CAP 50/70 B2	-1,57
CAP 50/70 B4	-1,45
CAP 50/70 B6	-1,26
CAP 50/70 B8	-0,67
CAP 50/70 G1B1	-1,52
CAP 50/70 G2B2	-1,72
CAP 50/70 G3B3	-1,34
CAP 50/70 G4B4	-1,09

Fonte: Próprio autor.

A regulamentação ANP nº 19 estabelece que um índice de susceptibilidade térmica adequado varia de $(-1,5)$ a $(+0,7)$, sendo determinado pela Equação 1 que estabelece uma correlação entre o valor de Penetração e o Ponto de Amolecimento. Dessa forma, temos as amostras CAP G8, CAP B4, CAP B6, CAP B8, CAP G3B3 e CAP G4B4, indicando que esses ligantes possuem uma boa elasticidade e apresentam um comportamento satisfatório para aplicações em pavimentação. Quando o índice de susceptibilidade térmica ultrapassa o valor de $(+0,7)$, isso indica que o asfalto apresenta uma alta susceptibilidade à oxidação (LUCENA, 2016). Em algumas fontes literárias, esse valor é indicado como variando de (-2) a $(+1)$, e, portanto, todas as amostras estão dentro dos padrões esperados para um bom ligante asfáltico.

5 CONCLUSÃO

Através dos testes conduzidos neste estudo, pôde-se observar as variações do Ligante Asfáltico de Petróleo decorrentes das diferentes incorporações de glicerina bruta e/ou borra oleosa, em comparação com sua composição original, CAP 50/70, e os parâmetros mínimos estabelecidos pela ANP nº 19.

No ensaio de penetração, os teores iniciais de glicerina bruta e/ou borra oleosa no CAP resultaram em classificações para CAP 30/45, indicando uma maior rigidez. A amostra com 8% de borra oleosa obteve classificação para CAP 85/100, pouco utilizado devido à sua propensão a deformações significativas. As demais amostras mantiveram a classificação original para CAP 50/70.

Quanto ao ensaio de ponto de amolecimento, todas as incorporações de glicerina bruta e/ou borra oleosa atingiram o mínimo estabelecido pela norma da ANP nº 19, demonstrando uma boa adaptação às diferentes variações de temperatura experimentadas durante o serviço.

A viscosidade medida pelo método de Brookfield apresentou valores inferiores em todas as incorporações em relação ao CAP 50/70, resultando em reduções nas temperaturas de usinagem e compactação. Isso possibilita uma melhor trabalhabilidade da massa asfáltica durante a compactação em campo e contribui para a economia de energia durante o aquecimento do ligante asfáltico e dos agregados na usina de asfalto.

No ensaio de ponto de fulgor, as incorporações de CAP 50/70 contendo 2% de glicerina bruta, 4% de glicerina bruta, 2% de borra oleosa, 4% de borra oleosa e 1% de glicerina bruta com 1% de borra oleosa alcançaram a temperatura mínima de 235 °C exigida pela ANP N° 19. Portanto, o manuseio dessas modificações é considerado seguro.

No teste de ductilidade, todas as alterações demonstraram resultados superiores ao limite mínimo exigido pela ANP para o CAP 50/70, estabelecido em 60 cm, evidenciando um desempenho satisfatório na prevenção de fissuras diante de variações térmicas mínimas.

Com fundamentação em todos os testes e critérios, podemos concluir que a adição do CAP 50/70 B4 (com 4% de borra oleosa) foi a única amostra capaz de atender a todos os parâmetros mínimos estabelecidos pela ANP n. 19, ao mesmo tempo em que manteve sua classificação como CAP 50/70.

Para futuras pesquisas no campo da Bioenergia, sugere-se uma análise socioeconômica mais abrangente do potencial aproveitamento da glicerina bruta e borra oleosa na incorporação ao CAP 50/70. Além disso, na área da engenharia de transportes, recomenda-se um estudo mais aprofundado das propriedades reológicas do CAP com a adição de glicerina bruta e/ou borra oleosa.

