



(21) BR 102024010860-4 A2

(22) Data do Depósito: 29/05/2024

(43) Data da Publicação Nacional:
09/12/2025

República Federativa do Brasil

Ministério do Desenvolvimento, Indústria,
Comércio e Serviços

Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(54) Título: BIOLIGANTES OBTIDOS A PARTIR DE CELULIGNINA DERIVADA DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS APLICADOS COMO AGENTES REJUVENESCEDORES DE LIGANTES ASFÁLTICOS ENVELHECIDOS E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO

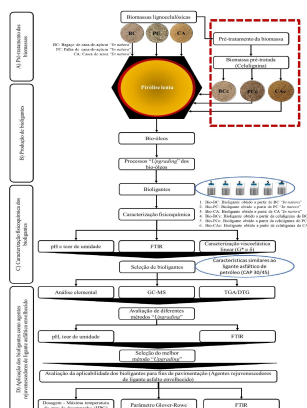
(51) Int. Cl.: C08L 91/00; C08H 8/00; C08H 7/00; C10B 53/02; C08B 37/00.

(52) CPC: C08L 91/00; C08H 8/00; C08H 6/00; C10B 53/02; C08B 37/00.

(71) Depositante(es): UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO - USP; UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA "JÚLIO DE MESQUITA FILHO" - UNESP.

(72) Inventor(es): JÚLIO CÉSAR DOS SANTOS; KAMILLA VASCONCELOS SAVASINI; LIEDI LÉGI BARIANI BERNUCCI; IVONETE ÁVILA; PAULO RICARDO FRANCO MARCELINO; FÁBIO ROBERTO VIEIRA; AMANDA XAVIER PASCHOETO DOS SANTOS; BEATRIZ COSTA SANTOS; LEIDY VANESSA ESPINOSA RUIZ; MARIA JOSE CASTRO ALONSO; SILVIO SILVÉRIO DA SILVA.

(57) Resumo: BIOLIGANTES OBTIDOS A PARTIR DE CELULIGNINA DERIVADA DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS APLICADOS COMO AGENTES REJUVENESCEDORES DE LIGANTES ASFÁLTICOS ENVELHECIDOS E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO. A presente invenção refere-se a um processo biotecnológico compreendendo três principais etapas: a etapa (a) de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica para a obtenção da fração da celulignina, a qual foi submetida à etapa (b) de pirólise lenta para à produção de bio-óleos. Posteriormente, os bio-óleos foram tratados na etapa (c) pelo método Upgrading para a obtenção dos bioligantes. Esses bioligantes podem ser aplicados como agentes rejuvenescedores de asfalto envelhecido (CAP 30/45) em percentagens maiores de 30%.



"BIOLIGANTES OBTIDOS A PARTIR DE CELULIGNINA DERIVADA DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS APLICADOS COMO AGENTES REJUVENESCEDORES DE LIGANTES ASFÁLTICOS ENVELHECIDOS E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO"

CAMPO DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção enquadra-se no campo da pavimentação e refere-se aos bioligantes e seu processo de produção a partir de subprodutos agroindustriais. De forma mais específica, a invenção descreve diferentes etapas de um processo para a produção de bioligantes e as características dos produtos obtidos a partir do processo de pirólise lenta utilizando celulignina derivada de bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz, utilizados como matérias-primas. Esses biomateriais apresentam potencial para serem aplicados como agentes rejuvenescedores de asfalto envelhecido (CAP 30/45) em percentagens maiores de 30%.

FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[002] Os bioligantes são descritos como materiais complexos derivados de fontes renováveis que podem substituir totalmente ou parcialmente os ligantes asfálticos derivados do petróleo (GAUDENZI et al. 2021). Dependendo da porcentagem de bioligante adicionada ao asfalto, esses materiais podem ser classificados como substitutos (100%), extensores (25 - 75%) e modificadores (<10%) (RAOUF; WILLIAM, 2010). Várias pesquisas indicam que os bioligantes produzidos de biomassa mostram várias vantagens em comparação com os ligantes asfálticos, como a redução da demanda do petróleo, e a redução das emissões de gases de efeito estufa, acopladas ao aproveitamento de resíduos

gerados por outros processos industriais (RAOUF; WILLIAM, 2010; FINI et al. 2011; INGRASSIA et al. 2019; LIU et al. 2020; WEIR et al. 2022). Dentre as diversas alternativas de substratos derivados de diferentes setores, a biomassa lignocelulósica é uma das mais promissoras devido a sua alta disponibilidade em comparação com outras biomassas.

[003] O Brasil possui uma extensa atividade agrícola; assim, a biomassa lignocelulósica, derivada principalmente do setor agrícola, tem sido amplamente estudada no país para a produção de produtos de valor agregado em diferentes setores, tais como a indústria petroquímica, alimentos, construção e pavimentação. De acordo com CONAB (2023), as usinas brasileiras de cana-de-açúcar têm extensa concentração na região sudeste, particularmente no estado de São Paulo. A safra do 2022/2023 foi de 596,1 milhões de toneladas da cana-de-açúcar, O volume representa um incremento de 1,9 % sobre a safra anterior, o que significa um aumento de cerca de 3 milhões de toneladas, correspondendo à produção de aproximadamente 160 milhões de toneladas de bagaço.

[004] Além disso, o Brasil é um dos maiores produtores de grãos no mundo, com uma produção estimada em 312,3 milhões de toneladas no ciclo 2022/2023. Dentre esses cultivos, cerca de 10 milhões de toneladas de arroz são produzidas por ano (CONAB, 2023). Na indústria de arroz, um dos resíduos comumente produzido é a casca de arroz, que é subproduto do processo de moagem. Para cada quilograma de arroz colhido são gerados entre 0,20 e 0,33 kg de casca, indicando que a produção desse cereal gera grande quantidade de subproduto em comparação com outras

culturas (VIEIRA, 2018). Dentre as regiões produtoras de arroz destaca-se a região Sul, responsável por cerca de 80 % da produção nacional. Na região sudeste a rizicultura tem pouca expressão; no entanto, o estado de São Paulo é o maior produtor regional. A região do Vale do Paraíba, de acordo com dados do Instituto de Economia Agrícola, ainda é a maior região produtora de arroz irrigado do Estado de São Paulo, com 10,804 hectares de área plantada e produção de 789,733 sacas, ou seja, 50 % da produção estadual (CONAB 2022).

[005] Grande parte dos subprodutos lignocelulósicos, tais como bagaço e casca, produzidos pelo processamento da cana-de-açúcar e do arroz não são aproveitados e podem causar sérios problemas ambientais, além deste fato representar o desperdício de fontes de carbono valiosas (WANG et al. (2020). Dessa forma, a utilização de biomassa lignocelulósica obtida dos cultivos de cana-de-açúcar e de diferentes grãos como o arroz tem sido amplamente estudada para conversão em diferentes produtos de valor agregado, sendo estes utilizados como subprodutos (VIEIRA et al. (2019); ANTUNES et al. (2021); BARBOSA et al. (2022); RAFIDAH et al. (2023)).

[006] A biomassa lignocelulósica é um material complexo, composto principalmente por: celulose, hemicelulose e lignina. A celulose é um homopolímero linear constituído por unidades de β -D-glicopirranose unidas mediante ligações glicosídicas β -(1,4), com celobiose como unidade repetitiva fundamental. A hemicelulose é um polímero heterogêneo formado principalmente por hexoses (glicose, manose e galactose) e pentoses (arabinose e xilose). A lignina é uma macromolécula amorfa constituída

principalmente por fenil-propanoides (p-hidroxifenil, siringil e guaiacil). A lignina forma, junto com a celulose e a hemicelulose, uma estrutura fechada, que conferem resistência biológica, química e mecânica às paredes celulares, atuando como "ligante". As ligações que mantêm unidas a lignina e os carboidratos são principalmente éter benzílico, éster benzílico e fenil-glicosídicas (SOREK et al. (2014); CAI et al. (2017)).

[007] Dentre os principais componentes da biomassa lignocelulósica, a lignina é resistente à conversão por processos químicos e biológicos, dificultando a conversão de biomassa lignocelulósica em bioprodutos (VELVIZHI et al. 2021). Com o objetivo de otimizar os bioprocessos que utilizam os carboidratos de biomassa lignocelulósica como matéria-prima em bioprocessos para a produção de biocombustíveis, biossurfactantes, etanol e xilitol (MARCELINO et al. (2017); VIEIRA et al. (2019); ANTUNES et al. (2021); BARBOSA et al., (2022)), diferentes métodos de pré-tratamento têm sido desenvolvidos para a remoção da fração de lignina da matriz lignocelulósica. Os pré-tratamentos são classificados em três principais grupos: mecânicos, químicos e biológicos. Dentre essas tecnologias, os pré-tratamentos químicos são os mais utilizados para a remoção das frações de lignina e hemicelulose da biomassa (PURKAIT; HALDAR (2021); VELVIZHI et al. (2021)). Neste tipo de pré-tratamento são empregados reagentes ácidos ou alcalinos em diferentes condições de temperatura e pressão (VELVIZHI et al. (2021)). O pré-tratamento ácido tem sido amplamente utilizado para a produção de diferentes bioprodutos tais como biocombustíveis, biossurfactantes e biopolímeros,

entre outros (SINDHU et al. (2016); MARCELINO et al. (2017); VIEIRA et al. (2019); ANTUNES et al. (2021); BARBOSA et al., (2022)). O pré-tratamento ácido quebra as ligações glicosídicas da matriz lignocelulósica, promovendo principalmente a hidrólise da hemicelulose a monossacarídeos como xilose, manose, glicose, entre outros. Esse pré-tratamento mostra várias vantagens e desvantagens, como flexibilidade para aplicação em escala industrial e alta solubilização de hemiceluloses. Algumas desvantagens deste método de pré-tratamento estão relacionadas ao alto custo de recuperação do ácido, alto custo do equipamento ácido resistente à corrosão, e à formação de inibidores (BARUHA et al. (2018); HOANG et al. (2021); VELVIZHI et al. (2021)).

[008] Além disso, a maioria dos processos baseados na utilização de biomassa lignocelulósica como matéria-prima, mostram vários desafios que precisam ser abordados. Um dos principais é a valorização dos resíduos gerados pela fração da lignina. Por exemplo, as indústrias de papel e celulose produzem aproximadamente 50 - 70 milhões de toneladas de resíduos de lignina por ano, sendo a maioria queimada na própria empresa para gerar energia (SAITO et al. (2014); MORYA et al. (2021)). No entanto, há diversas alternativas interessantes de utilização de lignina, as quais apresentam potencial de aumentar a lucratividade deste material (MORYA et al. (2021)). A lignina mostra propriedades tais como recalcitrância, atividade antioxidante, atividade antifúngica e antimicrobiana, para ser utilizada no desenvolvimento de materiais biotecnológicos (FIGUEIREDO et al. (2018); DA SILVA

et al. (2019)). A lignina tem sido estudada também para o desenvolvimento de aditivos para materiais de construção tais como cimento, concreto e mais recentemente no desenvolvimento de modificadores de ligantes asfálticos aplicados no setor de pavimentação (DA SILVA et al. (2019); MORYA et al. (2021); VELVIZHI et al. (2021); PARK et al. (2022)).

[009] A conversão de biomassa em bioprodutos é realizada por processos termoquímicos tais como solvólise (CARO et al. 2016), liquefação hidrotérmica (DING et al. (2021)) e pirólise (HE et al. (2019)). Dentre essas tecnologias, destaca-se a pirólise devido a suas várias vantagens como simplicidade, rendimento e baixo custo em comparação com outras técnicas (SU et al. (2018)). O processo de pirólise consiste na transformação térmica da biomassa sob atmosfera inerte e temperaturas altas (300 - 650 °C) em três bioprodutos: gases condensáveis (bio-óleo), gases não condensáveis (gás de pirólise), e materiais sólidos (biocarvão) (TRIPATHI et al. 2016). De acordo com as condições utilizadas na pirólise, como temperatura, taxa de aquecimento, e tempo de residência, esse processo pode ser classificado em quatro tipos: pirólise lenta, pirólise tradicional, pirólise rápida e pirólise flash (SU et al. (2018)). A pirólise lenta é amplamente empregada para a produção de biomateriais (por exemplo, bio-óleo e biocarvão) aplicados ao setor de pavimentação devido ao rendimento significativo obtido desses bioprodutos e seu custo reduzido em comparação com as outras técnicas (SU et al. (2018); MALJAEI et al. (2021); ZHOU et al. (2021)).

[0010] Durante a pirólise, os principais componentes

da biomassa lignocelulósica (celulose, hemicelulose e lignina) são transformados em diferentes compostos no bio-óleo. A hemicelulose é transformada entre 200 e 300 °C, formando ácido acético, ácido fórmico, acetol, furfural, H₂O e CO₂. Em seguida, a celulose começa a se converter entre 300 e 400 °C principalmente em levoglucosano, H₂O e CO₂ (STEFANIDIS et al. (2014); KAN et al. (2016); MIRANDA et al. (2021)). Finalmente, a lignina é transformada na faixa de temperatura entre 250 e 500 °C em compostos aromáticos tais como fenol, guaiacol, siringol, benzeno e hidrocarbonetos aromáticos (KIM et al. (2016)). Os bioligantes obtidos por processos termoquímicos têm sido caracterizados quimicamente por meio de análises de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e cromatografia de gases acoplada a espectrometria de massas (GC-MS) com o objetivo de estudar a composição química desses biomateriais e determinar sua aplicabilidade como aditivos de ligantes asfálticos (YANG et al. (2015); ZHANG et al. (2017)).

[0011] Com relação às principais características físico-químicas dos bioligantes obtidos por pirólise, YANG et al., (2015), ZHANG et al. (2017) e LEI et al. (2018) mostraram que os bioligantes são substâncias complexas constituídas por diversos compostos que podem ser agrupados em dois principais grupos: C₂-C₂₀ alifáticos (ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas) e aromáticos (guaiacóis, siringóis, furanos e fenóis). A Tabela 1 mostra também a composição elementar (C, H, O, N e S) e outras características de bioligantes produzidos a partir de diferentes fontes de

biomassa e processos termoquímicos. Evidencia-se que os bioligantes mostram características físico-químicas diferentes, em geral, estes biomateriais possuem alto conteúdo de compostos oxigenados, alta acidez com valores de pH entre 2,5 e 3,5, um teor de umidade entre 11 e 20 %, e seus valores de viscosidade variam amplamente (entre 0,43 e 0,895 Pa.s) (Tabela 1).

Tabela 1. Propriedades físico-químicas de bioligantes obtidos por diferentes fontes de biomassa e processos termoquímicos de produção.

Matéria-prima	Processo de produção	pH	U (%)	Viscosidade (Pa.s)	Composição Elemental (%)					Referências
					C	H	O	N	S	
Palha de milho	PR	3,5	15	0,543 (@40 °C)	60	6,5	34,6	NI	0,07	RAOUF; WILLIAMS, 2010
Resíduos suínos	LH	NI	2,37	NI	72	9,7	13,1	4,4	NI	FINI et al., 2012
Resíduos de madeira	PL	2,5	20	NI	54	5,5	35	0,2	NI	YANG et al., 2013
Palha de milho	LH	2,8	NI	NI	61	7,2	30,1	0,9	NI	HOSSEINNEZHAD et al., 2015
Resíduos de madeira	PR	2,6	NI	0,895 (@135 °C)	54	5,2	40	0,2	NI	GAO et al., 2018
Resíduos de madeira	PR	3,5	20	NI	69	10	16,6	2,2	NI	GIRIMAT; SINGH 2019
Resíduos de óleo de cozinha	NI	2,9	NI	0,826 (@135 °C)	48	6,6	39,3	0,1	0,9	REN et al., 2019
Palha de milho	NI	NI	NI	NI	33	10	0,53	0,8	0,5	ZHOU et al., 2020
Bambu	SP	NI	11,52	0,043 (@60 °C)	64	7,2	28,8	0,3	NR	LIN et al., 2022
Resinas de	NI	NI	2,85	0,572 (@135 °C)	71	9	0,2	NR	NR	CASTRO-ALONSO et al., 2023

madeira
de pinho

***NI:** Não identificado ***PL:** Pirólise lenta ***PR:** Pirólise rápida ***LH:** Liquefação hidrotérmica
***U:** Umidade

[0012] A composição química e as propriedades físicas dos biomateriais utilizados como substitutos parciais de produtos derivados do petróleo produzem um efeito direto na matriz do asfalto em termos de suas características físico-químicas. Portanto, é muito importante compreender a natureza dos bioligantes para determinar se esses biomateriais podem ser aplicados como aditivos de asfalto (MAHSSIN et al. (2021); ZAHOOR et al. (2021); ZHANG et al. (2022)).

[0013] Os bioligantes, no geral, não são aplicados diretamente como substitutos dos ligantes asfálticos devido às características, tais como, principalmente, seu alto conteúdo de água e compostos de menor peso molecular; portanto, é necessário adotar tratamentos adicionais com o objetivo de obter um produto final de maior qualidade e avaliar sua aplicabilidade como substitutos totais ou parciais do asfalto. Esses tratamentos são chamados de métodos de aprimoramento, e seu objetivo é atender aos requisitos de desempenho de pavimentação (RAOUF; WILLIAMS (2010)).

[0014] Os principais procedimentos de “*Upgrading*” aplicados ao bio-óleo para obter bioligantes com fins de pavimentação incluem pré-tratamento térmico, processos de extração e fracionamento, hidrotratamento, destilação e método de modificação (Tabela 2) (SU et al. (2018); ZAHOOR et al. (2021); HE et al. (2023)).

[0015] O pré-tratamento térmico no bio-óleo é

realizado em temperaturas ≤ 130 °C para remover a umidade restante (RAOUF; WILLIAMS (2010)). A extração e fracionamento consistem no uso de certos solventes químicos para extrair componentes-alvo do bio-óleo a fim de obter bioligantes (CHAILLEUX et al. (2012); ZHOU et al. (2020)). O hidrotratamento é realizado na presença de um catalisador para remover o oxigênio do bio-óleo a altas pressões entre 70 e 200 bar (entre 7MPa e 20MPa) e entre 300 e 400 °C, reduzindo a corrosividade e aumentando a viscosidade dos biomateriais (ZAHOOR et al. (2021)).

[0016] A destilação envolve a remoção de componentes de peso molecular mais baixo dos bio-óleos de acordo com seus pontos de ebulição dentro de temperaturas que variam de 60 °C a 300 °C (SUN et al. (2016); LIN et al. (2022)). O método de modificação baseia-se na adição de polímeros como estireno-butadieno-estireno e polietileno, que aumentam a viscoelasticidade desses biomateriais (LEI et al. (2021); REN et al. (2022); SHIRZAD; ZOUZIAS (2023)).

[0017] Esses métodos têm sido aplicados separadamente ou em combinação para melhorar a qualidade e aplicabilidade de bioligantes.

Tabela 2. Métodos de “*Upgrading*” para obter bioligantes a partir de bio-óleos e percentagens ótimas de bioligantes usadas para fins de pavimentação.

Matéria-prima	Métodos de “ <i>Upgrading</i> ”	Condições e percentual de polímero usado nos métodos de “ <i>Upgrading</i> ”	Percentual de bioligante utilizado para fins de pavimentação	Referências
---------------	---------------------------------	--	--	-------------

Palha de milho, grama e madeira de carvalho	Modificação	2% polietileno	25	RAOUF; WILLIAM, 2010
Microalga	Extração e fracionamento	Extração utilizando n-hexano/clorofórmio/metanol, solventes foram removidos a vácuo a 40°C. O fracionamento foi realizado por sonicação.	20	CHAILLEUX et al., 2012
Resíduos suínos	Pré-tratamento térmico	60 °C	10	FINI et al., 2012
Resíduos de madeira	Modificação	1% de poli(estireno-butadieno-estireno)	5 - 10	GAO et al., 2018
Resíduos de óleo de cozinha	Destilação	100 °C	10	WANG et al., 2018
Madeira de pinho, madeira de salgueiro e madeira de álamo	Pré-tratamento térmico	110 °C, 2h	20	HE et al., 2019
Palha de trigo	Modificação	5% de borracha estireno-butadieno	15	REN et al., 2021
Resíduos de óleo de cozinha	Pré-tratamento térmico	135 °C	6.3	YAN et al., 2022
Bambu	Destilação	100 °C - 300 °C	12	LIN et al., 2022
Bagaço de cana-de-açúcar	Pré-tratamento térmico	110 °C, 2h	15	DEWAJANI et al., 2023

[0018] No entanto, um processo que permita o uso de bioligantes em proporções superiores a 30% ou como substitutos totais de ligantes asfálticos à base de petróleo, sem a adição de materiais sintéticos (por exemplo, polímeros) ou resinas, não é comumente observado. São necessários mais esforços para otimizar as condições dos processos de aprimoramento que permitam a produção de um bioligante que atenda aos requisitos para a substituição total dos ligantes asfálticos à base de petróleo.

[0019] A aplicação dos bioligantes como substitutos parciais consiste na mistura dos biomateriais com o asfalto derivado de petróleo em determinadas condições (por exemplo, tempo, temperatura e taxa de cisalhamento) (Tabela 3).

Tabela 3. Parâmetros de preparação de bioligantes como substitutos parciais de ligantes asfálticos.

Fonte de biomassa	Temperatura de cisalhamento (°C)	Taxa de cisalhamento (r/min)	Tempo de cisalhamento (min)	Referências
Milho	110	6000	30	RAOUF; WILLIAM, (2010)
	150	2000	10	ABO-SHANAB et al., (2021)
Algodão	145	2000	15	CHEN et al., (2014)
Trigo	150	750	60	REN et al., (2019)
	135	800	30	JIANG et al., (2021)
Soja	160	2000	45	ELKASHEF; WILLIAMS; COCHRAN et al., (2017)
	135	4000	120	LV et al., (2021)
Resíduos suínos	200	1000	30	FINI et al., (2012)
	135	1800	30	HILL et al., (2013)
	135	750	30	OLDHAM et al., (2015)

[0020] O uso dos bioligantes em percentagens de 1 a 30 % para modificar ligantes asfálticos derivados de petróleo mostraram melhoras significativas no rendimento do asfalto de petróleo, como será descrito adiante.

