



22 al 26 de OCTUBRE DE 2012 COMPLEJO FERIAL CORDOBA - CIUDAD DE CORDOBA, ARGENTINA

# Asfaltos Vegetales



Leni Leite  
PETROBRAS/CENPES

# SUMARIO

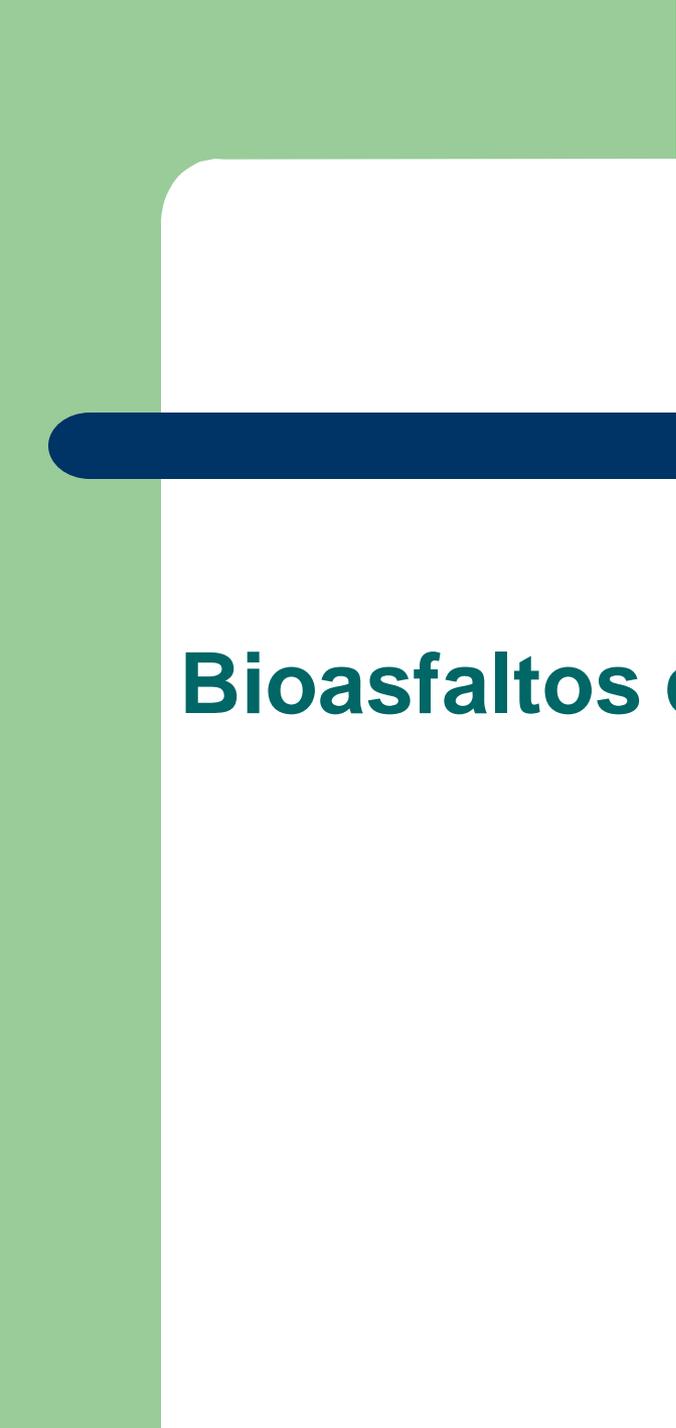
- Introducción
- Propiedades requeridas en los ligantes
- Bioasfaltos claros
- Biopolímeros
- Asfalto de bioaceite
- Bioasfaltos – azúcar, algas e café
- Biomodificadores (con y sin curado)

# Introducción

- Con el aumento del consumo de combustible, las reservas de petróleo a nivel mundial disminuyen, y su precio crece, lo que aumenta la presión por el uso de productos sostenibles;
- El asfalto es el aglutinante más tradicional en capas de caminos, las capas asfálticas son fáciles de construir, mantener o reparar. Trae bajas emisiones de ruido y mayor confort que el hormigón de cemento Portland;
- Los nuevos productos están siendo desarrollados a partir de fuentes renovables. Desarrollos recientes muestran que es posible producir ligantes de esta manera.
- Algunas empresas ya están comercializando estos productos: Ecopave (1980), Colas (2004), Shell (2007), Eiffage (2002), Nynas (> 2000), Cargill (2012).

# Propiedades requeridas para ligantes sustentables - Bob Klutz – TRB 2012

- Adherencia con los agregados
- Propiedades reológicas favorables, relacionadas con la resistencia a fatiga, deformación permanente y fisuras térmicas
- Características adecuadas de envejecimiento
- Características previsibles de movimiento (flujo) y trabajabilidad
- Material con cohesión

A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of a light green vertical bar and a dark blue horizontal bar with rounded ends.

# **Bioasfaltos claros de resinas vegetales**

# Bioasfaltos claros

- **SHELL FLORAPHALTE – ligante claro de origen vegetal para pavimentos a caliente**
- **WO 2009071653 – resina vegetal con solvente vegetal con o sen polímero**

## Shell Floraphalte

### Shell Floraphalte – l'association de l'innovation et de la qualité

- Shell Floraphalte est un **liant clair** innovant élaboré à partir de **ressources renouvelables d'origine végétale** et d'un polymère de haute qualité qui confère aux revêtements routiers d'excellentes performances et une bonne durabilité.
- Shell Floraphalte, liant particulièrement adapté pour les voies piétonnes et pistes cyclables, s'appuie sur plus de 40 ans d'expérience de Shell Bitumes dans la production de liants clairs.
- Shell Floraphalte permet **une fabrication et une mise en oeuvre de l'enrobé à plus basses températures** (jusqu'à 40 °C inférieures à celles des enrobés à chaud traditionnels). Sa très faible odeur est un atout supplémentaire.
- Shell Floraphalte offre **une résistance à l'eau élevée**, grâce à ses excellentes propriétés d'adhésivité sur les granulats.
- Shell Floraphalte peut être décliné dans **une large palette de couleurs**, vives ou naturelles. Il offre ainsi de multiples possibilités en terme **d'aménagement urbain, de valorisation et de respect du patrimoine**.
- Shell Floraphalte constitue une **solution complète pour les enrobés colorés** avec un conditionnement adapté, un suivi logistique sûr et un accompagnement technique par des spécialistes. ✓



Pour plus  
d'informations :

[www.bitumes.shell.fr](http://www.bitumes.shell.fr)

e-mail : [spshell-infobitumes@shell.com](mailto:spshell-infobitumes@shell.com)