REFERÊNCIAS

ALVES, A. de P.; RODRIGUES, G. M. F.; MENDE, M. F. Avaliação técnica de diferentes processos de separação para purificação do glicerol como subproduto - revisão. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 6, n. 5, p. 955-982.

ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2872 - 21**. Standard Test Method for Multiple Stress Creep and Recovery (MSCR) of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. West Conshohocken: ASTM, 2021.

ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Brasília: ANP, 2023.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11341** - Derivados de petróleo - Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland. Rio de Janeiro: ABNT, 2014.

_____. **NBR 6293** - Ligantes asfálticos - Determinação da ductilidade. Rio de Janeiro, 2015.

_____. **NBR 6560** - Ligantes asfálticos - Determinação do ponto de amolecimento - Método do anel e bola. Rio de Janeiro: ABNT, 2016.

_____. **NBR 9393** - Adesivos de fusão — Determinação da viscosidade — Método do viscosímetro Brookfield. Rio de Janeiro: ABNT, 2015.

_____. **NBR-7207** - Execução de pavimentos de concreto simples por meio mecânico. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.

_____. **NBR 6576** - Materiais asfálticos - Determinação da penetração - Execução de pavimentos de concreto simples por meio mecânico. Rio de Janeiro: ABNT, 2007.

AZAHAR, W. N. A. W.; BUJANG, M.; JAYA, R. P.; HAININ, M. R.; NGADI, N.; ABDULLAH, M. M. Al B.. Performance of Waste Cooking Oil in Asphalt Binder Modification. **Key Engineering Materials**, v. 700, p. 216-226, 2016.

BERNUCCI, L. B.; MOTTA, L. M. G. da; CERATTI, J. A. P.; SOARES, J. B.. **Pavimentação asfáltica**: formação básica para engenheiros. Rio de Janeiro: Petrobras, 2008.

BIODIESELBR. Glicerina, o tamanho do problema. **Revista Biodiesel BR** –2008.

BIODIESELBR. Glicerina, loira fatal: o mercado brasileiro e as perspectivas. **Revista Biodiesel BR**. 2012.

CARVALHO, J. R.; LUCENA, A. E. de F. L.; GUERRA, T. D.; QUEIROZ, R. F. R.; PORTO, T. M. R.; COSTA, D. B. Estudo das propriedades mecânicas de misturas asfálticas contendo ligante asfáltico com adição de óleo de girassol. *In*: CONGRESSO DE PESQUISA E ENSINO EM TRANSPORTES DA ANPET, 32., 2021, Gramado-RS. **Anais [...]**. Gramado-RS: ANPET, 2021. P.1656-1667.

CAVALCANTE, F. P. Efeito da adição dos óleos de *ricinus communis* e *linus usitatissimum* nas propriedades reológicas do cimento asfáltico de petróleo puro e modificado. 2016. 301 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2016.

CHEN, M; LENG, B; SHAOPENG, W; SANG, Y. Physical, chemical and rheological properties of wasteedible vegetable oil rejuvenated asphalt binders. **Construction and Building Materials**, v. 66, p. 286-298. 2014.

COSTA, D. B.; RODRIGUES, J. K. G.; MENDONÇA, A. M. G. D.; LIRA, Y. C. Avaliação da influência de adição de óleo de mamona na viscosidade do cimento asfáltico de petróleo. In: CONGRESSO NACIONAL DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCUMBUSTÍVEIS, 1., 2015, Campina Grande-PB. **Anais [...]** CONEPETRO. Campina Grande: Realize Editora, 2015.

CUNHA, T. M. F; CORREIA, J. C; FROTA, C. A.; CHAAR, S. M.; COUCEIRO, P. R. C. Efeito da adição de material vegetal (fibra da castanha de cutia) e polímero (SBS) nas propriedades do ligante asfáltico (CAP 50/70). **Polímeros**, v. 22, n. 4, p. 345-351. 2012.