[0021] A Tabela 4 mostra um resumo das publicações relevantes sobre o tema disponíveis nas bases de dados *Web of Science* e *Science Direct*. Conforme apresentado na Tabela 4, diferentes tipos de subprodutos agroindustriais têm sido utilizados como matéria-prima para a produção de bioligantes para a cadeia de pavimentação como palha de milho, palha de trigo, bagaço de cana-de-açúcar e resíduos suínos, entre

outros. Esses estudos têm mostrado que a adição de bioligantes gera um efeito positivo nas propriedades reológicas dos ligantes asfálticos como adiante será descrito.

[0022] RAOUF e WILLIAM, (2009) e RAOUF e WILLIAM, (2010) estudaram o efeito da aplicação de diferentes concentrações de bioligantes obtidos a partir de palha de milho, grama e madeira de carvalho como substitutos totais de ligantes asfálticos. Eles mostraram que a aplicação desses biomateriais como substitutos totais (100%) não é viável, pois os bioligantes mostraram algumas características desfavoráveis que devem ser modificadas por métodos de melhoramento ("upgrading") para obter um melhor desempenho no produto final. Entre as características indesejáveis estão a grande quantidade de água (>10 %) e os compostos de menor peso molecular. Além disso, esses autores classificaram a aplicação dos bioligantes em misturas de asfalto de petróleo como substitutos (100 %), extensores (75 - 25 %), e modificadores (>10 %).

[0023] Outros estudos similares têm mostrado que a aplicação de bioligantes obtidos a partir de palha de milho, palha de trigo, bagaço de cana-de-açúcar e resíduos suínos em concentrações adequadas podem melhorar consideravelmente as propriedades viscoelásticas dos ligantes asfálticos. FINI et al. (2012) avaliaram as propriedades reológicas do ligante asfáltico PG 64 - 22 modificado com diferentes porcentagens (2, 5, e 10 %) de bioligante obtido a partir de resíduos suínos por meio de análises de módulo de cisalhamento dinâmico $|G^*|$ e o ângulo de fase δ , rigidez à fluência e capacidade de relaxação.

Tabela 4. Resumo das publicações mais relevantes sobre aplicação de bioligantes obtidos a partir de subprodutos agroindustriais como substitutos de ligantes asfálticos.

Matéria-prima	Processo	Proporção de bioligante	Melhoramento de qualidade dos biomateriais	Processo de produção	Características melhoradas no asfalto de petróleo	Referências
Palha de milho	PL	10%	Adição de polímero (2% de polietileno)	30 min, 110 °C, 6000 rpm	Flexibilidade em baixas temperaturas	RAOUF; WILLIAM, (2010)
Resíduos suínos	LH	10%	Pré-tratamento térmico (60 °C)	30 min, 200 °C, 1000 rpm	Flexibilidade em baixas temperaturas	FINI et al. (2011)
Resíduos suínos	PR	10%	NI	NI	Desempenho em baixas temperaturas	YOU et al. (2011)
Resíduos suínos	LH	5%	Adição de polímero (5 - 15 % migalha de borracha)	30 min, 200 °C, 1000 rpm	Propriedades viscoelásticas	FINI et al. (2012)
Resíduos de café	NI	4%	NI	120 min, 170°C, 4000 rpm	Propriedades viscoelásticas de ligante envelhecido	ZOFKA; YUT, (2012)
Resíduos suínos	LH	5%	NI	30 min, 135 °C, 1800 rpm	Resistência à fissura em baixas temperaturas	HILL et al. (2013)
Sementes de algodão	NI	5 - 10%	NI	15 min, 145 °C, 200 rpm	Propriedades viscoelásticas	CHEN et al. (2014)
Resíduos suínos	LH	10%	Adição de polímero (1,5% de ácido polifosfórico)	30 min, 135 °C, 750 rpm	Flexibilidade em baixas temperaturas e mostra propriedades como agente rejuvenescedor	OLDHAM et al. (2015)
Bagaço de cana-de-açúcar, sabugo de milho, casca de arroz	S	1 - 2 %	NI	6-10 min, 150 °C, 2000 rpm	Propriedades viscoelásticas em temperaturas altas	CARO et al. (2016)

Bio-óleo de palma	NI	5 - 10%	NI	60 min, 140 °C, 1000 rpm	Propriedades viscoelásticas	POH; HASSAN, (2016)
Bio-óleo de soja	NI	1%	Adição de polímero (estireno-butadieno-estireno)	20 min, 135 °C, 406 rpm	Resistencia à deformação permanente	PORTUGAL et al. (2017)
Serragem	PR	15%	NI	20 min, 135 °C, 5000 rpm	Resistência ao envelhecimento	ZHANG et al. (2017)
Bio-óleo de algodão	NI	5 - 10%	NI	15 min, 130 - 160 °C, 5000 rpm	Reduz o conteúdo de compostos de alto peso molecular gerados por processos de oxidação mostrando propriedades como agente rejuvenescedor	ZHU et al. (2017)
Bio-óleo de soja	NI	6%	NI	45 min, 160 °C, 2000 rpm	Resistência à fadiga	ELKASHEF; WILLIAMS; COCHRAN, (2018)
Serragem	PR	15%	Adição de polímero (1% de estireno-butadieno-estireno)	20 min, 140 °C, 3000 rpm	Resistencia a deformação permanente após de processos de envelhecimento	GAO et al. (2018)
Grãos de café	ES	NI	NI	NI	Propriedades como agente rejuvenescedor	JALKH et al. (2018)
Palha de milho	PR	15%	NI	NI	Resistencia à deformação permanente em altas temperaturas	LEI et al. (2018)
Bio-óleo de palma	NI	20 - 60%	Adição de difenil-metano-di-isso cianato (MDI)	60 min, 120 °C, 1000 rpm	Propriedades viscoelásticas com todas as concentrações de bioligante adicionadas	ALAMAWI et al. (2019)
Palha de trigo	PL	15%	Adição de polímero (5% de borracha de	60 min, 150 °C, 750 rpm	Flexibilidade em baixas temperaturas	REN et al. (2020)

			estireno-butadieno)			
Milho	NI	15%	Pré-tratamento térmico (130 °C), modificação química com ácido	30 min, 135 °C, 3000 rpm	Resistência a dano por umidade	ZHOU et al. (2020)
Sabugo de milho, casca de arroz e fibras de cana	NI	5%	NI	30 min, 150 °C, 2000 rpm	Resistência à fissura em baixas temperaturas e resistência a deformação permanente em altas temperaturas	ABO-SHANAB et al. (2021)
Bio-óleo de palma	PR	5 - 15%	Adição de 15% de óleo obtido a partir da pirólise de borracha de pneu	60 min, 140 °C, 1000 rpm	Propriedades viscoelásticas em altas temperaturas	AL-SABAEI et al. (2021)
Serragem	LH	10%	NI	30 min, 130 °C, 1000 rpm	Propriedades viscoelásticas em baixas temperaturas	DING et al. (2021)
Palha de trigo	LH	5 - 20%	Pré-tratamento térmico (135 °C)	30 min, 135 - 140 °C, 800 rpm	Resistência a fissura em baixas e altas temperaturas	JIANG et al. (2021)
Bio-óleo de soja	PR	2 - 8%	NI	120 min, 135 °C, 4000 rpm	Sensibilidade à temperatura e propriedades viscoelásticas em baixas temperaturas	LV et al. (2021)
Bio-óleo de palma	NI	9,39%	NI	10 - 60 min, 105-180 °C, 200 - 5000 rpm	Propriedades viscoelásticas e mostra propriedades como agente rejuvenescedor	RAFIQ et al. (2021)
Talos de algodão	PL	5 - 10%	Pré-tratamento térmico (120 °C)	30 min, 120 °C, 15000 rpm	Propriedades viscoelásticas em temperaturas baixas	ULLAH et al. (2021)

Bio-óleo de palma	NI	3%	Hidrogenação	60 min, 130 °C, 1500 rpm	Propriedades viscoelásticas em temperaturas baixas e mostra propriedades como agente rejuvenescedor	UCHOA et al. (2021)
Bagaço de cana-de-açúcar	PR	10%	NI	30 min, 120 °C, 3000 rpm	Resistência à fadiga	AHMAD et al. (2022)
Bio-óleo de soja	NI	7,5%	Adição de borracha de pneu (7,5%)	30 min, 180 °C, 3000 rpm	Melhora o desempenho em altas e baixas temperaturas	LYU et al. (2022)
Casca de nozes, casca de amendoim, e casca de coco	NI	10%	NI	30 min, 135 °C, 1000 rpm	Resistência ao envelhecimento a longo prazo	PARK et al. (2022)
Bio-óleo de colza + Lignina	NI	3 + 70 %	NI	NI	Estabilidade em temperaturas baixas e intermediarias	ZHANG et al., (2022)
Brewer's spent grains	PL	10 - 15	NI	Improve relaxation properties at low temperatures	Propriedades de relaxamento em baixas temperaturas	DHASMANA et al., 2023

***NI:** Não identificado ***PL:** Pirólise lenta ***PR:** Pirólise rápida ***LH:** Liquefação hidrotérmica
***ES:** Extração por solventes (Soxhelt) ***S:** Solvólise ***H:** Hidrogenação ***U:** Umidade.

[0024] De acordo com os resultados, a adição de bioligante em porcentagens de 2 e 5 % melhoraram a viscosidade e diminuíram a rigidez do ligante asfáltico em baixas temperaturas. O aumento da concentração em porcentagens de 5 e 10 % do bioligante mostrou baixo desempenho do asfalto modificado em altas temperaturas. Da mesma forma, outros estudos têm mostrado que bioligantes derivados de rícino utilizados como modificadores de ligantes asfálticos apresentam comportamento reológico semelhante em comparação com o bioligante obtido por resíduos suínos. Com o aumento na concentração de bioligantes no asfalto, o desempenho em baixas temperaturas melhora, enquanto, o desempenho em altas temperaturas é inferior (ZENG et al. (2016); NAYAK et al. (2017); DING et al. (2021)).

[0025] Em outra pesquisa, ESPINOSA et al. (2021) avaliaram a utilização de um subproduto derivado do tratamento da resina do pinho modificado com polimul (terpolímero) como substituto total do ligante asfáltico de petróleo. Eles mostraram que esse bioligante tem comportamento reológico similar ao cimento asfáltico de petróleo, CAP 30/45, e pode ser aplicado em misturas para camadas superficiais de pavimentos rodoviários, no entanto, o bioligante mostrou desempenho inferior em termos de fadiga. Mais recentemente, DHASMANA et al. (2023) avaliaram o efeito do bioligante derivado de resíduos de grãos de cerveja como modificador de asfalto. Resultados da caracterização reológica revelaram que o ligante modificado com bioligante torna o material mais suscetível à deformação permanente em altas temperaturas e

apresentou maior envelhecimento do resíduo envelhecido a curto prazo. No entanto, o bioligante parece melhorar as propriedades de relaxamento em baixas temperaturas, o que pode ser atribuído ao seu alto teor de nitrogênio.

[0026] Além do melhoramento das propriedades mecânicas, outros biomateriais têm sido aplicados para o rejuvenescimento do asfalto aumentando a durabilidade deste material de construção, como será descrito na seção a seguir.

[0027] O envelhecimento do asfalto pode ocorrer durante a produção, armazenamento, transporte e aplicação do asfalto e torna o ligante asfáltico rígido e quebradiço resultando na perda das suas propriedades físico-químicas iniciais, reduzindo sua vida útil. O envelhecimento está diretamente relacionado com três principais mecanismos: volatilização, oxidação e endurecimento estérico. A volatilização e oxidação são produzidos por mudanças irreversíveis nas características físicas e químicas, enquanto, o endurecimento estérico é gerado pela reorganização da estrutura molecular do material (FERNÁNDEZ-GÓMEZ et al. (2013); SIRIN et al. (2018); DING et al. (2022)).

[0028] O efeito rejuvenescedor dos biomateriais tem sido avaliado por diferentes técnicas tais como Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (*Fourier-Transform Infrared Spectroscopy* - FTIR). O FTIR permite identificar e caracterizar grupos funcionais nas moléculas presentes em diferentes materiais. O rejuvenescimento dos ligantes asfálticos envelhecidos pela adição de biomateriais são geralmente determinados pela diminuição de grupos

funcionais oxigenados como carbonila ($C=O$) e sulfóxido ($S=O$), formados durante a oxidação do asfalto. O grupo carbonila é determinado na banda em 1700 cm^{-1} , e o grupo sulfóxido é detectado na região de 1030 cm^{-1} (INGRASSIA et al. (2019); AHMED et al. (2021); TARAR et al. (2022)).

[0029] ZHU et al. (2017) estudaram as mudanças das propriedades químicas de ligante asfáltico modificado com SBS utilizando o bioligante derivado de algodão como agente rejuvenescedor. A análise de FTIR mostrou que os índices carbonila ($C=O$) e sulfóxido ($S=O$) dos ligantes asfálticos envelhecidos foram reduzidos consideravelmente pela adição de 5% de bioligantes.

[0030] Num estudo recente, ZHANG et al. (2022) mostraram que a adição de diferentes biomateriais, tais como bio-óleo de colza e lignina em porcentagens entre 3 % e 70 %, respectivamente, pode prevenir a formação de índices de grupos funcionais oxigenados (carbonila e sulfóxido) durante o envelhecimento de ligante asfáltico. Os autores mostraram também que a adição desses biomateriais melhorou a estabilidade térmica do ligante asfáltico em temperaturas baixas e intermediárias. Da mesma forma, LIN et al. (2022) avaliaram o efeito da adição de bioligante obtido a partir da pirólise lenta do bambu no envelhecimento de ligante asfáltico. Eles mostraram pela análise de FTIR que a adição do biomaterial em porcentagem de $\geq 12\%$ pode prevenir a formação de $S=O$ durante o envelhecimento. Além disso, os resultados reológicos deste estudo mostraram melhora considerável na resistência ao trincamento por fadiga do ligante asfáltico em altas

temperaturas. Resultados semelhantes foram observados recentemente por PARK et al. (2022), os quais mostraram que bioligantes derivados de casca de nozes, casca de amendoim, e casca de coco melhoraram a durabilidade do ligante asfáltico com grau de desempenho (Performance grade-PG) de 64-22 em termos de envelhecimento em longo-prazo. A adição de 10% desses biomateriais pode reduzir consideravelmente o índice do grupo carbonila (C=O) do ligante envelhecido. Os autores discutiram que as propriedades antioxidantes dos bioligantes analisados podem estar relacionadas com seu alto conteúdo de compostos fenólicos (>30%). De acordo com a literatura, os compostos fenólicos são um grupo químico importante de agentes antioxidantes. A capacidade antioxidante dos fenóis está relacionada diretamente com sua capacidade de sequestrar radicais livres, levando ao término da propagação da cadeia radical de oxidação. A extinção de radicais livres como radicais peroxil ($\text{ROO}\cdot$) por compostos fenólicos pode ser alcançada de duas maneiras: transferência de hidrogênio de um grupo -OH de um composto fenólico; e neutralizando com um radical fenoxila ($\text{ArO}\cdot$) resultante da extração do hidrogênio, resultando em produtos não radicais. Assim, os biomateriais com alto conteúdo de compostos fenólicos são agentes antioxidantes promissores de ligantes asfálticos (PFAENDTNER et al. (2007); JONGBERG et al. (2014); PAHLAVAN et al. (2022); PARK et al. (2022)).

[0031] Outros estudos avaliaram o efeito dos bioligantes como rejuvenescedores de asfalto envelhecido em termos de microestrutura e morfologia por meio de técnicas de

microscopia. EL-SHORBAGY et al. (2019) avaliaram a influência da adição de óleo de cozinha e óleo de motor como agentes rejuvenescedores de ligante asfáltico envelhecido por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Raio X por Dispersão de Energia (EDX). Os autores observaram que as propriedades do ligante envelhecido foram significativamente melhoradas pelos rejuvenescedores em concentração de 3,5 %, conforme evidenciado pelo resultado com MEV/EDX juntamente com a proporção de asfaltenos para maltenos.

[0032] LV et al. (2020) estudaram o efeito das propriedades de antienvelhecimento de bio-óleo vegetal utilizado como modificador de asfalto por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em diferentes graus de envelhecimento. Os resultados mostraram que o asfalto modificado apresentou uma superfície plana e sem trincas nos diferentes graus de envelhecimento. O asfalto não modificado mostrou a formação de trincas longas e profundas à medida que o envelhecimento progrediu, o que revela as propriedades de antienvelhecimento do bioligante. Resultados semelhantes foram observados por WANG et al. (2022). A adição de bio-óleo de tungue em porcentagens de 2 até 8 % pode restaurar a microestrutura e a morfologia do asfalto envelhecido.

[0033] Entretanto, até o momento, não há relatos de trabalhos que utilizem a fração da celulignina derivada de processamentos de materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a produção de aditivos para pavimentação.

[0034] Poucos trabalhos, como CARO et al. (2016), ABO-SHANAB et al. (2021) e AHMAD et al. (2022), utilizaram

subprodutos derivados de cana-de-açúcar e arroz como matéria-prima para a produção de bioligantes por liquefação hidrotérmica e pirólise rápida. Nestes casos, no entanto, em função do conteúdo de carboidratos presente nas matérias-primas, os bioprodutos obtidos não foram considerados como agentes rejuvenescedores, pois mostraram vulnerabilidade aos processos de oxidação e dano por umidade quando foram adicionados em maior concentração ($\geq 10\%$) para modificar o asfalto de petróleo. Isto ocorre porque a presença de carboidratos na matéria-prima resulta na formação de compostos voláteis e hidrofílicos na fração líquida (bio-óleo) obtida a partir da conversão da biomassa por processos termoquímicos (ARNOLD et al. (2017); YOGALAKSHMI et al. (2022)), os quais podem favorecer processos de oxidação e dano por umidade (RAMAN et al. (2015); WANG et al. (2020)). Além disso, esses trabalhos não descrevem o processo de hidrólise ácida como pré-tratamento na matéria-prima para a produção dos biomateriais.

[0035] O uso da celulignina, no entanto, em princípio não seria adequado para obtenção de agentes rejuvenescedores que podem ser aplicados em percentagens maiores de 30%, pois o conteúdo de carboidratos na matéria-prima ainda é elevado devido à presença de grande quantidade de celulose na matéria-prima. Assim, considerando o resultado inesperado da presente invenção, esta não poderia ser diretamente dedutível dos trabalhos citados.

[0036] A valorização de subprodutos derivados de processos de biorrefinaria é de particular relevância para países em desenvolvimento dessa tecnologia, como é o caso do

Brasil, pois o melhor aproveitamento desses materiais é uma estratégia para a obtenção de produtos de alto valor agregado derivados da lignina e também uma forma de estímulo à economia.

[0037] Tal fato é de fundamental importância, pois estudos nesse sentido não só incentivam a adoção de matérias-primas renováveis para reduzir o consumo de petróleo, como também auxiliam na consolidação das chamadas biorrefinarias lignocelulósicas, propondo uma aplicação relevante para valorizar subprodutos constituídos por lignina.

[0038] Em 1991, foi depositado nos Estados Unidos, o primeiro pedido de patente (US5473000A) sobre a formulação de um biomaterial para pavimentação asfáltica baseado na mistura de bio-óleo de palma, um bioproduto da indústria de polpa de madeira, modificado com polímero e pigmentos. Esse biomaterial mostrou estabilidade e resistência a desgaste por abrasão (PINOMAA, 1991). A partir dessa patente, várias formulações foram desenvolvidas utilizando bio-óleo derivado de diferentes fontes de subprodutos industriais, com o objetivo principal de melhorar o comportamento mecânico e a durabilidade do asfalto. Na tabela 5 são mostradas as patentes correspondentes à produção de bioligantes derivados de resíduos do setor agroindustrial que descrevam processos de produção termoquímicos ou a utilização de pré-tratamentos químicos na matéria-prima.

[0039] Por exemplo, WILLIAM et al. (2011) desenvolveram formulações baseadas em asfalto modificado com a adição de bio-óleos derivados de palha de milho, resíduos de madeira e grama em concentrações de 3 % até 9 %. Os autores

mostraram que a modificação do asfalto com bio-óleos derivados de palha de milho, resíduos de madeira e grama melhora a flexibilidade do asfalto em baixas temperaturas e especificaram que esses biomateriais também podem ser aplicados como selantes e adesivos. CAO et al. (2012) registraram a invenção de um método de preparação de asfalto de base biológica derivado de subprodutos agrícolas e florestais que consiste em separar as frações do bio-óleo por extração com solvente, filtração e centrifugação. O resíduo insolúvel obtido após é misturado com álcool para melhorar a estabilidade do material. Os autores mostraram que o material apresentou estabilidade térmica e pode ser aplicado diretamente na produção de mistura asfáltica rodoviária para pavimentação de estradas.

[0040] Sutapa Das, Vaibhav V. Goud (2021) revelam que as condições ótimas para o processo de pirólise lenta foram encontradas em 427 °C, 0,8 LPM e 45 minutos, resultando em um rendimento máximo de bio-óleo de 35,5% em peso com conversão de biomassa de 50,8% em peso. O pré-tratamento ácido foi realizado para remover os inorgânicos evitando a formação de compostos de baixo peso molecular no bio-óleo, sendo este material otimizado posteriormente submetido à extração por solvente para melhorar sua qualidade em termos de baixo teor de água (25,8% em peso) e alto valor calorífico (14,56 MJ/kg). O bio-óleo obtido foi caracterizado e os resultados mostraram que esse biomaterial é uma mistura complexa de ácidos, fenóis, aromáticos e ésteres. Embora este documento especifique o uso da casca de arroz pré-tratada com ácido como matéria-prima e descreva o processo de pirólise lenta para a obtenção de

produtos de valor agregado, este trabalho não sugere o uso do método de "*Upgrading*" baseado em extração com solvente e destilação para melhorar suas características físico-químicas. Além disso, a composição dos biomateriais obtidos na presente invenção é constituída por compostos fenólicos, tais como creosol, guaiacol, 3-etilfenol e 4-etilguaiacol, diferente da composição do bio-óleo obtido pelos autores do artigo, o qual mostra uma predominância de ácidos, fenóis, compostos aromáticos e ésteres. Os compostos fenólicos da presente invenção mostraram resultados promissores para serem utilizados como agentes rejuvenescedores de ligantes asfálticos em percentagens superiores a 30%.