 **N° Indigo 0 820 07 09 07**

0,15 Euro TTC / MN

*Toute une palette de couleurs  
pour de multiples applications*

# COLAS - Vegecol

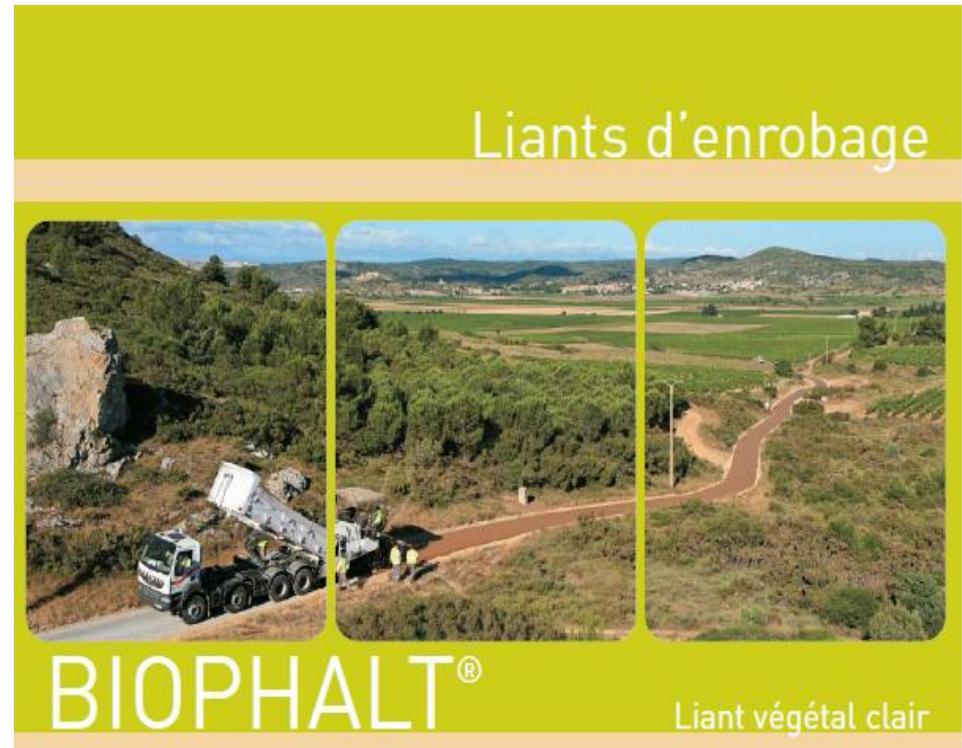
- Base vegetal, patentado pela Colas SA en Francia en 2004.
- Presenta propiedades mecánicas mejoradas
- Asfalto claro que pode ser pigmentado
- Pode ser aplicado en mistura tibia
- Buenas propiedades adhesivas e elásticas

Class	1	2	3
Initial viscosity (Pa.s)	33 to 45	16 to 24	11 to 14
Brookfield viscosity, (SC 4-27), 70°C, 1.4 s <sup>-1</sup>	33 to 45	16 to 24	11 to 14
Pumpability temperature (°C)	100	100	100
Density at 25°C	0.95 to 1.05	0.95 to 1.05	0.95 to 1.05
Cleveland Flashpoint (°C)	> 210	> 210	> 210
Complex Modulus G*(MPa) at 20°C ; 7.8Hz	> 2.5	> 0.8	> 0.2



# EIFFAGE Travaux Publics - BIOPHALT

- 100% végétale
- Componentes derivados de la industria de la madera
- Es incoloro y puede ser pigmentado
- Presenta temperaturas de mezcla y compactación mas bajas que las mezclas convencionales-. 115 a 130 °C



# Bioasfalto claro Petrobras

- Derivado de resinas vegetales
- Con o sen polímero
- A ser aplicado en Noviembre 2012 en la Ciudad Universidad del mismo modo de la aplicación del asfalto sintético claro en 2011. Limpieza de tanques e equipos, mezcla a bajas temperaturas

# Experiência do CENPES- PETROBRAS COPPE- UFRJ en RIO – Brasil



asfalto sintético claro derivado de petróleo  
Octubre 2011



Local del tramo  
en noviembre/2012

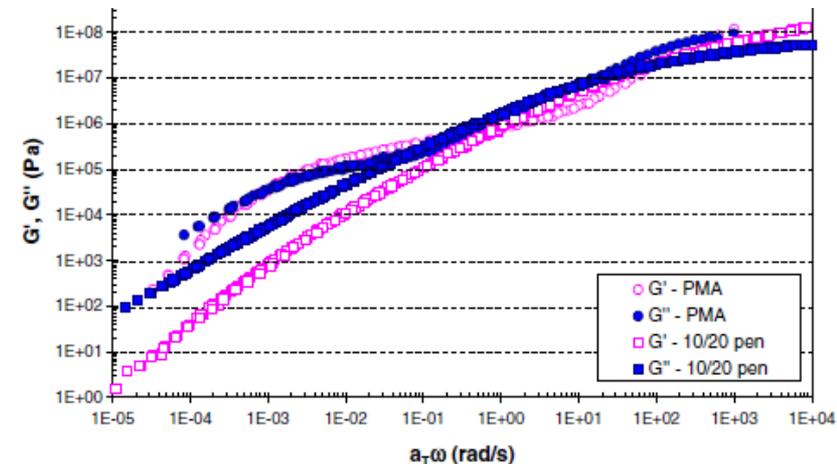
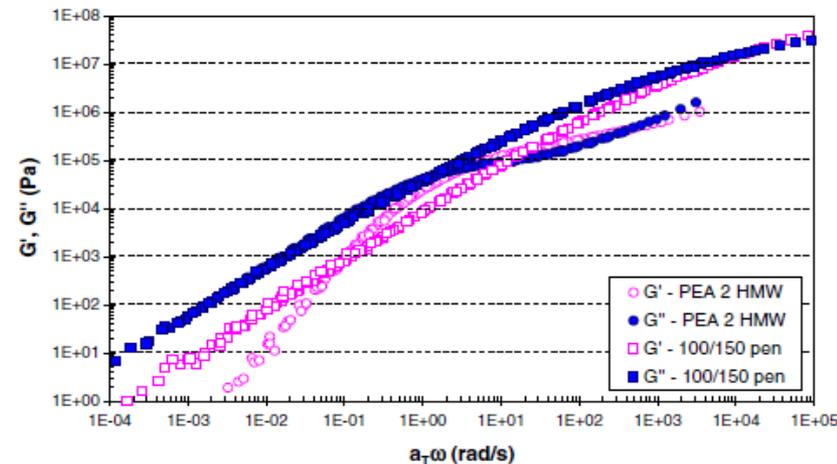


Adición de pigmento

# Biopolímeros

## Gordon Ayrey – Nottigham años 2007

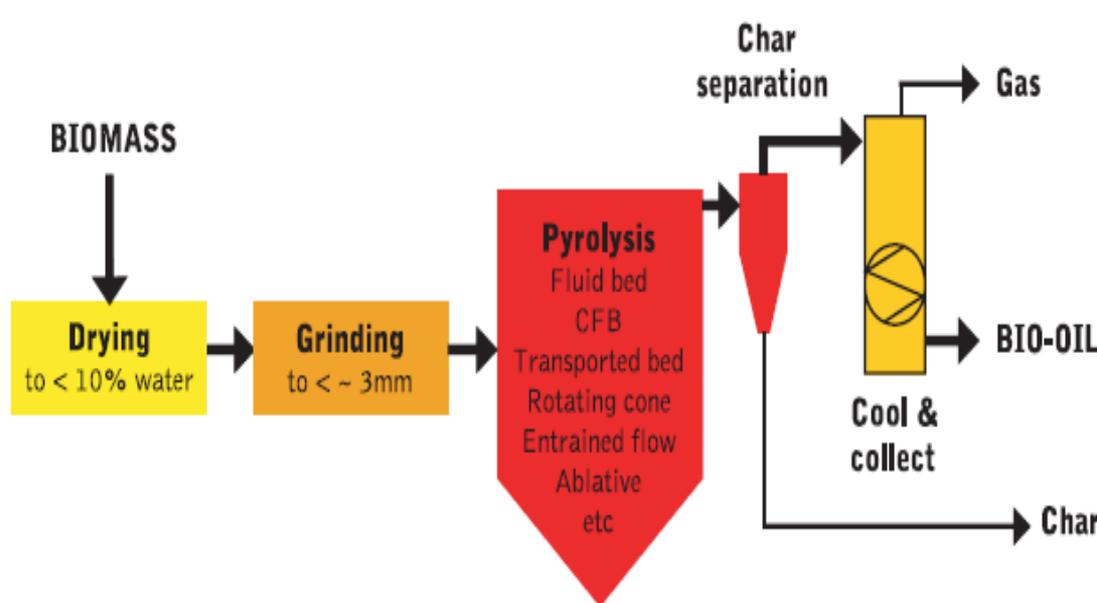
- Polietilacrilato y polimetilacrilato sintetizados de monómeros originados de triglicéridos o carbohidratos
- PEA X Pen 100-150
- PMA X Pen 10-20





