

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Interação entre Cimentos Asfálticos e seus Constituintes com Agregados Minerais na Formação do Asfalto

ROBERTO CARLOS DA C. RIBEIRO
JULIO CESAR GUEDES CORREIA
PETER RUDOLF SEIDL



SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

Interação entre Cimentos Asfálticos e seus Constituintes com Agregados Minerais na Formação do Asfalto

Presidência da República

Luiz Inácio Lula da Silva

José Alencar Gomes da Silva

Vice-Presidente

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Sérgio Rezende

Ministro da Ciência e Tecnologia

Luís Manuel Rebelo Fernandes

Secretário Executivo

Avílio Franco

Secretário de Coordenação das Unidades de Pesquisa

CETEM – CENTRO DE TECNOLOGIA MINERAL

Adão Benvindo da Luz

Diretor do CETEM

Ronaldo Luiz Correa dos Santos

Coordenador de Processos Metalúrgicos e Ambientais

Fernando Antonio Freitas Lins

Coordenador de Planejamento, Acompanhamento e Avaliação

João Alves Sampaio

Coordenador de Processos Minerais

Antonio Rodrigues Campos

Coordenador de Apoio Tecnológico à Micro e Pequena Empresa

Arnaldo Alcover Neto

Coordenador de Análises Minerais

Cosme Antonio de Moraes Regly

Coordenador de Administração

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

ISSN - 0103-7382

STM-84

Interação entre Cimentos Asfálticos e seus Constituintes com Agregados Minerais na Formação do Asfalto

ROBERTO CARLOS DA C. RIBEIRO

Engenheiro Químico pela UERJ, M.Sc. em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos pela Escola de Química da UFRJ, doutorando em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos na Escola de Química da UFRJ.

JULIO CESAR GUEDES CORREIA

Pesquisador Titular do CETEM, Químico Industrial pela UFF, M.Sc. e D.Sc. em Engenharia Mineral pela USP.

PETER RUDOLF SEIDL

PhD em Química pela University of California.

ISBN 85-7227-214-3

CETEM / MCT 2005

SÉRIE TECNOLOGIA MINERAL

MARIO VALENTE POSSA

Editor

ROBERTO DE BARROS EMERY TRINDADE

Subeditor

CONSELHO EDITORIAL

Arnaldo Alcover Neto (CETEM), Cláudio Schneider (CETEM), Fernando Freitas Lins (CETEM), Regina Carrisso (CETEM), Reiner Neumann (CETEM), Ronaldo Luiz Correia dos Santos (CETEM), Achilles Junqueira Bourdot Dutra (UFRJ), Antonio E. Clark Peres (UFMG), José Aury de Aquino (CDTN), José Farias de Oliveira (UFRJ), Lino Rodrigues de Freitas (CVRD), Luciano Tadeu da Silva Ramos (CVRD), Mário Rui Machado Leite (IGM-Portugal), Maurício Leonardo Torem (PUC-Rio).

A Série Tecnologia Mineral publica trabalhos na área mínero-metalúrgica. Tem como objetivo principal difundir os resultados das investigações técnico-científicas decorrentes dos projetos desenvolvidos no CETEM.

O conteúdo deste trabalho é de responsabilidade exclusiva do(s) autor(es).

JACKSON DE FIGUEIREDO NETO

Coordenação editorial

THATYANA PIMENTEL RODRIGO DE FREITAS

Revisão

Ana Sofia Mariz

Capa e editoração eletrônica

SUMÁRIO

RESUMO | ABSTRACT ► 6

- 1. INTRODUÇÃO ► 9
- 2. OBJETIVO ► 12
- 3. MATERIAIS E MÉTODOS ► 13
 - 3.1 Extração dos Asfaltenos e Maltenos ► 13
 - 3.2 Ensaios de adsorção ► 14
 - 3.3 Caracterização dos agregados minerais ► 15
 - 3.4 Análise Química via Difração por raios-X ► 15
 - 3.5 Análise Granulométrica ► 15
 - 3.6 Abrasão (Los Angeles) ► 15
 - 3.7 Lameralidade ► 16
 - 3.8 Moldagem dos Corpos de Prova de Asfalto ► 17
 - 3.9 Método AASHTO t 283/89 LOTTMAN ► 17
- 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO ► 19
 - 4.1 Ensaios de adsorção ► 19
 - 4.2 Caracterização dos Agregados Minerais ► 23
 - 4.3 Análise Química via difração de raios-X ► 23
 - 4.4 Análise Granulométrica ▶ 24
 - 4.5 Abrasão (Los Angeles) ► 24
 - 4.6 Lameralidade ► 25
 - 4.7 Moldagem dos Corpos de Prova de Asfalto ► 26
- 5. CONCLUSÕES ► 31
- 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ► 32

