



FACULDADE UNIFAMETRO MARACANAÚ
ENGENHARIA DE PRODUÇÃO

EDSON PAULO SOARES RADNAI

**DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE EMULSÃO
ASFÁLTICA À BASE DE UM ADITIVO ORIUNDO DE GLICERINA.**

MARACANAÚ

2020

EDSON PAULO SOARES RADNAI

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE EMULSÃO
ASFÁLTICA UTILIZANDO UM ADITIVO A BASE DE GLICERINA.

Monografia apresentada ao curso de Engenharia de Produção da FACULDADE UNIFAMETRO MARACANAÚ como requisito para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Produção.

Orientador: Prof. Dr. Tulio Ítalo da Silva Oliveira.

MARACANAÚ

2020

R129d

Radnai, Edson Paulo Soares.

Desenvolvimento de um processo de fabricação de emulsão asfáltica à base de um aditivo oriundo de glicerina. / Edson Paulo Soares Radnai. – Maracanaú, 2020.

53 f. ; 30 cm.

Monografia – Curso de Engenharia de Produção da Faculdade Metropolitana – Fametro, Maracanaú 2020.

Orientação: Dr. Tulio Ítalo da Silva Oliveira.

1. Emulsão Asfáltica. 2. Biodiesel. 3. Glicerol. I. Título.

CDD 668.2

EDSON PAULO SOARES RADNAI

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCESSO DE FABRICAÇÃO DE EMULSÃO
ASFÁLTICA UTILIZANDO UM ADITIVO A BASE DE GLICERINA.

Esta monografia apresentada no dia 8 de junho de 2020 como requisito para a obtenção do grau de bacharel em Engenharia de Produção da FACULDADE UNIFAMETRO MARACANAÚ, tendo sido aprovado pela banca examinadora composta pelos professores abaixo:

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Tulio Ítalo da Silva Oliveira
Orientador – FACULDADE UNIFAMETRO MARACANAÚ

Prof. MSc. Luiz Cláudio Magalhães Florêncio
FACULDADE UNIFAMETRO MARACANAÚ

Profª Drª Karla Lucia Batista Araujo
FACULDADE UNIFAMETRO MARACANAÚ

À Deus. À minha esposa. Aos mestres.

AGRADECIMENTOS

A Deus por porque tudo vem dele. A minha esposa Rubenita que ajudou cuidando de nossa família enquanto eu estudava. Ao meu orientador pelo tempo disponibilizado e orientações realizadas. Aos professores que tiveram papel fundamental em meu ciclo de aprendizado. Aos meus colegas de classe que diretamente fizeram parte de minha formação, o meu muito obrigado.

“Compra a verdade, e não a vendas; e também a sabedoria, a instrução e o entendimento”

Provérbios 23:23

RESUMO

A necessidade por uso de energias renováveis e a utilização eficiente das matérias primas tem incentivado o desenvolvimento sobre reutilização de subprodutos ou matérias primas, que antes eram consideradas inviáveis pelo custo benefício, para fabricação de produtos acabados de tão eficientes ou mais quanto os atuais. Um exemplo disso está na fabricação de biocombustíveis com matérias primas de origem vegetal e animal. O aumento do consumo de biocombustíveis aumentou o uso de oleaginosas e conseqüentemente a fabricação dos subprodutos desses processos. Do ponto de vista químico, o óleo vegetal usado na produção de biodiesel é um triglicerídeo. Sob ação de um catalisador (ácido ou básico) e na presença de um álcool (metanol ou etanol), o óleo sofre uma reação de transesterificação formando três moléculas de ésteres metílicos ou etílicos dos ácidos graxos, que constituem o biodiesel, e liberando uma molécula de glicerol gerando o subproduto glicerina. Em outro segmento industrial petroquímico são fabricados ligantes com asfalto, água, emulsificantes e aditivos, denominados emulsão asfáltica para pavimentação - EAP. A emulsão, diferente do asfalto puro, em geral, tem água em sua composição e é aplicada a frio na construção de pavimentos asfálticos em rodovias e ruas. Este trabalho propôs uma investigação das propriedades de uma emulsão asfáltica fabricada utilizando glicerina como aditivo, modificando a reologia da emulsão na sua viscosidade, substituindo então produtos de origem importados por matéria prima nacional e renovável.

Palavras-chave: Asfalto. Emulsão. Glicerol. Biodiesel. Pavimentação.

ABSTRACT

The need to use renewable energies and an efficient use of raw materials has encouraged or developed the reuse of by-products or raw materials, which were previously considered unfeasible due to cost-effectiveness, for the manufacture of finished products as efficient or more than the current ones. An example of this is to manufacture biofuels with raw materials of plant and animal origin. The increase in the consumption of biofuels increased the use of oilseeds and, consequently, the manufacture of the by-products of these processes. From a chemical point of view, vegetable oil used in the production of biodiesel is a triglyceride. Under the action of a catalyst (acid or basic) and in the presence of an alcohol (methanol or ethanol), or oil undergoes a transesterification reaction forming three molecules of methyl or ethyl esters of fatty acids, which use biodiesel and release a molecule of glycerol generating or by-product glycerin. In another petrochemical industrial segment, binders are manufactured with asphalt, water, emulsifiers and additives, called asphalt emulsion for paving - EAP. An emulsion, different from pure asphalt, in general, has water in its composition and is applied cold in the construction of asphalt pavements on highways and streets. This work proposes an investigation of the properties of a manufactured asphalt emulsion, using glycerin as an additive, modifying an emulsion rheology in its viscosity, replacing the original products imported by national and renewable primary materials.

Keywords: Asphalt. Emulsion. Glycerol. Biodiesel. Paving.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Derivações possíveis do glicerol por rotas diferentes	16
Figura 2 -	Asfalto, emulsificante e água	18
Figura 3 -	Estrutura de uma molécula de tensoativo	19
Figura 4 -	Esquema de produção da emulsão asfáltica	20
Figura 5 -	Mecanismo de RUPTURA da emulsão e agregado. 1. Contato da emulsão com agregado, 2. Adsorção de emulsificante "livre", 3. Eletroforese de gotículas para a superfície, 4. Coagulação / espalhamento sobre a superfície	22
Figura 6 -	Classificação geral de emulsões asfálticas ANP	23
Figura 7 -	CAP Convencional	24
Figura 8 -	Exemplo estrutural de uma molécula de asfalto	25
Figura 9 -	Ilustração do sistema de camadas de um pavimento e tensões solicitantes	27
Figura 10 -	Representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico	27
Figura 11 -	Emulsificante não-iônico Água/Óleo	30
Figura 12 -	Distribuição típica do tamanho de partículas em emulsões asfálticas	32
Figura 13 -	Reação de transesterificação	35
Figura 14 -	Moinho piloto para fabricação de emulsão asfáltica	38
Figura 15 -	Processo de floculação e coalescência.	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Classificação das emulsões catiônicas	22
Tabela 2 - Teste de fabricação de emulsão adicionando glicerol no asfalto	41

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Principais setores industriais de utilização do glicerol.....	34
---	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABEDA	Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfalto
CAP	Cimento Asfáltico de Petróleo
CG	Cromatógrafo Gasoso
CIMM	Centro de Informação Metal Mecânica
DNPM	Departamento Nacional de Produção Mineral
DOE	Designer of Experiments
EAP	Emulsão Asfáltica para Pavimentação
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
IFCE	Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Ceará
RL	Ruptura Lenta
RM	Ruptura Média
RPM	Rotação Por Minuto
RR	Ruptura Rápida

LISTA DE SÍMBOLOS

®	Marca registrada
μ	Micro
M	Molar
%	Porcentagem

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
1.1	Problematização e justificativa	17
1.2	Objetivo	17
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1	Emulsões Asfálticas	18
2.1.1	<i>Constituintes da Emulsão Asfáltica</i>	23
<i>2.1.1.1</i>	<i>Asfalto</i>	<i>23</i>
<i>2.1.1.2</i>	<i>Água</i>	<i>28</i>
<i>2.1.1.3</i>	<i>Emulsificantes</i>	<i>28</i>
<i>2.1.1.4</i>	<i>Solvente</i>	<i>31</i>
<i>2.1.1.5</i>	<i>Aditivo</i>	<i>31</i>
2.2	Glicerina como Coproduto	33
3	METODOLOGIA	36
3.1	Compatibilidade da glicerina na emulsão asfáltica	36
3.2	Quantificação do processo de adição da glicerina na fabricação da emulsão asfáltica	37
<i>3.2.1</i>	<i>Quantificação da glicerina</i>	<i>37</i>
<i>3.2.2</i>	<i>Análise do uso e aplicação da emulsão asfáltica</i>	<i>39</i>
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	40
4.1	Utilização da glicerina pura como aditivo regulador de viscosidade em emulsão asfáltica tipo ruptura rápida.	40
<i>4.1.1</i>	<i>Teste qualitativo</i>	<i>40</i>
<i>4.1.2</i>	<i>Teste quantitativo</i>	<i>40</i>
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	43
	REFERÊNCIAS	44

1 INTRODUÇÃO

O asfalto é um dos materiais de construção mais antigo utilizado pelo homem. Trata-se de um material petroquímico, por ser proveniente do petróleo, possuindo aplicações que vão desde a agricultura até a indústria. Sua aplicabilidade mais importante, também a mais antiga, é na pavimentação, que é a principal forma de revestimento de ruas e estradas.

No Brasil cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, além de ser também utilizado em grande parte das ruas. Utiliza-se a denominação CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo) para designar esse produto semi-sólido à temperaturas baixas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido à altas temperaturas (BERNUCCI e MOTA *et al.*, 2008).

O asfalto pode ser considerado como uma mistura de 90 a 95% hidrocarbonetos derivados do petróleo de forma natural ou por destilação, cujo principal componente é o betume, podendo conter ainda 5 a 10% de outros materiais, como oxigênio, nitrogênio, enxofre e metais – vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio.

Para que o CAP possa recobrir convenientemente os agregados pétreos é necessário que apresente uma viscosidade em torno de 0,2Pa.s, o que só será atingido por aquecimento do ligante e do agregado à temperaturas convenientemente escolhidas para cada tipo de ligante. Para evitar o aquecimento do CAP a fim de obter viscosidades de trabalho nos serviços de pavimentação, é possível promover mudanças no ligante utilizando-se dois processos de preparação:

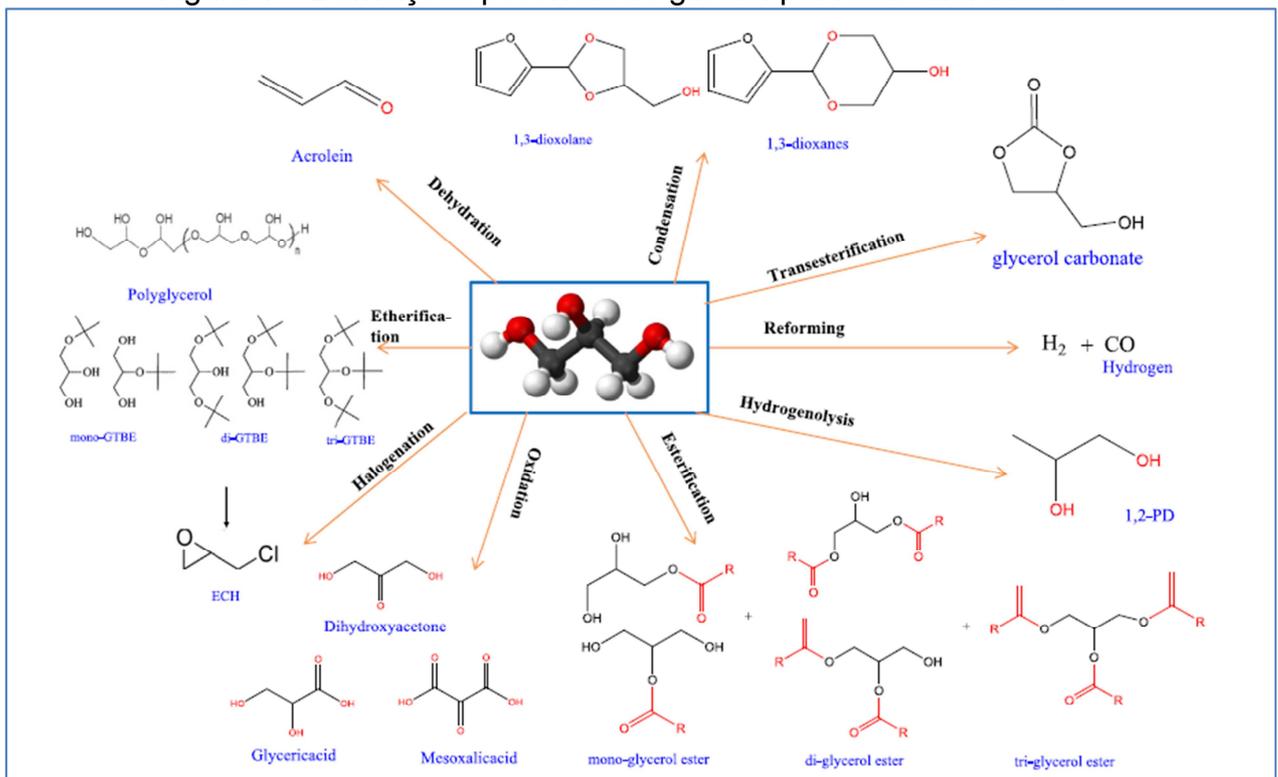
1. Adição de um diluente volátil, ao asfalto produzindo o que se convencionou chamar no Brasil de asfalto diluído de petróleo - ADP (cutback em inglês);
2. Emulsão do asfalto com água, produzindo Emulsão Asfáltica para Pavimentação – EAP.

O processo de produção da emulsão asfáltica requer também a utilização de aditivos químicos ou petroquímicos para controlar suas propriedades físico-químicas, em que a grande maioria das indústrias de emulsificação brasileiras, adquirem esses produtos na maioria petroquímicos através da importação, tornando um processo de alto custo.

Atualmente, uma das grandes questões ambientais no que diz respeito à fonte de energias tem sido a substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis. O Brasil é o terceiro maior país produtor de biodiesel sob a vigilância do PNPB - Programa Nacional de Produção e usos de Biodiesel (BRASIL, 2018), desta forma, mostra possuir um grande potencial energético. O país, também, possui grande destaque no panorama mundial do biodiesel, devido sua alta diversidade em dezenas de espécies vegetais e gordura animal que podem ser usadas na sua produção (ANP, 2016).

O glicerol, também chamado glicerina no âmbito industrial, é o principal coproduto gerado na produção de biodiesel (DASARI *et al.*, 2005). Esse produto possui várias aplicações industriais, Fig 1, como em fármacos, produtos de higiene bucal e cosméticos (MILLI, GRIPA e SIMONELLI, 2011).

Figura 1 – Derivações possíveis do glicerol por rotas diferentes.



Fonte: KONG et al (2016) (ADAPTADA)

O crescimento da produção de biodiesel tem gerado grande excedente de glicerina, em geral, 10% em massa do produto da reação de transesterificação é representado pela glicerina bruta (MENDES e SERRA, 2012).

Da glicerina produzida no Brasil, apenas uma pequena parte é utilizada para uso interno e com o crescente aumento em sua produção, faz-se necessária a

importação para outros países (EPE, 2015) ou encontrar novas aplicações. Dessa forma, tornam-se necessários estudos para novos métodos de utilização desse subproduto, de maneira a aumentar sua aplicabilidade nacional.

Existem processos petroquímicos que utilizam a glicerina como aditivo, proveniente da produção de biodiesel, dessa forma observou-se a possibilidade desse subproduto ser reaproveitado como aditivo para emulsão asfáltica para controlar suas propriedades. Esse desenvolvimento irá proporcionar a substituição de aditivos importados, na produção de emulsão asfáltica para pavimentação, por aditivo nacional e renovável, além de melhorar o custo benefício do processo de fabricação.

1.1 Problematização e justificativa

Para Baird e Cann (2011), um problema relacionado a este processo é a própria produção da glicerina, que possui baixo valor comercial e que nos últimos tempos tem se acumulado. Os pesquisadores afirmam que a cada 9L de biodiesel é produzido como sub-produto aproximadamente 1L de glicerina. Um grande receio é que o excesso de glicerina produzida possa ser descartada de maneira irresponsável no meio ambiente (COSTA, 2008). Dessa forma o papel dos especialistas têm sido averiguar métodos que transformem este produto em outro de maior valor comercial.

1.2 Objetivo

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo geral desenvolver e otimizar um processo de fabricação de emulsões asfálticas para pavimentação utilizando glicerina natural como aditivo químico para promover o controle da viscosidade.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

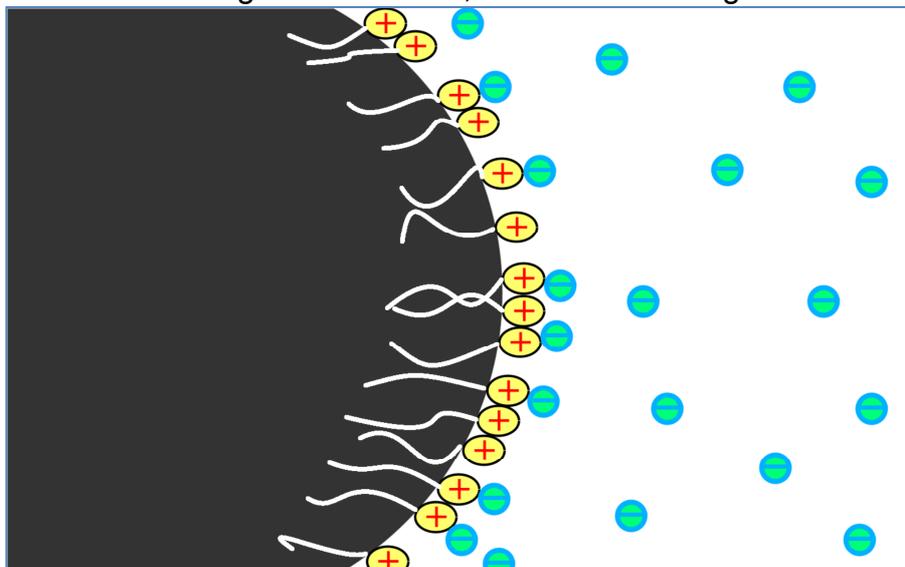
2.1 EMULSÕES ASFÁLTICAS

De acordo com BERNUCCI e colaboradores (2008), uma emulsão é definida como uma dispersão estável de dois ou mais líquidos imiscíveis. No caso da emulsão asfáltica para pavimentação (EAP), os dois líquidos são asfalto e água.

Embora esse sistema de líquidos seja cineticamente estável por longos períodos de tempo, eles apresentam instabilidade termodinâmica, o que reflete na separação de fases (TORRES, 2013), ou ruptura, pois a emulsão asfáltica representa uma classe particular de óleo-água (EMULSÃO O/A) na qual a fase óleo tem uma viscosidade elevada e os dois materiais não formam uma emulsão por simples mistura de dois componentes, sendo necessária a utilização de um produto auxiliar chamado emulsificante para manter a emulsão estável (BERNUCCI *et al.*, 2008).

Esse produto auxiliar se trata de um tensoativo, que são agentes emulsificantes (BERNUCCI, 2008; TORRES, 2013). Eles irão reduzir a tensão superficial, permitindo que os glóbulos de asfalto permaneçam em suspensão na água por algum tempo, reduzindo a tendência de coalescência, aumentando o tempo de estabilidade da emulsão (TORRES, 2013) conforme Figura 2.

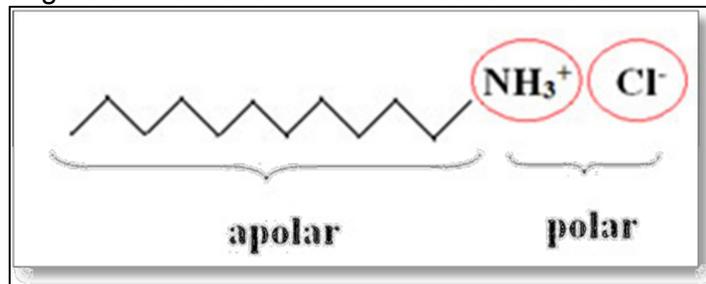
Figura 2 – Asfalto, emulsificante e água.



Fonte: MANUAL AKZO NOBEL (2010).

Os tensoativos também são conhecidos como surfactantes, são substâncias anfifílicas, ou seja, possuem um grupo polar (hidrofílico) e um grupo apolar (hidrofóbico) que, pela sua estrutura química e propriedades, se adsorvem nas interfaces líquido líquido, líquido gás e sólido líquido reduzindo a tensão interfacial (TORRES, 2013). Na Figura 3, observa-se a representação de uma molécula de tensoativo, com uma extremidade com afinidade por grupos de caráter orgânico (apolar) e a outra extremidade com afinidade pela água (polar).

Figura 3 - Estrutura de uma molécula de tensoativo.



Fonte: TORRES et al (2013).

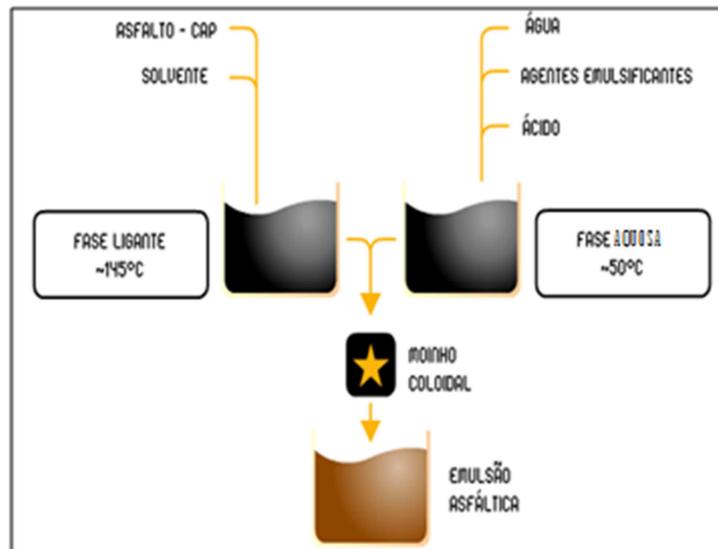
As emulsões asfálticas são constituídas por pequenos glóbulos de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP), dispersos numa fase contínua representada pela água, estabilizadas por tensoativos, FIGURA 3. Segundo Santana (1993), a emulsificação do CAP ocorre quando se consegue dividi-lo em partículas muito pequenas, que são envolvidas com um agente emulsificante, de modo a impedir a união dessas partículas dispersas na fase aquosa, ou seja, a ruptura prematura da emulsão asfáltica.

A ação mecânica de obtenção dos glóbulos é feita em um moinho coloidal especialmente preparado para a quebra do asfalto aquecido em porções minúsculas que devem ter um tamanho especificado, que é micrométrico. O tamanho desses glóbulos irá depender do moinho empregado, da velocidade do rotor, da concentração do surfactante e da viscosidade do asfalto original, normalmente variando entre 1 e 20 μ m (ABEDA, 2001; Hunter, 2000).