# Bioaceites

# Pirólisis de residuos vegetales



IOWA STATE UNIVERSITY  
Civil, Construction, and Environmental Engineering

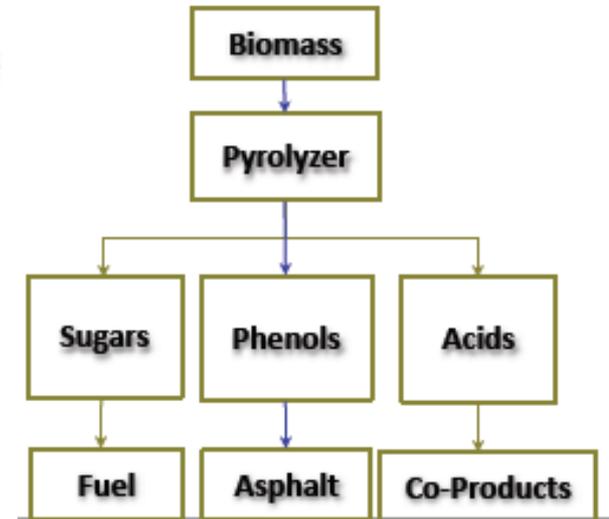
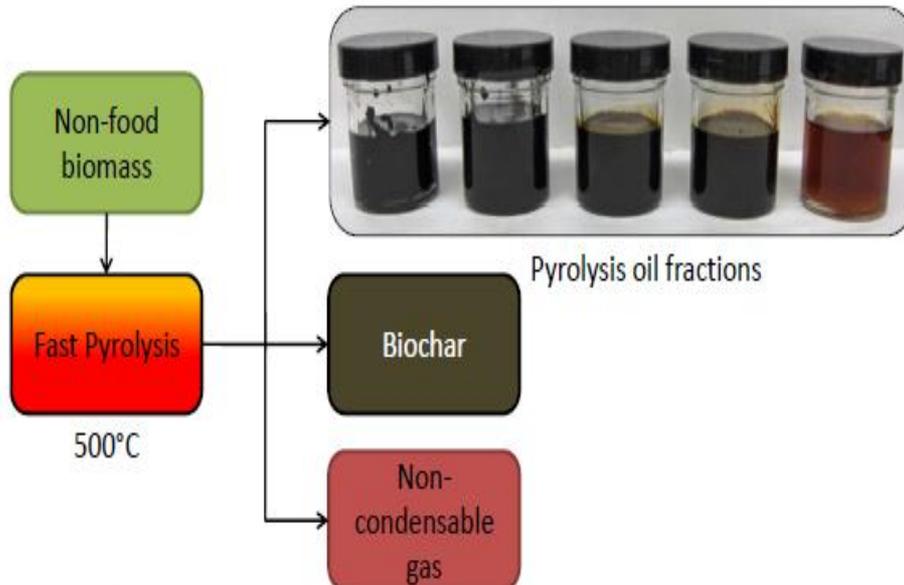


- Aston University Bioenergy Research Group, UK
- University of Science and Technology of China, China
- Eastern Regional Research Center, Agricultural Research Service, U.S.

# Fracciones de bioaceite IOWA



- Biomass fast pyrolysis with bio-oil fractionation technology
  - Removes water and acidic compounds → improves stability and HHV
  - Unique bio-oil properties for novel applications



Fracciones de bioaceite como aditivo antioxidante para asfaltos

# Caucho de Neumáticos con bioaceites fraccionados

## TRB 2011 IOWA



- A: 90% bio-oil plus 10% cryo rubber;
- B: 85% bio-oil plus 15% cryo rubber;
- D: 90% bio-oil plus 10% amb rubber;
- E: 85% bio-oil plus 15% amb rubber.

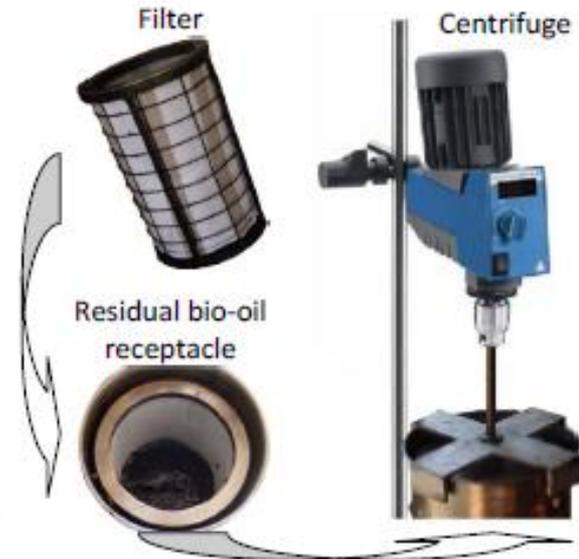


TABLE 2 Critical Temperatures— $T_c$  (°C) for Asphalt AAM-1 and the Biobinders

Bio-Oils	Control	Biobinder			
	AAM-1	A	B	D	E
Base	67.77	47.87	47.87	47.87	47.87
Aged		49.20	49.20	49.20	49.20
Res		60.51	67.50	62.58	68.12
RIFOT Res	66.68	67.76	70.66	68.06	71.57
PAV Res	20.26	22.43	30.35	26.71	32.60

FIGURE 2 BAS method.

# Residuos de cerdos

## NC A&T University AAPT 2011



- Un proceso hidrotérmico se usó para convertir los residuos en bioaceites
- El bioaceite fue fraccionado para extraer: agua, residuos sólidos y algunos orgánicos
- El residuo gelificado después del fraccionamiento se utiliza como un sustituto del asfalto
- Se hizo la caracterización reológica

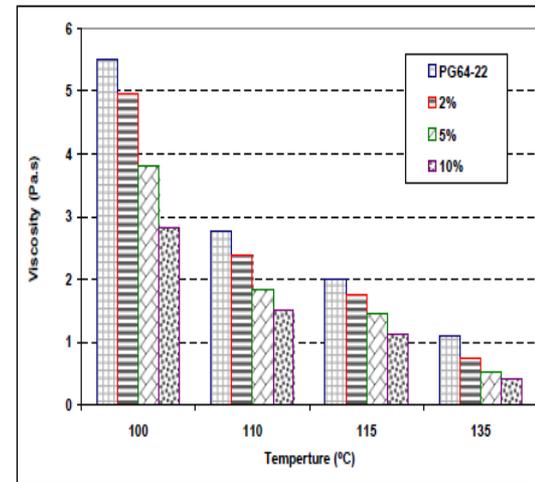


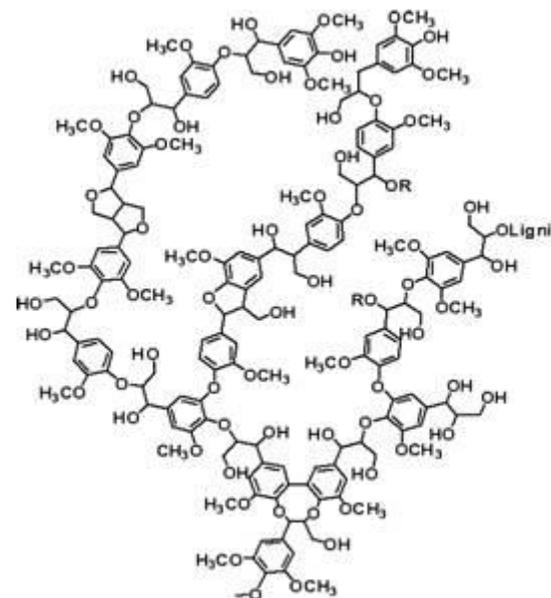
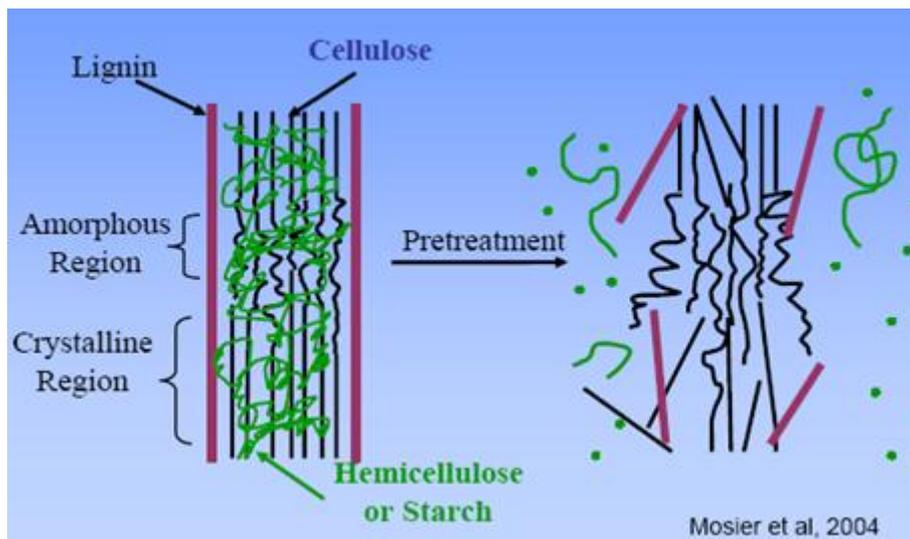
Figure 6. Drop in viscosity due to addition of bio-binder to base binder (PG64-22)