[0041] A Tabela 5 ilustra documentos patentários, em que consta a produção de bioligantes derivados de resíduos agroindustriais descrevendo a utilização de pré-tratamentos químicos na matéria-prima e processos de produção termoquímicos (Tabela 5).

Tabela 5. Compilado de patentes que envolvem a produção de bioligantes para pavimentação asfáltica a partir da utilização de diferentes fontes de biomassa.

Nº De Patente	Título	Matéria Prima	Processo de produção	Métodos de melhoria das propriedades do biomaterial	Proporção dos Bioligantes (%)	Referência
WO2011153152A2	Bio-oil formulation as an asphalt substitute	Palha de milho, resíduos de madeira e grama	NI	Pré-tratamento térmico (100 - 130 °C) e adição de polímero	40 - 100	WILLIAM et al. (2011)
CN103396818A	Biological asphalt and its preparation method	Resíduos agrícolas e florestais (ex.: Bambu, milho, arroz)	PR	Destilação, extração e oxidação	10 - 90	CAO et al., (2013)
US20190112454A1	Preparation and uses of bio-adhesives	Resíduos suínos	LH	Destilação a vácuo	2 - 10	FINI et al., (2013)
EP2898037A1	Preparation and Uses of bio-adhesives	Resíduos suínos	PR	Destilação a vácuo	10	FINI, (2015)
US20210017386A1	Recycling of sterol-containing asphalt binder	Resíduos agrícolas	NI	NI	5 - 10%	REINKE et al. (2019)
CN109735120A	Modified biological asphalt material, preparation method thereof and application of material	Milho	PR	Adição de borracha, fibras minerais e glicerol entre outros materiais	30 - 50	XUEJUAN et al., (2019)
US2020131403A1	Bio-based additive for asphalt	Milho	NI	NI	0,1-10	MCCURDY et al., (2020)
US2021095429A1	Methods and compositions for asphalt rejuvenation	Milho	NI	NI	50-80	MURPHY; RICE; GUERRA, (2021)
US2021147751A1	Biorejuvenators	Resíduos suínos	PR	Destilação a vácuo	20	FINI; DENG, (2021)
WO2022057168A1	Preparation method of pig manure bio-oil, bio-asphalt prepared from pig manure, and use of bio-asphalt	Resíduos suínos	LH	NI	5-20	ZHANG et al., (2022)

*NI: Não identificado *PL: Pirólise lenta *R: Pirólise rápida *LH: Liquefação hidrotérmica

[0042] Esses trabalhos, no entanto, diferenciam-se da presente invenção, na qual a obtenção de bioligantes foi realizada utilizando as frações de celulignina derivadas de bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz como matérias-primas. Neste caso, os biomateriais obtidos mostraram potencial para serem aplicados como agentes rejuvenescedores em percentagens maiores de 30 %.

[0043] Outras formulações também têm sido patenteadas principalmente para o rejuvenescimento do asfalto envelhecido aumentando a durabilidade deste material de construção. A fim de exemplificar, REINKE et al. (2019) patentearam a utilização de esteróis ou estanóis derivados da pirólise de resíduos animais como agentes rejuvenescedores de asfalto. Esse aditivo à base de esteróis ou estanóis em porcentagens de 1 até 10 melhorou várias propriedades reológicas do asfalto mostrando características de envelhecimento reduzidas e/ou mitigadas. Nesta invenção, os autores utilizaram compostos específicos (esteróis ou estanóis) isolados de biomateriais derivados de resíduos suínos para a obtenção de biorrejuvenescedores que podem ser aplicados em percentagem de até 10%. Assim, essa pesquisa é diferente da presente invenção, pois os bioprodutos aqui obtidos compreendem principalmente compostos fenólicos e podem ser aplicados em percentagens maiores de 30%.

[0044] Em outras patentes (US20190112454A1, US2021147751A1, WO2022057168A1), os autores desenvolveram formulações de bioligantes a partir de resíduos suínos como matéria-prima por meio de pirólise rápida e liquefação hidrotérmica. Os bio-óleos obtidos após os processos

termoquímicos foram tratados por destilação a vácuo. Eles mostraram que esses biomateriais podem ser aplicados como promotores de bioadesão, biorejuvenescedores de asfalto, bioextensores de asfalto, bem como para usos em coberturas, estabilização de solos, selagem de fissuras e impermeabilizantes e adesivos para pisos. Patentes que envolvem aplicações similares desses biomateriais (CN109735120A, US2020131403A1, US2021095429A1) utilizaram milho como matéria-prima por pirólise rápida para a produção dos bioligantes. Nas patentes descritas, os autores desenvolveram biomateriais aplicados como biorrejuvenescedores por processos diferentes como pirólise rápida e liquefação hidrotérmica utilizando resíduos suínos e subprodutos do milho como matéria-prima sem realizar pré-tratamento nas biomassas para utilizar a fração de celulignina como matéria-prima. Assim, não se pode deduzir a partir de nenhuma das patentes consultadas um processo para produção de bioligantes aplicados como biorrejuvenescedores a partir da celulignina derivada de subprodutos agroindustriais em percentagens maiores de 30% como o descrito na presente invenção.

[0045] O documento BR1120120307002 descreve um processo de obtenção de bio-óleo por meio da pirólise rápida de biomassa com alto teor de lignina como madeira de carvalho, painço amarelo ou palha de milho, sem a etapa de pré-tratamento. A presente invenção difere desse documento por compreender as etapas de realização de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica por meio de hidrólise ácida para remover a fração de hemicelulose deste material e obter a

fração de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar (BCc) e da casca de arroz (CAc); submissão de BCc e CAc à pirólise lenta para a produção de bio-óleos, aplicação de um método "*Upgrading*" para transformar esses bio-óleos em bioligantes, o qual consistiu nas etapas de extração com solvente (diclorometano) e destilação. Enquanto a formulação do produto descrita no referido documento é composta pela mistura de bio-óleo com polímero, os bioligantes obtidos na presente invenção consistem principalmente em compostos fenólicos, sem qualquer modificação por aditivos.

[0046] O documento WO2013019360 aborda a produção de bio-óleo por meio da conversão de biomassa lignocelulósica em um processo termocatalítico utilizando um catalisador ácido heterogêneo, em que o biomaterial resultante desse processo pode ser empregado como agente antidescolamento e para aumentar as proporções de resistência à tração em concreto asfáltico, materiais para telhados que contenham asfalto e em outras aplicações em misturas asfálticas. Diferente da presente invenção, WO2013019360 não menciona a utilização de um pré-tratamento na biomassa empregada como matéria-prima para a produção de bio-óleo; o processo utilizado na produção de bio-óleo a partir de biomassa foi uma pirólise lenta catalítica, ao invés da pirólise lenta não catalítica empregada na presente invenção; os bio-óleos obtidos não foram tratados por um método de "*Upgrading*" para a produção de bioligante, o qual consistiu em etapas de extração com solvente utilizando diclorometano e destilação; a aplicação dos biomateriais produzidos pelo WO2013019360 está direcionada para desenvolver agente

antidescolamento e para aumentar as proporções de resistência à tração em concreto asfáltico, materiais para telhados que contenham asfalto e em outras aplicações em misturas asfálticas, enquanto a presente invenção foca no desenvolvimento de agentes rejuvenescedores, em que os bioligantes compostos por antioxidantes (fenóis) são os principais responsáveis por essa aplicação.

[0047] A patente US 8696806B2 descreve a produção de bio-óleo por meio de pirólise rápida não catalítica utilizando biomassa com alto teor de lignina, como madeira de carvalho, grama ou palha de milho, sendo sua aplicação direcionada às misturas asfálticas do bio-óleo. Diferente da presente invenção, a patente não menciona o uso de pré-tratamento químico (hidrólise ácida) na matéria-prima nem as biomassas utilizadas na presente invenção; o processo de produção de bio-óleo utilizado foi de pirólise rápida, enquanto a presente utilizou a pirólise lenta; não há menção de uso de métodos “Upgrading” com a finalidade de melhorar as características físico-químicas do bio-óleo.

[0048] A patente US 9523003B2 é a continuação da patente US 8696806B2 e descreve a formulação de um bio-óleo modificado com uma concentração de um aditivo carboxila que pode incluir polímero na mistura. Essa patente não especifica o uso de frações de celulignina, pirólise lenta, nem métodos “Upgrading” para a obtenção de biomateriais aplicados em misturas asfálticas. Além disso, a formulação dos bioligantes da presente invenção não envolve o uso de aditivos e os biomateriais obtidos na presente invenção estão constituídos

principalmente por creosol, guaiacol, 3-etilfenol, 4-etilguaiacol (compostos fenólicos).

[0049] Tanto as 10 patentes listadas na Tabela 5, assim como as aqui citadas, não especificam todas as etapas inventivas do presente processo biotecnológico envolvendo a utilização de celulignina derivada do pré-tratamento ácido de bagaço de cana-de-açúcar e casca de arroz como matérias-primas para a produção de bioligantes aplicados como agentes rejuvenescedores de asfalto através da pirólise lenta e “*upgrading*” baseado em extração com solvente e destilação para melhorar suas características físico-químicas. Nem descrevem as vantagens da utilização do método de “*upgrading*” e os efeitos técnicos alcançados. Portanto, nenhum dos documentos apresenta semelhança ou sugere um processo biotecnológico para a obtenção e aperfeiçoamento de biomateriais utilizados como rejuvenescedores de ligante asfáltico em proporções superiores a 30%, visando substituir parcialmente os ligantes asfálticos derivados do petróleo, conforme descrito na presente invenção.

[0050] O pedido ora proposto tem potencial não apenas de incentivar a adoção de matérias-primas renováveis para reduzir o consumo de petróleo, como também auxilia na consolidação das chamadas biorrefinarias lignocelulósicas, propondo uma aplicação relevante para valorizar subprodutos com alto conteúdo de lignina (celulignina).

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0051] A presente invenção descreve um processo biotecnológico que permite a produção e aplicação de novos biomateriais para a cadeia de pavimentação como agentes

rejuvenescedores de ligantes asfálticos envelhecidos. Diferentes biomassas lignocelulósicas e suas frações de celulignina obtidas após a hidrólise ácida foram estudadas como matérias-primas para a produção de bioligantes. Utilizando-se as frações de celulignina derivadas de pré-tratamento de bagaço da cana-de-açúcar e da casca de arroz como matéria-prima, foi possível obter dois bioligantes com melhores características físico-químicas em comparação com os biomateriais obtidos das biomassas "*in natura*". Os biomateriais produzidos a partir das frações de celulignina mostraram potencial para serem utilizados como agentes rejuvenescedores de CAP 30/45 envelhecido. Além disso, esses resultados indicaram que os biomateriais podem ser aplicados em porcentagens maiores que 30 % para substituir parcialmente ligantes asfálticos derivados de petróleo. A utilização de biomateriais obtidos de biomassa lignocelulósica em porcentagens altas para a substituição parcial de ligantes asfálticos derivados do petróleo e o melhoramento destes materiais apresentam várias vantagens como a redução da demanda do petróleo, e a redução das emissões de gases de efeito estufa acopladas ao aproveitamento de subprodutos gerados por outros processos industriais como o setor agrícola.

[0052] Além disso, a presente invenção propõe uma aplicação relevante para a valorização de subprodutos com alto conteúdo de lignina (celulignina), derivados de processos de biorrefinaria lignocelulósica, auxiliando na consolidação desta tecnologia.

BREVE DESCRIÇÃO DAS FIGURAS

[0053] A **Figura 1** mostra o fluxograma do processo biotecnológico e o produto desenvolvido através de todas as etapas desenvolvidas na presente invenção.

[0054] A **Figura 2** apresenta os espectros de FTIR gerados dos bioligantes obtidos a partir da pirólise lenta dos materiais lignocelulósicos “*in natura*” e pré-tratados (celulignina).

[0055] A **Figura 3** ilustra as curvas de módulo de cisalhamento *dinâmico*, $|G^*|$ (MPa) do ligante asfáltico CAP 30/45 e dos bioligantes produzidos a partir de biomassas lignocelulósicas. (A) 40 °C (B) 50 °C (C) 60 °C, (D) 70 °C.

[0056] A **Figura 4** mostra os cromatogramas obtido das análises de GC-MS de ligante asfáltico; A) CAP 30/45, e dos bioligantes; B) Bio-BCc e C) Bio-CAC.

[0057] A **Figura 5** mostra os resultados da caracterização térmica por análises de TGA e DTG do ligante asfáltico; A) CAP 30/45, e dos bioligantes; B) Bio-BCc e C) Bio-CAC.

[0058] A **Figura 6** mostra os espectros de FTIR obtidos das amostras de A) Bio-BCc e B) Bio-CAC originais e tratados com diferentes processos de melhoramento “*upgrading*”.

[0059] Na **Figura 7** estão apresentados os espectros de FTIR (A) e índices de diferentes grupos funcionais (B) obtidos da modificação de CAP 30/45 PAV com adição dos bioligantes; Bio-BCc e Bio-CAC.

[0060] A **Figura 8** evidencia os resultados obtidos da máxima temperatura do Grau de Desempenho (HPG) do ligante asfáltico (CAP 30/45) modificado com diferentes porcentagens

de Bio-BCc e Bio- CAc e LAC (ligante asfáltico de petróleo comercial de baixa viscosidade).

[0061] A **Figura 9A** ilustra o parâmetro Glover-Rowe (G-R) para as misturas de CAP 30/45 rejuvenescido com as porcentagens ótimas de Bio-BCcII e Bio-CAcII adicionadas.

[0062] A **Figura 9B** ilustra o parâmetro Glover-Rowe (G-R) de CAP 30/45 envelhecido com a adição de bioligantes obtidos a partir de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar (Bio-BCc II) e casca de arroz (Bio-CAc II) tratados pelo método de "Upgrading" II.

[0063] A **Figura 10** mostra o fluxograma das principais etapas para o desenvolvimento da presente invenção.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

[0064] A presente invenção descreve um processo biotecnológico para a produção de bioligantes para a cadeia de pavimentação a partir de subprodutos derivados de cana-de-açúcar e casca de arroz através da utilização das biomassas lignocelulósicas "*in natura*" e suas frações de celulignina obtidas por pré-tratamento ácido como matérias-primas. O processo descrito desta invenção engloba quatro etapas, sendo a etapa de caracterização físico-química dos bioligantes uma etapa opcional, conforme o fluxograma das atividades experimentais apresentado na Figura 1 e na Figura 10.

[0065] Desta forma, o processo biotecnológico para a produção de bioligante da presente invenção compreende as seguintes etapas:

(a) pré-tratamento dos subprodutos agroindustriais a serem utilizados como matéria-prima;

(b) produção de bio-óleo a partir da pirólise lenta das biomassas "*in natura*" e pré-tratadas; e

(c) seleção dos bioligantes através do processo de "*upgrading*" dos bio-óleos.

[0066] O processo biotecnológico para a produção de bioligante da presente invenção pode opcionalmente compreender análises físico-química assim como análise resultando na avaliação de diferentes métodos de "*upgrading*", denominados método I e método II. A seleção de bioligante (produto do processo inventivo) através do método "*upgrading*", o qual consiste na extração com solvente e, posterior, destilação, não depende da sua caracterização físico-química.

[0067] Tendo em vista que o uso de bioligantes com alto teor de água (18 - 20%) e compostos voláteis pode comprometer a homogeneidade do produto e acelerar os processos de oxidação dos materiais asfálticos, a caracterização físico-química resulta em um controle da qualidade dos biomateriais para serem utilizados como substitutos parciais ou totais de asfalto, não sendo, desta forma, uma etapa obrigatória do processo. O objetivo dessas etapas opcionais é auxiliar a etapa de seleção de bioligante através do método "*upgrading*" consistindo na extração com solvente e, posterior, destilação.

[0068] Neste sentido, o processo biotecnológico para a produção de bioligante da presente invenção pode compreender opcionalmente etapas de controle de qualidade, tais como:

(i) obtenção dos bioligantes através do processo de "*upgrading*" I dos bio-óleos após as etapas (a) e (b);

(ii) caracterização físico-química dos bioligantes

obtidos na etapa (i);

(iii) pré-seleção dos bioligantes através de análise elementar, análise de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GS-MS) e análise termogravimétrica/termogravimetria derivada (TGA/DTG);

(iv) avaliação de diferentes métodos de “*upgrading*” através de análises de pH, teor de umidade e FTIR; e

(v) segunda seleção dos bioligantes através do processo de “*upgrading*” II selecionado na etapa (iv).

[0069] Segue abaixo descrição detalhada de cada uma destas etapas.

A ETAPA DE PRÉ-TRATAMENTO DOS SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS A SEREM UTILIZADOS COMO MATÉRIA-PRIMA

[0070] Para obtenção da fração da celulignina, as biomassas foram submetidas a pré-tratamento químico utilizando ácido sulfúrico diluído em um reator de aço inox (AISI 316) com volume útil de 30 L. O reator foi operado em regime descontínuo, empregando-se uma proporção entre massa seca das biomassas e ácido sulfúrico concentrado (98 %) de 1:05 - 1:15, temperatura dentre 110 - 121 °C, tempo de reação de 10 - 30 minutos, agitação de 60 - 80 rpm e pressão de 1 atm. Após a hidrólise, a celulignina foi separada por filtração das biomassas lignocelulósicas “*in natura*” e depois foi seca até massa constante a 50 °C, e o hidrolisado hemicelulósico foi transferido e armazenado em câmara refrigerada a 4 °C.

[0071] Os resultados da composição química das três biomassas lignocelulósicas “*in natura*” estudadas são apresentados na Tabela 6.

[0072] Comparando as matérias-primas “*in natura*” utilizadas no presente estudo, a casca de arroz (CA) mostrou maior conteúdo de celulose, lignina e cinzas em comparação com o bagaço (BC) e palha da cana-de-açúcar (PC). Entretanto, o BC e PC demonstraram maior concentração de hemicelulose e extrativos em comparação com CA. O pré-tratamento com ácido sulfúrico diluído quebra as ligações glicosídicas da matriz lignocelulósica, o que leva à transformação da hemicelulose a monossacarídeos como xilose, manose, glicose, entre outros. Durante este pré-tratamento, duas frações são obtidas: uma formada pela solubilização da fração hemicelulósica, formando um hidrolisado hemicelulósico rico em xilose e outros açúcares e a outra, formada pela fração sólida composta por celulose e lignina, denominada celulignina (SOLARTE-TORO et al., 2019).

Tabela 6. Composição química das biomassas em peso seco “*in natura*” e após o pré-tratamento utilizando ácido sulfúrico diluído.

Componentes	Composição % (m/m)					
	BC	BCc	PC	PCc	CA	CAC
Lignina	19,22±1,54	30,47±1,20	22,58±1,50	33,87±0,61	24,17±0,68	34,17±1,99
Celulose	39,79±2,57	51,76±2,20	38,59±1,19	55,85±0,60	34,85±1,93	55,43±1,48
Hemi celulose	30,52±1,41	12,37±2,05	33,48±1,67	4,84±0,25	30,72±1,82	12,06±1,56
Cinzas	1,85±0,71	1,23±0,65	7,95±0,82	7,48±0,90	7,27±0,89	6,93±1,16

[0073] Comparando a composição química das frações de celulignina obtidas a partir das três biomassas, os resultados mostraram que a CA possui maior conteúdo de lignina em comparação com o BC e PC, tanto “*in natura*” quanto por meio do pré-tratamento de ácido diluído (Tabela 6).

[0074] A utilização de matérias-primas com menor

conteúdo de carboidratos para a produção de bioprodutos aplicados em materiais para pavimentação pode fornecer resultados melhores em termos de características reológicas. Isso é devido ao fato de os produtos derivados (por exemplo, álcoois, aldeídos, ésteres, cetonas e água) da transformação térmica dos carboidratos (celulose e hemicelulose) durante as reações de pirólise da biomassa lignocelulósica, reduzirem o rendimento dos biomateriais utilizados como modificadores de asfalto em termos de características reológicas (ZHAO et al. (2017); RAOUF (2010); ZHANG et al. (2020); LIU et al. (2021)).

PRODUÇÃO DE BIO-ÓLEO A PARTIR DA PIRÓLISE LENTA DAS BIOMASSAS "IN NATURA" E PRÉ-TRATADAS

[0075] As reações da pirólise das biomassas foram realizadas com uma massa inicial seca de aproximadamente 450 - 550 g, à temperatura de 450 - 550 °C, sob a atmosfera de N₂ (50 - 100 mL/min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 - 30 °C/min, com um tempo de residência de 10 - 60 min; sendo preferencialmente 500 g de massa inicial seca, à temperatura de 500 °C, atmosfera de N₂ 100 mL/min⁻¹, com taxa de aquecimento de 25 °C/min e tempo de residência de 60 min. Ao final do processo, a fração sólida (biocarvão) foi retirada através de filtração e resfriada a temperatura de 20 - 35 °C para evitar a autoignição. O bio-óleo foi coletado, refrigerado a temperatura de 4 - 10 °C e armazenado em frascos escuros para minimizar a sua degradação. Observou-se que o processo de pirólise lenta neste estudo teve um rendimento na produção de bio-óleo de aproximadamente 25 % para todos os materiais utilizados.

[0076] A pirólise lenta foi selecionada como a técnica

para a produção dos bioligantes devido a várias vantagens apresentadas como rendimento significativo e custo reduzido em comparação com as outras técnicas. De acordo com a literatura, para os bio-óleos serem utilizados como bioligantes após serem obtidos pelo processo de pirólise, devem ter suas propriedades físico-químicas melhoradas a partir de um processo de "upgrading", de modo a serem utilizados como bioligantes substitutos, extensores ou modificadores de ligantes asfálticos (HE et al. (2019); ZAHoor et al. (2021)).

[0077] Assim, neste estudo um processo de melhoramento ("upgrading") foi inicialmente realizado para melhorar as características físico-químicas dos bio-óleos, como descrito a seguir.