RESUMO

O desempenho dos pavimentos asfálticos depende amplamente das propriedades e proporções dos seus constituintes, ou seja, do agregado mineral e do cimento asfáltico. O agregado mineral constitui cerca de 95% do peso das misturas asfálticas, tendo assim uma importante influência nas propriedades e no desempenho dessas misturas. O cimento asfáltico de petróleo (CAP) corresponde ao menor percentual na composição do asfalto, mas é o responsável principal pela adsorção com os agregados minerais.

A falta de informações precisas sobre a influência dos agregados minerais, bem como dos constituintes do cimento asfáltico, para o desempenho das misturas asfálticas indica a necessidade de estudos detalhados de suas propriedades para formação de um asfalto de melhor qualidade.

Sendo assim, o objetivo deste estudo é avaliar a interação entre diferentes cimentos asfálticos e seus constituintes, asfaltenos e maltenos, com agregados minerais na formação do asfalto. Para a execução deste trabalho utilizaram-se quatro diferentes cimentos asfálticos brasileiros, que serão chamados de A, B, C e D, e um agregado mineral basáltico da região de São Carlos – SP. Foram realizados ensaios de adsorção e resistência à tração (LOTTMAN) entre o conjunto de agregados minerais e os CAPs.

Os resultados de adsorção indicaram que os asfaltenos adsorvem preferencialmente os agregados minerais, chegando a valores em

ABSTRACT

The asphaltic pavements performance depends mostly on the properties and proportions of mineral aggregate and asphaltic cement, which are their main components. The mineral aggregate constitutes approximately 95% of the weight in asphaltics mixtures, having an important influence on those mixtures properties and performance. The asphaltic cement corresponds a minor percentage in asphalt composition. However, it is the main responsible for adsorbing with mineral aggregates.

The lack of precise information on mineral aggregate influence in asphaltic moistures performance indicates that detailed studies of its properties and the asphaltic cement components influence in mineral aggregates are necessary.

Therefore, this work objective is to create a way to evaluate interaction between asphaltic cement and its components, asphaltenes and maltenes, with mineral aggregates in asphalt formation. Thereby, it is possible to determinate which of the asphaltic cement components will exercise an influence in the adsorption with the aggregate and meanwhile, to adequate the best asphaltic cement to each mineral aggregate studied. To execute this work, four different asphaltic cements were used and one basaltic mineral aggregate from São Carlos – SP, Brazil. The

interaction between cement asphaltic and

mineral aggregate was studied by adsorption

and resistance studies (LOTTMAN).

torno de 6,5mg/g de adsorção em concentrações de CAP a partir de 16mg/L e que os maltenos atrapalham tal processo, chegando a valores em torno de 0,4mg/g de adsorção nas mesmas concentrações de CAP.

Os ensaios de resistência à tração corroboram os resultados de adsorção e indicam que o cimento asfáltico A apresenta melhor desempenho, sendo considerado o CAP indicado na produção de um asfalto de melhor qualidade com o agregado em questão.

Palavras-Chave: agregados minerais, asfalto, cimentos asfálticos.

Results obtained show that asphaltenes adsorbed preferentially with mineral aggregates than maltenes. Therefore, it is conclusive that the adsorption method utilized may be employed in different asphaltic cement ranking to form asphalt, since the rank obtained adapts to the traction resistance results. This essay may be utilized to adapt the best asphaltic cement to different mineral aggregates from different country regions, obtaining a higher quality and durability asphalt.

Key words: minerals, asphalt, asphaltic cemet.

1. INTRODUÇÃO

Durante o processo de destilação do petróleo, forma-se um resíduo no fundo da torre de destilação à vácuo que é definido como cimento asfáltico de petróleo (CAP). Este material, obtido involuntariamente, foi considerado um grande problema ambiental durante os primeiros anos de funcionamento das refinarias, uma vez que os produtos principais a serem extraídos eram os combustíveis, sem que houvesse preocupações com os subprodutos gerados (JOHN et al, 2000).