A EAP é obtida através da combinação da água com o asfalto aquecido em meio intensamente agitado na presença de agentes emulsificantes e aditivos (TORRES, 2013). A Figura 4 traz a representação do esquema de produção da

emulsão asfáltica.

Figura 4 - Esquema de produção da emulsão asfáltica.



Fonte: ABEDA (2001) (adaptada)

A EAP é produzida por dispersão dos glóbulos de asfalto que saem do moinho e caem em uma solução de água já misturada com agente emulsificante e com outros aditivos e adições particulares para obter efeitos diferenciados, tanto em relação ao tempo de separação das fases quanto ao uso final que se pretende para aquela emulsão específica (BERNUCCI *et al.*, 2008). As emulsões podem apresentar carga de partícula negativa ou positiva, sendo conhecidas, respectivamente, como aniônica e catiônica.

As emulsões asfálticas catiônicas são, geralmente, obtidas através da dispersão de asfalto em água na presença de sais de aminas, que fornecem cargas positivas aos glóbulos de betume. Estas emulsões apresentam maior facilidade de aplicação, flexibilidade e resistência. Possuem excelente adesividade para qualquer tipo de agregado pétreo, ácido ou alcalino, positivo ou negativo (ABEDA, 2001).

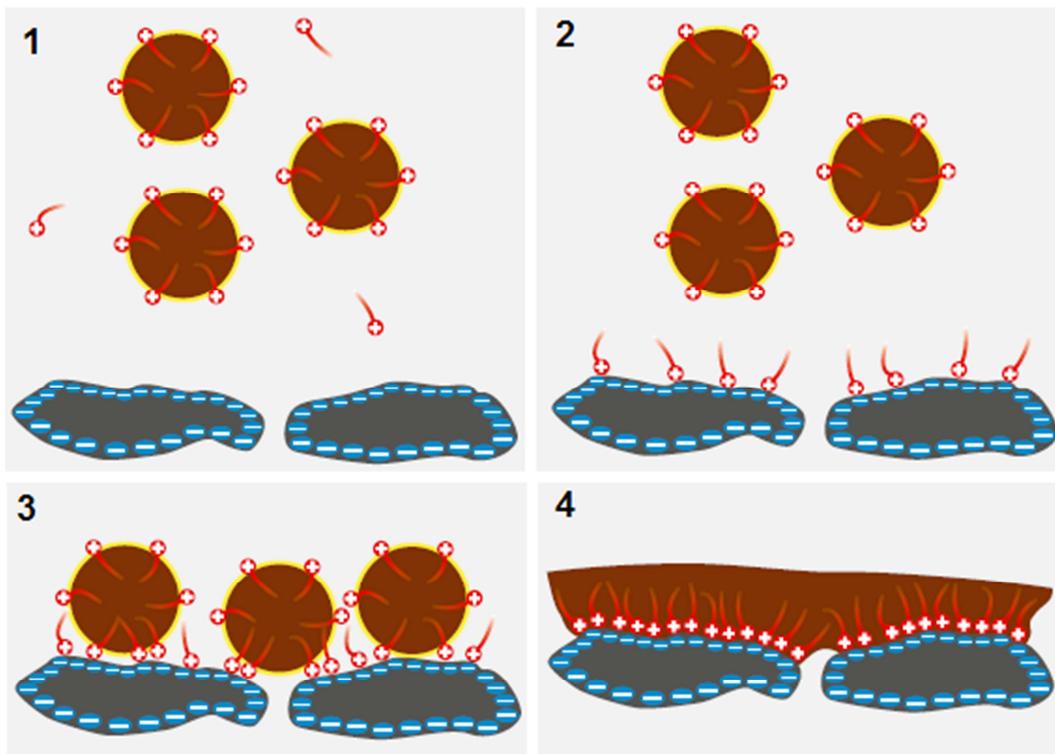
A coalescência de uma emulsão ocorre com a união de duas ou mais parcelas de uma fase em prol da formação de uma única. É comum encontrar o termo 'única' ao se referir à formação de uma gotícula de água líquida única, por reunião de duas ou mais gotículas que entram em colisão. Também é largamente utilizado quando ocorre a junção de duas ou mais bolhas de ar dispersas em um

líquido, de modo que elas se fundem em menos bolhas, mas de maiores dimensões (Daltin, 2012).

Esse processo pode ser acelerado submetendo amostras a temperaturas mais elevadas (40°C, por exemplo). A elevação da temperatura aumenta a quantidade de choques moleculares e acelera a separação (o aumento da energia cinética impacta no equilíbrio termodinâmico). Para reduzir a probabilidade de coalescência, a cinética pode ser desacelerada com o aumento da viscosidade, tamanho uniforme das gotículas e solubilidade (Dubernet, 2004).

A forma de uso da emulsão consiste em provocar a ruptura ou quebra do equilíbrio frágil da mistura óleo-água, deixando os glóbulos livres para se reunirem, resultando na reconstituição do asfalto residual, que tanto quanto possível deve ser igual ao original antes da emulsificação, Figura 5.

Figura 5 – Mecanismo de RUPTURA da emulsão e agregado. 1. Contato da emulsão com agregado, 2. Adsorção de emulsificante "livre", 3. Eletroforese de gotículas para a superfície, 4. Coagulação / espalhamento sobre a superfície.



Fonte: BOLETIM TÉCNICO, AKZO NOBEL, 2015 (ADAPTADO).

As emulsões são classificadas conforme ANP, ver Figura 6. Especificamente existem três categorias para as emulsões asfálticas catiônicas, são elas: emulsões de ruptura rápida (RR), ruptura média (RM) e ruptura lenta (RL). Na Tabela 1 observam-se os dados relativos à classificação das emulsões asfálticas catiônicas. As emulsões asfálticas aniônicas são aquelas estabilizadas por emulsificantes aniônicos, que conferem aos glóbulos de betume uma carga elétrica negativa. De acordo com Torres (2013), as emulsões aniônicas podem, contudo, ter boa adesividade aos agregados do tipo eletropositivo, ou seja, os de natureza calcária, já na presença de agregados do tipo eletronegativo necessitam do emprego de melhoradores de adesividade.

Tabela 1 - Classificação das Emulsões asfálticas Catiônicas

Tipo	Solvente em volume	Resíduo destilação	Viscosidade Saybolt Furol
	(%)	(%)	50°C (s)
RR-1C	0-3	62	30-80
RR-2C	0-3	67	100-400
RM-1C	0-12	62	20-200
RM-2C	3-12	65	100-400
RL-1C	-	60	20-100 (25°C)

Fonte: ODA (2003)

Figura 6 – Classificação geral de emulsões asfálticas ANP.

RESOLUÇÃO ANP Nº 36, DE 13.11.2012 - DOU 14.11.2012 - REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 6/2012												
Tabela 1 - Especificações das Emulsões Asfálticas para Pavimentação												
CARACTERÍSTICA	UNIDADE	LIMITE										
		Ruptura Rápida		Ruptura Média		Ruptura Lenta				Ruptura Controlada	ABNT NBR	ASTM
		RR-1C	RR-2C	RM-1C	RM-2C	RL-1C	LA-1C	LAN	EAI	LARC		
Ensaio para a emulsão												
Viscosidade Saybolt Furol a 25°C, máx.	s	90	-	-	-	90	90	90	90	90	14491	D244
Viscosidade Saybolt Furol a 50°C	s	-	100 a 400	20 a 200	100 a 400	-	-	-	-	-	14491	D244
Sedimentação, máx.	% m/m	5	5	5	5	5	5	5	10	5	6570	D6930
Peneiração (0,84 mm), máx.	% m/m	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	14393	D6933
Resistência à água (cobertura), mín. (2)	%	80	80	80	80	80	-	-	-	-	14249	D244
Adesividade em agregado miúdo, mín.	%	-	-	-	-	-	75	-	-	75	14757(3)	-
Carga da partícula	-	positiva	positiva	positiva	positiva	positiva	positiva	neutra	-	positiva	6567	D244
pH, máx.	-	-	-	-	-	6,5	-	-	8	6,5	6299	-
Destilação												
Solvente destilado	% v/v	-	-	0 a 12	0 a 12	-	-	-	0 a 15	-	6568	D244
Resíduo seco, mín.	% m/m	62	67	62	65	60	60	60	45	60	14376	D6934
Desemulsibilidade												
Mín.	% m/m	50	50	-	-	-	-	-	-	-	6569	D6936
Máx.	% m/m	-	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-
Mistura com filler silício	%	-	-	-	-	máx. 2,0	1,2 a 2,0	-	-	mín. 2,0	6302	D244
Mistura com cimento	%	-	-	-	-	máx. 2,0	máx. 2,0	-	-	mín. 2,0	6297	D244
Ensaio para o resíduo da emulsão obtido pela NBR 14896												
Penetração a 25°C (100g e 5s)	mm	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	4,0 a 15,0	-	4,0 a 15,0	6576	D5
Teor de betume, mín.	%	97	97	97	97	97	97	97	97	97	14855	D2042
Ductilidade a 25°C, mín.	cm	40	40	40	40	40	40	40	40	40	6293	D113

(1) A equivalência das normas NBR, ASTM e ISSA é parcial, sendo que, preferencialmente, os ensaios devem ser realizados pelas normas NBR.
(2) Se não houver envio de amostra ou informação da natureza do agregado pelo consumidor final, o distribuidor deverá indicar a natureza do agregado usado no ensaio no Certificado da Qualidade.
(3) Para o ensaio da adesividade em agregado miúdo, a norma equivalente a NBR 14757 é a ISSA TB-114.

Fonte: RESOLUÇÃO ANP Nº 36, DE 13/11/2012 – RT ANP Nº 6/2012

2.1.1 CONSTITUINTES DA EMULSÃO ASFÁLTICA

Para a produção de uma emulsão asfáltica, são necessários constituintes que, quando combinados, modificam as propriedades do asfalto. São necessários, basicamente, cinco constituintes: asfalto, água, solvente, emulsificante e aditivos (ácidos, umectantes e estabilizantes) para a obtenção das EAP, que serão abordados a seguir.

2.1.1.1 ASFALTO

O cimento asfático de petróleo é o principal constituinte das emulsões asfálticas, podendo representar de 50 a 75% do volume da emulsão (AEMA, 2004). No Brasil atualmente varia entre 30% a 67% segundo especificações da ANP.

O asfalto é um material de consistência variável, cor pardo-escura, ou negra, e no qual o constituinte predominante é o betume, podendo ocorrer na natureza em jazidas ou ser obtido pela refinação do Petróleo (ARAÚJO, 2016).

Leite (2003) afirma que o CAP é, por definição, um material adesivo termoplástico, impermeável à água, viscoelástico e pouco reativo. A Figura 7 mostra a ilustração do CAP convencional aquecido.

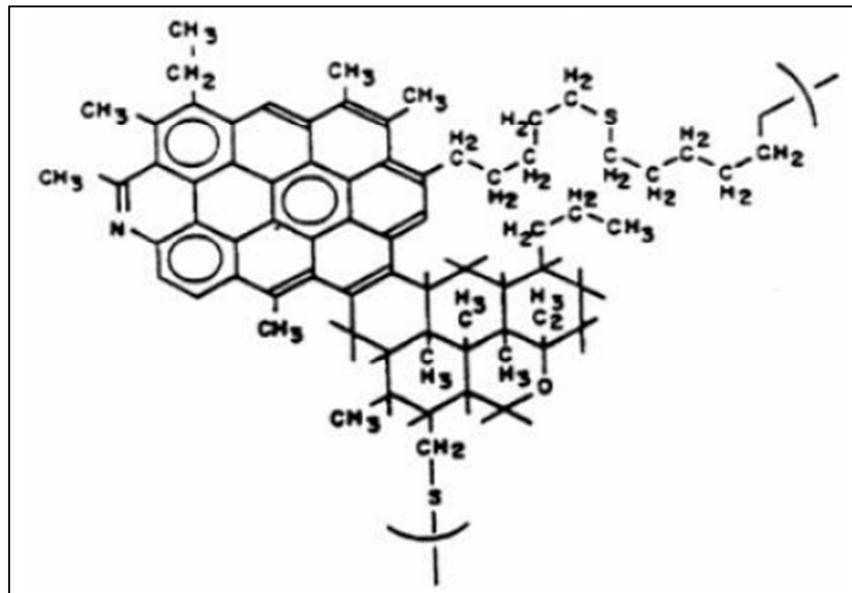
Figura 7 - CAP Convencional.