PROCESSO DE "UPGRADING" DOS BIO-ÓLEOS PARA A OBTENÇÃO DOS BIOLIGANTES

[0078] O processo "upgrading" I dos bio-óleos foi realizado de acordo com a metodologia descrita por LIU et al., (2020) para a obtenção dos bioligantes. O "upgrading" I consistiu em secagem a 100 ° C por um período de 120 min para eliminar o conteúdo de água. Após o melhoramento dos bio-óleos foram obtidos seis bioligantes:

1. Bio-BCn: Bioligante produzido a partir de bagaço de cana-de-açúcar "in natura";
2. Bio-PCn: Bioligante produzido a partir de palha de cana-de-açúcar "in natura";
3. Bio-CAC: Bioligante produzido a partir de casca de arroz "in natura";
4. Bio-BCc: Bioligante produzido a partir da fração de

celulignina de bagaço de cana-de-açúcar;

5. Bio-PCc: Bioligante produzido a partir da fração de celulignina de palha de cana-de-açúcar; e

6. Bio-CAc: bioligante produzido a partir da fração de celulignina de casca de arroz.

[0079] Após o melhoramento dos bio-óleos e obtenção dos bioligantes foram realizadas as caracterizações físico-químicas dos biomateriais obtidos por cada biomassa.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DOS BIOLIGANTES OBTIDOS APÓS O MELHORAMENTO DOS BIO-ÓLEOS

[0080] Nesta etapa, os bioligantes obtidos pelas diferentes frações das biomassas lignocelulósicas foram caracterizados quanto às suas propriedades físico-químicas de forma a avaliar seu potencial como substitutos totais ou parciais do ligante asfáltico.

Determinação de pH e umidade

[0081] O pH foi determinado indiretamente pela adição de 1g das amostras dos bioligantes em 50 ml de água agitando a solução e medindo o pH com um pHmetro de modelo mPA-210 LUCADAMA.

[0082] O conteúdo de umidade foi medido segundo a metodologia estabelecida pela ASTM D 4442-92. Aproximadamente 5 g das amostras foram pesadas e colocadas na estufa a 103 °C por 30 min. Após esse período, as amostras foram esfriadas em dessecador por aproximadamente 15 min, e pesadas para o cálculo do conteúdo de umidade, de acordo com a equação 1.

$$U = \left(\frac{m_f}{m_i} \right) (100) \quad \text{Eq. (1)}$$

em que:

U = Conteúdo de umidade (%);

mf= Massa do bioligante após da secagem; e

mi= Massa inicial do bioligante.

[0083] Os bioligantes produzidos tiveram os seus valores médios de pH e umidade apresentados na Tabela 7. Em geral, os valores de pH e umidade dos bioligantes foram próximos aos relatados por vários estudos que analisaram as propriedades físico-químicas de bio-óleos obtidos a partir de BC (MANTILLA et al. (2014)), PC (MESA-PÉREZ et al. (2013)) e CA (LU et al. (2008)). No caso dos bioligantes obtidos pela pirólise da fração de celulignina, na literatura consultada até o momento, não há trabalhos que descrevam a produção desses biomateriais utilizando esta fração como matéria-prima.

[0084] Comparando as características químicas dos bioligantes obtidos pela pirólise de diferentes materiais lignocelulósicos, os valores de pH dos bioligantes obtidos das biomassas "*in natura*" (Bio-BCn e Bio-PCn) mostraram acidez em comparação com os bioligantes derivados da pirólise da celulignina das biomassas. A diferença observada dos valores de pH entre as amostras analisadas pode estar relacionada com as suas composições químicas. O alto teor de ácidos carboxílicos (por exemplo, ácidos graxos, ácido acético, e ácido fórmico) presentes nas amostras pode explicar os baixos valores de pH mostrados nos bioligantes derivados da pirólise das biomassas "*in natura*". Portanto, os bioligantes produzidos a partir de BC e CA pré-tratadas (celulignina) podem ter na sua composição menores concentrações de ácidos.

Tabela 7. Análises químicas dos bioligantes produzidos a

partir das biomassas lignocelulósicas “*in natura*” e da fração da celulignina.

Análise	Amostras					
	Bio-BCn	Bio-BCc	Bio-PCn	Bio-PCc	Bio-CAn	Bio-CAc
pH	2,74±0,13	2,33±0,1	2,65±0,08	3,41±0,09	2,85±0,11	3,5±0,05
Umidade (%m/m)	10,85±1,58	7,27±1,71	12,74±2,4	9,96±0,98	10,32±1,72	7,87±1,64

[0085] No caso do conteúdo de água, os bioligantes Bio-BCn e Bio-PCn mostraram maior teor de umidade em comparação com os bioligantes produzidos a partir de BC e CA pré-tratadas (BCc e CAc). A umidade é um dos principais fatores que impacta no rendimento dos bioligantes em termos das suas propriedades reológicas e homogeneidade (RAMAN et al. (2015); YANG et al. (2015)), portanto, os bioligantes derivados das biomassas “*in natura*” poderiam ter um rendimento baixo em comparação com os bioligantes obtidos a partir de BC e CA pré-tratadas (celulignina).

Análise por Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

[0086] Os grupos funcionais das amostras foram determinados de forma qualitativa e quantitativa por análise por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*Fourier Transform- Infrared Spectroscopy*, FTIR) Perkin-Elmer Spectrum-One pela técnica de Refletância Total Atenuada (*Attenuated Total Reflectance - ATR*). As análises foram realizadas em uma faixa de número de ondas variando de 4000 a 500 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} .

[0087] Os espectros de FTIR foram gerados para os bioligantes obtidos após etapa de melhoramento “*upgrading*”

utilizando o método I e o método II nos bio-óleos produzidos por pirólise lenta dos materiais lignocelulósicos "*in natura*" e pré-tratados (celulignina) para determinar sua composição química. Os espectros de FTIR, obtidos do ligante asfáltico CAP 30/45 e dos bioligantes, estão apresentados na Figura 2 e foram comparados com o espectro do ligante asfáltico de petróleo, CAP 30/45, adotado como referência nesse estudo.

[0088] A banda forte entre 3050 e 3600 cm^{-1} indica a vibração simétrica do grupo hidroxila (-OH), demonstrando a presença de grupos hidroxila de fenóis, ácidos carboxílicos e traços de água em sua composição. Na região em torno de 3000 e 3100 cm^{-1} , as bandas de vibrações simétricas =CH dos compostos aromáticos também são encontradas, logo, a banda forte de vibração simétrica de OH pode ser sobreposta por este pico. A presença de picos entre 2800 e 3000 cm^{-1} indica as vibrações de estiramento de C-H dos alcanos, as bandas formadas em 1640 - 1700 cm^{-1} correspondem às vibrações de estiramento de C=C de terpenos e compostos aromáticos. As bandas na região de 2800 e 3000 cm^{-1} indicam a vibração simétrica C-H, e as vibrações angulares C-H observadas entre 1350 e 1470 cm^{-1} correspondem aos grupos metil e metileno dos alcanos, respectivamente. As bandas entre 1030 e 1280 cm^{-1} são associadas a vibrações de estiramento C-C-O e C-O que mostram a presença de éteres e ácidos. Os picos encontrados entre 700 e 900 cm^{-1} estão relacionados à flexão C-H fora do plano de grupos mono, policíclicos e aromáticos substituídos. Através dessa análise foi mostrado que estes biomateriais obtidos a partir de biomassa lignocelulósica poderiam conter, principalmente,

grupos funcionais encontrados em moléculas de álcoois, cetonas, compostos aromáticos, aldeídos e alcanos. Esses grupos funcionais também estão presentes na composição química de bioligantes derivados das diferentes fontes de biomassa (FINI et al. (2015); HOSSEINNEZHAD et al. (2015); YANG et al. (2015); HE et al. (2019)).

[0089] Comparando os espectros dos bioligantes obtidos pelas três biomassas lignocelulósicas (BC, PC e CA) "*in natura*" e pré-tratadas (celulignina) (Figura 2), observou-se que estes apresentaram aproximadamente o mesmo perfil de bandas, sugerindo a presença dos mesmos grupos funcionais. No entanto, uma mínima diferença entre os espectros dos bioligantes analisados foi identificada. Os bioligantes de BC e PC "*in natura*" e pré-tratadas (celulignina) mostraram uma banda em torno de 1750 cm^{-1} , que não é detectada no espectro dos bioligantes derivados de CA "*in natura*" e pré-tratadas (celulignina). Essa região é associada às vibrações de alongamento C=O que pertencem a ésteres de ácidos graxos. Esse resultado indica que os bioligantes de BC e PC "*in natura*" e pré-tratadas (celulignina) apresentam a presença de compostos esterificados na sua composição química.

[0090] Comparando os espectros dos bioligantes com o espectro do ligante asfáltico derivado de petróleo (CAP 30/45), pode se observar na Figura 2 que a composição química dos biomateriais é diferente quando comparada com o CAP 30/45. Os bioligantes mostraram uma banda forte pertencente ao estiramento de -OH e C=C, e uma menor quantidade de vibrações do estiramento de C-H em comparação com CAP 30/45. Esses

resultados podem estar relacionados à maior concentração de compostos oxigenados (carbonila, compostos carboxílicos e derivados), traços de água, e menor teor de alcanos, e compostos aromáticos na composição dos bioligantes em comparação com a composição química do CAP 30/45 (HASSAN et al. (2009); HOSSEINNEZHAD et al. (2015); HE et al. (2019)).

Ensaio de varredura de frequência e temperatura

[0091] O comportamento viscoelástico linear dos materiais estudados nesta pesquisa foi avaliado por testes de varreduras de frequência e temperatura, utilizando um reômetro de cisalhamento dinâmico, da marca TA Instruments, Modelo Discovery (DHR-3). A frequência variou de 1 rad/s até 100 rad/s, com uma taxa de deformação igual a 0,01%. As temperaturas variaram de 40 a 70 °C (com incremento de 10 °C entre temperaturas). Na Figura 3, pode-se observar que dentre os biomateriais analisados, os bioligantes Bio-BCn e Bio-PCn, mostraram maiores valores de $|G^*|$ em comparação com o bioligante obtido da CA (Bio-CAn) e o CAP 30/45 na maioria das temperaturas analisadas (40 °C, 60 °C e 70 °C). Com base nessas observações pode se inferir que os bioligantes (Bio-BCn e Bio-PCn) apresentam maior rigidez em comparação com os outros materiais analisados.

[0092] Conforme mencionado, Bio-BCn e Bio-PCn mostraram pH ácido e teor de umidade maior de 10 %. Além disso, a análise de FTIR mostrou que esses bioligantes têm presença de ésteres na sua composição química. A literatura tem mostrado que essas características químicas nos bioligantes aceleram os processos de oxidação e endurecimento, resultando em

desempenho baixo em termos de propriedades físicas, dificultando sua aplicabilidade como substitutos de ligantes asfálticos de petróleo (RAOUF; WILLIAM (2010); YANG et al., (2015); INGRASSIA et al. (2019)).

[0093] No caso dos bioligantes obtidos a partir da fração da celulignina dos materiais lignocelulósicos (Bio-BCC e Bio-CAC), observou-se que esses biomateriais mostraram um comportamento mais próximo ao ligante asfáltico CAP 30/45 em comparação com os outros bioligantes estudados nas temperaturas de 60 °C e 70 °C.

[0094] De acordo com esses resultados, os bioligantes Bio-BCC e Bio-CAC foram selecionados para as próximas etapas. Após a caracterização físico-química dos bioligantes em termos de pH, umidade, FTIR, e ensaio de varredura de frequência e temperatura, para os experimentos posteriores foram selecionados os biomateriais com melhores características e comportamento reológico semelhantes ao ligante asfáltico (CAP 30/45), adotado nesse estudo como material de referência. Além disso, com os bioligantes selecionados foram realizadas análises da composição química dos biomateriais selecionados por análise elementar e cromatografia de gases acoplada a espectrometria de massa (*Gas Chromatography - Mass Spectroscopy*, GC - MS), e a estabilidade térmica por TGA e DTG também foi estudada, como descrito a seguir.

Análise elementar

[0095] A análise elementar foi realizada utilizando um analisador elementar orgânico Perkin Elmer - CHN 2400 para determinar o teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio

(N) de três amostras de cada ligante.

[0096] O conteúdo elementar de carbono (C), hidrogênio (H), nitrogênio (N) e as relações atômicas de hidrogênio-carbono (H/C) do CAP 30/45 e dos bioligantes (Bio-BCc e Bio-CAc) estão listados na Tabela 8. Observou-se que a composição elementar dos bioligantes é semelhante entre eles, no entanto, esses materiais mostram uma composição diferente ao CAP 30/45. Com base nos resultados, o teor de carbono (C), hidrogênio (H) e nitrogênio (N) dos bioligantes são menores em comparação com AC 30/45. Além disso, as relações atômicas de H/C dos bioligantes foram menores em comparação com AC 30/45. Estudos prévios mostraram que os bioligantes produzidos a partir de biomassa têm menor teor de carbono em comparação com asfalto de petróleo. Segundo alguns autores, esses resultados podem estar relacionados com o teor de hidrocarbonetos presentes nos ligantes asfálticos derivados de petróleo, que são altos em comparação com os bioligantes obtidos de diferentes fontes de biomassa (DONG et al. (2020); GONG et al. (2016); ZHOU et al. (2021)).

Tabela 8. Composição elementar de CAP 30/45 e os bioligantes: Bio-BCc e Bio-CAc.

Amostra	C (%)	H (%)	N (%)	H/C
CAP 30/45	86,82	10,49	1,01	1,2115
Bio-BCc	56,37	6,65	0,52	1,1829
Bio-CAc	56,67	6,13	0,51	1,0845

Cromatografia Gasosa Acoplada À Espectrometria De Massa (GC - MS)

[0097] A composição química também foi avaliada por

cromatografia a gás acoplada a espectrômetro de massa (*Gas Chromatography - Mass Spectroscopy*, GC - MS), Ultra SHIMADZU GC - MS QP2010. As amostras foram preparadas dissolvendo os bioligantes em diclorometano à 5 mg/mL. As condições dos testes foram as seguintes: a temperatura de entrada foi de 290 °C, a temperatura inicial foi de 40 °C, e esta foi mantida constante por 2 min aumentando até 290 °C (a 4 °C/min) e foi mantida por 20 min. O gás de arrastre empregado foi hélio (He) à 1,2 mL/min.

[0098] A análise de GC-MS é amplamente utilizada para identificar e quantificar compostos químicos de diferentes materiais complexos (HOSSEINNEZHAD et al. (2015); DONG et al., (2020)). A Figura 4 e a Tabela 9 apresentam os cromatogramas e os compostos químicos dos ligantes estudados por análise de GC-MS. O CAP 30/45 é constituído principalmente por n-hexadecano (C16), n-heptadecano (C17) e ácido 1,2-benzenodicarboxílico bis(2-metilpropil) (C16) com distribuição de peso molecular de 226 - 278 g/mol. Os bioligantes têm composição semelhante entre eles e são principalmente constituídos por compostos fenólicos de C7-C8: o-cresol, guaiacol, 3-etilfenol, creosol e 4-etilguaiacol, com distribuição de peso molecular entre 80 e 160 g/mol. Esses resultados são consistentes com as observações feitas na análise FTIR e na análise elemental. Os bioligantes mostraram uma diferença distintiva em sua composição química em comparação com o CAP 30/45.

[0099] De acordo com a literatura (HOSSEINNEZHAD et al. (2015); KAN et al. (2016); KIM et al. (2016); ARNOLD et al. (2017); HE et al. (2019)), os fenóis são principalmente

derivados da transformação térmica da lignina no processo de pirólise da biomassa. Assim, os resultados de maior teor de compostos fenólicos (por exemplo, creosol, guaiacol, 3-etilfenol, 4-etilguaiacol) em biomateriais obtidos por GC-MS podem estar relacionados à concentração de lignina na LB (fração celulignina) usada para produzir Bio-BCc e Bio-CAc. Esses resultados indicaram que os bioligantes estão constituídos por compostos com menor peso molecular em comparação com o CAP 30/45. No entanto, os bioligantes obtidos são conformados principalmente por fenóis, reconhecidos como importantes antioxidantes. A literatura indica que as propriedades antioxidantes de bioligantes com alto teor de fenóis são promissores agentes rejuvenescedores de asfalto. A atividade antioxidante dos fenóis é atribuída à sua capacidade de eliminar radicais livres, levando ao fim da propagação da cadeia radical de oxidação. A extinção de radicais livres, como os radicais peroxila ($\text{ROO}\cdot$) por compostos fenólicos, pode ser alcançada de duas maneiras: transferência de hidrogênio de um grupo O-H de um composto fenólico; e neutralização com um radical fenoxila ($\text{ArO}\cdot$) por extração de hidrogênio, resultando em produtos não radicais (PAHLAVAN et al. (2022); PARK et al. (2022); HU et al. (2022)). Nesse contexto, os bioligantes produzidos a partir da fração celulignina da biomassa lignocelulósica podem ser aplicados como potenciais agentes rejuvenescedores de asfalto reciclado.

Tabela 9. Composição química de CAP 30/45 e os bioligantes: Bio-BCc e Bio-CAc a partir da análise de GC-MS.

Amostras	Composto	Fórmula	Peso molecular (g/mol)	Ponto de ebulição (°C)	Tempo de retenção (min)	Área do pico (%)
CAP 30/45	n-Hexadecano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_3$	226,41	286,9	22,147	4,28
	n-Heptadecano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	240	302	24,646	3,08
	n-Heptadecano	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}_3$	240	302	27,014	4,04
	ácido bis(2-metilpropil)1,2-benzenodicarboxílico	$\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_4$	278	327	30,816	70,74
Bio-BCC	Éster fenílico do ácido carbâmico	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	137,14	278,9	8,421	7,98
	O-Cresol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108,14	191	11,276	3,02
	O-Cresol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108,14	191	12,191	7,34
	Guaiacol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	124,14	205	12,579	14,87
	3-Etilfenol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	122,16	211,7	16,159	17,16
	Creosol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	138,16	221	17,130	14,06
	4-Etilguaiacol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	152,19	236,5	20,943	14,54
Bio-CAC	Éster fenílico do ácido carbâmico	$\text{C}_7\text{H}_7\text{NO}_2$	137,14	278,9	8,435	8,12
	O-Cresol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108,14	191	11,281	7,80
	O-Cresol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$	108,14	191	12,218	4,28
	Guaiacol	$\text{C}_7\text{H}_8\text{O}_2$	124,14	205	12,606	13,34
	3-Etilfenol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$	122,16	211,7	16,188	18,32
	Creosol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2$	138,16	221	17,143	12,58
	2,4-Dimetilbenzaldeído	$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}$	134,17	215	18,020	3,57
	4-Etilguaiacol	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$	152,19	236,5	20,964	14,10

Análise termogravimétrica (TGA)

[00100] A estabilidade térmica dos materiais analisados foi quantificada por análise termogravimétrica (*Termogravimetric Analysis* - TGA) utilizando o analisador térmico NETZSH STA 409 sob atmosfera de nitrogênio com taxa de aquecimento de 10 °C/min. Cerca de 5 mg de cada amostra foram mantidos em temperatura ambiente e colocadas em cadinhos de alumínio. Posteriormente, as amostras foram aquecidas de 25°C

a 1000°C, com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A perda de peso das amostras foi registrada por uma microbalança. As análises de termogravimetria derivada (DTG) foram realizadas aplicando a derivada nos resultados de termogravimetria (TGA).

[00101] A análise TGA tem sido amplamente aplicada para a análise da estabilidade térmica dos bioligantes utilizados como substitutos parciais dos ligantes asfálticos (ALAMAWI et al. (2019); UCHOA et al. (2021); LIU et al. (2022)). A termogravimetria é uma técnica em que a amostra é submetida a uma programação controlada de diferentes temperaturas, a variação desta massa é medida em função da temperatura e do tempo (SAADATKHAH et al. (2020)). A Figura 5 mostra a caracterização térmica dos materiais estudados em termos das curvas termogravimétricas (TGA), indicando a perda de massa em função da temperatura e as curvas termogravimétricas diferenciais (DTG), que indicam a taxa de perda de massa da amostra com a temperatura. Observou-se na curva TGA que a temperatura inicial de degradação do ligante asfáltico CAP 30/45 inicia em torno de 310°C (Figura 5A), enquanto para os bioligantes ocorre em torno de 118 °C (Figura 5B e Figura 5C), e a degradação final ocorre à 490 °C para o CAP 30/45, e 516 °C e 529 °C para Bio-BCc e Bio-CAC, respectivamente. Assim, o CAP 30/45 mostrou-se, mais estável termicamente que os bioligantes estudados. As curvas DTG mostram que as reações no CAP 30/45 e nos biomateriais também são diferentes. Nos resultados de DTG do CAP 30/45 pode-se observar que há uma única reação, com taxa máxima de perda de massa a 471 °C. Uma curva TG típica para ligantes asfálticos é dividida em quatro

regiões, sendo que a primeira corresponde à perda de massa por vaporização seguida pela região correspondente à pirólise e, na região três, a perda de massa é devida à combustão do carbono, e a região final é o resíduo da amostra (BAUMGARDNER et al. (2014)). No caso dos bioligantes, observou-se que esses biomateriais mostraram um comportamento similar. O primeiro pico em torno de 100 °C e o segundo pico a 490 °C correspondem à volatilização de água e de compostos orgânicos (por exemplo, ácidos graxos, álcoois e aromáticos). Estudos anteriores mostraram que os compostos oxigenados, tais como ácidos graxos, álcoois, alcanos, cetonas, entre outros, são volatilizados em torno de 100 a 290 °C, e os compostos aromáticos são degradados aproximadamente em 400 a 520 °C (BA et al. (2004); REN et al. (2014); GONG et al. (2016); STANKOVIKJ; GARCIA-PEREZ (2017)). Estudos prévios têm mostrado que quando a temperatura sobe em torno de 100 °C, a flutuação do bioligante é atribuída à presença de água e compostos voláteis, mesmo que os biomateriais tenham sido tratados (ALAWAMI et al. (2019); NAYAK et al. (2017); LIU et al. (2020); DING et al. (2021)). Este comportamento foi observado nos bioligantes obtidos nesse trabalho (Bio-BCc e Bio-CAC), dessa forma, foi realizado um estudo de diferentes processos de melhoramento "*upgrading*" para obter bioligantes com melhores características.