Table 2. Comparison of SARA Components of Bio-based Binder and Bituminous Binder

SARA Component	Adhesive Type	Saturated Compounds	Aromatic Compounds	Resin	Asphaltenes
Percentage (wt %)	Bio-Binder from Swine Manure	2.48	1.67	45.87	43.39
Percentage (wt %)	AAD-1, (the softest asphalt binder)	8.6	41.3	25.1	20.5

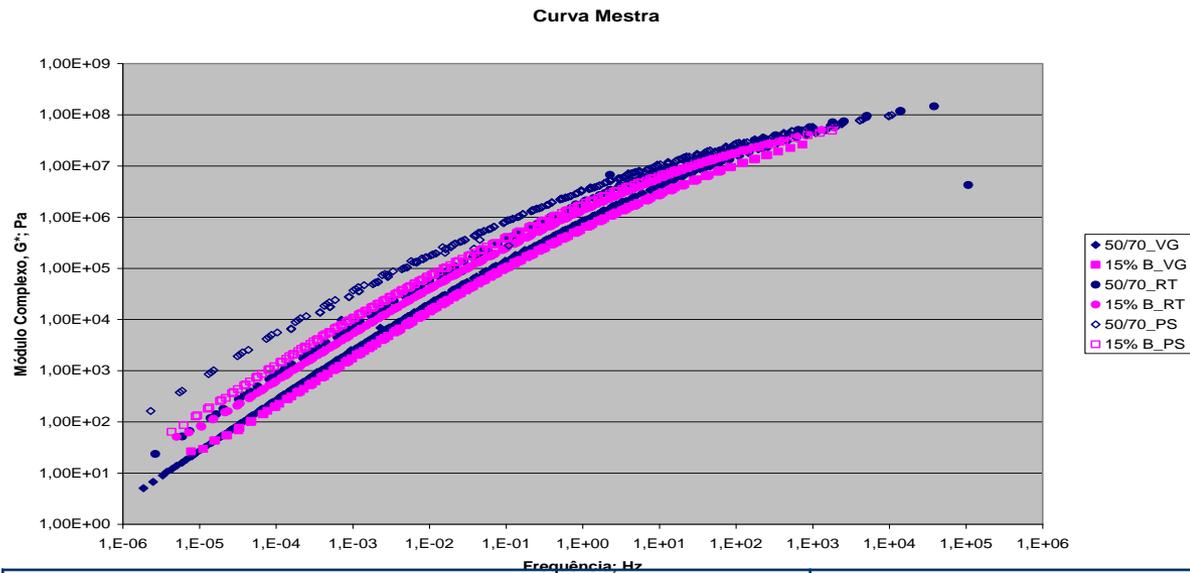
# Derivados de lignina – producción de alcohol de 2ª generación – aditivo antioxidante

## Petrobras

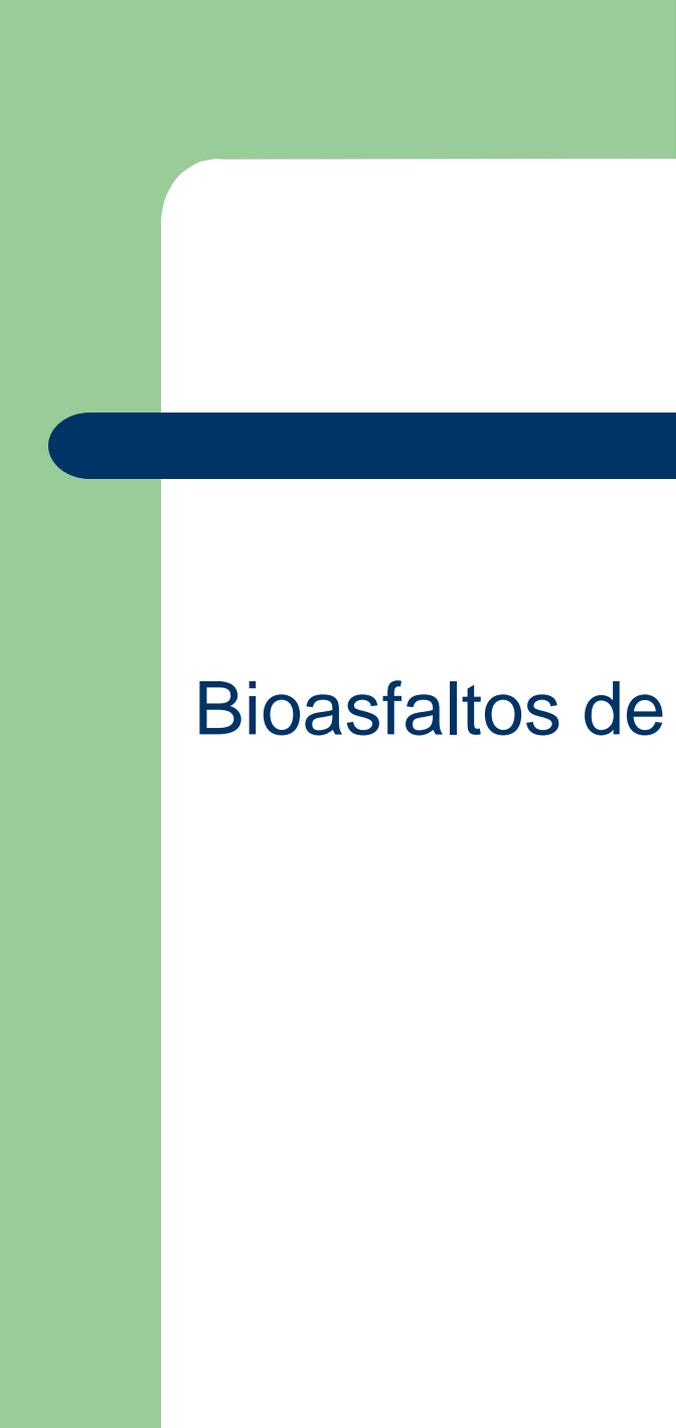


Subproducto – derivados de lignina

# Derivados lignina – antioxidante asfalto



Muestras	Índice de Carbonila después RTFOT + Suntest
CAP 50/70 Puro	9
CAP 50/70 + 1,5% lignina comercial	0,5
CAP 50/70 + 15% derivado de lignina	3,3
CAP 50/70 + 5% Antioxidante Negro de Carbono	1,8

A decorative graphic on the left side of the slide, consisting of a light green vertical bar and a dark blue horizontal bar with rounded ends.