Fonte: BERNUCCI E MOTA *et al* (2008).

Em relação a sua estrutura molecular o CAP tem um número de átomos de carbono que varia de 24 a 150, com peso molecular de 300 a 2000 uma, contendo teores significantes de heteroátomos (nitrogênio, oxigênio, enxofre, vanádio, níquel e ferro) que exercem papel importante (LEITE, 2003). É constituído de compostos polares e polarizáveis (capazes de associação) e de compostos não polares (hidrocarbonetos aromáticos e saturados). A Figura 8 representa a estrutura molecular do asfalto.

Figura 8 - Exemplo estrutural de uma molécula de asfalto.



Fonte: LEITE et al (2003)

No fracionamento do CAP é possível encontrar quatro categorias principais, que são Hidrocarbonetos Saturados (S), Hidrocarbonetos Aromáticos (A), Resinas (R) e os Asfaltenos (A) (LEITE, 2003), onde os três primeiros são denominados de maltenos. Os Hidrocarbonetos Saturados e Aromáticos são compostos não polares e as Resinas e Asfaltenos compostos polares e polarizáveis. Os asfaltenos têm maior peso molecular e maior teor de heteroátomos e são formados por meio das associações intermoleculares, sendo responsáveis pelo comportamento reológico do CAP. Sua estrutura é constituída de poliaromáticos, com encadeamento de hidrocarbonetos naftênicos (cicloalcanos/cicloparafinas) condensados e cadeias curtas de saturados.

Segundo Balbo (2007) as primeiras aplicações de asfalto para fins de pavimentação foram feitas na França (1802), Estados Unidos (1838) e Inglaterra (1869). O emprego de asfalto derivado do petróleo teve início a partir de 1909. Em suas aplicações, o CAP deve ser homogêneo e estar livre de água.

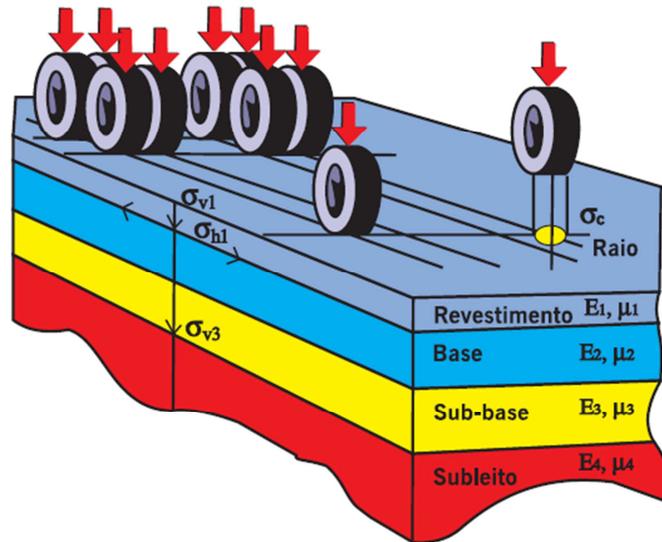
O asfalto, sem dúvidas, é um dos materiais de construção mais antigo utilizado pelo homem, como mostra o quadro a seguir, segundo o The Asphalt Institute (1947):

Pré-história	Esqueletos de animais pré-históricos estão preservados intactos na superfície de depósitos de asfalto, La Brea Pit, Los Angeles, Califórnia.
De 3200 a 540 a.C.	Escavações arqueológicas mostram o extenso uso do asfalto na Mesopotâmia e no Vale dos Indus, como cimento para alvenaria e rodovias e como impermeabilizantes para salas de banho e reservatórios d'água.
300 a.C.	O asfalto foi utilizado em larga escala em mumificações no Egito.
1802 d.C.	Foram usadas na França, rochas asfálticas em telhados, pontes e calçadas.
1838 d.C.	Foram importadas rochas asfálticas e usadas na Filadélfia, Estados Unidos, em construções de calçadas.
1876 d.C.	Foi feita a primeira pavimentação asfáltica em Washington d.C., com asfalto importado de lagos.
1902 d.C.	Aproximadamente 20.000 toneladas de asfalto do petróleo foram refinados nos Estados Unidos.

O Brasil é um país que possui extensão de aproximadamente 1.600.000 quilômetros de malha rodoviária, sendo 212.000 quilômetros (13,5%) de vias pavimentadas, com alta predominância da pavimentação asfáltica. A pavimentação asfáltica compreende 97% de participação da malha pavimentada (ARAÚJO, 2016).

O pavimento asfáltico é constituído pelas camadas subleito, reforço do subleito, sub-base, base e revestimento. A primeira camada, subleito, trata-se do terreno por sobre o qual a estrada será construída, é a camada que irá sustentar todas as demais, precisando ter firmeza suficiente para tanto. O reforço do subleito existe quando é preciso compensar problemas ou fragilidades apontadas no próprio solo. A sub-base é a camada que aparece quando, por qualquer razão, não é recomendável a construção direta do pavimento por cima do leito obtido na terraplanagem. A base é uma das camadas que representam a pista de tráfego propriamente dita, trata-se da camada que irá dar sustentabilidade, em termos de pressão e tensões bem distribuídas, para as camadas inferiores, garantindo maior durabilidade da pista. Por fim, temos a camada de revestimento, ela é impermeável e recebe diretamente a ação do rolamento dos veículos, também é considerada a camada “nobre” em função da aplicabilidade do CAP, Figura 9.

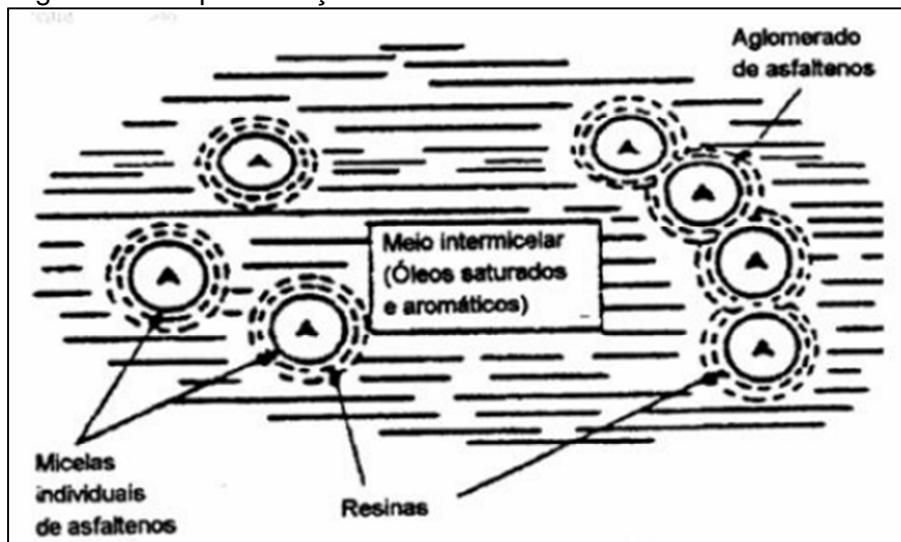
Figura 9 Ilustração do sistema de camadas de um pavimento e tensões solicitantes



Fonte: (Albernaz, 1997).

O CAP representa de 25 a 40% do custo da construção do revestimento (BERNUCCI e MOTA *et al.*, 2008). De acordo com Amaral (2000), o cimento asfáltico de petróleo, pode ser definido como um sistema coloidal constituído por micelas de asfaltenos dispersadas em um meio intermicelar oleoso, formado pela mistura de óleos aromáticos e saturados, chamados maltenos. A Figura 10 mostra a representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico.

Figura 10 - Representação da estrutura coloidal do cimento asfáltico.



Fonte: Leite (2003).

Todo desempenho e características das emulsões asfálticas dependerão da natureza química e da porcentagem das frações de asfaltos, e como estas se correlacionam. A complexa interação entre essas diferentes frações faz com que seja quase impossível prever o comportamento do asfalto emulsificado. Por esta razão, um alto controle da produção deve ser mantido durante a produção de emulsões (Clerman, 2004).

2.1.1.2 ÁGUA

É o segundo constituinte mais importante na emulsão asfáltica, variando de 23% a 55% em peso. Por conter minerais e outras substâncias, a adição da água para obtenção da emulsão asfáltica pode apresentar resultado inverso ao desejado (TORRES, 2013).

Para emulsões catiônicas, é necessário preocupar-se com os íons de carbonato e bicarbonato, que poderão vir a causar um desequilíbrio nos componentes da emulsão, prejudicando o desempenho e a emulsificação. Já para emulsões aniônicas, a presença dos íons de cálcio e magnésio poderá vir a causar a instabilidade da emulsão (AEMA, 2004).

2.1.1.3 EMULSIFICANTES

Os emulsificantes são compostos com peso molecular relativamente elevado, entre 100 e 300 g.mol⁻¹. São caracterizados por possuírem uma parte hidrofílica, com afinidade pela água, e outra hidrofóbica, com afinidade por moléculas orgânicas (TORRES, 2013).

Os emulsificantes geralmente têm dois componentes com afinidades diferentes com a água e com o óleo, que serão responsáveis pela carga elétrica final que a EAP vai apresentar. Um dos ensaios de qualificação da emulsão é a medida dessa carga elétrica que terá importância fundamental no desempenho do produto nos usos em pavimentação. Por exemplo, agentes emulsificantes do tipo sulfato de sódio produzem emulsões aniônicas (carga negativa) e emulsificantes tipo amina produzem emulsões catiônicas (positivas). As emulsões catiônicas são as de maior uso atualmente pelo seu melhor desempenho nos serviços de pavimentação

(Hunter, 2000; Abeda, 2001). É possível também produzir emulsões sem carga elétrica que são designadas de não-iônicas.

De acordo com as propriedades químicas e a estrutura molecular dos emulsificantes, estes podem gerar emulsões de características físico-químicas particulares, pois melhoram a adesividade da emulsão, produzem redução da tensão interfacial entre as duas fases (asfalto e água), estabilizam a emulsão fixando-se na periferia dos glóbulos dispersos de asfalto, impedindo, assim, sua coalescência que provocaria a ruptura da emulsão (ABEDA, 2001; Shell, 2003).

Existem tipicamente quatro categorias de agentes emulsificantes, a saber, catiônicos, aniônicos, anfotéricos e não iônicos. Dependendo do tipo de agente emulsificante usado, pode ser necessário um ácido ou uma base para ativar o agente emulsificante. Quando agentes emulsificantes catiônicos são usados, pode-se adicionar ácido para ajustar o pH da emulsão entre 1,0 e 7,0. Ácidos adequados incluem ácidos inorgânicos, por exemplo ácido clorídrico e ácido fosfórico. O ácido promove uma carga positiva no agente emulsificante. Uma subcategoria de agentes emulsificantes catiônicos, conhecidos como sais de amônio quaternário, não requer ativação ácida porque a carga é incorporada ao agente emulsificante.