[00102] Foram avaliados dois processos de melhoramento dos bio-óleos para a obtenção dos bioligantes denominados de método I e método II, conforme descritos a seguir. A inclusão do método II na matriz de ensaios deu-se após a obtenção dos primeiros resultados, quando se verificou a necessidade de

mudança do método. Para a diferenciação entre esses métodos foi adicionada a nomenclatura dos biomateriais da seguinte forma: Bio-BCcI (Bioligante derivado da celulignina do bagaço de cana-de-açúcar melhorado pelo método I) e Bio-BCcII (Bioligante derivado da celulignina do bagaço de cana-de-açúcar melhorado pelo método II). O mesmo foi seguido para os demais bioligantes analisados.

Método I

[00103] O método I foi realizado de acordo com metodologia descrita por LIU et al., (2020), que consistiu num processo de secagem a 100 °C por 120 min (metodologia explicada na etapa B).

Método II

[00104] O método II foi realizado de acordo com a metodologia descrita por LI et al. (2016). Inicialmente, as frações insolúveis e solúveis dos bio-óleos foram separadas por decantação. Em seguida, a fração insolúvel foi misturada com diclorometano na relação de 10:10, e a mistura foi homogeneizada por 10 min. Em seguida, foi adicionada água destilada na mistura em proporção de 10:3 e homogeneizada por 30 min. A solução obtida foi armazenada durante 24 h a 4 °C para favorecer a extração dos compostos polares. Finalmente, os bioligantes foram destilados a 50 °C por 1 hora.

[00105] As características físico-químicas dos bioligantes obtidos (Bio-BCcI, Bio-BCcII, Bio-CAcI e Bio-CAcII) pelos diferentes processos "upgrading" foram estudadas por análises do pH, umidade e FTIR. A partir desses resultados, selecionou-se um dos métodos "upgrading" para obtenção dos

bioligantes.

[00106] Com os bio-óleos produzidos foram realizados os métodos I e II de melhoramento. Para a diferenciação entre os métodos utilizados foi adicionada a nomenclatura dos biomateriais da seguinte forma: Bio-BCcI (Bio-BCc melhorado pelo método I) e Bio-BCcII (Bio-BCc melhorado pelo método II). O mesmo foi seguido para os demais bioligantes analisados.

[00107] A caracterização físico-química desses bioligantes foi estudada por análises de pH e umidade (Tabela 10), e FTIR (Figura 6). Comparando as características químicas dos bioligantes tratados pelos diferentes métodos do melhoramento de sua qualidade, observou-se que os bioligantes tratados pelo método I mostraram maior acidez e menor teor de umidade em comparação com as amostras tratadas pelo método II. Comparando as características químicas dos bioligantes tratados pelos diferentes métodos do melhoramento de sua qualidade, observou-se que os bioligantes tratados pelo método I mostraram maior acidez e menor teor de umidade em comparação com as amostras tratadas pelo método II. A diferença observada dos valores de pH entre as amostras analisadas pode estar relacionada com as suas composições químicas e as temperaturas utilizadas nos tratamentos.

Tabela 10. Análises químicas dos bioligantes tratados por dois métodos (I e II) diferentes para o melhoramento de sua qualidade.

Amostras	pH	Umidade (% m/m)
Bio-BCc	2,10 ± 0,63	25,12 ± 0,51
Bio-BCc I	2,59 ± 0,13	7,50 ± 1,78

Bio-BCc II	3,72 ± 0,33	11,50 ± 0,89
Bio-CAc	3,00 ± 0,98	24,17 ± 0,72
Bio-CAc I	3,27 ± 0,15	7,97 ± 1,56
Bio-CAc II	4,42 ± 0,65	10,70 ± 0,64

[00108] O método I mostrou maior remoção de água e menor remoção do teor de compostos ácidos (por exemplo, ácidos graxos, ácido acético, e ácido fórmico) em comparação com o método II. Esse resultado pode ser relacionado com as temperaturas e os solventes utilizados no tratamento das amostras. No método I utilizou-se uma temperatura alta (100 °C) em comparação com o método II (50 °C). No caso do conteúdo de ácidos, a utilização de diclorometano e o processo de destilação permitiu maior remoção dos compostos ácidos. Isso ocorre pela interação entre o diclorometano e os compostos presentes nos bioligantes, sendo este um solvente com polaridade mediana, que permite a separação das fases aquosa e orgânica dos bioligantes, e o processo de destilação gera uma remoção maior dos compostos de menor peso molecular (LI et al. (2016)).

[00109] Comparando os espectros observou-se que os dos biomateriais tratados pelo método I mostraram um pico de -OH menor em comparação com o método II (Figura 6). Esse grupo funcional mostra a presença de grupos hidroxila de ácidos carboxílicos e traços de água, o que indica que os bioligantes tratados pelo método I mostram menor conteúdo desses componentes em comparação com os bioligantes tratados pelo método II. No entanto, foi observado um aumento de grupos funcionais relacionados aos processos de oxidação,

principalmente os grupos carbonila ($C=O$) e sulfóxido ($S=O$) dos bioligantes tratados pelo método I, o que indica que os bioligantes tratados pelo método I mostraram maior vulnerabilidade aos processos de oxidação em comparação com os bioligantes obtidos pelo método II (FANG et al. (2015); FINI et al. (2015); YANG et al. (2017)). Além disso, os bioligantes com vulnerabilidade à oxidação apresentam maior rigidez em temperaturas baixas, o que pode ser uma característica desfavorável para os biomateriais aplicados na cadeia de pavimentação, uma vez que estes bioprodutos são susceptíveis a formação de fissuras (YANG et al. (2015)).

[00110] A partir desses resultados, os bio-óleos obtidos a partir das biomassas inicialmente selecionadas foram melhorados pelo método II, resultando nos bioligantes (Bio-BCcII e Bio-CAcII). Em seguida, esses biomateriais foram produzidos em maior quantidade e avaliados como agentes rejuvenescedores de ligante asfáltico (CAP 30/45), conforme será descrito nas seções a seguir.

Parâmetro da máxima temperatura do Grau de Desempenho (*High Performance Grade* - HPG)

[00111] A análise reológica em termos de módulo dinâmico de cisalhamento, G^* , e ângulo de fase, δ , foi determinada utilizando um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR), com teste de varredura de temperatura e frequência, conforme a metodologia descrita em estudos anteriores (CAMARGO et al., 2019; ESPINOSA et al. (2021)). A frequência variou de 1 rad/s a 100 rad/s, com uma taxa de deformação de 0,01%. As temperaturas variaram de 40 a 70 °C (com incremento de 10 °C

entre as temperaturas). Para verificar as propriedades dos bioligantes e do AC 30/45 após os dois diferentes métodos de *upgrading* avaliados, o parâmetro de Grau de Alto Desempenho (HPG) $G^*/\sin(\delta)$ foi calculado para as amostras a 40 °C, 60 °C e 70 °C usando uma frequência de 10 rad/s. O parâmetro de Grau de Alto Desempenho $G^*/\sin(\delta)$ foi calculado antes do envelhecimento a curto prazo. A Figura 6.3 apresenta os resultados resumidos do parâmetro $|G^*|/\sin(\delta)$ dos bioligantes e do CAP 30/45. As amostras tratadas com o método I apresentaram maior rigidez nas diferentes temperaturas (40 °C, 60 °C e 70 °C). Além disso, valores de rigidez substancialmente mais baixos foram observados a 70 °C em todas as amostras de biomateriais testadas em comparação com os resultados observados pelo CAP 30/45.

[00112] A **Figura 7** ilustra o resumo dos testes reológicos em termos do parâmetro $(G^*/\sin(\delta))$ de bioligantes tratados com o método I e método II a (A) 40 °C, (B) 60 °C e (C) 70 °C. Bio-BCC, Bioligante de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar; Bio-BCC I, Bioligante de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar tratado pelo método de *upgrading* I; Bio-BCC II, Bioligante de celulignina de bagaço de cana-de-açúcar tratado pelo método de *upgrading* II; Bio-CAC, Bioligante de celulignina de casca de arroz; Bio-CAC I, Bioligante de celulignina de casca de arroz tratado pelo método "*Upgrading*" I; Bio-CAC II, Bioligante de celulignina de casca de arroz tratado pelo método "*Upgrading*" II. A barra de erro corresponde ao desvio padrão das triplicatas.

[00113] De acordo com a literatura, o comportamento

viscoelástico dos biomateriais pode estar relacionado com sua composição química, principalmente com uma maior concentração de componentes leves nos bioligantes. Isso ocorre porque fases cristalinas de diferentes componentes dos biomateriais podem influenciar sua rigidez e fluidez em diferentes temperaturas (GUARIN et al. (2016); HUNG et al. (2017); UCHOA et al. (2021); CASTRO et al. (2023)). Por exemplo, um teor mais elevado de umidade nos bioligantes pode reduzir sua homogeneidade, e os compostos oxigenados presentes nesses bioligantes são altamente reativos. Esses constituintes podem afetar o equilíbrio termodinâmico dos materiais à base de biomassa, resultando em alterações em sua estrutura multifásica (RAOUF; WILLIAMS (2010); ZHANG et al. (2020); LIU et al. (2021)).

[00114] Os resultados observados no presente estudo são consistentes com os resultados obtidos da análise FTIR anterior. Os biomateriais tratados com o método I são mais suscetíveis a mecanismos de oxidação; portanto, esses bioligantes demonstram maior rigidez em comparação com os biomateriais tratados com o método II e o CAP 30/45. A maior rigidez a 40 °C pode afetar as propriedades e a estrutura, uma vez que esses materiais podem ser propensos à formação de trincas a temperaturas ≤ 40 °C. Além disso, como todas as amostras analisadas mostraram menor rigidez a 70 °C em comparação com o CAP 30/45, os biomateriais estudados também podem ser mais suscetíveis à deformação permanente em temperaturas mais elevadas.

[00115] Com base nesses resultados, o método II foi selecionado para estudos posteriores para avaliação da

aplicabilidade dos bioligantes como componentes rejuvenescedores para reciclar ligantes asfálticos à base de petróleo envelhecidos.

Avaliação da aplicabilidade dos bioligantes como agentes rejuvenescedores de ligante asfáltico envelhecido

[00116] Na primeira etapa, o ligante asfáltico (CAP 30/45) foi envelhecido artificialmente seguindo dois procedimentos: (i) envelhecimento a curto prazo usando um Forno de Filme Fino Rotativo (RTFO), e (ii) envelhecimento a longo prazo usando um Vaso de Envelhecimento Pressurizado (PAV). Os testes RTFO e PAV são empregados para simular o envelhecimento do ligante asfáltico durante o processo de fabricação/transporte da mistura asfáltica e durante a vida útil do pavimento, respectivamente. No teste RTFO, cada amostra de asfalto, pesando $35 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$, foi aquecida em um forno a $163 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 85 minutos (AASHTO-T 240, 2009). No teste PAV, o ligante asfáltico, após o teste RTFO, foi colocado em bandejas e envelhecido a $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ com ar pressurizado a 2,10 MPa por 60 horas (adaptado de AASHTO, 2013).

[00117] Posteriormente, o asfalto envelhecido e os bioligantes (Bio-BCcII e Bio-CACII) foram misturados a $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$ por 30 minutos, com uma velocidade de rotação do misturador de 5000 rpm (YANG et al. (2015); LIN et al. (2022); ZHANG et al. (2022)). Os ligantes asfálticos rejuvenescidos foram obtidos misturando 15%, 30% e 45% dos bioligantes em relação à massa total do ligante asfáltico. Após preparar essas concentrações de ligantes asfálticos rejuvenescidos, a dosagem dos bioligantes foi determinada conforme descrito abaixo, e os

resultados obtidos foram comparados com a dosagem de um ligante asfáltico comercial de baixa viscosidade (LAC). Além disso, o desempenho do rejuvenescedor depende da capacidade do betume de resistir à fissuração em baixas temperaturas, o que é determinado pelo diagrama de Glover-Rowe (ZHANG et al. (2019)). Essa avaliação é baseada no parâmetro Glover-Rowe (G-R) derivados da curva mestra a 15 °C e 0,005 rad/s usando o teste de Varredura de Frequência.

Dosagem (teor ótimo) dos bioligantes

[00118] A dosagem (determinação do teor ótimo) dos bioligantes, em porcentagem da massa total, a serem utilizados como rejuvenescedores para ligantes asfálticos envelhecidos foi realizada considerando a temperatura máxima do Grau de Desempenho (PG) usando o Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) (ASTM D7175-15 e ASTM D7643-16). As temperaturas de ensaio foram (45, 52, 58, 64, 70, 76, 82), e as frequências foram (0,01, 0,1, 1,5, 10). O Grau de Desempenho (PG) é um método amplamente utilizado para analisar o desempenho de ligantes asfálticos modificados com aditivos em diferentes temperaturas (BERNUCCI et al. (2010)). Através desse método, o teor ótimo de biomateriais pode ser determinado para uso como agentes rejuvenescedores para ligantes asfálticos envelhecidos (EL-SHORBAGY et al., 2019; GIRIMATH; SINGH, 2019; LV et al., 2020; WANG et al., 2020; PARK et al., 2022).

[00119] A Figura 8 mostra os resultados obtidos para a temperatura máxima do Grau de Alto Desempenho (HPG) do ligante asfáltico puro, AC30/45, modificado por diferentes percentagens de Bio-BCcII e Bio-CAcII. Os resultados obtidos

no presente estudo foram comparados com um ligante asfáltico comercial de baixa viscosidade (LAC), que é utilizado para reciclagem de materiais asfálticos com baixo teor de pavimento asfáltico reciclado (Figura 8).

[00120] Pode-se observar que o ligante asfáltico envelhecido não modificado exibiu um Grau de Alto Desempenho (HPG) de 88,6 °C, o qual diminuiu com a adição dos biomateriais e do LAC. A análise mostrou teores ótimos de 30% e 42% para Bio-BCcII e Bio-CAcII, respectivamente, para alcançar um valor de HPG de 70 °C (valor de referência do CAP 30/45).

[00121] Em comparação com o ligante comercial e outros estudos que utilizaram bioligantes como modificadores para ligantes asfálticos (EL-SHORBAGY et al. (2019); GIRIMATH; SINGH (2019); LV et al. (2020); WANG et al. (2020); PARK et al. (2022)), essas porcentagens são consideradas elevadas, já que a maioria dos materiais usados como rejuvenescedores são bio-óleos, com viscosidade muito baixa. Mais recentemente, um estudo conduzido por ESPINOSA et al. (2023) avaliou os efeitos de um ligante comercial à base de plantas (Biophalt®) utilizado como agente de reciclagem em dois ligantes asfálticos envelhecidos brasileiros. Os resultados demonstraram o potencial do Biophalt® como um agente eficiente de reciclagem de ligante asfáltico à base de petróleo em proporções mais elevadas (55% - 77%) para atingir um valor de Grau de Alto Desempenho de 70 °C.

Determinação do Parâmetro Glover-Rowe (G-R) para a concentração ótima de biorejuvenecedores do CAP 30/45 envelhecido

[00122] De acordo com os autores (ANDERSON et al. (2011); ROWE et al. (2014); KASSER et al. (2021)), valores do parâmetro G-R acima de 180 kPa geralmente estão associados a pavimentos fissurados. Nesse contexto, o parâmetro G-R foi determinado para medir o desempenho dos biorrejuvenecedores com base na capacidade do asfalto de petróleo de resistir à fissuração em baixas temperaturas (Zhang et al. (2019)). A Figura 9 ilustra o parâmetro Glover-Rowe (G-R) para as misturas de CAP 30/45 rejuvenescido com as porcentagens ótimas de Bio-BCcII e Bio-CACII adicionadas.

[00123] Os resultados foram comparados com o ligante asfáltico (CAP 30/45) envelhecido sem a adição de rejuvenescedores, assim como com a incorporação de 15% de Bio-BCcII e Bio-CACII. Pode-se observar que, com o aumento na adição de Bio-BCcII e Bio-CACII, os valores de G-R podem ser reduzidos. Isso sugere que a adição desses bioagentes pode diminuir a vulnerabilidade do CAP 30/45 aos danos por fissuras, sendo este efeito mais pronunciado com a adição de 30% de Bio-CACII.

Análise química do ligante asfáltico rejuvenescido com a adição de diferentes porcentagens dos bioligantes por FTIR

[00124] Os grupos funcionais das amostras foram determinados de forma qualitativa e quantitativa por análise de FTIR. A análise quantitativa da composição química do ligante asfáltico (CAP 30/45) rejuvenescido com diferentes porcentagens dos bioligantes foi realizada pelo cálculo dos índices de diferentes grupos funcionais relacionados a processos de envelhecimento. Assim, a composição química dos

bioligantes foi estudada pela determinação dos índices de ligação C=O em torno do número de ondas em 1700 cm^{-1} (Eq. 2), C=C localizada em 1600 cm^{-1} (Eq. 3) e S=O em 1030 cm^{-1} (Eq. 4) de acordo com YANG et al., (2015).

$$I_{C=O} = \frac{A_{1700\text{cm}^{-1}}}{\sum A(2000 - 600\text{cm}^{-1})} \quad \text{Eq. (2)}$$

$$I_{C=C} = \frac{A_{1600\text{cm}^{-1}}}{\sum A(2000 - 600\text{cm}^{-1})} \quad \text{Eq. (3)}$$

$$I_{S=O} = \frac{A_{1030\text{cm}^{-1}}}{\sum A(2000 - 600\text{cm}^{-1})} \quad \text{Eq. (4)}$$

Onde:

A_{1700} = Área da banda carbonila (C=O) em 1700 cm^{-1} ;

A_{1600} = Área da banda aromática (C=C) em 1600 cm^{-1} ;

A_{1030} = Área da banda do sulfóxido (S=O) em 1030 cm^{-1} ;

$\sum A(2000 - 600) = A$ soma das bandas refletidas entre $2000 - 600\text{ cm}^{-1}$.

Análise da composição química do ligante asfáltico rejuvenescido utilizando bioligantes

[00125] Durante o processo de envelhecimento, os materiais são expostos ao oxigênio e a temperaturas altas, resultando em diferentes reações químicas, como desidrogenação, condensação e polimerização de compostos aromáticos, etc. (DIEBOLD (1999); REN et al. (2018); YANG et al. (2015)). Essas reações induzem a formação de grupos funcionais polares contendo oxigênio, como o aumento de cetonas (C=O em torno de 1715 cm^{-1}), éster (C=O em torno de 1750 cm^{-1} e 1715 cm^{-1}), grupos aromáticos (C=C em torno de 1600 cm^{-1}) e sulfóxido (S=O em torno de 1030 cm^{-1}) (YANG et al., 2015). Assim, a análise do efeito da adição dos bioligantes no ligante asfáltico envelhecido foi realizada pela determinação dos índices da ligação C=O em torno de 1700 cm^{-1} (Eq. 2), C=C

localizada em 1600 cm^{-1} (Eq. 3) e $\text{S}=\text{O}$ em torno de 1030 cm^{-1} (Eq. 4) de acordo com YANG et al. (2015).

[00126] Os espectros de FTIR do CAP 30/45 envelhecido e modificado, com a adição de diferentes percentagens de Bio-BCcII e Bio-CAcII, são apresentados na Figura 9. Os resultados de FTIR demonstram uma diminuição significativa nos índices de grupos funcionais associados a processos de envelhecimento, principalmente sulfóxidos e compostos aromáticos, com a adição de 42% de Bio-BCcII. No caso de 30% de Bio-CAcII, pode-se observar que os três índices analisados ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{S}=\text{O}$) foram consideravelmente reduzidos em comparação com o CAP 30/45 de referência (Figura 9B (item B) e 9B (item D)). Os resultados observados podem estar relacionados à redução de ácidos, cetonas, ésteres e compostos aromáticos no ligante asfáltico envelhecido (CAP 30/45). Esses resultados sugerem o potencial do uso de Bio-BCcII e Bio-CAcII como rejuvenescedores do CAP 30/45 envelhecido.

[00127] Resultados semelhantes foram observados por PARK et al. (2022), que relataram que bioligantes derivados de subprodutos agrícolas (casca de pinheiro, cascas de nozes, cascas de amendoim e cascas de coco) melhoraram a durabilidade do envelhecimento do ligante asfáltico derivado do petróleo. A adição de 10% desses biomateriais pode reduzir significativamente os índices de ligações oxigenadas ($\text{C}=\text{O}$ e $\text{S}=\text{O}$) do ligante asfáltico envelhecido. Os autores discutiram que as propriedades antioxidantes dos bioligantes analisados podem estar relacionadas ao seu alto teor de compostos fenólicos (>30%). De acordo com a literatura, compostos

fenólicos são um importante grupo químico de agentes antioxidantes. A capacidade antioxidante dos fenóis está diretamente relacionada à sua capacidade de capturar radicais livres, levando à interrupção da propagação da cadeia radical de oxidação. Assim, biomateriais com alto teor de compostos fenólicos são promissores como agentes antioxidantes para reciclar ligantes asfálticos envelhecidos (PAHLAVAN et al. (2022); PARK et al. (2022); HU et al. (2022)).

[00128] A presente invenção mostra que as frações de celulignina derivadas do pré-tratamento de bagaço de cana-de-açúcar e casca do arroz são matérias-primas promissoras para a produção de bioligantes aplicados na cadeia de pavimentação em comparação com a utilização de biomassa "*in natura*" como matéria-prima. Dessa forma, essa invenção amplia a incorporação destes subprodutos com alto conteúdo de lignina dentro de um contexto de biorrefinaria, consolidando esta tecnologia.