# Bioasfaltos de diversas origines

# ECOPAVE – GEO320



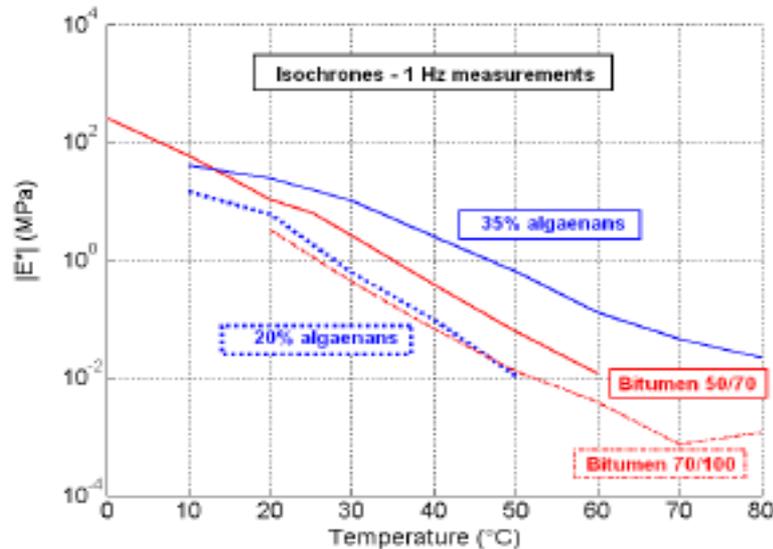
- Ecopave, es una empresa australiana que ha desarrollado un ligante como sustituto del asfalto para pavimentos, a partir de un derivado de la refinación de la caña de azúcar y no derivado del aceite
- GEO320 betume, es el nombre del producto
- Este sustituto de asfalto, presenta beneficios al usarlo en las mezclas SMA con menor contenido de ligante en comparación con ligante tradicional
- Ecopave es un asfalto claro y puede ser aplicado en asfaltos coloridos.
- Se lo almacena en forma granular
- Se usa en mezclas tibias
- Bajo nivel de emisiones de volátiles y buena durabilidad



# Microalgas

Microalgas - fuente de lípidos

Después de la reacción con trifluoruro de boro en metanol a la temperatura de 90 ° C durante 12 horas, el gel se extrajo con hexano, se lavó con agua y se secó usando MgSO4 haciendo vacío.



Mix manufactured with microalgae oil, using oedometric compaction system.

FIGURE 6 Rheological comparison between microalgae extracts and asphalt.



# **Biomodificadores**

# Desechos y granos de café

- No eran eficaces para actuar como un antioxidante en ligantes asfálticos

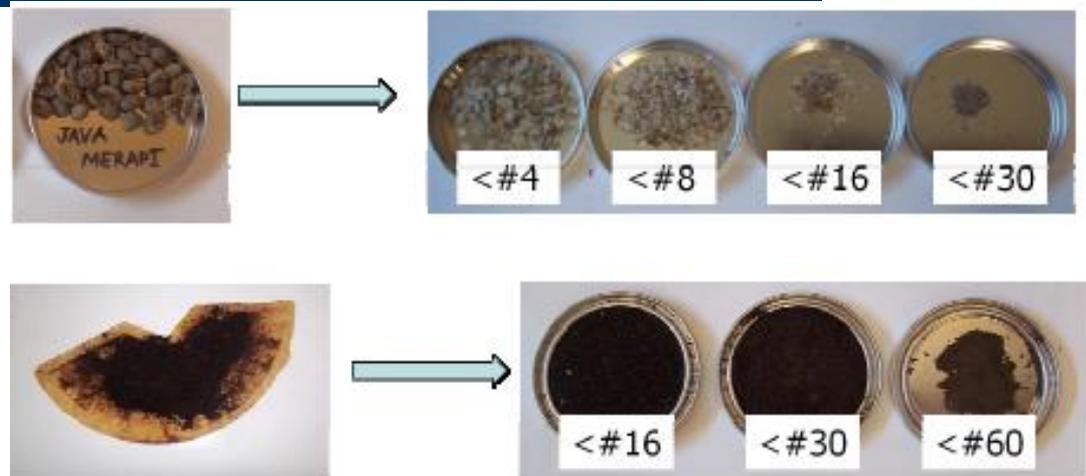


FIGURE 1 Gradation of dry coffee beans (top) and waste coffee grounds (bottom).

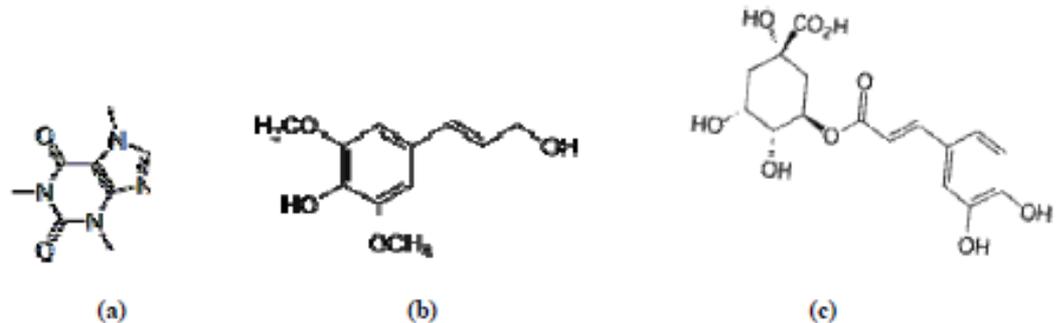


FIGURE 3 Typical chemical structure of coffee component: (a) caffeine (22), (b) lignin (23), and (c) chlorogenic acid (22).

# Aceite usado de fritura Univ Washington

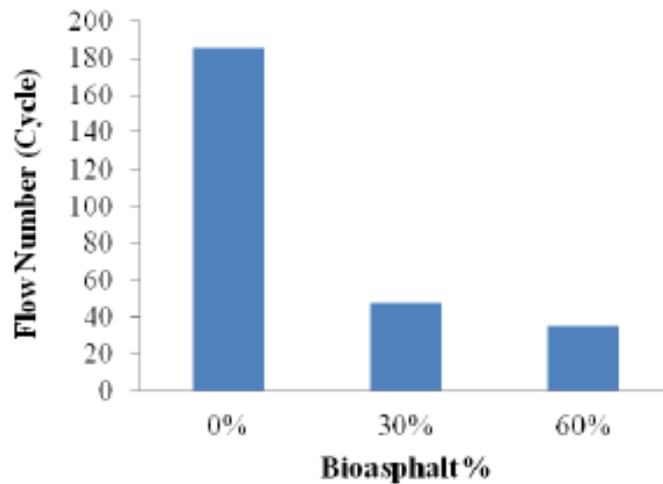


FIGURE 5 Flow number of bioasphalt with PG 58-28.

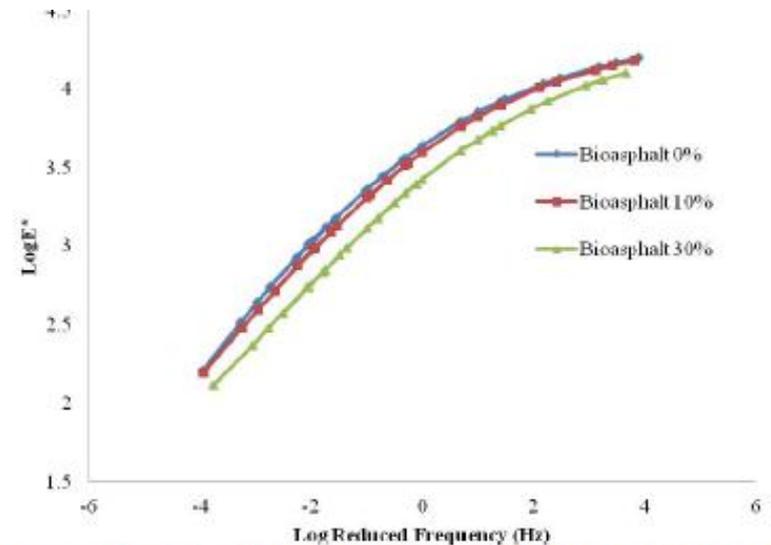


FIGURE 4 Dynamic modulus master curves of bioasphalt with PG 76-22.