CRNKOVIC, P; KOCH, C; ÁVILA, I; MORTARI, D; CORDOBA, A; MOREIRA dos S. A. Determination of the activation energies of beef tallow and crude glycerin combustion using thermogravimetry. **Biomass & Bioenergy**, v. 44, p. 8-16. 2012.

DANTAS, J; L. E; MAPOSSA, A. B; SANT'ANA A. S; COSTA, A. C. F. de M. Síntese, caracterização e performance catalítica de nanoferritas mistas submetidas a reação de transesterificação e esterificação via rota metílica e etílica para biodiesel. **Matéria**, Rio de Janeiro, v. 21, n. 04, pp. 1080-1093, 2016.

DELATORRE, A. B.; RODRIGUES, P. M.; AGUIAR, C. de J; ANDRADE, V. V. V; ARÊDES, A; PEREZ, V. H. P. Produção de biodiesel: considerações sobre as diferentes matérias-primas e rotas tecnológicas de processos. **Biológicas & Saúde**, v. 1, n. 1, p. 21-47. 2011.

EPE - Empresa de Pesquisa Energética. **Balanco Energético Nacional 2021**: Ano Base 2020. Rio de Janeiro, 2021.

FAXINA, A. L. Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligantes asfalto-borracha. 2006. Tese (Doutorado em Transportes) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

FERREIRA, Carla Juliana Rocha; KISUKURI, Thais Coutinho; GRIGOLI, Angélica Augusta; FLUMINHAN, Antonio. Análises de parâmetros físico-químicos do óleo extraído de diferentes espécies vegetais utilizadas para a produção do biodiesel. **Colloquium exactarum**, v. 7, n. 2, p. 130–141, 2016.

INDIVERI, M. E; PÉREZ, P.S.; VAN STRALEN, N.;Oliva A.; NÚÑEZ MC LEOD, J.; y LLAMAS S. Utilización de glicerina residual de producción de biodiesel como cosubstrato para la produccion de biogás.*In*: CONGRESO NACIONAL – TERCER CONGRESO IBEROAMERICANO HIDRÓGENO Y FUENTES SUSTENTABLES DE ENERGÍA, 4., 2011, Mar del Plata (Argentina). **Anais [...]**. Mar del Plata: Comisión Nacional de Energía Atómica-CNEA –. 2011.

KAWAZOE, Lilia Aya. Dossiê ÓLEOS. **Food Ingredients Brasil**, v. 31, p. 42-56, 2014.

LOPES, A. P.; CANESIN, E. A.; SUZUKI, R. M.; TONIN, L. T. D.; PALIOTO, G. F.; SAIXAS, F. L. Purificação de Glicerina Residual Obtida na Produção de Biodiesel a partir de Óleos Residuais. **Revista Virtual de Química**. v. 6, n. 6, 1564 - 1582, 2014.

LUCENA, Lêda Christiane de F. Lopes; SILVEIRA, Iarly Vanderlei da; COSTA Daniel Beserra da. Avaliação de ligantes asfálticos modificados com óleo da Moringa Oleífera Lam para uso em misturas mornas. *Matéria*, v.21, n.01 pp. 72 – 82, 2016.

LUZ, Priscila Maria Sousa Gonçalves; MARTINS, Samir Ferreira; COSTA, Daniel Beserra; LUCENA, Lêda Christiane. Avaliação das propriedades mecânicas de misturas asfálticas mornas modificadas com adição de óleos vegetais. **Transportes**, v. 27, n. 1, p. 141–155, 2019.

MENDONÇA, A. M. G. D; COSTA de SOUZA, L. M.; LIRA, Y. C.; SOUSA NETO, V. F; LUZ, T. E. B.; NUNES, C. G. L.; PEREIRA, P. H. dos S; DINIZ, M. I. L. Estudo das propriedades químicas do ligante asfáltico cap 50/70 modificado por adição de lignina proveniente de pinus e eucalipto. **Brazilian Journal of Development**. Curitiba, v.7, n.3, p.26888-26902, 2021.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A. da; GONÇALVES, V. L. C. Gliceriquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel. **Química Nova**, v. 32, n. 3, pp. 639-648, 2009.