[00129] Em uma análise abrangente dos resultados obtidos na presente invenção, pode-se dizer que biomateriais produzidos a partir da pirólise lenta de materiais ricos em lignina podem ser utilizados como agentes rejuvenescedores de asfalto, devido a seu conteúdo de compostos antioxidantes (por exemplo, fenóis). Além disso, os bioligantes geram um efeito rejuvenescedor no ligante asfáltico envelhecido, os resultados mostraram que esses biomateriais podem ser aplicados em porcentagens maiores que 30 % para substituir parcialmente ligantes asfálticos derivados de petróleo. A utilização de biomateriais obtidos de biomassa lignocelulósica em porcentagens altas para a substituição parcial de ligantes

asfálticos derivados do petróleo tem mostrado resultados desfavoráveis devido ao conteúdo de compostos hidrofílicos e voláteis derivados da pirólise dos carboidratos presentes na matéria-prima. O uso da celulignina, no entanto, em princípio não seria adequado para obtenção de agentes rejuvenescedores que podem ser aplicados em percentagens maiores de 30%, mais especificamente, 30% a 42%, pois o conteúdo de carboidratos na matéria-prima ainda é elevado devido à presença de grande quantidade de celulose na matéria-prima. Assim, considerando o resultado inesperado da presente invenção, esta não poderia ser diretamente dedutível de outras patentes. Além disso, o uso de percentagens maiores de biomateriais para substituir derivados de petróleo apresentam várias vantagens como a redução da demanda do petróleo, e a redução das emissões de gases de efeito estufa acopladas ao aproveitamento de subprodutos gerados por outros processos industriais como o setor agrícola.

REFERÊNCIAS

[00130] **AASHTO** (2013) Standard method of test for effect of heat and air on a moving film of asphalt binder (rolling thin-film oven test). 2013

[00131] **AASHTO** T 240-09. Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV), FHWA Multi-Regional Asphalt Training and Certification Group. 2009

[00132] **ASTM D 4442-92**. Standard Test Methods for Direct **Moisture** Content Measurement of Wood and Wood-Base Materials. 2003.

[00133] **ASTM D482**. Standard Test Method for Ash from Petroleum Products. 2019.

[00134] **ASTM D7175-15**. Standard Test Method for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer. 2015

[00135] **ASTM D7643-16**. Revision of D7643-16 Standard Practice for Determining the Continuous Grading Temperatures and Continuous Grades for PG Graded Asphalt Binders. 2021

[00136] FINI, Elham H. et al. Preparation and uses of bio-adhesives EP2898037-A1. 21 set. 2012. Concessão: 10 Set. 2018.

[00137] ABO-SHANAB, Z. L. et al. Improved dynamic mechanical properties of sustainable bio-modified asphalt using agriculture waste. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 22, n. 7, p. 905-911, 2021.

[00138] ABO-SHANAB, Z. L.; RAGAB, A. A.; NAGUIB, Hamdy M. Improved dynamic mechanical properties of sustainable bio-modified asphalt using agriculture waste. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 22, n. 7, p. 905-911, 2021.

[00139] **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 10, no 12, p. 3892-3908, 2022.

[00140] AHMAD, Malik Farooq et al. Assessment of sugar cane bagasse bio-oil as **an** environmental friendly alternative for pavement engineering applications. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 23, n. 8, p. 2761-2772, 2022.

[00141] AHMED, R. B. et al. Effect of rejuvenator type and dosage on rheological properties of short-term aged binders. **Materials and Structures**, v. 54, n. 3, p. 1-18, 2021.

[00142] **ALAMAWI M. Y. et al. Investigation** on physical, thermal and chemical properties of palm kernel oil polyol bio-based binder as a replacement for bituminous binder. **Construction and Building Materials**, vol. 204, p. 122-131, 2019.

[00143] AL-SABAEI, A. M. et al. Evaluation of the high-temperature rheological performance of tire pyrolysis oil-modified bio-asphalt. **International Journal of Pavement Engineering**, p. 1-16, 2021.

[00144] ANDERSON, R. Michael, et al. "Evaluation of the relationship between asphalt binder properties and non-load related cracking." **Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists** 80, 2011).

[00145] ANTUNES, F. et al. Multi-scale study of the integrated use of the carbohydrate fractions of sugarcane bagasse for ethanol and xylitol production. **Renewable Energy**, v. 163, p. 1343-1355, 2021.

[00146] ARNOLD, S. et al. Biotechnological perspectives of pyrolysis oil for a bio-based economy. **Trends in Biotechnology**, 2017, vol. 35, no 10, p. 925-936.

[00147] BA T. et al. Colloidal properties of bio-oils obtained by vacuum pyrolysis of softwood bark. Characterization of water-soluble and water-insoluble fractions. **Energy & Fuels**, v. 18, n. 3, p. 704- 712, 2004.

[00148] BARBOSA, F. G. et al. Production, Physicochemical and Structural Characterization of a Bioemulsifier Produced in a Culture Medium Composed of Sugarcane Bagasse Hemicellulosic Hydrolysate and Soybean Oil

in the Context of Biorefineries. **Fermentation**, v. 8, n. 11, p. 618, 2022.

[00149] BARUAH, J. et al. Recent trends in the pretreatment of lignocellulosic biomass for value-added products. **Frontiers in Energy Research**, v. 6, p. 141, 2018.

[00150] BAUMGARDNER G. L. et al. Quantitative analysis of functional polymer in recycled tyre rubber used in modified asphalt binders. **Road materials and pavement design**, 2014, vol. 15, no supl, p. 263-278.

[00151] CAI, J. et al. Review of physicochemical properties and analytical characterization of lignocellulosic biomass. **Renewable and sustainable energy reviews**, v. 76, p. 309-322, 2017.

[00152] CAO D.; HE M.; WU X.; ZHANG H.; SONG Z.; ZHAO L. **Biological asphalt and its preparation method**. CN103396818A. Depósito: 25 Jun. 2013. Concessão: 20 Nov. 2015.

[00153] CARO, S. et al. Studying the impact of biomodifiers produced from agroindustrial wastes on asphalt binders. **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 369-380, 2016.

[00154] CASTRO-ALONSO, Maria Jose, et al. Physicochemical and aging characterisation of bio-binders from pine wood resin for paving applications. **Road Materials and Pavement Design**, 2023, vol. 24, no supl, p. 229-244.0

[00155] CHEN, M. et al. High temperature properties of rejuvenating recovered binder with rejuvenator, waste cooking and cotton seed oils. **Construction and Building Materials**, 2014, vol. 59, p. 10-16.

[00156] CONAB- Companhia Nacional de Abastecimento, Acompanhamento da safra brasileira., 2023. Available in: <https://www.conab.gov.br/info-agro/safras/cana/boletim-da-safra-de-cana-de-acucar>. (Acesso em 03 de Dezembro 2023).

[00157] **Construction and Building Materials**, vol. 102, p. 496-504, 2016.

[00158] DA SILVA, Ayla Sant'Ana et al. Constraints and advances in high-solids enzymatic hydrolysis of lignocellulosic biomass: a critical review. **Biotechnology for biofuels**, v. 13, n. 1, p. 1-28, 2020.

[00159] DHASMANA, Heena; SANCHEZ, Xiomara; ROMERO, Laura. An Exploratory Study on the Use of Biobinder Derived from Brewer's Spent Grains as an Asphalt Modifier. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2023, vol. 35, no 5, p. 04023070.

[00160] DIEBOLD J. P. A review of the chemical and physical mechanisms of the storage stability of fast pyrolysis bio-oils. 1999.

[00161] DING, Y. et al. Development of bio-oil and bio asphalt by hydrothermal liquefaction using lignocellulose. **Journal of Cleaner Production**, v. 288, p. 125586, 2021.

[00162] DONG, Z. et al. Performance evaluation of bio-based asphalt and asphalt mixture and effects of physical and chemical modification. **Road Materials and Pavement Design**, vol. 21, no 6, p. 1470- 1489, 2020.

[00163] ELKASHEF, M. et al. Preliminary examination of soybean oil derived material as a potential rejuvenator through Superpave criteria and asphalt bitumen rheology. **Construction**

and Building Materials, vol. 149, p. 826-836, 2017.

[00164] EL-SHORBAGY, A. M.; EL-BADAWY, S. M.; GABR, A. R. Investigation of waste oils as rejuvenators of aged bitumen for sustainable pavement. **Construction and Building Materials**, v. 220, p. 228-237, 2019.

[00165] ESPINOSA, Leidy V. et al. Multi-scale study of bio-binder mixtures as surface layer: Laboratory evaluation and field application and monitoring. **Construction and Building Materials**, v. 287, p. 122982, 2021.

[00166] ESPINOSA, Leidy V., et al. "Dose Methodology and Rejuvenating Effect of a Plant-Based Biobinder in Aged Asphalt Binders." **Transportation Research Record**, 2023.

[00167] FANG, W. et al. Purification and characterization of kraft lignin. **Holzforschung**, v. 69, n. 8, p. 943- 950, 2015.

[00168] FENG, L.; LIU, J.; HU, L. Rheological behavior of asphalt binder and performances of asphalt mixtures modified by waste soybean oil and lignin. **Construction and Building Materials**, v. 362, p. 129735, 2023.

[00169] FERNÁNDEZ-GÓMEZ, Wilmar Darío; RONDÓN QUINTANA, H.; REYES LIZCANO, Fredy. A review of asphalt and asphalt mixture aging: Una revisión. *Ingenieria e investigacion*, 2013, vol. 33, no 1, p. 5-12.

[00170] FIGUEIREDO, P. et al. Properties and chemical modifications of lignin: Towards lignin-based nanomaterials for biomedical applications. **Progress in Materials Science**, v. 93, p. 233-269, 2018.

[00171] FINI E. H. **Preparation and uses of bio-**

adhesives. US20190112454A1. Depositante: FINI E. H. Depósito: 21 set. 2012. Concessão: 10 Set. 2018.

[00172] FINI E.; DENG S. **Biorejuvenators.** US2021147751A1. Depositante: FINI E. Depósito: 20 Nov. 2020. Concessão: 20 May. 2021.

[00173] FINI, E. H. et al. Chemical characterization of biobinder from swine manure: Sustainable modifier for asphalt binder. **Journal of Materials in Civil Engineering**, v. 23, n. 11, p. 1506-1513, 2011.

[00174] FINI, E. H. et al. Partial replacement of asphalt binder with bio-binder: tipitesization and modification. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 13, n.6, p. 515-522, 2012.

[00175] GAO, Junfeng, et al. Rheological behavior and sensitivity of wood-derived bio-oil modified asphalt binders. **Applied sciences**, 2018, vol. 8, no 6, p. 919.

[00176] GAUDENZII, Elena, et al. Performance assessment of asphalt mixture produced with a bio-based binder. **Materials**, 2021, vol. 14, no 4, p. 918.

[00177] GIRIMATH, S.; SINGH, D. Effects of bio-oil on performance characteristics of base and recycled asphalt pavement binders. **Construction and Building Materials**, vol. 227, p. 116684, 2019.

[00178] GONG, M. et al. Physical-chemical properties of aged asphalt rejuvenated by bio-oil derived from biodiesel residue. **Construction and Building Materials**, vol. 105, p. 35-45, 2016.

[00179] GUARIN, Alvaro, et al. An extensive laboratory

investigation of the use of bio-oil modified bitumen in road construction. **Construction and Building Materials**, 2016, vol. 106, p. 133-139.

[00180] HASSAN E. M. et al. "Characterization of Fast Pyrolysis Bio-oils Produced from Pretreated Pine Wood. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, 154(1), 3-13, 2009.

[00181] HE, M. et al. Comparative analysis of bio-binder properties derived from different sources.

[00182] HILL, B. et al. Low-temperature performance characterization of biomodified asphalt mixtures that contain reclaimed asphalt pavement. **Transportation research record**, vol. 2371, no 1, p. 49-57, 2013.

[00183] HOANG, A. T. et al. Acid-based lignocellulosic biomass biorefinery for bioenergy production: Advantages, application constraints, and perspectives. **Journal of environmental management**, v. 296, p. 113194, 2021.

[00184] HUNG, Albert M., et al. Intermolecular interactions of isolated bio-oil compounds and their effect on bitumen interfaces. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, vol. 5, no 9, p. 7920-7931, 2017.

[00185] HOSSEINNEZHAD, S. et al. Physiochemical characterization of synthetic bio-oils produced from bio-mass: a sustainable source for construction bio-adhesives. **RSC advances**, vol. 5, no 92, p. 75519- 75527, 2015.

[00186] INGRASSIA, L. P. et al. Investigating the "circular propensity" of road bio-binders: Effectiveness in hot recycling of reclaimed asphalt and recyclability potential. **Journal of Cleaner Production**, v. 255, p. 120193, 2020.

[00187] INGRASSIA, L. P.; CANESTRARI, Francesco. VECD analysis to investigate the performance of long-term aged bio-asphalt mixtures compared to conventional asphalt mixtures. **Road Materials and Pavement Design**, v. 23, n. 12, p. 2697-2712, 2022.

[00188] REN, Zhibin, et al. Effect of reclaimed bio-oil and waste crumb rubber on bitumen viscoelasticity. **International Journal of Pavement Engineering**, p. 1-11, 2022.

[00189] HE, Min, et al. Comparative analysis of bio-binder properties derived from different sources. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 20, n. 7, p. 792-800, 2019.

[00190] JALKH, Rita et al. Assessment of the physico-chemical properties of waste cooking oil and spent coffee grounds oil for potential use as asphalt binder rejuvenators. **Waste and Biomass Valorization**, v. 9, n. 11, p. 2125-2132, 2018.

[00191] JIANG, X. et al. Thermochemical liquefaction of wheat straw and its effectiveness as an extender for asphalt binders: Characterization of liquefied products and potential opportunities. **Construction and Building Materials**, vol. 305, p. 124769, 2021.

[00192] JONGBERG, S.; LUND, Marianne N.; SKIBSTED, L. H. Protein oxidation in meat and meat products. Challenges for antioxidative protection. En Global food security and wellness. **Springer**, New York, NY, p. 315-337, 2017.

[00193] LV, Songtao, et al. Laboratory experiments of various bio-asphalt on rheological and microscopic properties. **Journal of Cleaner Production**, vol. 320, p. 128770, 2021.

[00194] KAN, T.; STREZOV, V.; EVANS, T. J. Lignocellulosic biomass pyrolysis: A review of product properties and effects of pyrolysis parameters. **Renewable and sustainable energy reviews**, 2016, vol. 57, p. 1126-1140.

[00195] KIM, J. S.; LEE, Y. Y.; KIM, T. H. A review on alkaline pretreatment technology for bioconversion of lignocellulosic biomass. **Bioresource technology**, 2016, vol. 199, p. 42-48.

[00196] LEI, Y. et al. Shear property, high-temperature rheological performance and low-temperature flexibility of asphalt mastics modified with bio-oil. **Construction and Building Materials**, v. 174, p. 30-37, 2018.

[00197] LI, H.; XIA, S.; MA, P. Upgrading fast pyrolysis oil: Solvent-anti-solvent extraction and blending with diesel. **Energy Conversion and Management**, v. 110, p. 378-385, 2016.

[00198] LIN, H. et al. Characterization of rheological properties and aging performance of bitumen modified by bio-oil from bamboo charcoal production. **Journal of Cleaner Production**, v. 338, p. 130678, 2022.

[00199] LIU, Q. et al. Feasibility analysis of bio-binder as non-petroleum alternative for bituminous materials.

[00200] LV, Songtao. et al. Laboratory experiments of various bio-asphalt on rheological and microscopic properties. *Journal of Cleaner Production*. 320, 128770.

[00201] LYU, Lei, et al. Unraveling the modification mechanisms of waste bio-oils and crumb rubber on asphalt binder based on microscopy and chemo-rheology. **Resources, Conservation and Recycling**, vol. 185, p. 106447, 2022.

[00202] MAHSSIN, Z. Y., et al. Converting Biomass into Bio-Asphalt-A Review. **En IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**. IOP Publishing, p. 012066, 2021.

[00203] MALJAEI, Hamid et al. Effect of cement partial substitution by waste-based biochar in mortars properties. **Construction and Building Materials**, v. 301, p. 124074, 2021.

[00204] MARCELINO, P. R. F. et al. Biosurfactants produced by *Scheffersomyces stipites* cultured in sugarcane bagasse hydrolysate as new green larvicides for the control of *Aedes aegypti*, a vector of neglected tropical diseases. **PloS one**, v. 12, p. 11, 2017.

[00205] GAUDENZI, Elena, et al. Performance assessment of asphalt mixture produced with a bio-based binder. **Material**, vol. 14, no 4, p. 918, 2021.

[00206] LIU, Quan, et al. **Materials Research Express**, v. 6, n. 12, p. 125115, 2020.

[00207] MCCURDY A. T. **Bio-based additive for asphalt**. US2020131403A1. Depositante: MCCURDY A.

[00208] MIRANDA, Nahieh Toscano, et al. Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 149, p. 111394, 2021.

[00209] MIRANDA, Nahieh Toscano, et al. Sugarcane bagasse pyrolysis: A review of operating conditions and products properties. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol. 149, p. 111394, 2021.

[00210] MOHAMMAD, L. N. et al. Laboratory evaluation of asphalt mixtures that contain biobinder technologies.

Transportation research record, 2013, vol. 2371, no 1, p. 58-65.

[00211] MORYA, R. et al. Biovalorization of lignin derived compounds with molasses as co-substrate for polyhydroxyalkanoate production. **Environmental Technology & Innovation**, vol. 23, p. 101695, 2021.

[00212] MURPHY T.; RICE C.; GUERRA J. **Methods and compositions for asphalt rejuvenation**. US2021095429A1. Depositante: MURPHY T. Depósito: 28 Sep. 2019. Concessão: 01 Abr. 2021.

[00213] NAYAK, P.; SAHOO, U. C. A rheological study on aged binder rejuvenated with Pongamia oil and Composite castor oil. **International Journal of Pavement Engineering**, v. 18, n. 7, p. 595-607, 2017.

[00214] OLDHAM, D. J. The feasibility of rejuvenating aged asphalt with bio-oil from swine manure. 2015. Tesis Doctoral. North Carolina Agricultural and Technical State University.

[00215] PAHLAVAN F. et al. Phenol-rich bio-oils as free-radical scavengers to hinder oxidative aging in asphalt binder. **Resources, Conservation and Recycling**, 2022, vol. 187, p. 106601.

[00216] PARK, K. et al. Biomass Waste to Produce Phenolic Compounds as Antiaging Additives for Asphalt.

[00217] PFAENDTNER, J.; BROADBELT, L. J. Elucidation of structure-reactivity relationships in hindered phenols via quantum chemistry and transition state theory. **Chemical engineering science**, 2007, vol. 62, no 18-20, p. 5232-5239.

[00218] PINOMAA, O., 1991. **Dyeable pavement material**. Depositante: O. Pinomaa. US5021476-A. Déposito: 27 ago. 1987. Concessão: 04 Jun. 1991.

[00219] POH, C. C. et al. Effect of fast pyrolysis bio-oil from palm oil empty fruit bunch on bitumen properties. In: IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **IOP Publishing**, 2018. p. 012053.

[00220] PORTUGAL, A. C. X. et al. Rheological performance of soybean in asphalt binder modification. **Road Materials and Pavement Design**, v. 19, n. 4, p. 768-782, 2018.

[00221] PURKAIT, M. K.; HALDAR, D. Lignocellulosic Biomass to Value-Added Products: Fundamental Strategies and Technological Advancements. **Elsevier**, 2021.

[00222] RAFIQ, W. et al. Modeling and design optimization of reclaimed asphalt pavement containing crude palm oil using response surface methodology. **Construction and Building Materials**, v. 291, p. 123288, 2021.

[00223] RAMAN, N. A. A. et al. A review on the application of bio-oil as an additive for asphalt. **Jurnal Teknologi**, vol. 72, no 5, 2015.

[00224] RAOUF, M. A.; WILLIAMS, R. C. Determination of pre-treatment procedure required for developing bio-binders from bio-oils. In: **2009 Mid-Continent Transportation Research Symposium** Iowa Department of Transportation Iowa State University, Ames University of Northern Iowa, Cedar Falls National Center for Freight and Infrastructure Research and Education (CFIRE) Wisconsin Department of Transportation. 2009.

[00225] RAOUF, M. A.; WILLIAMS, R. C. Temperature and shear susceptibility of a nonpetroleum binder as a pavement material. **Transportation research record**, v. 2180, n. 1, p. 9-18, 2010.

[00226] REINKE G. H.; BAUMGARDNER G. L.; HANZ A. U. **RECYCLING OF STEROL- CONTAINING ASPHALT BINDER** US20210017386A1. Depositante: **REINKE G. H.** Depósito:

[00227] REN, Z., HUANG, L., LI, Z., GU, Z., TAN, Y. (2023). Effect of reclaimed bio-oil and waste crumb rubber on bitumen viscoelasticity. *International Journal of Pavement Engineering*, 24(2), 2065000.

[00228] FERNÁNDEZ-GÓMEZ, W. D.; RONDÓN QUINTANA, H.; REYES LIZCANO, F. Review of asphalt and asphalt mixture aging: Una revisión. **Ingenieria e investigacion**, v. 33, n. 1, p. 5-12, 2013.

[00229] ROWE, G.; KING, G.; ANDERSON, M. The influence of binder rheology on the cracking of asphalt mixes in airport and highway projects. *Journal of Testing and Evaluation*, 2014, vol. 42, no 5, p. 1063-1072.

[00230] SAADATKHAH, Nooshin, et al. Experimental methods in chemical engineering: thermogravimetric analysis-TGA. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, vol. 98, no 1, p. 34-43, 2020.

[00231] SAITO, T. et al. Turning renewable resources into value-added polymer: development of lignin-based thermoplastic. **Green Chemistry**, 2012, vol. 14, no 12, p. 3295-3303.

[00232] SINDHU, Raveendran; BINOD, Parameswaran;

PANDEY, Ashok. Biological pretreatment of lignocellulosic biomass-an overview. *Bioresource technology*, v. 199, p. 76-82, 2016.

[00233] SIRIN, O.; PAUL, D. K.; KASSEM, E. State of the art study on aging of asphalt mixtures and use of antioxidant additives. **Advances in Civil Engineering**, v. 2018, 2018.

[00234] SOLARTE-TORO, J. C. et al. Acid pretreatment of lignocellulosic biomass for energy vectors production: a review focused on operational conditions and techno-economic assessment for bioethanol production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2019, vol. 107, p. 587-601.