No Brasil especificam-se quatro tipos de CAPs, classificados por penetração: CAP 30/45, CAP 50/60, CAP 85/100 e CAP 150/200 que, oriundos de petróleos venezuelanos, se destinam exclusivamente aos produtos asfálticos da Fábrica de Lubrificantes do Nordeste – LUBNOR e da Refinaria Landulfo Alves Mataripe (RELAM). A classificação brasileira, com base na viscosidade a 60°C, engloba os seguintes tipos de CAPs: CAP 7, CAP 20 e CAP 40 e se destina aos produtos asfálticos oriundos de misturas de petróleos brasileiros, argentinos, árabes e venezuelanos (LEITE, 1999).

Baseado nisto, classifica-se como asfalto o produto obtido pela compactação de agregados minerais com o subproduto da torre de destilação do petróleo, que é definido como cimento asfáltico de petróleo (CAP) (LEITE et al, 2002).

Estudos mais aprofundados dos CAPs no campo da modelagem molecular (MURGICH et al, 1995) identificaram a presença de duas estruturas principais em sua constituição: os asfaltenos e os maltenos.

As definições de asfaltenos e maltenos não são muito precisas. Normalmente, os critérios que estabelecem a caracterização dos mesmos baseiam-se na solubilidade em uma série de n-alcanos. De uma maneira geral, rotula-se como asfalteno uma substância aromática de alto peso molecular, comumente encontrada no petróleo e em borras de petróleo, sendo insolúvel

em n-heptano. É esta insolubilidade que os distingue dos maltenos. Ambos, no entanto, são solúveis em benzeno, clorofórmio e dissulfeto de carbono (MOORE et al, 1965).

Durante as cinco primeiras décadas do século XX, o transporte popular e industrial no Brasil estava baseado principalmente em bondes, carroças e ferrovias, sendo as ruas e vias principais de escoamento dos produtos constituídas por paralelepípedos ou barro batido. Em 1953, com a criação da PETROBRAS, a produção de combustíveis e subprodutos da destilação do petróleo cresceu aceleradamente (MANSUR, 1990).

A partir dessa época, as ruas e estradas começaram a ser maciçamente asfaltadas, aumentando-se o número de rodovias que interligavam diferentes regiões do Brasil, concretizando o sistema rodoviário como o principal meio de transporte do país. Paralelamente a estes fatos ocorria um acelerado crescimento populacional e com ele uma necessidade cada vez maior de consumo e comodidades. Para atender essa demanda, cada vez mais caminhões transportavam produtos nas rodovias. Os transportes em massa aumentavam aceleradamente e, com o aumento do poder aquisitivo da população, houve um aumento de carros de passeio (MANSUR, 1990). Essa "grande explosão" de veículos ocasionou grandes danos aos asfaltos, como trincas, buracos e desprendimentos dos solos, já que os mesmos não foram construídos para suportar a tração que vinham sofrendo.

Hoje em dia, verifica-se que, mesmo após inúmeros consertos nas pistas de asfalto em ruas ou rodovias, o problema volta a aparecer após alguns meses ou até mesmo dias. Um exemplo freqüente ocorre nas proximidades dos pontos de ônibus das grandes cidades, que não estão preparados para suportar a alta tração gerada por estes veículos nessa região, pois se observa a formação de grandes ondulações fora da pista, que acabam por se desprenderem do solo, podendo ocasionar algum acidente de trânsito ou a algum pedestre.

Esse e muitos outros problemas ocorrem com o asfalto devido à falta de estudos mais aprofundados na interação entre seus constituintes.

2. OBJETIVO

O objetivo principal deste estudo foi verificar qual dos constituintes do cimento asfáltico de petróleo (CAP) é o principal responsável pela interação com agregados minerais na formação do asfalto por meio de ensaios de adsorção, desenvolvidos e patenteados por nosso grupo de pesquisas (PI 012384), e ensaios de resistência mecânica (LOTTMAN). Dessa forma pretende-se verificar a relação entre os resultados químicos, do ensaio de adsorção, com os valores físicos, do ensaio de resistência mecânica.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Segundo LEITE et al (2002), São Paulo é o estado que mais consome cimentos asfálticos para pavimentações no Brasil (cerca de 45% do mercado). Sendo assim, o agregado mineral selecionado foi o basalto proveniente das pedreiras Bandeirantes Ltda, localizadas na zona rural de São Carlos – SP. A amostra era constituída por cerca de 300kg de brita 1, 300kg de pedrisco, 300kg de pó de pedra e 300kg de areia.