Quando agentes emulsificantes aniônicos são usados, pode-se adicionar base para ajustar o pH entre 7,0 e 12,0. Bases adequadas incluem bases inorgânicas, por exemplo hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. A base promove uma carga negativa no agente emulsificante.

Quando agentes emulsionantes anfotéricos são usados, a funcionalidade química catiônica e aniônica é incorporada na mesma molécula. Portanto, qualquer funcionalidade pode ser ativada; a porção catiônica pode ser ativada por ácido ou a porção aniônica pode ser ativada por base.

Quando são utilizados agentes emulsificantes não iônicos, pode não ser necessário ativar o agente emulsificante com ácido ou base. A quantidade de agente emulsificante deve preferencialmente ser suficiente para manter uma emulsão estável.

A concentração pode variar com base no tipo de agentes emulsificantes usados e outros componentes da emulsão, mas geralmente é superior a 0,01%, podendo chegar até 3,0% em peso da emulsão.

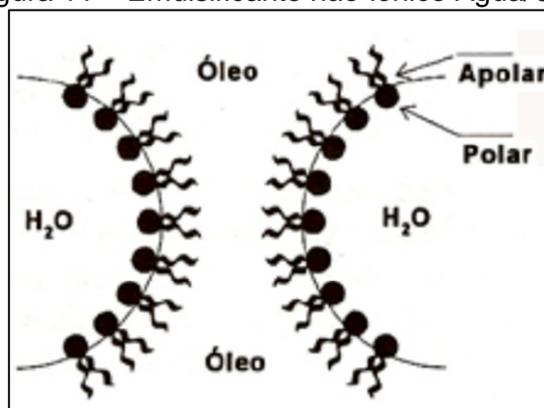
A natureza da porção hidrofílica governa o mecanismo de estabilização. Emulsificantes com grandes porções hidrofílicas podem impedir uma aproximação das gotículas simplesmente por suas propriedades de preenchimento de espaço (repulsão estérica). Grupos hidrofílicos também podem adotar uma carga na água levando a uma repulsão eletrostática entre gotículas. O sinal dessa carga depende do pH da emulsão e em grande parte determina a carga nas gotículas de betume, embora o próprio betume contenha substâncias químicas ionizáveis e grupos que contribuem para a carga das gotículas. O tamanho e o sinal da carga nas gotículas pode ser medido e é expresso como o "potencial zeta" da gota. Os potenciais zeta dependem do pH e há uma tendência para emulsões contendo gotículas com baixo potencial zeta (positivo ou negativo) para ser menos reativo.

Os emulsionantes não-iônicos não possuem carga específica (carga ionizável), apresentando um balanço (equilíbrio) entre as porções hidrofóbicas e hidrofílicas das moléculas. As substâncias lipossolúveis geralmente emulsionam (estabilizam) sistemas Água/Óleo e as hidrossolúveis os sistemas O/A. São representados pelos ésteres de glicol e de glicerol, ésteres de sorbitano, polissorbatos, ésteres de álcoois graxos, ésteres de ácidos graxos e poliglicóis.

A exemplo de uso do glicerol como emulsificante tem-se na indústria que os alguns emulsificantes para alimentos são ésteres de ácidos parciais de ácidos graxos de origem animal ou vegetal e álcoois polivalentes, como glicerol, propilenoglicol, sorbitol, sacarose, etc.

Os emulsificantes não iônicos são orientados na superfície das gotículas do óleo com a proporção polar projetada para a fase aquosa (veja Figura 11).

Figura 11 – Emulsificante não-iônico Água/Óleo



Fonte: Leite (2003).

A forma de uso da emulsão consiste em provocar a ruptura ou quebra do equilíbrio frágil da mistura óleo-água, deixando os glóbulos livres para se reunirem, resultando na reconstituição do asfalto residual.

A ruptura da emulsão é usualmente iniciada por adsorção entre a emulsão e os agregados pétreos. Em função do tipo de emulsão e do tipo do agregado pétreo, a ruptura passa a ser muito dependente das condições climáticas para acelerar a evaporação da água.

2.1.1.4 SOLVENTE

O solvente é um constituinte fundamental para a obtenção da emulsão asfáltica para pavimentação. Deve possuir boa compatibilidade com o asfalto, para que possa diminuir sua viscosidade e facilitar o processo de emulsificação, produzindo, conseqüentemente, uma mistura homogênea. Além disso, o solvente deve ser volátil para não deixar resíduo no asfalto (JAMES, 2006; LIMA, 2012). Porém nem todas as emulsões utilizam obrigatoriamente solvente em sua composição.

2.1.1.5 ADITIVO

O balanço entre a estabilidade da emulsão e a velocidade da ruptura é crítico no seu desempenho e no sucesso dos serviços, devendo a emulsão apresentar a estabilidade adequada para o transporte e estocagem, mas ao ser aplicada deve apresentar ruptura em tempo adequado ao tipo de serviço.

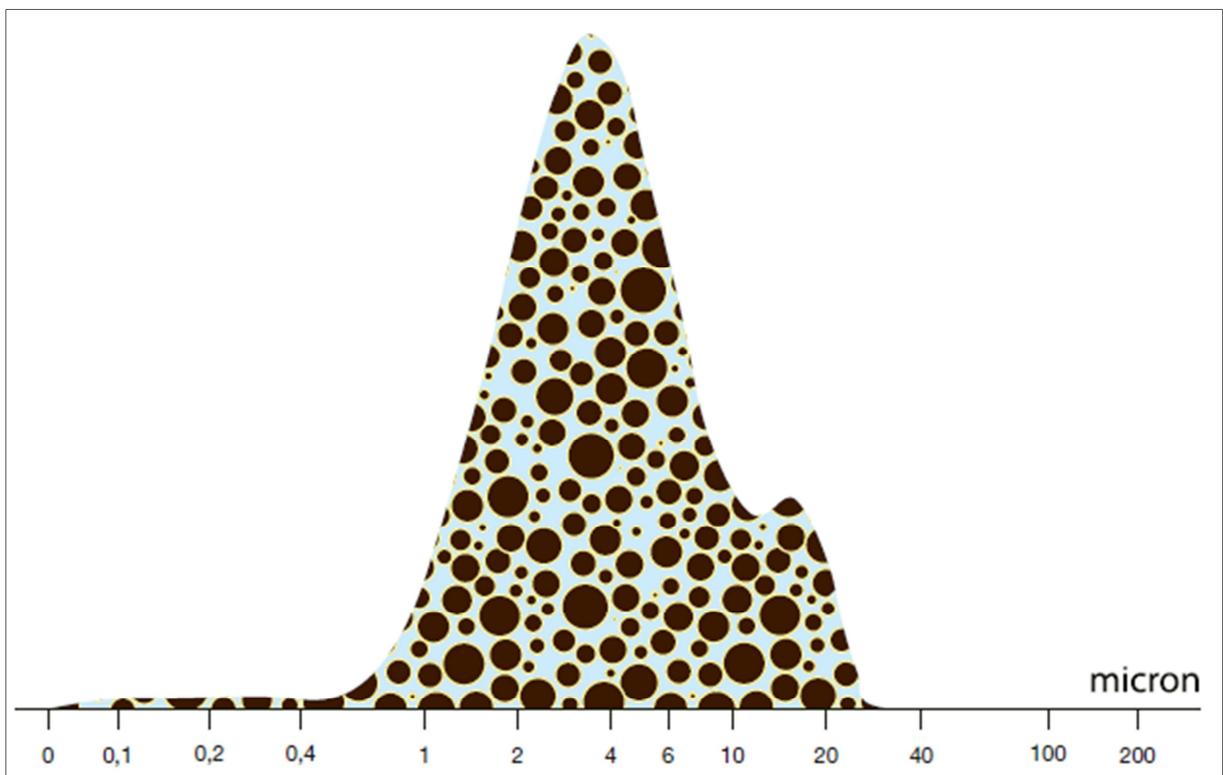
Aditivos são utilizados com o objetivo de estabilizar as emulsões asfálticas e alterar suas propriedades físico-químicas. A utilização do aditivo irá depender do tipo de emulsão a ser processada, podem-se citar como principais representantes desta categoria ácidos e os estabilizantes iônicos aniônicos e catiônicos (TORRES, 2013).

A emulsão pode conter outros aditivos para ajustar as propriedades da emulsão em relação ao uso planejado, método de aplicação e condições de armazenamento. Estes incluem, por exemplo, sais minerais, agentes espessantes, agentes estabilizadores, agentes anticongelantes, promotores de adesão, biocidas, pigmentos e similares.

Uma das propriedades físicas da emulsão asfáltica mais importantes para a boa execução e um controle da qualidade eficiente dos serviços de fabricação de pavimentos é a viscosidade.

A viscosidade determina a trabalhabilidade da emulsão e é influenciada pela quantidade e composição química de asfalto presente, pela carga e quantidade do emulsificante e pelo tamanho dos glóbulos, Figura 12. De acordo com a especificação brasileira a viscosidade da emulsão asfáltica para pavimentação, é medida por meio do viscosímetro Saybolt- Furol (ABNT NBR 14491).

Figura 12 – Distribuição típica do tamanho de partículas em emulsões asfálticas.



Fonte: Boletim técnico, AKZO NOBEL, 2015.

Outro exemplo de aditivo pra controle de viscosidade em emulsão asfáltica é o cloreto de sódio, usualmente adicionado à fase aquosa no momento da fabricação da emulsão. O betume pode conter sal resultante do processo de fabricação de petróleo da etapa de dessalga, já que o petróleo bruto tem sal em sua composição. Esse sal pode levar a um inchaço das gotículas de asfalto por osmose, o resultado é um aumento da viscosidade da emulsão, seguida de um decréscimo à medida que o sal escapa do betume, (AKZO NOBEL, 2015).

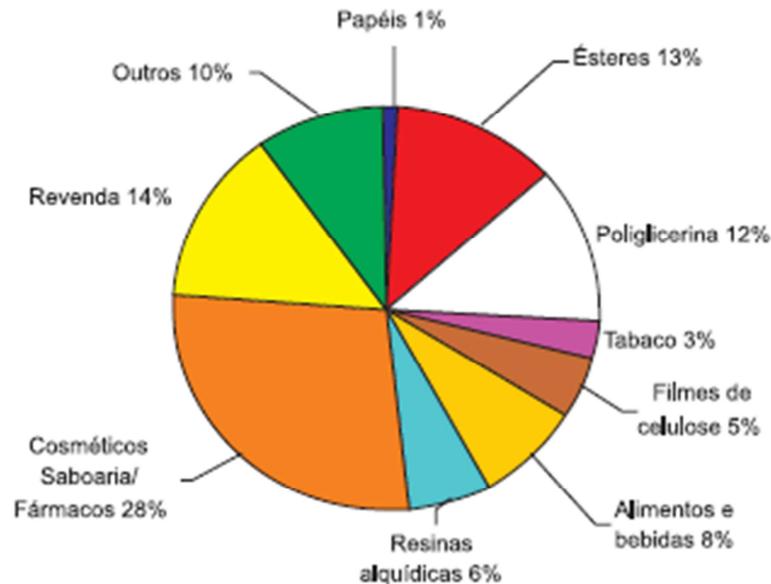
2.2 GLICERINA COMO COPRODUTO

Carl Wilhelm Scheele descobriu o glicerol em 1779, depois de aquecer uma mistura de óxido de chumbo e azeite de oliva. Ele o chamou de “o doce princípio dos óleos” e ficou conhecido como o doce princípio de Scheele (FERREIRA *et al.*, 2014). Mesmo quando presente em diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos, é difícil encontrar glicerol em sua forma "livre" nesses organismos, uma vez que é geralmente encontrado como um triglicerídeo combinado com diferentes ácidos graxos, como oleico, palmítico e esteárico (BRISSON *et al.*, 2001).