# Vegetex – patente inglesa

## Aplicado en Bedfordshire – UK 2009

Aceite usado de fritura como aditivo de los CAP:

Vegetex 85 formulado a partir de CAP 40/60

Puede ser usado hasta el 20% en los CAP

Aplicado en calle residencial - 145 ton



# Formulaciones con derivados de plantas y agentes de curado

- **EP 1 717 275 A1 REPSOL** formulaciones de asfaltos con ácidos grasos y catalizadores metálicos que aceleran la reacción con el oxígeno y el curado luego de la aplicación
- **EP0999237 Gerland FR** – los agregados se recubren con la mezcla de asfalto duro y solvente constituido por monoésteres de ácidos grasos, que en contacto con el aire es transformado químicamente aumentando la viscosidad

# SHELL - Bioflux

- Uso en mezclas calientes y micro en caliente en Noruega
- Test en campo muestran que el desempeño del producto usando biocombustibles fue al menos similar a los materiales convencionales.
- Otro beneficio es el olor agradable cuando se compara con el fuerte olor emitido por el asfalto convencional.

Properties	Method	Original Bitumen		Recovered Bitumen	
		V10000 Reference	V10000 Vegetable oil based	V10000 Reference	V10000 Vegetable oil based
Kinematic Viscosity, 60°C, (mm <sup>2</sup> /s)	EN 12595	10557	10574	16181	20771
Flash Point, (°C)	EN 22719	270	290		
Softening point, (°C)	EN 1427	27.9	23.0	30.3	30.3
Solubility, (%)	EN 12592	99.98	99.99		
Penetration @ 5°C, (1/10 mm)	EN 1426	54	82	34	36
Penetration @ 15°C, (1/10 mm)	EN 1426			128	129
Penetration @ 25°C, (1/10 mm)	EN 1426			248	290
BBR @ -30°C, S value (MPa)	EN 14771	185	107	197	133
BBR @ -30°C, m-value	EN 14771	0.393	0.462	0.377	0.417
<b>After TFOT</b>	EN 12607-2				
Mass loss, (%)	EN 12607-2	+0.026	+0.024		
Kinematic Viscosity, 60°C, (mm <sup>2</sup> /s)	EN 12607-2 / EN 12595	13053	12779		
Viscosity ratio	EN 12607-2	1.24	1.21		

# Nynas - asfalto biofluxado para hacer bacheo

Substituto del asfalto diluido – porcentual de solvente vegetal 5 a 11%

Property	Unit	Biofluxed bitumen Typical values *)	Road oil Specification
Viscosity 60 °C	mm <sup>2</sup> /s	750	350-650
Flash point, PM closed cup	°C	130	> 55
Density 15 °C	kg/m <sup>3</sup>	970	965
Distillation			
- distillate at 225 °C	vol-%	0	0
- distillate at 260 °C	vol-%	0	< 1
- distillate at 315 °C	vol-%	0	< 8
- distillate at 360 °C	vol-%	2	< 12
Distillation residue **) viscosity 60 °C	mm <sup>2</sup> /s	1500	2000-4000
Stabilized binder ***) viscosity 60 °C	mm <sup>2</sup> /s	1600	

\*) Typical values for the biofluxed bitumen introduced in 2008  
 \*\*) Obtained at 360 °C  
 \*\*\*) 24 h at room temperature + 24 h at 50 °C + 24 h at 85 °C (film thickness 1 mm)

# Cargill

## Agri-Pure Gold® vegetable oils

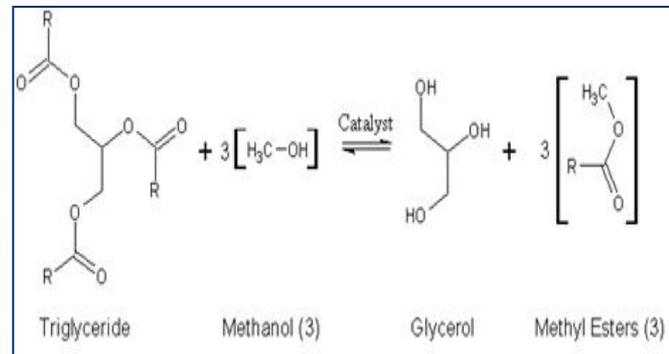
- Mezclas de asfalto con aceites vegetales para mejorar propiedades en frío
- Reduce el punto de rotura Fraass y se obtiene una temperatura más baja del PG con el BBR

# Bioaditivos

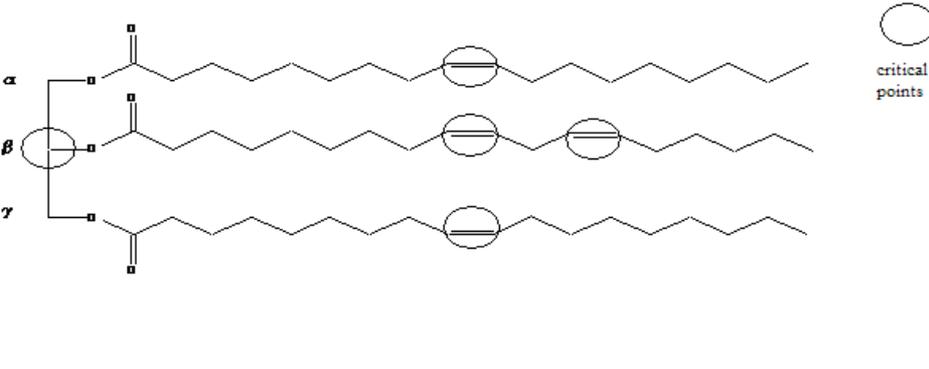
- BJ Lommerts, AN Van Loef, MR Verweij - EP Patent 1,756,227, 2007  
– asfalto que contiene elastómero, monoalquilester de aceite vegetal o animal y una amida
- **LATEXFALT B. V.**
- El uso se refiere a tratamientos superficiales, sellados, juntas, rejuvenecimiento

# Óleo vegetal y biodiesel

## Biomodificadores – Petrobras patentes



## Ventajas del aceite de (mamona) semillas de ricino



Propriedades	Mamona	Soja
Percentual em Ácidos graxos, C; =		
Mirístico	14:0	0,1
Palmítico	16:0	1
Estearico	18:0	1
Oléico	18:1	3
Ricinoleico	18:1	89,5
Linoléico	18:2	4,2
Linoilénico	18:3	0,3
Classificação	insaturado	polisaturado
Peso molecular médio	927,8	873,2
Peso molecular dos ésteres metílicos	263,9	292,4
Viscosidade a 37,8°C, cSt	285	36,8

	Biodiesel de mamona	Biodiesel de soja
Densidad a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	0.956	0.877
Viscosidad a 37.8°C, cSt	19.4	5.74
Residuo de carbon Conradson, %	0.09	0.14
Punto de fulgor, °C	189	167
Indice de acidez, mg /KOH/g	0.62	0.51

**El biodiesel de aceite de mamona es: el más estable térmicamente y es el más viscoso y menos volátil, con mejores propiedades para modificar el asfalto**