OLIVEIRA, L. B; MUYLEAERT, M. S. de A; ROSA, L. P; BARATA, M; ROVERE, E. L. La. Analysis of the sustainability of using wastes in the Brazilian power industry. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. v. 12, p. 883–890, 2006.

PARENTE, E. J. de S. **Biodiesel: Uma aventura tecnológica num país engraçado**. 2003. Fortaleza, Tecbio, 2003.

PEITER, G. C; ALVES, H. J; SEQUINEL, R; BAUTITZ, I. R. Alternativas para o uso do glicerol produzido a partir do biodiesel. **Revista Brasileiras de Energia Renováveis**, v.5, n.4, p.519-537, 2016.

PEREIRA, A. G; LENG, Silva; R. L. da; VIERA, C, S. Ligantes asfálticos modificados: Uma análise bibliográfica. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 4, e35710414321, 2021

QUAIOTTO, A.; LUVIZÃO, G. Estudo das características físicas de agregados da região Meio-Oeste de Santa Catarina para utilização em pavimentação asfáltica. **Conhecimento em Construção**, v. 7, n. 1, p. 65–82, 2020.

READ, J; WHITEOAK, D. **Shell bitumen handbook**. 5. ed. London: Thomas Telford, 2003.

RINALDI, R; GARCIA, C; MARCINIUK, L. L; ROSSI, A. V; SCHUCHARDT, U. Síntese de biodiesel: uma proposta contextualizada de experimento para laboratório de química geral. **Química Nova**, v. 30, n. 5, pp. 1374-1380, 2007.

RODRIGUES, O. R; COSTA, D. B; LUCENA, L. C. de F; LOPES, M. C. Performance of warm mix asphalt containing Moringa oleifera Lam seeds oil: Rheological and mechanical properties. **Construction and Building Materials**, v 154, pp 137-143, 2017.

RODRIGUES, P. D; QUINTELLA, C. M. Prospecção tecnológica de patentes sobre a obtenção de ácidos graxos a partir da borra de refino do tratamento de neutralização de óleos brutos (soap stock). **Cadernos de Prospecção**, v. 10, n. 3, p. 563, 2017.

SOBREIRO, F. Pilati. **Efeito da adição de ácidos fosfóricos no comportamento reológico de ligantes asfálticos puros e modificados com copolímero SS.B** 2014. 346 f. Tese (Doutorado em Infraestrutura de Transportes) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2014.

SUAREZ, P. A. Z; MENEGHETTI, S. M. Plentz70º aniversário do biodiesel em 2007: evolução histórica e situação atual no brasil. **Química Nova**, v. 30, n. 8, pp. 2068-2071, 2007.

SUN, Z; YI, J; HUANG, Y; FENG, D; GUO, C. Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil. **Construction and Building Materials**, v. 102, n. 1 p.496-504. 2016.

VASCONCELOS, M. C; SABAINI, M. S. **Avaliação da Viscosidade do Asfalto Modificado com Resíduo de Óleo de Cozinha**. In: Congresso de Pesquisas e Ensino em Transportes da ANPET, 32., 2018, Gramado-RS. **Anais [...]**. Gramado – RS: ANPET, 2018

ZIEGLER, C. R; BARROS, A. G. de; PEREIRA DA SILVA, C. C. V; COSTA, D. B.; RODRIGUES, J. K. G. Avaliação da adição do óleo de algodão bruto nas propriedades reológicas do cimento asfáltico de petróleo. In: Congresso Nacional de Pesquisa em Transportes da ANPET, 31., 2017, Recife. **Anais [...]**. Recife: ASSOCIAÇÃO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM TRANSPORTES, 2017.