O glicerol é um composto orgânico pertencente à função álcool, que contém três hidroxilas com a fórmula molecular $C_3H_8O_3$ (FERREIRA *et al.*, 2014). A nomenclatura científica adotada pela IUPAC é propano-1,2,3-triol e, de acordo com Rahmat e colaboradores (2010), os termos glicerina, 1,2,3-propanotriol, tri-hidroxiopropano, gliceritol ou álcool glicídico referem-se ao produto em sua forma comercial, que é, normalmente, constituído por pelo menos 95% de glicerol (FELIZARDO *et al.*, 2003). Tem origem em gordura animal ou óleo vegetal, podendo ser derivado de sabão, através da saponificação ou da produção de biodiesel, via transesterificação (CHOI, 2008).

Até 1949, todo o glicerol produzido no mundo vinha da indústria de sabão. Atualmente, 70% da produção de glicerol nos Estados Unidos deriva de glicerídeos presentes em óleos e gorduras naturais. O restante é sintético, obtido a partir da fabricação de polietileno e como subproduto da reação de transesterificação de óleos vegetais (KIRK-OTHMER, 2007). O gráfico setorial (Gráfico 1) reproduz quais os principais setores industriais de utilização do glicerol.

Gráfico 1 - Principais setores industriais de utilização do glicerol.



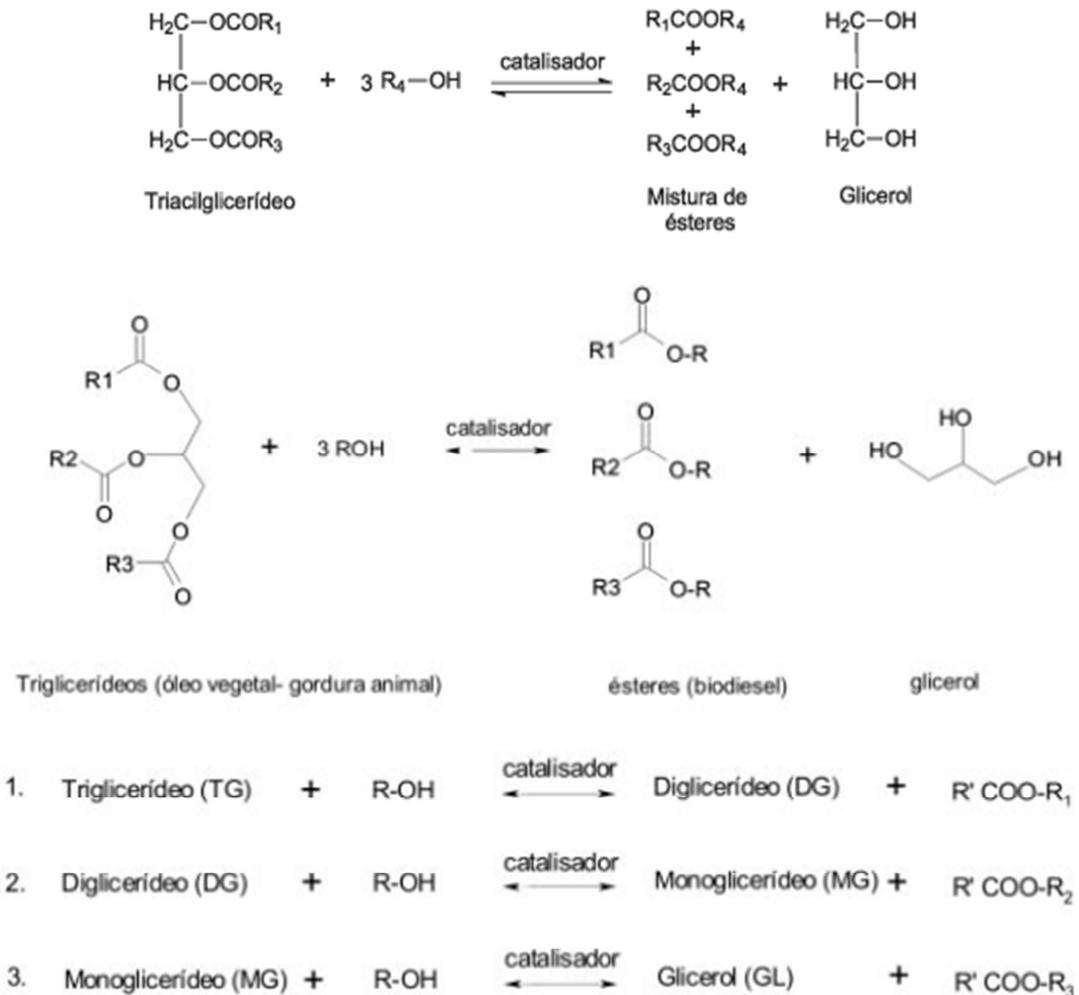
Fonte: Mota e colaboradores (2009).

O glicerol é um líquido oleoso, viscoso, incolor e tem um sabor adocicado (PERRY *et al.*, 1997; BRADY, 1990). É completamente miscível em muitas substâncias, dentre elas estão: álcool (metil, etil, isopropil, n-butil e isobutil); etileno glicol, propileno glicol, éter monometílico de trimetilenoglicol e fenol (LÓPES, 1999; CHUNG, 2007). É pouco solúvel em éter, acetato de etila e dioxano e completamente insolúvel em hidrocarbonetos (LOPES *et al.*, 1999). É higroscópico e inodoro (KIRK-OTHMER, 2007).

Uma das formas de obtenção do glicerol é através da síntese do biodiesel. De todos os métodos utilizados para a produção de biodiesel, o mais utilizado e que possui mais eficiência é a transesterificação, por produzir um biocombustível com as características físico-químicas semelhantes às do diesel, principalmente no que se relaciona à viscosidade (FREEDMAN; KWOLEK e PRYDE, 1985). Um fator adicional é o baixo custo do processo. Nesse método os triglicerídeos são convertidos em moléculas menores, mistura de monoalquil ésteres/ésteres metílicos, em uma

reação com um álcool primário na presença de um catalisador. Podendo este último ter caráter ácido, básico ou enzimático. Na Figura 13, é possível visualizar a reação de transesterificação produzindo como co-produto o glicerol.

Figura 13 - Reação de transesterificação



Fonte: GERIS, *et al.*, (2007).

De acordo com a reação proposta na imagem acima, pode-se observar a estequiometria da reação, em que para cada mol de triglicerídeo são necessários 3 mols de álcool. Costuma-se utilizar metanol (CH₃OH), que reage com o triglicerídeo mais efetivamente ativado pela presença de um catalisador (podendo ser ácido, básico ou enzimático) formando 3 mols de ésteres metílicos e 1 mol de glicerol. Normalmente se utiliza um excesso de metanol para aumentar a conversão dos óleos/gorduras em biodiesel (GARCIA, 2006).

3 METODOLOGIA

A presente pesquisa foi do tipo experimental. Seus dados foram analisados quanto ao aspecto qualitativo e quantitativo.

Este trabalho de pesquisa foi realizado de forma direta com metodologia de análise em campo diretamente no processo de fabricação numa empresa de asfalto descrita anteriormente, durante o período de trabalho de dezembro de 2018 a março de 2019.

Foi feita uma pesquisa bibliográfica indireta para dar base teórica ao trabalho, utilizando as ferramentas de pesquisa da CAPES, google acadêmico, scielo, utilizando as palavras chave: asfalto, glicerina, biodiesel, emulsão, viscosidade. Pesquisou-se cerca de 75 artigos porém utilizou-se cerca de 17 artigos de 2009 a 2019 pra esse trabalho.

O trabalho teve base experimental prática de pesquisa e desenvolvimento da empresa e foram fabricadas emulsões asfálticas para pavimentação em uma planta piloto do laboratório. Com base nos ensaios de qualidade, observou-se os parâmetros de qualidade que são exigidos na legislação nacional que trata sobre emulsões asfálticas vigente no país.

3.1 COMPATIBILIDADE DA GLICERINA NA EMULSÃO ASFÁLTICA.

Primeiramente foi testada a compatibilidade química da glicerina pura proveniente do biodiesel com a emulsão asfáltica tipo RR2C ruptura rápida, adicionando-a diretamente dentro da emulsão fabricada sem nenhum aditivo controlador de viscosidade.

O objetivo foi avaliar de forma qualitativa a compatibilidade química entre a glicerina e a emulsão e a influência na viscosidade.

Foram fabricadas quatro bateladas de emulsões asfálticas tipo RR2C sem qualquer aditivo, usando uma formulação padrão com asfalto, emulsificantes e água. Cada batelada tem volume de dez litros de emulsão.

A primeira emulsão asfáltica foi fabricada e em seguida foi adicionado 0,1% m/m de glicerina. A segunda emulsão asfáltica foi fabricada e em seguida foi adicionado 1,0% m/m de glicerina. Esse procedimento foi feito em duplicata.

As emulsões foram produzidas conforme os parâmetros da Resolução ANP N° 36, de 13/11/2012 – Regulamento Técnico ANP N° 6/2012 e classificada como ruptura rápida tipo RR-2C. As propriedades físico-químicas viscosidade e resíduo foram analisadas seguindo a ABNT NBR 14491, que é a norma que descreve o procedimento para a determinação da resistência ao escoamento de emulsões asfálticas utilizando o viscosímetro Saybolt Furol e ABNT NBR 14376 Emulsões asfálticas - Determinação do resíduo asfáltico por evaporação, método expedito.

3.2 Quantificação do processo de adição da glicerina na emulsão asfáltica.

3.2.1 Quantificação da glicerina

Depois de verificada a compatibilidade foi testada a interação química ou reatividade da glicerina com a emulsão asfáltica tipo RR2C, adicionando-a na emulsão como um substituto de um aditivo melhorador de viscosidade convencional.

Foi adicionada glicerina, aumentando as concentrações, durante a fabricação de emulsões tipo RR2C, na planta piloto (Figura 14) do laboratório de controle de qualidade de asfaltos de uma indústria de emulsão, utilizando os parâmetros convencionais médios de formulação de uma emulsão e aditivo convencional.

O processo de fabricação se deu em um moinho coloidal piloto, onde é necessário que se promova a quebra do cimento asfáltico (CAP 50/70) em partículas micrométricas e que o mesmo fique disperso no meio aquoso (óleo em água). Assim

o cimento asfáltico é aquecido a uma temperatura média de $145^{\circ}\text{C} \pm 5$ enquanto a água fica entre $50^{\circ}\text{C} \pm 5$, na qual já se encontram previamente dissolvidos os agentes emulsificantes.

O controle de qualidade foi feito analisando as características físico-químicas das emulsões tais como viscosidade, resíduo seco e penetração em função do percentual mássico de glicerina oriunda de biodiesel adicionada diretamente na emulsão durante o processo de fabricação. Todos os ensaios seguiram a normatização vigente da ANP e ABNT.

A penetração é a profundidade, em décimos de milímetro, que uma agulha de massa padronizada (100g) penetra numa amostra de volume padronizado de cimento asfáltico, por 5 segundos, à temperatura de 25°C . Em cada ensaio, três medidas individuais de penetração são realizadas. A média dos três valores é anotada e aceita, se a diferença entre as três medidas não exceder um limite especificado em norma. A consistência do CAP é tanto maior quanto menor for a penetração da agulha. A norma brasileira para este ensaio é a ABNT NBR 6576/98.

Figura 14 - Moinho piloto para fabricação de emulsão asfáltica.