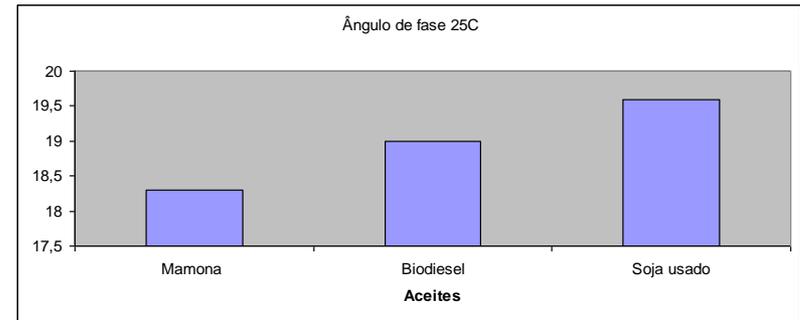
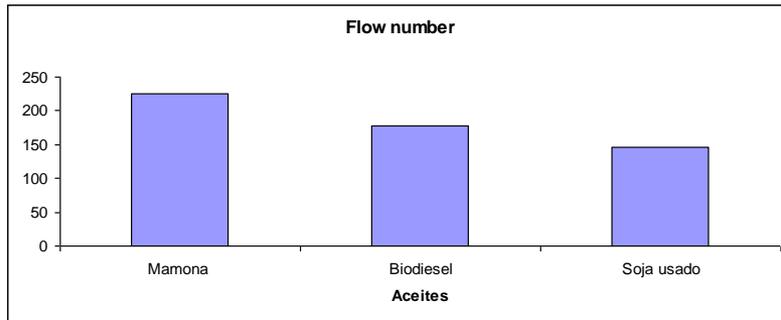
# Resultados de biodiesel

Ventajas del biodiesel de mamona:

- Menor perdida de masa;
- Mayor viscosidad y punto de ablandamiento
- Mejoría en el Índice de Penetración

Ensayos	95% RASF 5% Biodiesel de soja	out/20 EN 13924	95% RASF 5% Biodiesel mamona	93% RASF 7% Biodiesel soja	15/25 EN 13924
Penetración a 25°C, 1/10mm	14	10 a 20	13	23	15-25
Punto de ablandamiento, °C	66	58 a 78	66,2	62	55 -71
Indice de penetración	-0.4	-1.5 mín.	-0.5	-0,3	0.7 a -1.5
Punto de Flash, °C	> 245	245 mín.	> 245	> 235	≥ 235
Viscosidad Capilar 60°C, P	40.000	≥ 7.000	30000	16000	≥ 5500
Viscosidad Rotacional 135°C, cP	2000	≥ 700	2110	1500	≥ 600
Punto de rotura Fraass, °C	1	< 3	2	-5	≤ 0
Después RTFOT					
Aumento punto de ablandamiento, °C	9	10 máx.	7,3	> 8	2 a 8
Variación de peso, %m/m	-1.8	-	1	-2.44	≤ 0.5

# RV alta severidade 95% + 5% modificador



Ensayos	Unidade	Aceite soya usado	Aceite de soya	Aceite de mamona
		5% + 95% RV	5% + 95% RV	5% + 95% RV
Penetración (100 g, 5 s, 25°C)	0,1mm	40	41	37
Punto de ablandamiento	°C	53,5	52,8	54,3
Viscosidad Brookfield a 135C	cP	444,0	450,9	484,3
PG		70-16	70-16	70-16
<b>Despues RTFOT (85 min) - 163°C</b>				
Variación en peso	%	(-) 0,728	(-) 0,496	(-) 0,625
Penetración (100 g, 5 s, 25°C)	0,1mm	16	25	18
Punto de ablandamiento	°C	59	60,6	61,3

## Residuo de biolubricante

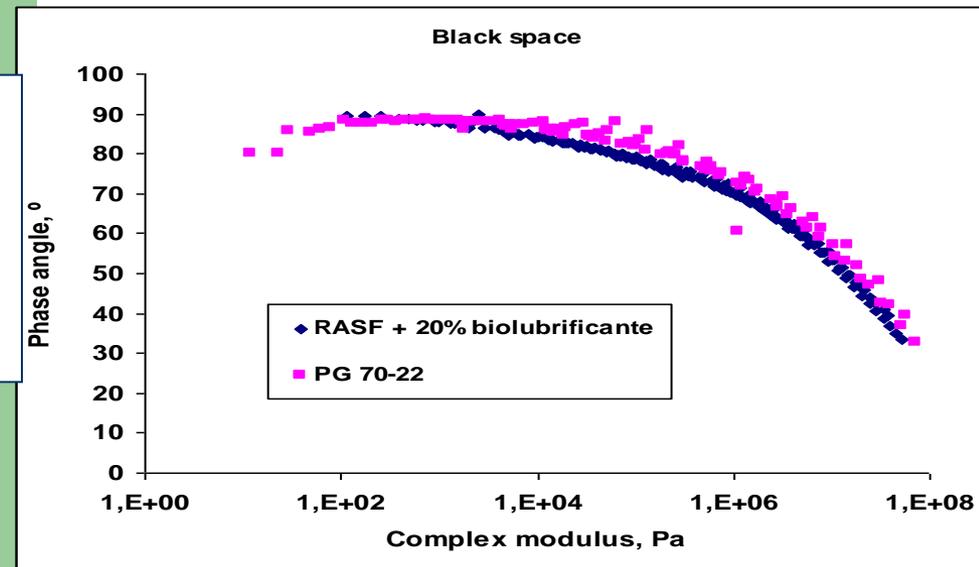
Se obtiene por destilación al vacío a 250 °C a partir de producto de transesterificación de etilinoleato (aceite de soja con etanol)

Compuesto de ésteres de metilo sin reaccionar, estriol libre y la mezcla de mono, di y tri-etriol.

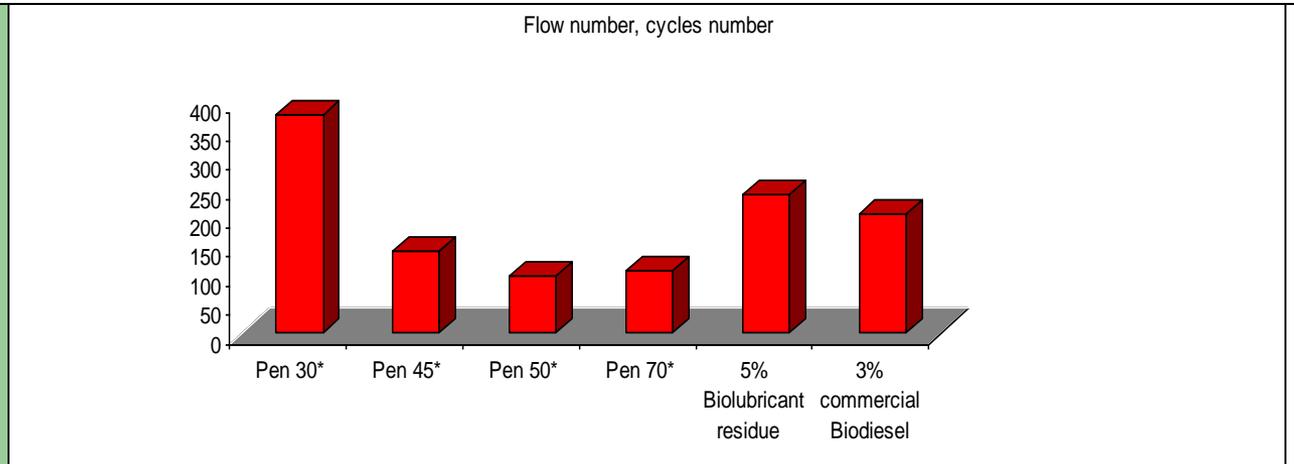
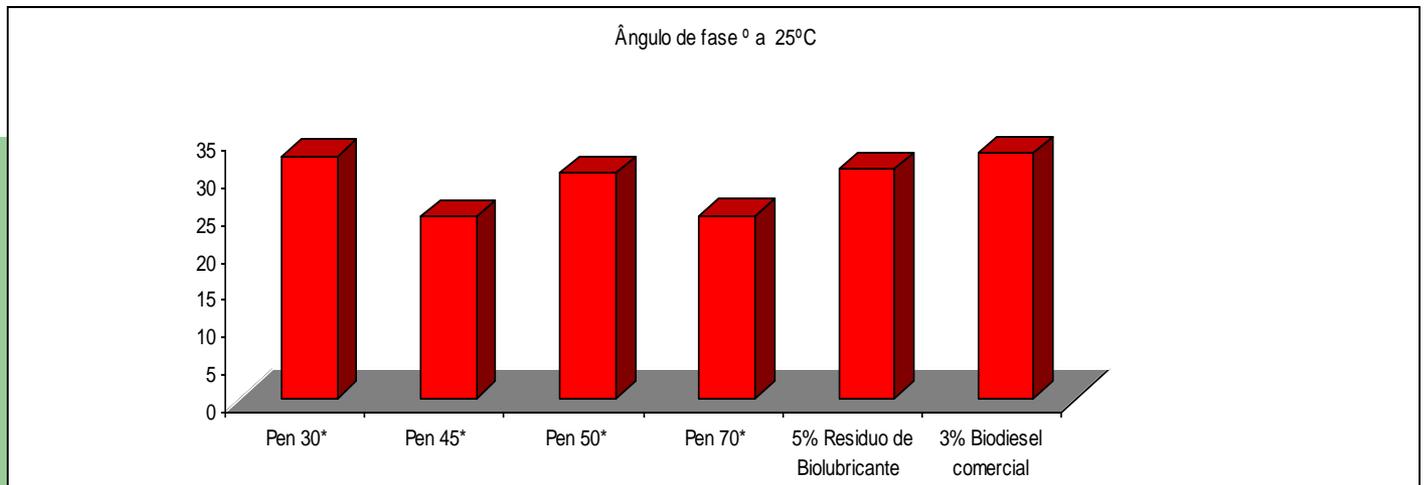
# Resíduo de biolubricante