ANEXOS

ANEXO A

Especificação do material CAP 50/70



CAP 50/70

ESPECIFICAÇÃO DE MATERIAL

ANP RESOLUÇÃO Nº 19, DE 11.07.2015 - RETIFICAÇÃO DE 17.03.2006

NATUREZA QUÍMICA

Fração do petróleo obtida nas unidades de destilação à vácuo ou de desasfaltação das refinarias. É um material semissólido a baixas temperaturas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas. Possui baixa volatilidade, é solúvel em tricloroetileno e composto por: asfaltenos, resinas e hidrocarbonetos de natureza predominantemente aromática, podendo conter teores de heteroátomos relativamente altos (5% a 10%). O CAP 50/70 é recomendado para misturas usinadas a quente aplicadas em rodovias ou vilas urbanas de tráfego baixo a moderado.

PROPRIEDADES TÍPICAS

CARACTERÍSTICAS		UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	LIMITES	
				MÍNIMO	MÁXIMO
1	Ponto de Amolecimento	°C	NBR 6560	46	-
2	Penetração, 100g, 5s, 25°C	0,1 mm	NBR 6576	50	70
3	Viscosidade Saybolt Furol	135°C	NBR 14950	141	-
		150°C		50	-
		177°C		30	150
4	Viscosidade Brookfield	135°C – spindle 21, 20 rpm	NBR 15184	274	-
		150°C – spindle 21, 50 rpm		112	-
		177°C – spindle 21, 100 rpm		57	285
5	Ponto de Fulgor	°C	NBR 11341	235	-
6	Índice de Susceptibilidade Térmica	adimensional	-	-1,5	0,7
7	Ductilidade a 25°C	cm	NBR 6293	60	-
8	Solubilidade em Tricloroetileno	% (em massa)	NBR 14855	99,5	-
9	Massa específica a 25°C	kg/m³	NBR 6296	Informado no Certificado	

PROPRIEDADES APÓS ENVELHECIMENTO NO RTFOT

CARACTERÍSTICAS		UNIDADE	MÉTODO DE ENSAIO	LIMITES	
				MÍNIMO	MÁXIMO
10	Variação de massa	%	NBR 15235	-	0,5
11	Variação do Ponto de Amolecimento	°C	NBR 6560	-	8
12	Ductilidade a 25°C	cm	NBR 6293	20	-
13	Penetração Retida	%	NBR 6576	55	-

ORIENTAÇÕES DE ARMAZENAMENTO

- A tancagem deve ser limpa a cada 6 meses.
- Temperatura máxima de armazenamento: 155°C.
- Temperatura máxima de transporte e descarga: 155°C.
- Não deixar lastro no tanque.
- Caso ocorram paradas longas no processo de usinagem, o aquecimento do ligante pode ser interrompido e o produto mantido à temperatura ambiente.
- Ao reiniciar os trabalhos, o processo de reaquecimento deverá ser gradual: sendo que a circulação e a agitação deverão ser reativadas assim que o ligante se mostrar na condição ideal.
- A CBB ASFALTOS não se responsabiliza por uso inadequado do produto ou informações enviadas.

ORIENTAÇÕES DE RECEBIMENTO DE CARRETAS

- O recipiente do veículo transportador é devidamente vistoriado e a carreta segue lacrada.
- A contraprova deve ser obrigatoriamente coletada na presença do cliente, ou responsável.
- Uma cópia do certificado deve ser entregue juntamente com a nota fiscal e a outra deve retornar para a CBB devidamente preenchida.

ORIENTAÇÕES GERAIS DE SEGURANÇA

- Os procedimentos descritos na NR15 para manuseio de produtos químicos devem ser observados, os quais incluem ventilação do local de trabalho, proteção da pele, respiratória e ocular. Todas as informações de segurança são fornecidas na FISPQ do produto.