Fonte: Autor

3.2.2 Análise do uso e aplicação da emulsão asfáltica.

Foi analisado o desempenho da emulsão aditivada com glicerina na fabricação, por meio de um ensaio de adesividade, esse ensaio é realizado dentro do projeto de mistura asfáltica para técnica de pavimentação chamada tratamento superficial. O ensaio mede a adesividade entre a emulsão asfáltica e os agregados pétreos, exemplo brita tamanho $\frac{3}{4}$ ". Foi utilizada uma brita de origem (pedreira) conhecida e originalmente estudada em projeto de mistura asfáltica e aplicada em algumas obras de pavimentação.

O objetivo foi comparar o desempenho da emulsão aditivada com glicerina com outra emulsão asfáltica do mesmo tipo, aditivada com aditivo melhorador de viscosidade convencional de origem petroquímica.

O ensaio de adesividade é fundamental pra observamos se a adição de glicerina na emulsão não interferiu na interação emulsão agregado pétreo, especificamente na técnica de pavimentação asfáltica conhecida como Tratamento Superficial, normatizada pelo DNIT - Departamento Nacional de Infraestrutura e Transporte.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Utilização da glicerina pura como aditivo regulador de viscosidade em emulsão asfáltica tipo ruptura rápida.

4.1.1 Teste qualitativo

Na produção da emulsão padrão sem a utilização de aditivo regulador de viscosidade, obteve-se uma viscosidade saybolt-furol de 685s. Com a utilização de 1%*m/m* de glicerina na segunda fabricação, pôde-se observar que houve um aumento na viscosidade da emulsão em relação à EMULSÃO tomada como padrão, sem um aditivo, resultando em uma viscosidade tão elevada, a ponto de impossibilitar a execução do teste de viscosidade. Porém constatou-se que é possível a utilização da glicerina na emulsificação e que a mesma tem propriedades físico-químicas capazes de agir como aditivo regulador de viscosidade em emulsões asfálticas.

4.1.2 Teste quantitativo

Fez-se bateladas de emulsão, no moinho piloto, mantendo-se a formulação padrão e o resíduo dentro de uma variação controlada e aumentando-se gradativamente a adição de glicerol dentro do asfalto. Observou-se o aumento gradativo da viscosidade da emulsão até que percebeu-se que em adições de glicerol acima de 0,06%*m/m*, a viscosidade atingiu o limite de quantificação superior, não sendo possível a medição da mesma, devido a emulsão estar altamente viscosa, conforme Tabela 2.

Tabela 2 - Teste de fabricação de emulsão adicionando glicerol no asfalto.

Batelada	Resíduo(%m/m), 67% mín, ABNT14376	Viscosidade(s), 100-400, ABNT14491	% Glicerol, m/m
1	66,90%	78	0,00%
2	68,80%	160	0,00%
3	67,30%	35	0,00%
4	67,60%	90	0,03%
5	67,20%	50	0,03%
6	67,00%	145	0,06%
7	67,55%	210	0,06%
8	67,25%	189	0,06%
9	69,45%	>LQ	0,07%
10	66,50%	39	0,07%
11	66,80%	45	0,07%
12	68,90%	>LQ	0,09%
13	65,20%	289	0,09%
14	68,00%	>LQ	0,10%

Fonte: Autor

O mecanismo de interação da glicerina asfalto e emulsificante é pouco comentado na literatura pesquisada, observados alguns indícios que podem ser base pra formação de uma teoria acerca dessa interação.

A literatura mostra que a glicerina tem propriedades emulsificantes, podendo agir como um emulsificante não-iônico, então pode estar havendo um aumento do poder de emulsificação entre o asfalto e a água, aumentando a estabilidade da emulsão já que o tamanho de partícula também é influenciado pela concentração de emulsificantes.

A área interfacial entre as fases líquidas é muito aumentada em uma emulsão. Um litro de emulsão betuminosa pode ter uma interface de área de

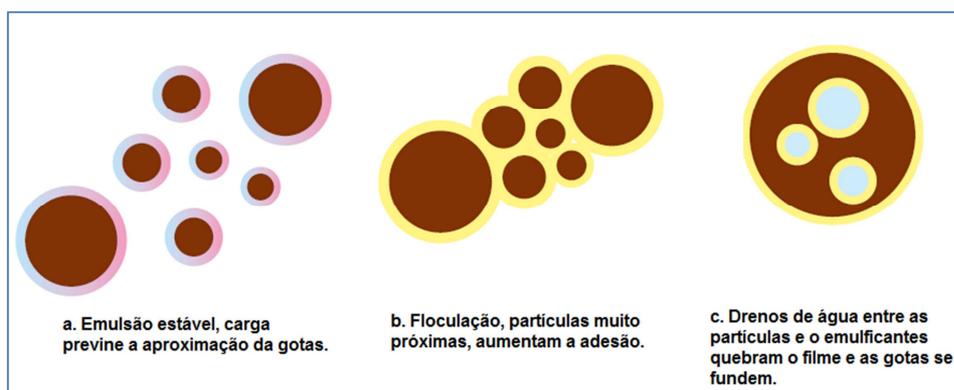
5000m². É preciso energia para criar essa interface, mas essa energia pode ser reduzida pela adsorção de emulsificantes. A escolha do emulsificante e concentração de emulsificante afeta o tamanho das partículas.

Depois que as gotículas são formadas, elas devem ser estabilizadas contra coalescência que pode ocorrer quando as gotículas ficam muito próximas e podem deformar-se. Emulsificante adsorvido na superfície das gotículas fornece uma barreira de energia de repulsão estérica e que ajuda a impedir uma maior aproximação. Mesmo que essa barreira de energia seja superada e as gotículas floculem, o filme de emulsificante na superfície ainda inibe coalescência. Efeitos da tensão superficial que surgem da presença do emulsificante significa que uma barreira energética precisa ser superada para que gotículas esféricas se deformem se unam. (AKZO NOBEL, 2015).

Acredita-se que a glicerina está funcionando como um emulsificante não-iônico livre dando carga nas partículas de água e aumentando disponibilidade entre a área interfacial das fases, estabilizando a emulsão e mantendo-a livre da coalescência. Ver Figura 15.

Assim além da interação do emulsificante iônico (catiônico) com base em diamina existente na emulsão que age na interação do asfalto água, também há a interação da água e asfalto através da presença do glicerol como emulsificante natural.

Figura 15 – Processo de floculação e coalescência.



Fonte: AKZO NOBEL, 2015 adaptado.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os resultados de fabricação e análise qualitativa e quantitativa mostraram que o glicerol pode ser utilizado na fabricação de emulsão asfáltica como aditivo regulador de viscosidade, para aumentá-la, substituindo aditivos comerciais utilizados como esse objetivo.

Foi implantado um processo de fabricação industrial de uma emulsão asfáltica, utilizando a glicerina como regulador de viscosidade. O qual está em fase de avaliação para aprovação final.

Mostrou-se que com esse estudo que a molécula de glicerol tem propriedades potenciais para controle das propriedades das emulsões asfálticas, inaugurando uma nova fase de uso de aditivos de origem renovável. Em substituição à produtos de origem de petróleo não renováveis.

REFERÊNCIAS

ABEDA (Associação Brasileira das Empresas Distribuidoras de Asfalto). **Manual Básico de Emulsões Asfálticas: soluções para pavimentar sua cidade**. Rio de Janeiro. 2001.

ABNT NBR 6576/2007, Data de Publicação 02/04/2007 Título : Materiais asfálticos - Determinação da penetração Comitê : ABNT/ONS-034 Petróleo, Organismo : ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

AEMA (Asphalt Emulsion Manufacturers Association). **A basic asphalt emulsion manual**. Manual series N° 19, third edition. Annapolis, Maryland, 2004.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO – ANP, RESOLUÇÃO ANP Nº 36, DE 13.11.2012 - DOU 14.11.2012 EMULSAO ASFALTICA CONVENCIONAL E MODIFICADA.

AL-SABAGH, A. M.; EL-AWAMRI, A. A.; ABDU, M. I.; HUSSIEN, H. A.; FATAH, H. M. A. E.; RASMY, W. E. **Egyptian diatomite as high fluid loss squeeze slurry in sealing fractures and high permeable formation**. Egyptian Journal of Petroleum. V. 25, p. 409-421. 2016.

AMARAL, S. C. **Estudo de misturas densas com agregados do estado do Pará, utilizando asfalto convencional (CAP-40) e asfalto modificado com polímero SBS (Betuflex B 65/60)**, Dissertação de Mestrado. 2000.

ANP, 2016 ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Boletim mensal do biodiesel**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/> . Acesso em: 15/05/2019.

ANP – Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2012. Brasília: ANP, 2013^a. ISSN 1983-5884.

ARAÚJO, Fernando. **ADITIVO POLIMÉRICO DERIVADO DE FONTE RENOVÁVEL PARA APLICAÇÃO EM CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**. Programa de Pós-Graduação em Biomassas. Minas Gerais, 2016.

BAIRD, C.; CANN, M. **Química Ambiental**. 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2011.

BALBO, J T, Pavimentação asfáltica, - São Paulo: Oficina de Textos, 2007

BERNUCCI, Liedi; MOTTA, Laura; CERATTI, Jorge; SOARES, Jorge. **Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros**. 4ª Reimpressão. Rio de Janeiro: ABEDA. 2008.

Brady JE. **General chemistry principles and structure**. 5th ed. New York: John Wiley & Sons Inc; 1990.

BRAGA, R. M. **Uso de argilominerais e diatomita como adsorvente de fenóis em águas produzidas na indústria de petróleo**. 2008. 95 f. Dissertação (Mestrado em Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

BRASIL. **Balanco Energético Nacional 2018**. Disponível em <<http://epe.gov.br/pt/publicacoes-dados-abertos/publicacoes/balanco-energetico-nacional-2018>> Acesso em 20/04/2019.

BRISSON, D.; VOHL, M.; PIERRE, J.; HUDSON, T.; GAUDET, D. **Glicerol: uma variável negligenciada no processo metabólico?** *BioEssays* , 23 , 534-542. 2001.

CANDIOTI, Luciana; ZAN, Maía; CÁMARA, María; GOICOECHEA, Héctor. **Experimental design and multiple response optimization. Using the desirability function in analytical methods development**. Santa fé: Talanta, 124, 123-138. 2014.

CUNICO, M. W. M. *et al.* **Planejamento fatorial: uma ferramenta estatística valiosa para a definição de parâmetros experimentais empregados na pesquisa científica.** *Visão Acadêmica*, v. 9, n. 1, 2008.

CHEN, L.; YOUNG, S. Z.; GHONIEM, A. F. Oxy-fuel combustion of pulverized coal: Characterization, fundamentals, stabilization and CFD modeling. **Progress in Energy and Combustion Science.** V. 38, o. 156-214. 2012.

CHEN, Y.; LIU, K. Preparation of granulated N-doped TiO₂/diatomite composite and its applications of visible light degradation and disinfection. **Powder Technology.** V. 303, p. 176-19, 2016.

CHOI, W. J. **Glycerol-based biorefinery for fuels and chemicals.** *Recent Patents on Biotechnology* 2008;2(3):173–80. 2008.

Chung YH, Rico DE, Martinez CM, Cassidy TW, Noirot N, Ames A, *et al.* **Effects of feeding dry glycerin to early postpartum Holstein dairy cows on lactational performance and metabolic profiles.** *Journal of Dairy Science*, 90:5682–91. 2007.

CLERMAN, D.S. **Estudo Laboratorial de Misturas Asfálticas a Frio Produzidas com Incorporação de Borracha de Pneus.** Dissertação (Mestre em Engenharia Civil). Programa de Pós Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2004.

COSTA, R. **Glicerina: o tamanho do problema.** *Biodiesel. Paraná*, v.1, n.3. 16-20. 2008.

DASARI, M.A.; KIATSIMKUL, P.P.; SUTTERLIN, W.R.; SUPPES, G.J. **Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol.** *Applied Catalysis A: General*, v. 281, n. 1, p. 225-231, 2005.