Ensayos	80% RASF + 20% residuo de biolubricante	EN 13924 class 2	95% RV + 5% residuo de biolubricante	EN 12591 30/45
Viscosidad Capilar 60°C, P	> 20000	7000 min	7000	2600 min
Viscosidad Rotacional 135°C, cP	2534	700 min	800	400 min
Penetración a 25°C, 1/10mm	10	10 to 20	40	30-45
Índice de penetración	-0.1	+ 0.7 a -1.5	-0.6	+ 0.7 a -1.5
Punto de rotura Fraass, °C	3	3 min	-8	-5 max
Punto de ablandamiento, °C	72	58-78	54.5	52-60
Despues RTFOT				
Variación de peso, %m/m	0.02	1max	0.2	0.5 max
Aumento punto de ablandamiento, °C	8	10 max	5	8 max
MSCR 64°C J <sub>nr</sub> 3200< 2 trafego pesado H	-	-	1.5	-
MSCR 70°C J <sub>nr</sub> 3200< 4 trafego normal S	-	-	3.4	-

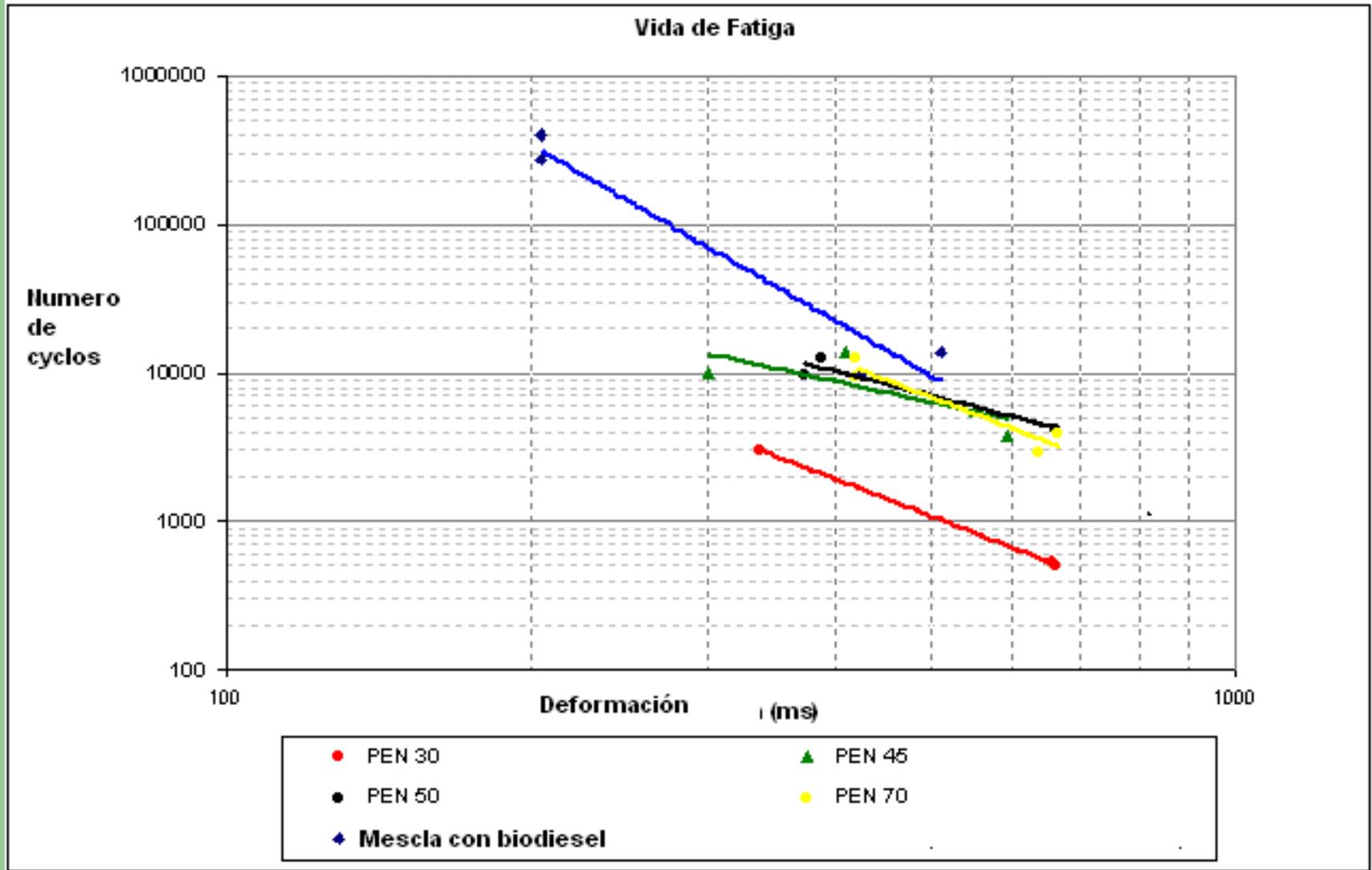
- Mejor Índice de Penetración
- Mejor resistencia a las deformaciones permanentes
- No afecta la pérdida de masa



# Propiedades mecánicas



# Biodiesel como aditivo

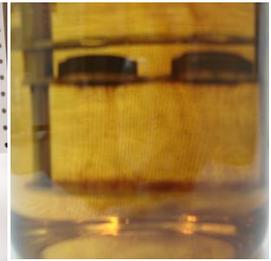


Biodiesel de aceite de mamona tiene mayor vida de fatiga que los tradicionales

# Cera de carnaúba - aditivo en mezcla tibias y / o anticarbicante – Patente Petrobras

Substituto de Sasobit, cera de Montana, mejora el PG y reduce Tm e Tc



			
	Após 30 minutos		
Inicio do teste	Ligante tradicional	Com 6% cera	Com 10% cera

Ensaio	CAP tradicional	4% cera Carnaúba	SBS	Asfalto borracha	Elvaloy	Sasobit
MSCR a 64C						
J <sub>3200</sub> < 4 Standard - S						
J <sub>3200</sub> < 2 Heavy - H	3,8	0,06	0,34	1,3	0,36	0,79
J <sub>3200</sub> < 1 Very heavy - V						
$(J_{3200} - J_{100}) / J_{100} < 0,75$	0,54	0,96	0,16	1,4	-0,10	0,46



# Conclusiones

- Las tecnologías están se desarrollando de modo sustentable para sustitución de ligante de petróleo
- El precio es alto por ahora
- Es posible sustituir parcial o totalmente el bitumen

# Agradecimientos

- Amigo Ruben pela traducción al español
- Invitación de PESA

# Gracias ! Preguntas e comentarios ?