RESPONSÁVEIS TÉCNICOS

Eng.º Luiz Henrique Teixeira - CREA SC 39735/D

Eng.º Vinícius Zózimo Cagliari - CRQ 09300075/IX

MATRIZ

CURITIBA PR
41 3091.2200 | R. João Bettge 3500 CIC 81350-000 Curitiba PR

cbbasfaltos.com.br

FILIAIS

APUCARANA PR
43 3423.7177

S.J. DOS CAMPOS SP
12 3911.4178

ESTEIO RS
51 3458.3475

CONTAGEM MG
31 3396.2071

ANEXO B

Regulamento Técnico ANP n. 19 2006

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS

RESOLUÇÃO ANP Nº 19, DE 11.7.2005 DOU 12.7.2005 REPUBLICADA DOU 13.7.2005 – RETIFICADA DOU 25.7.2005 – RETIFICADA DOU 17.3.2006

O substituto eventual do DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS ANP, de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, e com base na Resolução de Diretoria nº 211, de 05 de julho de 2005, torna público o seguinte ato:

Considerando que cabe à ANP estabelecer as especificações dos produtos derivados de petróleo, gás natural e biocombustíveis;

Considerando a necessidade de atualização das especificações do cimento asfáltico de petróleo;

Considerando a conveniência de estabelecer uniformidade de padrões de qualidade e classificação para o cimento asfáltico de petróleo; e

Considerando que o levantamento realizado com agentes atuantes na área de asfaltos levaram aos tipos de cimentos asfálticos ora propostos no Regulamento Técnico, resolve

Art. 1º. Ficam estabelecidas as especificações dos cimentos asfálticos de petróleo (CAP), comercializados pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional consoante às disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 3/2005, de 11 de julho de 2005, parte integrante desta Resolução.

Art. 2º. A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de cimento asfáltico de petróleo (CAP) realizadas pelos produtores e importadores deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado de Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico ANP nº 3/2005. No caso de cópia emitida eletronicamente, deverão estar indicados, na cópia, o nome e o número de inscrição no órgão de classe do responsável técnico pelas análises laboratoriais efetivadas.

Art. 3º. É responsabilidade dos distribuidores do cimento asfáltico de petróleo (CAP) garantir a limpeza da carreta para recebimento do produto.

Parágrafo único. Os produtores e importadores de cimento asfáltico de petróleo (CAP) deverão recusar o carregamento da carreta que não estiver adequada para o recebimento do produto.

Art. 4º. Os produtores, importadores e distribuidores de cimento asfáltico de petróleo (CAP) devem assegurar que:

- a) a temperatura do produto não ultrapasse 177º C, durante o manuseio e o transporte;
- b) a temperatura do produto não deverá ser inferior a 140º C durante o carregamento e,
- c) o produto não apresente espuma quando aquecido até 177º C, durante o carregamento e o recebimento, para avaliação de contaminação pela presença de água.

Art. 5º. Os distribuidores são responsáveis pela preservação das características do cimento asfáltico de petróleo (CAP) constantes no Certificado de Qualidade emitido pelo produtor a cada carregamento, garantindo a qualidade certificada até o recebimento pelo consumidor.

Parágrafo único: O Certificado de Qualidade emitido pelo produtor deverá ser entregue ao consumidor pelo distribuidor.

Art. 6º. Fica concedido o prazo de 18 meses, a partir da publicação desta Resolução, para que as refinarias LUBNOR, REMAN e REGAP cumpram o disposto no Art. 4º, alínea b.

Art. 7º. Ficam revogadas a Portaria DNC Nº 05, de 11 de março de 1993 e demais disposições em contrário.

Art. 8º. O não atendimento ao disposto nesta Resolução sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999 com alterações pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 9º. Esta Resolução entra em vigor na data de sua publicação

HAROLDO BORGES RODRIGUES LIMA

ANEXO I

REGULAMENTO TÉCNICO Nº 3/2005

1. OBJETIVO

Este Regulamento Técnico aplicase aos cimentos asfálticos de petróleo distribuídos para consumo e refere-se ao produto acabado, isento de aditivos.

2. CONCEITO BÁSICO

Os cimentos asfálticos de petróleo são classificados segundo a penetração em CAP 30 45, CAP 50 70, CAP 85 100 e CAP 150 200 e especificados no presente Regulamento Técnico.