[00235] SOREK, N. et al. The implications of lignocellulosic biomass chemical composition for the production of advanced biofuels. **Bioscience**, v. 64, n. 3, p. 192-201, 2014.

[00236] STANKOVIKJ F.; GARCIA-PEREZ M. TG-FTIR Method for the Characterization of Bio-oils in Chemical Families. **Energy & Fuels**, v. 31, n. 2, p. 1689-1701, 2017.

[00237] STEFANIDIS, S. D. et al. A study of lignocellulosic biomass pyrolysis via the pyrolysis of cellulose, hemicellulose and lignin. **Journal of analytical and applied pyrolysis**, vol. 105, p. 143-150, 2014.

[00238] SU, N. et al. Productions and applications of bio-asphalts-A review. **Construction and Building Materials**, v. 183, p. 578-591, 2018.

[00239] SUN, Z. et al. Properties of asphalt binder modified by bio-oil derived from waste cooking oil. *Construction and Building Materials*. 102, (2016): 496-504.

[00240] Sutapa Das, Vaibhav V. Goud. RSM-optimised slow pyrolysis of rice husk for bio-oil production and its upgradation. **Energy** V. 225, 120161, 2021. ISSN 0360-5442, <https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.120161>.

[00241] MCCURDY A. T. Bio-based additive for asphalt. US2020131403A1. Depósito: 23 Out. 2019. Concessão: 30 Abr. 2020.

[00242] TARAR, M. A. et al. Evaluation of Resilience Parameters of Soybean Oil-Modified and Unmodified Warm-Mix Asphalts—A Way Forward towards Sustainable Pavements. **Sustainability**, v. 14, n. 14, p. 8832, 2022.

[00243] TRIPATHI, M. S. et al. Effect of process parameters on production of biochar from biomass waste through pyrolysis: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 55, 467-481, 2016.

[00244] UCHOA, A. F. J. et al. Bio-based palm oil as an additive for asphalt binder: Chemical characterization and rheological properties. **Construction and Building Materials**, vol. 285, p. 122883, 2021.

[00245] ULLAH, S.; ZAIDI, S. B. A.; AMAN, A. Evaluating the Properties of Bio-oil Modified Bitumen Derived from Cotton Stalk Waste. In: **International Conference on Engineering, Technology and Social Science (ICONETOS 2020)**. Atlantis Press, 2021. p. 599-606.

[00246] VELVIZHI, G. et al. Integrated biorefinery processes for conversion of lignocellulosic biomass to value added materials: Paving a path towards circular economy. **Bioresource Technology**, v. 343, p. 126151, 2022.

[00247] VIEIRA, F. R. et al. Optimization of slow

pyrolysis process parameters using a fixed bed reactor for biochar yield from rice husk. **Biomass and Bioenergy**, v. 132, p. 105412, 2020.

[00248] WANG, Q. et al. Effects of Tung Oil Composite Regenerating Agent on Rheological Properties and Microstructures of Reclaimed Asphalt Binder. **Materials**, vol. 15, no 9, p. 3197, 2022.

[00249] WEIR, A. et al. Renewable binders from waste biomass for road construction: A review on thermochemical conversion technologies and current developments. **Construction and Building Materials**, v. 330, p. 127076, 2022.

[00250] WILLIAMS, R. C.; METWALLY, M. A. R. M.; BROWN, R. C. **Bio-oil formulation as an asphalt substitute**. US9200161-B2. Depositante: WILLIAMS, R. C. Depósito: 1 Jun. 2010. Concessão: 1 Dic. 2015.

[00251] XUEJUAN Y.; **Modified biological asphalt material, preparation method thereof and application of material**. CN109735120A. Depositante: XUEJUAN Y. Depósito: 15 Nov. 2015. Concessão: 10 May. 2019.

[00252] YANG X.; MILLS-BEALE J.; YOU, Z. Chemical characterization and oxidative aging of bio-asphalt and its compatibility with petroleum asphalt. **Journal of cleaner production**, vol. 142, p. 1837-1847, 2017.

[00253] YANG, Xu; YOU, Zhanping; MILLS-BEALE, Julian. Asphalt binders blended with a high percentage of biobinders: Aging mechanism using FTIR and rheology. **Journal of Materials in Civil Engineering**, 2015, vol. 27, no 4, p. 04014157.

[00254] YOGALAKSHMI, K. N. et al. Lignocellulosic

biomass-based pyrolysis: A comprehensive review. 286 (2022): 131824.

[00255] ZAHOOOR, M, et al. Recycling asphalt using waste bio-oil: A review of the production processes, properties and future perspectives. **Process Safety and Environmental Protection**, vol. 147, p. 1135-1159, 2021.

[00256] ZENG, M. et al. Evaluation of asphalt binder containing castor oil-based bioasphalt using conventional tests. **Construction and Building Materials**, v. 126, p. 537-543, 2016.

[00257] ZHANG, Hanyu, et al. Effect of long-term laboratory aging on rheological properties and cracking resistance of polymer-modified asphalt binders at intermediate and low temperature range. **Construction and Building Materials**, 2019, vol. 226, p. 767-777.

[00258] ZHANG H. **Preparation method of pig manure bio-oil, bio-asphalt prepared from pig manure, and use of bio-asphalt**. WO2022057168A1. Depositante: ZHANG J. Depósito: 21 Sep. 2020. Concessão: 24 Mar. 2022.

[00259] ZHANG, R. et al. Optimization of bio-asphalt using bio-oil and distilled water. **Journal of Cleaner Production**, vol. 165, p. 281-289, 2017.

[00260] ZHANG, Y. et al. Effect of Bio-oil on Rheology and Chemistry of Organosolv Lignin-Modified Bitumen. **Journal of Materials in Civil Engineering**, vol. 34, no 4, p. 04022009, 2022.

[00261] ZHANG, Z. et al. A comprehensive review of bio-oil, bio-binder and bio-asphalt materials: Their source,

composition, preparation and performance. **Journal of Traffic and Transportation Engineering (English Edition)**, 2022.

[00262] ZHENG, W. et al. Mechanism and rheological characterization of MDI modified Wood-Based Bio- Oil asphalt. **Construction and Building Materials**, vol. 309, p. 125113, 2021.

[00263] ZHOU X. et al. Effects of pyrolysis parameters on physicochemical properties of biochar and bio-oil and application in asphalt. **Science of The Total Environment**, vol. 780, p. 146448, 2021.

[00264] ZHU, H. et al. Recycling long-term-aged asphalts using bio-binder/plasticizer-based rejuvenator. **Construction and building materials**, v. 147, p. 117-129, 2017.

[00265] ZOFKA, A.; YUT, I. Investigation of rheology and aging properties of asphalt binder modified with waste coffee grounds. **Alternative Binders for Sustainable Asphalt Pavements**, p. 61, 2012.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo biotecnológico para a produção de bioligante caracterizado por compreender as seguintes etapas:

(a) pré-tratamento dos subprodutos agroindustriais a serem utilizados como matéria-prima;

(b) produção de bio-óleo a partir da pirólise lenta das biomassas "*in natura*" e pré-tratadas; e

(c) seleção dos bioligantes através do processo de "*upgrading*" II dos bio-óleos.

2. Processo biotecnológico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima da etapa (a) compreende os subprodutos agroindustriais provenientes do bagaço ou da palha de cana-de-açúcar e da casca de arroz.

3. Processo biotecnológico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que pré-tratamento dos subprodutos agroindustriais é um pré-tratamento químico utilizando ácido.

4. Processo biotecnológico, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo fato de que o ácido do pré-tratamento é o ácido sulfúrico diluído.

5. Processo biotecnológico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que a matéria-prima da pirólise lenta da etapa (b) são as biomassas lignocelulósicas "*in natura*" e celulignina derivada do pré-tratamento ácido da etapa (a).

6. Processo biotecnológico, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que as condições reacionais da pirólise lenta das biomassas "*in natura*" e

pré-tratadas da etapa (a) foram realizadas com uma massa inicial seca de aproximadamente 450 - 550g, à temperatura de 450 - 550 °C, sob a atmosfera de N₂ (50 - 100 mL/min⁻¹), com taxa de aquecimento de 10 - 30 °C/min, com um tempo de residência de 10 - 60 min gerando frações sólida e líquida.

7. Processo biotecnológico, de acordo com a reivindicação 6, **caracterizado** pelo fato de que a fração sólida gerada na pirólise lenta compreende o biocarvão e a fração líquida compreende o bio-óleo, em que o biocarvão foi retirado através de filtração resfriado a temperatura de 20 - 35 °C e o bio-óleo foi coletado, refrigerado a temperatura de 4 - 10 °C e armazenado em frascos escuros.

8. Processo biotecnológico, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que a etapa de seleção de bioligantes através do processo de "upgrading" II dos bio-óleos da etapa (c) consiste na extração com solvente e, posterior, destilação.

9. Processo biotecnológico, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o solvente da extração da etapa (c) consiste no diclorometano na relação de 10:10 com a fração insolúvel do bio-óleo.

10. Bioligante obtido pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 9 **caracterizado** por compreender compostos alifáticos e compostos aromáticos compreendendo as seguintes características físico-químicas: pH entre 2 e 3 e teor de umidade entre 7% e 13%.

11. Bioligante, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que os compostos alifáticos (C2 - C20) compreendem ácidos orgânicos, álcoois, aldeídos, éteres, ésteres, cetonas e alcanos.

12. Bioligante, de acordo com a reivindicação 10, **caracterizado** pelo fato de que os compostos aromáticos compreendem compostos fenólicos de C7-C8.

13. Bioligante, de acordo com a reivindicação 12, **caracterizado** por pelo fato de que os compostos fenólicos compreendem creosol, guaiacóis, siringóis, furanos 3-etilfenol e 4-etilguaiacol.

14. Uso do bioligante conforme definido em qualquer uma das reivindicações 10 a 13 **caracterizado** por ser aplicado como agente rejuvenescedor de asfalto envelhecido (CAP 30/45) em percentagens de 30% a 42%.