DALTIN, D. (2012). *Emulsionantes: química, propriedades e aplicações.* São Paulo: Blucher.

Departamento Nacional de Produção Mineral - DNPM. **Sumário Mineral de 2016**. Brasília. V. 36. 131 p. ISSN 0101 2053. 2016

Rabinovich-Guilatt, L., Couvreur, P., Lambert, G., Goldstein, D., Benita, S., & Dubernet, C. (2004). Extensive surface studies help to analyse zeta potential data: the case of cationic emulsions. *Chemistry and Physics of Lipids*, 131(1), 1-13. <http://dx.doi.org/10.1016/j.chemphyslip.2004.04.003>. PMID:15210360.

FELIZARDO, P. M.; BERKEMEIER, R.; BORDADO, J. C.; CORREIA, M. J. **Produção de biodiesel a partir de óleos fritos usados**. Lisboa: Relatório de estágio. 2003.

FERREIRA, M. O. *et al.* **Glycerol as additive for fuels – A review**. *Latin American applied research*, vol.44, n.1, p. 47-56. 2014.

FLOWER, R. J. **Diatom Methods Diatomites: Their Formation, Distribution, and Users Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences**. *Encyclopedia of Quaternary Science*. Second Edition. P. 501-506. 2013.

FREEDMAN, B.; KWOLEK, W. F.; PRYDE, E. H. **Quantitation in the analysis of transesterified vegetable-oils by capillary gas-chromatography**. *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1608 Broadmoor Drive, Champaign, IL 61821-0489: Amer oil chemists soc. p. 663-663. 1985.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação [Mestre em Química na Área de Química Inorgânica. Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, 2006.

GERIS, R. *et al.* **Biodiesel de soja-reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica**. *Química Nova*, v. 30. 2007.

HUNTER, R.N. *Asphalts in road Construction*. London: Thomas Telford Ed., 2000.

IBP – Instituto Brasileiro de Petróleo. **Informações básicas sobre materiais asfálticos**. Comissão de asfalto. 68p. 1994.

JABBOUR, K.; HASSAN, N. E.; DAVIDSON, A.; MASSIANI, P.; CASALE, S. **Characterizations and performances of Ni/diatomite catalysts for dry reforming of methane**. Chemical Engineering Journal. V. 264, p. 351-358. 2015.

JAMES, A. **Overview of Asphalt Emulsion**. Akzo Nobel Surface Chemistry, LLC. Transportation Research Circular E-C 102: Asphalt Emulsion Technology.2006.

John H. Perry, Chemical Engineer, E. I, du Pont de Nemours and Co., Editor. Third edition. McGraw-Hill Book Co., New York, 1950. xv + 1942 pp. 19 X 26 cm. Textbook edition.

KIRK-OTHMER, E. T. "**Glicerol**", **Enciclopédia de tecnologia química**. Sociedade Americana de Química, 5.ed., Nova York: John Wiley. 2007.

LEITE, L. F. M. "**Curso Básico Intensivo de Pavimentação Urbana – Módulo Básico – Ligantes Asfálticos**". Rio de Janeiro. 2003.

Liedi Bariani Bernucci... [et al.]. Pavimentação asfáltica: formação básica para engenheiros / – Rio de Janeiro: PET ROBRAS: ABED A, 2006. 504 f.:il.

LIMA, C. K. M. **Obtenção de emulsões asfálticas modificadas utilizando resíduos industriais**. Tese de Doutorado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN. 2012.

LIRA JÚNIOR, Paulo. **Levantamento de aplicações da diatomita como suporte catalítico**. Rio Grande do Norte: Monografia (graduação) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Instituto de Química, Natal, 2016.

LÓPES, F. D.; REVILLA, J. L. G.; MUNILLA, M. H. "**Glicerol**", *manual dos derivados da cana-de-açúcar: diversi-ficação, matérias-primas, derivados do solo, outros derivados, resíduos, energia*. Brasília: ABIPTI, Brasil, 5 .4, 393-397. 1999.

MELERO, Juan; GRIEKEN. Rafael; MORALES, Gabriel; PANIAGUA, Marta. **Acidic Mesoporous Silica for the Acetylation of Glycerol: Synthesis of Bioadditives to Petrol Fuel**. Madridd: Energy & Fuels, 21, 1782 –1791. 2007.

MENDES; D. B.; SERRA, J. C. V. Glicerina: uma abordagem sobre produção e o tratamento. **Revista Liberato**, v. 13, n. 20, p. 01-09, 2012.

MIGLIETTA, P. P.; GIOVE, S.; TOMA, P. **An optimization framework for supporting decision making in biodiesel feedstock imports: Water footprint vs. import costs**. Ecological Indicators, v. 85, p. 1231–1238, 1 Fev. 2018.

MILLI, B.B.; GRIPA, D.C.; SIMONELLI, G. **Aplicações alternativas da glicerina oriunda no biodiesel**. ENCICLOPÉDIA BIOSFERA, Centro Científico Conhecer - Goiânia, vol.7,N.12. 2011.

MOSTAFAEI, M.; GHOBADIAN, B.; BARZEGAR, M. ; BANAKAR, A. **Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology**. Ultrasonics Sonochemistry, v. 27, p. 54–61, 1 Nov. 2015.

MOTA, C. J. A.; PINTO, B. P. **Transformações catalíticas do glicerol para inovação na indústria química**. Revista Virtual de Química, v. 9, p. 135. 2017.

MOTA, Claudio JA; SILVA, Carolina XA da; GONÇALVES, Valter LC. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel**. Química Nova, v. 32, n. 3, p. 639-648. 2009.

Norma ABNT NBR 14491 de 04/2007. **Emulsões Asfálticas – Determinação da Viscosidade Saybolt Furol**. ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ODA, S. **Notas de aula materiais betuminosos**. Departamento de Engenharia Civil. Grupo de Engenharia de transporte- Universidade Estadual de Maringá. 2003.

PERALTA-ZAMORA, P.; MORAIS, J. L.; NAGATA, N. **Por que otimização multivariada?** Engenharia Sanitária e Ambiental. v.10, n.2, p.106-110, 2005.

PEREIRA-FILHO, E. R., POPPI, R. J.; ARRUDA, M. A. Z. **Employment of factorial design for optimization of pirolisys and atomization temperatures for Al, Cd, Mo and Pb determination by ETAAS**. Química Nova. v. 25, n. 2, p.246-253. 2002.

Perry RH, Green DW, Maloney JOH. **Perry's chemical engineers' handbook**. 7th ed. USA: McGraw-Hill. 1997.

RAHMAT, N.; ABDULLAH, A.; MOHAMED, A. **Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: a critical review**. Renewable & Sustainable Energy Reviews 2010;14:987–1000. 2010.

REN21 – Renewables Energy Policy Network for the 21st Century. Global Status Report, 2014.

RIBEIRO, F. **Estudo das transformações químicas da glicerina sob irradiação de micro-ondas visando seu reaproveitamento como aditivo ao biodiesel**. Cuiabá: Mato Grosso, 2009. Dissertação em Mestre em Física Ambiental. Universidade Federal de Mato Grosso. 2009.

SALAMATINIA, B.; MOOTABADI, H.; HASHEMIZADEH, I.; ABDULLAH, A. Z. **Intensification of biodiesel production from vegetable oils using ultrasonic-assisted process: Optimization and kinetic**. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, v. 73, p. 135–143, 1 Nov. 2013.

SANTANA, H. **Manual de pré-misturados a frio**. Rio de Janeiro: Instituto Brasileiro de Petróleo/Comissão de Asfalto, 2ª Reimpressão. 1993.

SASAKI, H.; SASAKI, Y.; SAITO-KATO, M.; NARUSE, H.; ISHIHARA, Y. **Stratigraphic variations in lacustrine sediment gravity-flow deposits intercalated in varved diatomite: An example from the Hiruzenbrana Formation, Okayama Prefecture, southwest Japan.** Quaternary International. v. 397, p. 208-222. 2016.

SHELL. **The shell bitumen handbook.** 5. ed. Cambridge. 2003.

Silva, L. N.; Gonçalves, V. L. C.; Mota, C. J. A. **Acetylation of glycerol with acetic anhydride.** Catalysis Communications, 11, 1036. 2010.

SOUZA, G. P., FILGUEIRA, M., ROSENTHAL, R., HOLANDA, J. N. F. Caracterização de material compósito diatomáceo natural (Characterization of natural diatomaceous composite material). Revista Cerâmica. v. 49, p. 40-43 2003.

TAHARA, Sayuri; ROZENFELD, Henrique. **Planejamento de Experimentos (DOE).** Portal de Conhecimentos: Instituto de Gestão de Desenvolvimento de Produtos. Publicado em 2008, atualizado em 2014. Disponível em: <http://www.portaldeconhecimentos.org.br/index.php/por/Conteudo/Planejamento-de-Experimentos-DOE> Acesso em: 13/07/19.

TORRES, Júlia Cristina de Lima. **Obtenção de emulsões asfálticas convencionais e modificadas com argilas e nanoargilas.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2013.

TRINH, H.; YUSUP, S.; UEMURA, Y. **Optimization and kinetic study of ultrasonic assisted esterification process from rubber seed oil.** Bioresource Technology, v. 247, p. 51–57. 2018.

VALENGA, M. G. P.; BOSCHEN, N. L.; RODRIGUES, P. R. P.; MAIA, G. A. R. **Agro-industrial waste and Moringa oleifera leaves as antioxidants for biodiesel.** Industrial Crops and Products, v. 128, p. 331–337, 1 Fev. 2019.

VALTER, G.; PINTO, B.; SILVA, J.; MOTA, C. **Acetylation of glycerol catalyzed by diferente solid acids.** *Catalysis Today* 133-135. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Brasil. 2008.

WANG, Y.; LI, F.; FAN, L. **A comparative study on the catalytic properties of high Ni-loading Ni/SiO₂ and low Ni-loading Ni-Ce/SiO₂ for CO methanation.** *Journal of fuel Chemistry and Technology*. V. 41, p. 972-977. 2013.

WU, Jian; LI, Ming-Hua; LIN, Jin-Ping; WEI, Dong-Zhi. **Determination of dihydroxyacetone and glycerol in fermentation process by GC after n-Methylimidazole catalyzed acetylation.** *Journal of Chromatographic Science*, vol. 49. Issue 5, p. 375-378. 2011.

YATISH, K. V.; LALITHAMBA, H. S.; SURESH, R.; HARSHA HEBBAR, H. R. **Optimization of bauhinia variegata biodiesel production and its performance, combustion and emission study on diesel engine.** *Renewable Energy*, v. 122, p. 561–575. 2018.

**APÊNDICE A – RELAÇÃO DE NORMAS TÉCNICAS VIGENTES UTILIZADAS NA
NORMALIZAÇÃO DE TRABALHOS ACADÊMICOS**

Quadro 2 — Normas técnicas vigentes sobre normalização de trabalhos acadêmicos do ABNT/CB - 014

Número	Título
6022:2018	Artigo em publicação periódica técnica e/ou científica - Apresentação
6023:2002	Referências - Elaboração
6024:2012	Numeração progressiva das seções de um documento - Apresentação
6027:2012	Sumário - Apresentação
6028:2003	Resumo - Apresentação
6034:2004	Índice - Apresentação
10520:2002	Citações em documentos - Apresentação
10719:2015	Relatório técnico e/ou científico - Apresentação
12225:2004	Lombada - Apresentação
14724:2011	Trabalhos acadêmicos - Apresentação
15287:2011	Projeto de pesquisa - Apresentação
15437:2006	Pôsteres técnicos e científicos - Apresentação

Fonte: elaborado pelo autor, de acordo com o Catálogo da ABNT.