3. NORMAS APLICÁVEIS

a) A determinação das características do cimento asfáltico de petróleo (CAP) será realizada mediante o emprego de normas brasileiras (NBR) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou das normas da "American Society for Testing Materials" (ASTM).

b) Os dados de incerteza, repetitividade e reprodutibilidade fornecidos nos métodos relacionados neste Regulamento devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

c) A análise do produto deverá ser realizada em uma amostra representativa do mesmo segundo método ABNT NBR 14883 Petróleo e produtos de petróleo Amostragem manual ou ASTM D 4057 Prática para Amostragem de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo (Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products).

d) As características constantes na Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente entre os seguintes métodos de ensaio:

3.1 Penetração

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6576	Materiais betuminosos Determinação da penetração
ASTM D5	Determinação de penetração de materiais betuminosos (Penetration of Bituminous Materials)

3.2 Ponto de Amolecimento

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6560	Materiais betuminosos Determinação do ponto de amolecimento Método do anel e bola
ASTM D 36	Determinação do ponto de amolecimento (método do anel e bola) (Softening Point of Bitumen (Ring and Ball Apparatus))

3.3 Viscosidade SayboltFurol e Viscosidade Brookfield

MÉTODO	TÍTULO
NBR 14950	Materiais betuminosos Determinação da viscosidade Saybolt Furol
ASTM E 102	Determinação da Viscosidade Saybolt Furol de materiais betuminosos a temperaturas elevadas (Standard Test Method for Saybolt Furol Viscosity of Bituminous Materials at High Temperatures)
ASTM D 4402	Determinação da viscosidade do asfalto a temperaturas elevadas usando um viscosímetro rotacional (Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer)

3.4 Ponto de Fulgor

MÉTODO	TÍTULO
NBR 11341	Derivados de petróleo Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland
ASTM D 92	Determinação dos pontos de fulgor e de combustão em vaso aberto Cleveland (Flash and Fire Points by Cleveland Open Cup Tester)

3.5 Solubilidade em Tricloroetileno

MÉTODO	TÍTULO
NBR 14855	Materiais betuminosos Determinação da solubilidade em tricloroetileno
ASTM D 2042	Solubilidade de materiais betuminosos em tricloroetileno (Solubility of Asphalt Materials in Trichloroethylene)

3.6 Ductilidade

MÉTODO	TÍTULO
NBR 6293	Materiais betuminosos Determinação da ductilidade
ASTM D 113	Dutibilidade de materiais betuminosos (Ductility of Bituminous Materials)

3.7 Variação em Massa

MÉTODO	TÍTULO
ASTM D 2872	Efeito do calor e do ar numa película móvel de asfalto (Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling ThinFilm Oven Test)

4. Especificação

Os Cimentos Asfálticos de Petróleo especificados no presente Regulamento Técnico deverão possuir as características expressas na Tabela 1 anexa, cuja classificação é conforme a penetração.

Tabela 1 Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP) Classificação por Penetração

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES				MÉTODOS	
		CAP 30 45	CAP 50 70	CAP 85 100	CAP 150 200	ABNT	ASTM
Penetração (100 g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 45	50 70	85 100	150 200	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade SayboltFurol	s					NBR 14950	E 102
a 135 °C, mín		192	141	110	80		
a 150 °C, mín		90	50	43	36		

a 177 °C OU Viscosidade Brookfield	cP	40 150	30 150	15 60	15 60	NBR 15184	D 4402
a 135°C, SP 21, 20 rpm, mín		374	274	214	155		
a 150 °C, SP 21, mín.		203	112	97	81		
a 177 °C, SP 21		76 285	57 285	28 114	28 114		
Índice de susceptibilidade térmica (1)		(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)	(1,5) a (+0,7)		
Ponto de fulgor mín	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D 2042
Ductilidade a 25° C, mín	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163 °C, 85 min	D 2872						
Variação em massa, máx (2)	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5		
Ductilidade a 25° C, mín	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, máx	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín (3)	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

Observações:

(1) O Índice de susceptibilidade térmica é obtido a partir da seguinte equação ou da Tabela 2:

Índice de susceptibilidade térmica =

$$= (500) (\log \text{PEN}) + (20) (T^{\circ} \text{C}) - 1951$$

$$120 - (50) (\log \text{PEN}) + (T^{\circ} \text{C})$$

onde : (T °C) = Ponto de amolecimento

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

(2) A Variação em massa, em porcentagem, é definida como:

$$(M = (\text{Minicial} - \text{Mfinal}) / \text{Minicial} \times 100$$

onde: Minicial massa antes do ensaio RTFOT

Mfinal massa após o ensaio RTFOT

(3) A Penetração retida é definida como:

PEN retida= (PENfinal/ PENinicial) x 100

onde: PENinicial penetração antes do ensaio RTFOT

PENfinal penetração após o ensaio RTFOT

Tabela 2 Índice de Susceptibilidade Térmica

Penetração 25°C, 100g, 5 s(NBR 6576) 0,1 mm	Ponto de Amolecimento, ° C (NBR 6560)																Penetração 25°C, 100g 5s (NBR 6576) 0,1mm
	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	
30	5,7	5,4	5,1	4,8	4,5	4,2	4,0	3,7	3,4	3,2	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0	1,8	30
40	5,3	5,0	4,7	4,4	4,1	3,8	3,5	3,2	2,9	2,7	2,4	2,2	1,9	1,7	1,4	1,2	40
50	5,0	4,7	4,3	4,0	3,7	3,4	3,1	2,8	2,5	2,2	2,0	1,7	1,4	1,2	0,9	0,7	50
60	4,7	4,4	4,0	3,7	3,4	3,0	2,7	2,4	2,1	1,8	1,6	1,3	1,0	0,8	0,5	0,3	60
70	4,5	4,1	3,7	3,4	3,0	2,7	2,4	2,1	1,8	1,5	1,2	0,9	0,6	0,4	0,1	0,1	70
80	4,2	3,8	3,4	3,1	2,7	2,4	2,1	1,7	1,4	1,1	0,8	0,5	0,3	0,0	0,3	0,5	80
90	3,9	3,5	3,2	2,8	2,4	2,1	1,7	1,4	1,1	0,8	0,5	0,2	0,1	0,4	0,6	0,9	90
100	3,7	3,3	2,9	2,5	2,1	1,8	1,4	1,1	0,8	0,5	0,2	0,1	0,4	0,7	1,0	1,2	100
110	3,5	3,0	2,6	2,2	1,9	1,5	1,2	0,8	0,5	0,2	0,1	0,5	0,7	1,0	1,3	1,6	110
120	3,2	2,8	2,4	2,0	1,6	1,2	0,9	0,5	0,2	0,1	0,5	0,8	1,1	1,3	1,6	1,9	120
130	3,0	2,6	2,1	1,7	1,3	1,0	0,6	0,2	0,1	0,4	0,7	1,1	1,4	1,6	1,9	2,2	130
140	2,8	2,3	1,9	1,5	1,0	0,7	0,3	0,0	0,4	0,7	1,0	1,4	1,7	1,9	2,2	2,5	140
150	2,6	2,1	1,7	1,2	0,8	0,4	0,1	0,3	0,7	1,0	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	150
160	2,3	1,9	1,4	1,0	0,6	0,2	0,2	0,6	0,9	1,3	1,6	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1	160
170	2,1	1,6	1,2	0,7	0,3	0,1	0,5	0,8	1,2	1,5	1,9	2,2	2,5	2,8	3,1	3,4	170
180	1,9	1,4	0,9	0,5	0,1	0,3	0,7	1,1	1,5	1,8	2,2	2,5	2,8	3,1	3,4	3,7	180
190	1,7	1,2	0,7	0,3	0,2	0,6	1,0	1,4	1,7	2,1	2,4	2,7	3,1	3,4	3,7	3,9	190
200	1,4	0,9	0,5	0,0	0,4	0,8	1,2	1,6	2,0	2,3	2,7	3,0	3,3	3,6	3,9	4,2	200