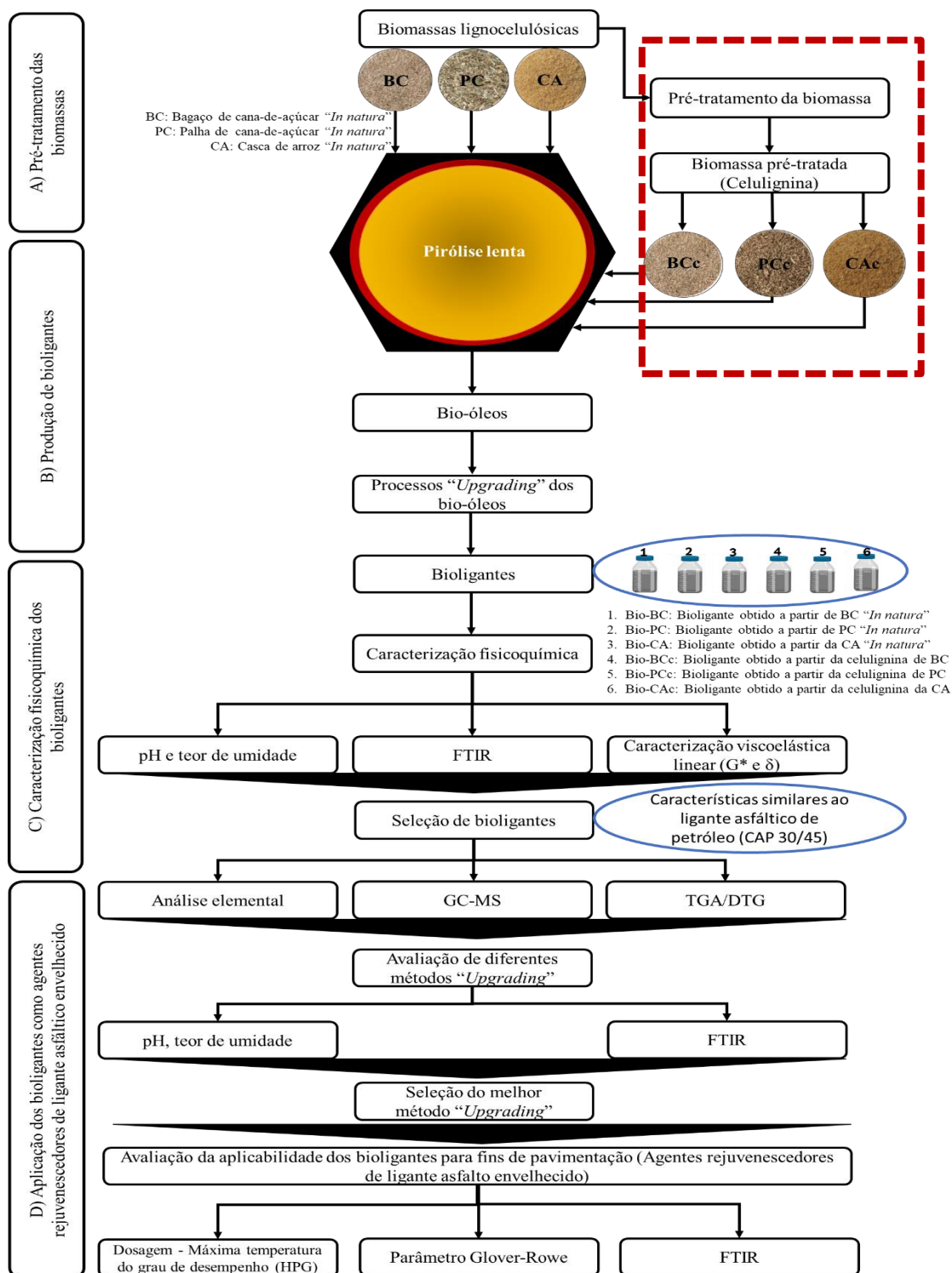


FIGURA 1

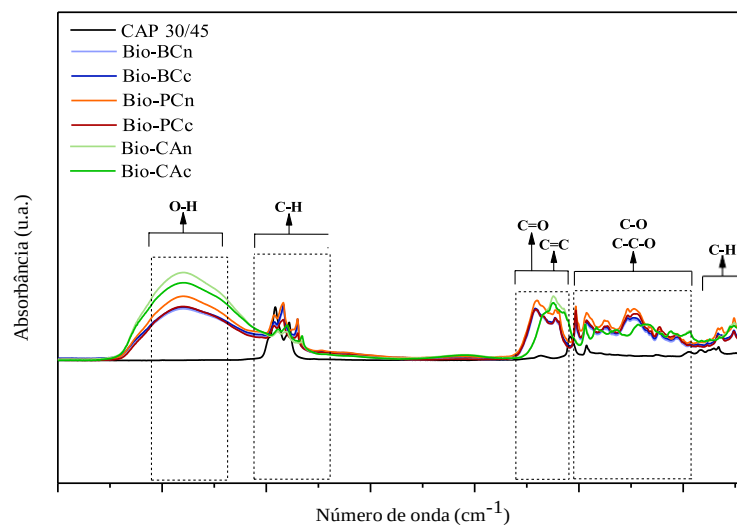


FIGURA 2

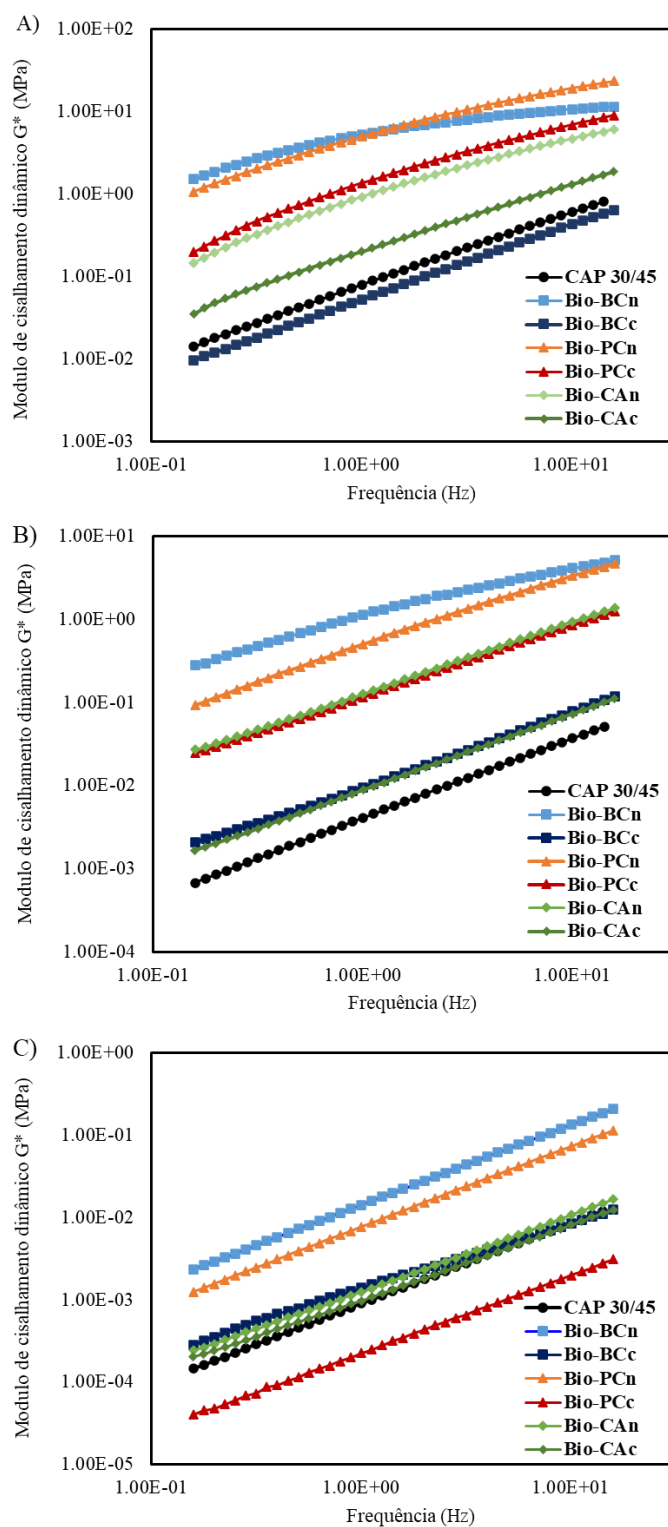


FIGURA 3

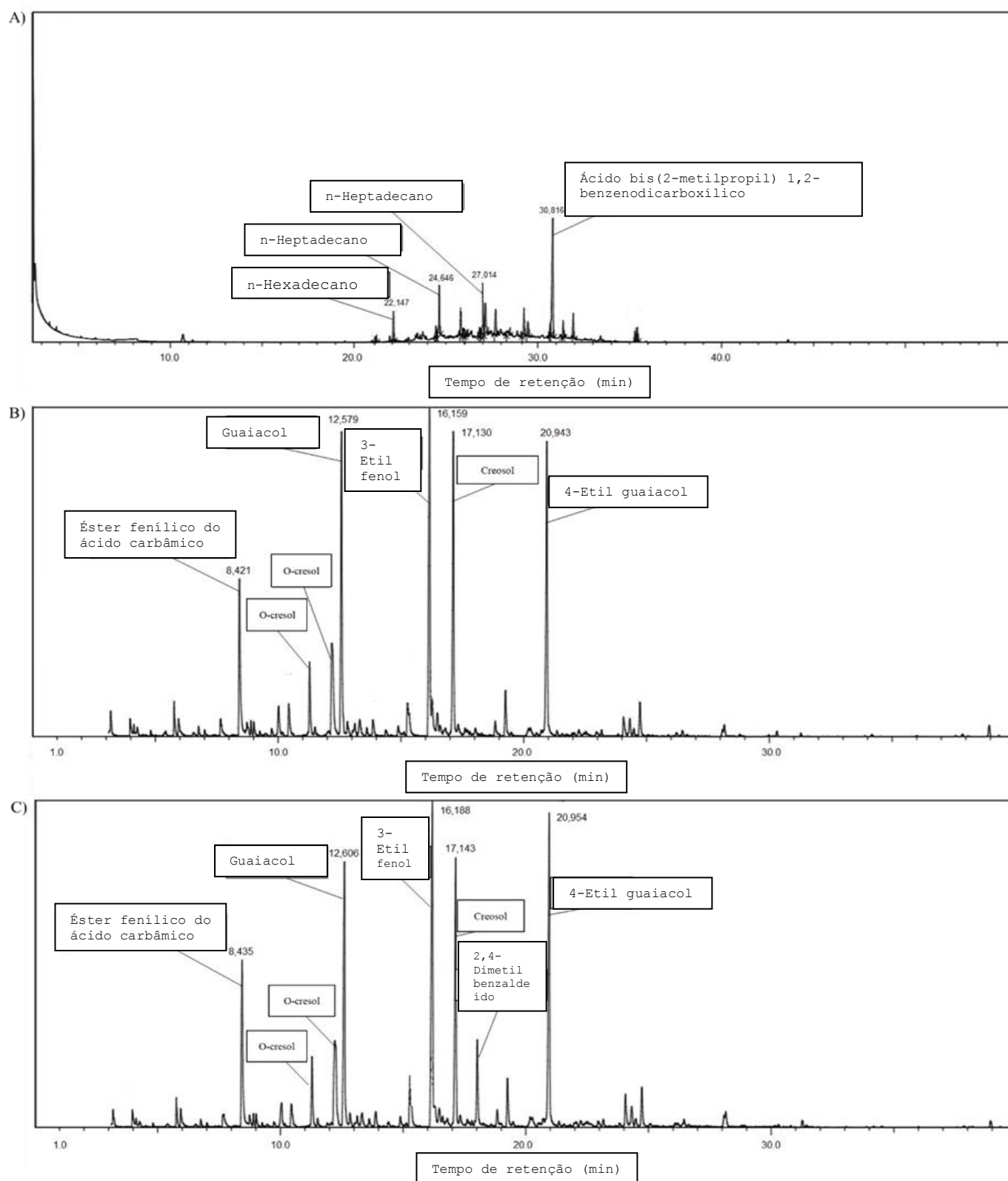


FIGURA 4

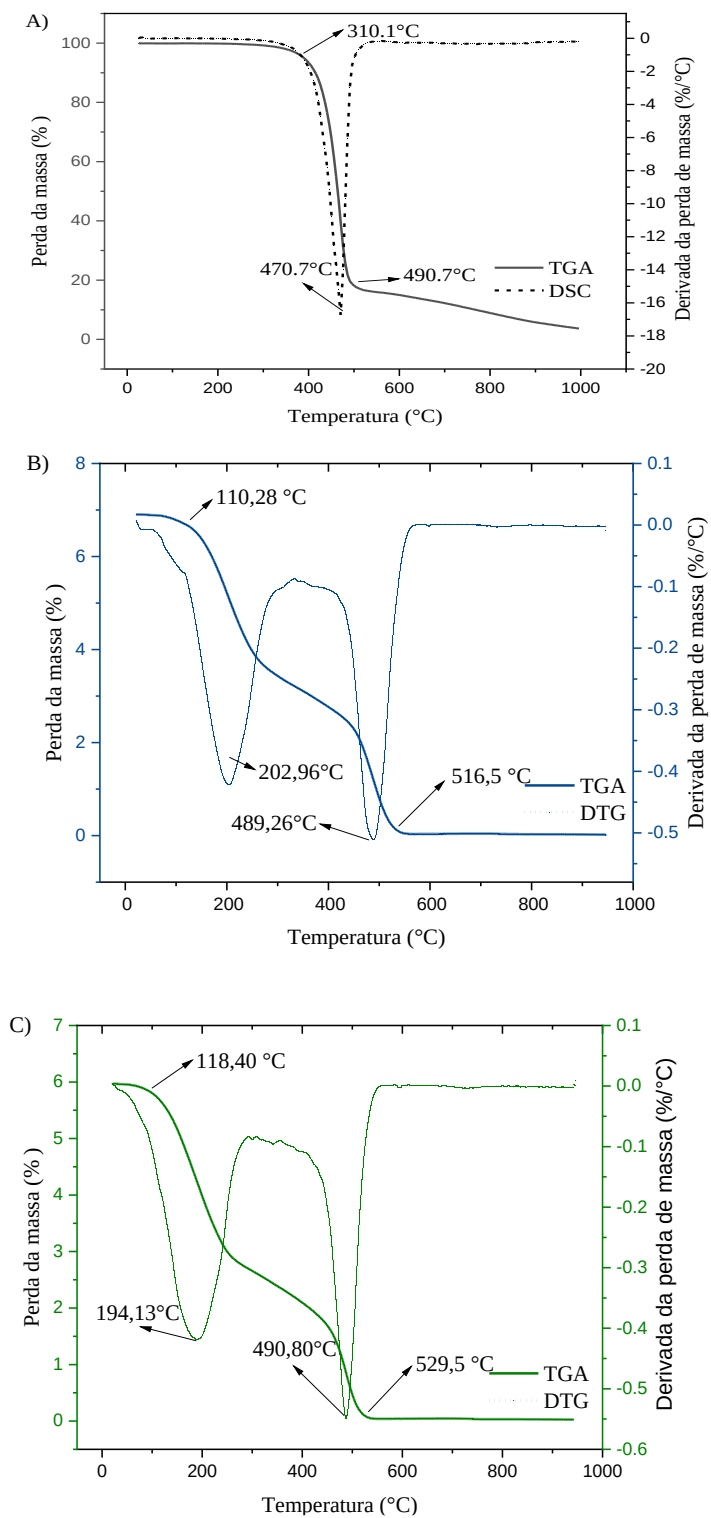


FIGURA 5

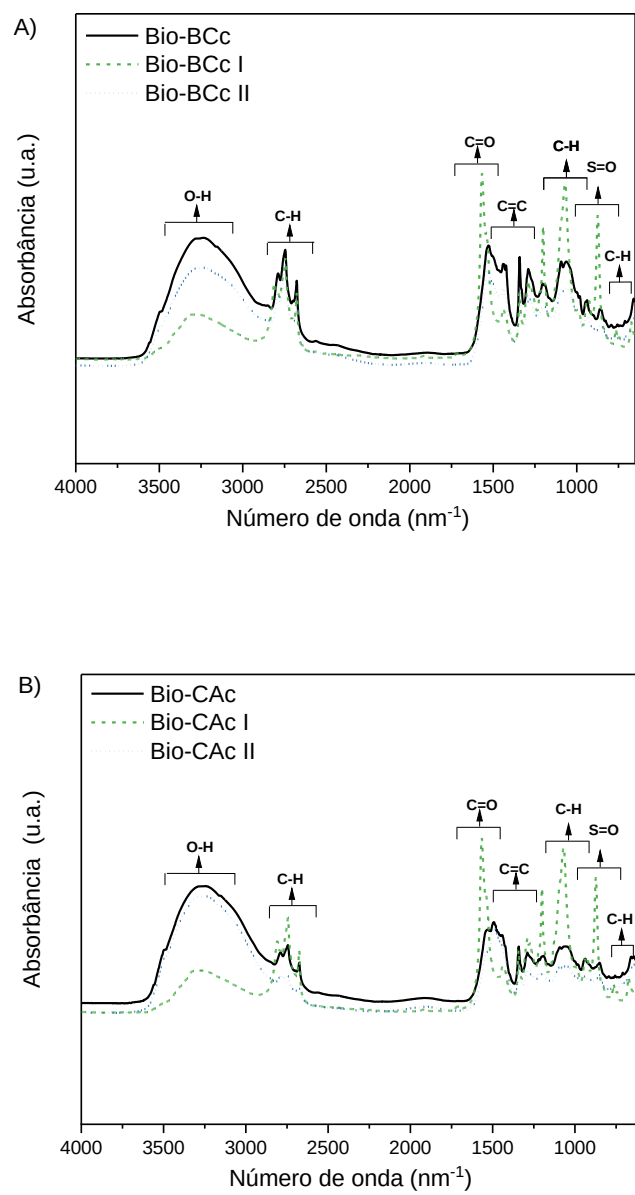


Figura 6

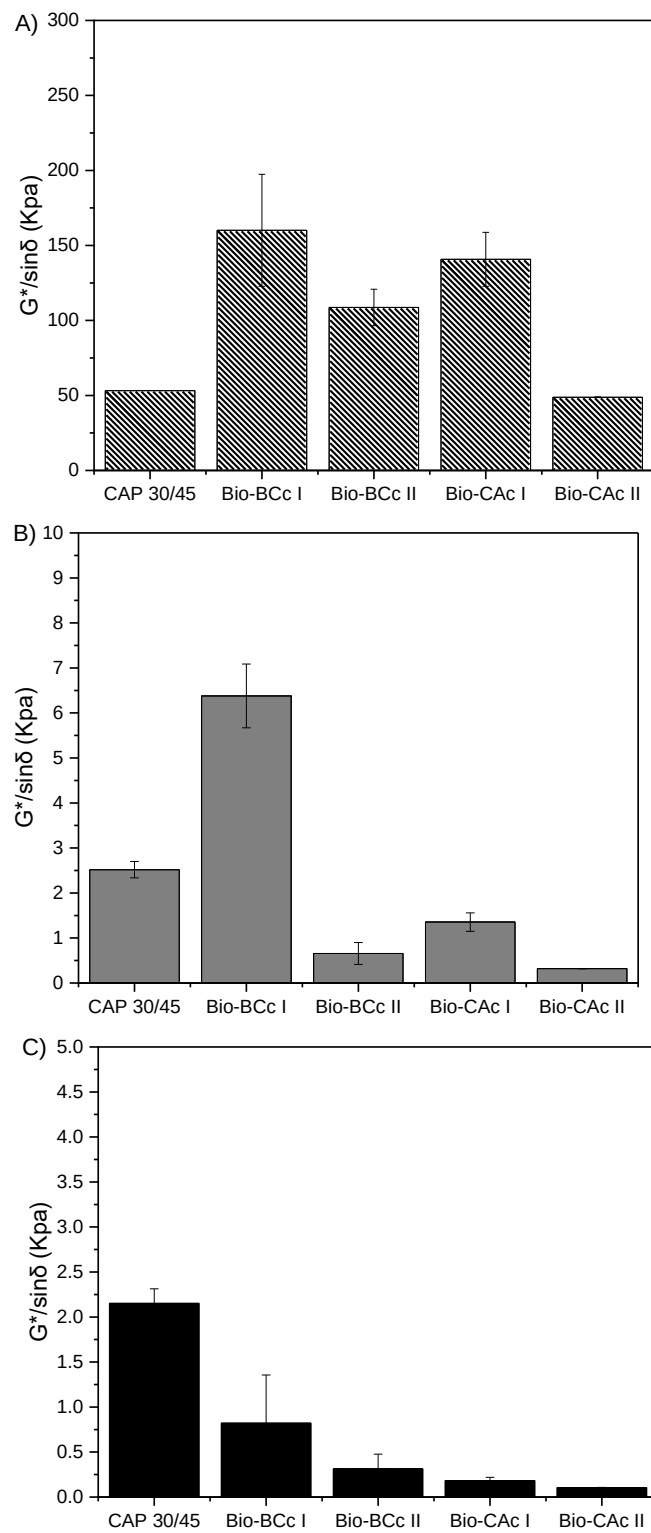


Figura 7

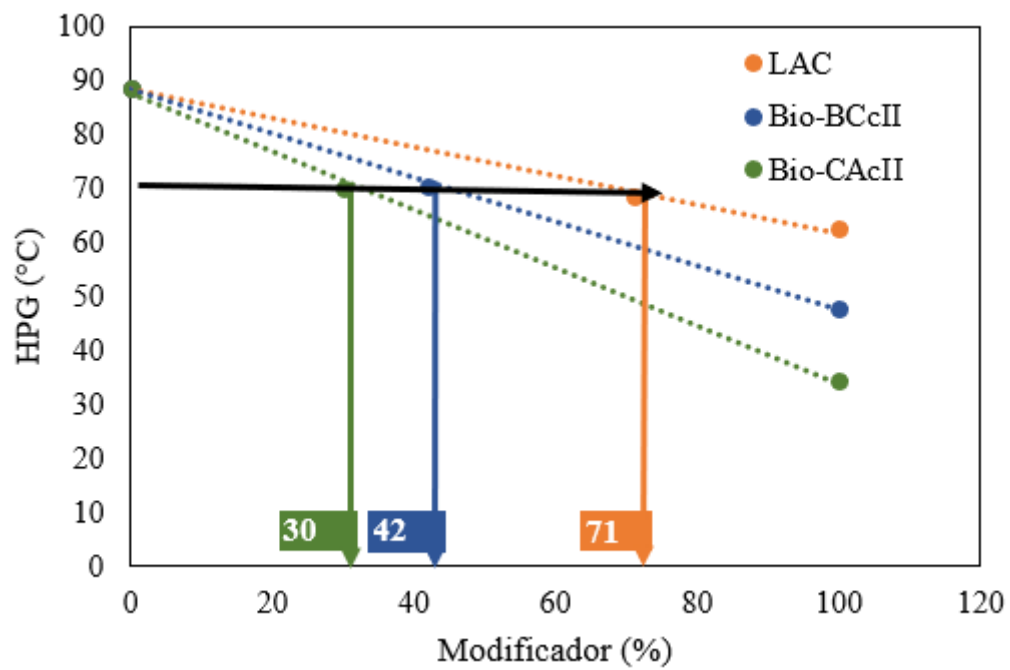


Figura 8

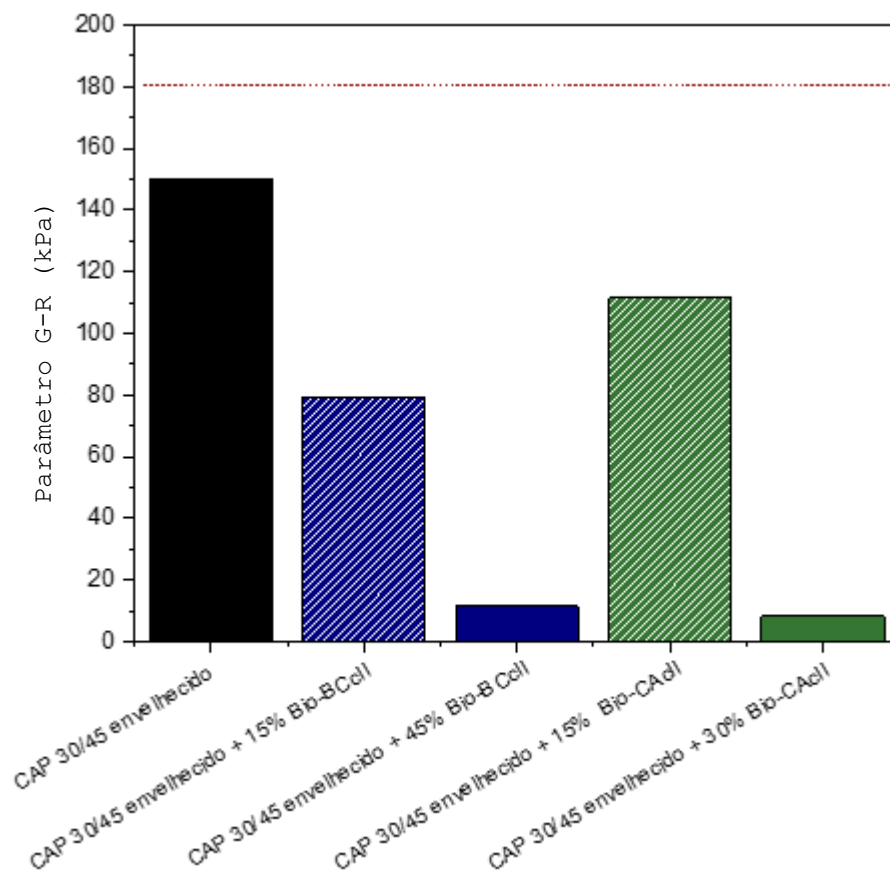


FIGURA 9A

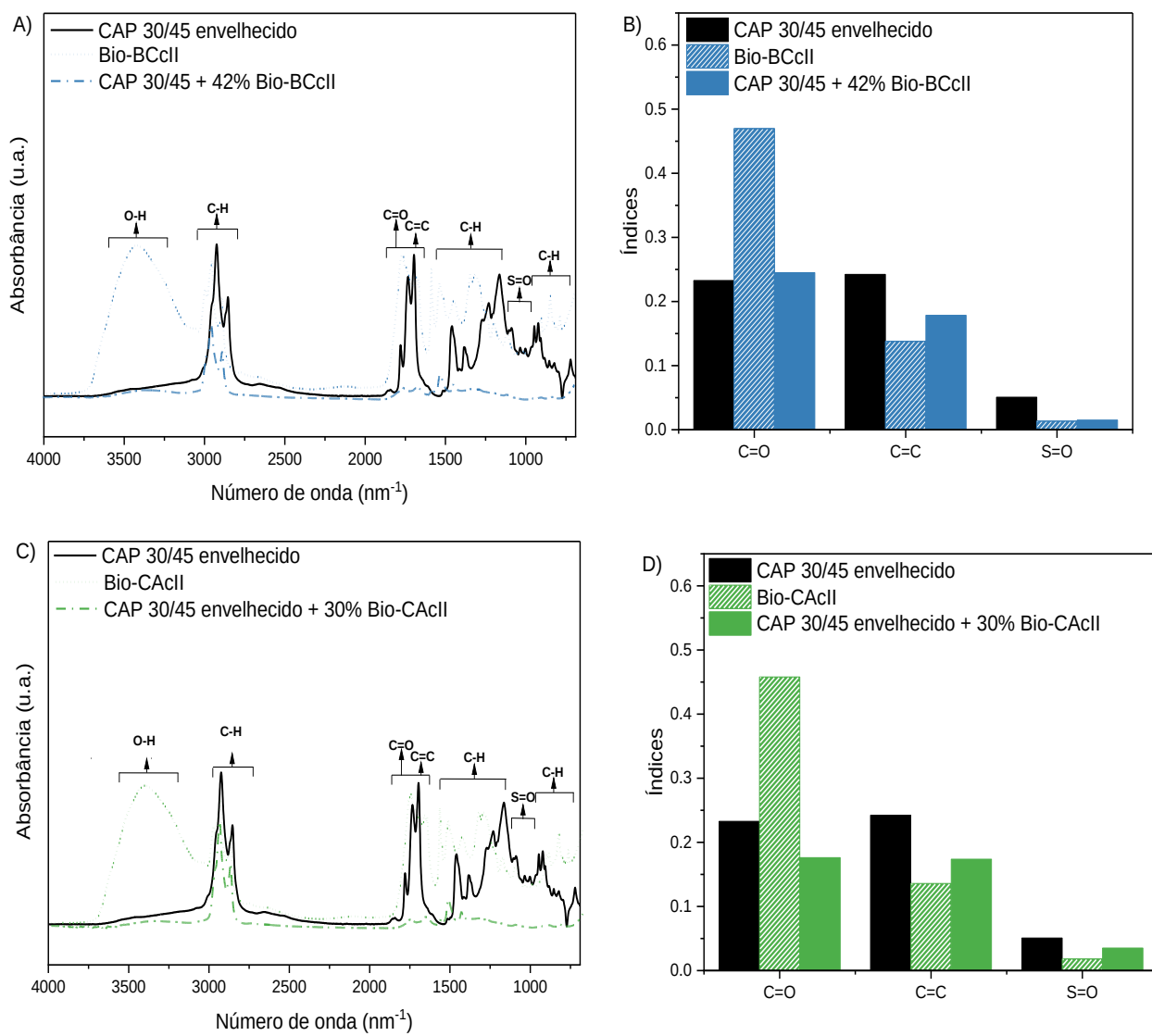


FIGURA 9B

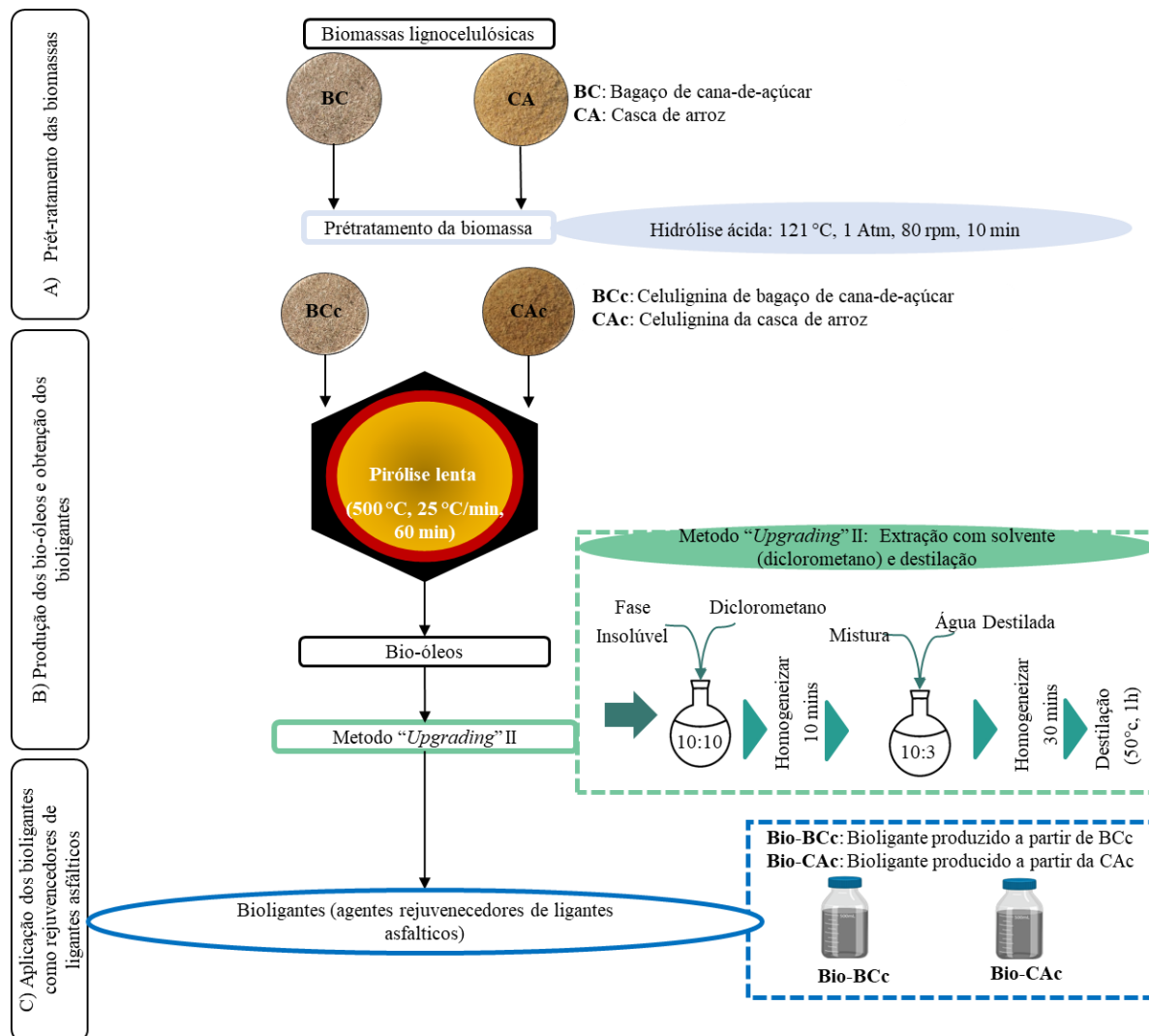


FIGURA 10

RESUMO

"BIOLIGANTES OBTIDOS A PARTIR DE CELULIGNINA DERIVADA DE SUBPRODUTOS AGROINDUSTRIAIS APLICADOS COMO AGENTES REJUVENESCEDORES DE LIGANTES ASFÁLTICOS ENVELHECIDOS E SEU PROCESSO DE PRODUÇÃO"

A presente invenção refere-se a um processo biotecnológico compreendendo três principais etapas: a etapa (a) de pré-tratamento da biomassa lignocelulósica para a obtenção da fração da celulignina, a qual foi submetida à etapa (b) de pirólise lenta para a produção de bio-óleos. Posteriormente, os bio-óleos foram tratados na etapa (c) pelo método "*Upgrading*" para a obtenção dos bioligantes. Esses bioligantes podem ser aplicados como agentes rejuvenescedores de asfalto envelhecido (CAP 30/45) em percentagens maiores de 30%.