Quanto aos cimentos asfálticos, utilizaram-se quatro diferentes CAPs provenientes do petróleo nacional, que serão chamados de A, B, C e D.

3.1 Extração dos Asfaltenos e Maltenos

Para extração dos asfaltenos e maltenos, foi aplicada uma adaptação da norma IP-143, que descreve a metodologia para quantificação destas frações pesadas em petróleo. Este ensaio é padronizado pelo Institute of Petroleum (Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products – vol. 1 IP143).

O método consistiu em misturar 5g de cimento asfáltico com nheptano na razão 1:40. A solução foi mantida sob refluxo a 60°C, em aparelhagem Soxhlet, por cinco dias, tempo suficiente para que o solvente se tornasse incolor. Após esse tempo, o material foi retirado da aparelhagem e filtrado. O sólido retido no filtro foi submetido a lavagens com nheptano. Neste ponto, o solvente foi substituído por tolueno para extração dos asfaltenos. Em seguida o tolueno foi evaporado em roto-evaporador sob vácuo a uma temperatura de 40°C.

Quanto aos maltenos, estes foram recuperados a partir da evaporação do heptano proveniente da solução residual da extração em Soxhlet, seguindo os mesmos procedimentos utilizados com os asfaltenos. De posse dos constituintes isolados do cimento asfáltico, preparouse soluções 1,0% p/v dos mesmos em tolueno, de onde foram retiradas diferentes alíquotas para os ensaios de adsorção.

3.2 Ensaios de adsorção

Primeiramente elaborou-se uma curva de calibração utilizando-se as soluções de CAPs, maltenos e asfaltenos de concentração 1,0% p/v, dos quais se retiraram alíquotas para preparo de soluções com as seguintes concentrações: 0,0005, 0,001 e 0,005mg/L em tolueno. Essas soluções foram analisadas em um espectrofotômetro de Ultravioleta – visível, marca LAMOTTE, modelo SmartSpectro/spectrol, em comprimento de onda fixo em 402nm (GONZÁLES e MIDDEA, 1987), obtendo-se assim a curva de calibração (concentração inicial versus absorbância) para cada CAP e seus respectivos constituintes. A partir daí, pela lei de Beer, pôde-se obter equações de reta que foram empregadas para se verificar os valores de adsorção do CAP, ou um de seus constituintes, com o agregado mineral.

Nos ensaios de adsorção, pesou-se 0,5g de agregado mineral, que consistia de uma mistura de brita 1, pedrisco, pó de pedra e areia, que foram britados e peneirados (100 malhas), respeitando as normas de dosagem Marshall estabelecidas pelo DNER (DNER ME 043/95), e foram colocados em 10 tubos de centrífuga. A cada tubo adicionou-se 25mL de uma solução de concentração específica, sendo elas: 0,0005; 0,001; 0,0015; 0,0025; 0,005; 0,0075; 0,01; 0,0125; 0,015 e 0,02mg/L. A seguir, os tubos foram agitados em mesa agitadora Shaker, marca lka Labotechnik, modelo HS501 digital, durante quatro horas e 200r.p.m.. Após esse período o material foi centrifugado durante 30 minutos a 3000r.p.m, em centrífuga marca FANEM, modelo 209. Cada material sobrenadante foi analisado em espectrofotômetro de Ultravioleta - visível, em comprimento de onda fixo em 402nm.

Com isso, pôde-se obter os valores de absorbância após a adsorção nos agregados minerais. De posse destes valores e de ca-

3.3 Caracterização dos Agregados Minerais

A fim de se atender as normas estabelecidas pelo DNER, realizou-se uma série de ensaios com o conjunto de agregados minerais.

3.4 Análise Química via Difração por raios-X

A caracterização, via raios-X, do conjunto de agregados minerais foi realizada em um difratômetro de raios-X Siemens, AXS D-5005, em geometria paralela. Foram utilizados no processo de coleta dos difratogramas, varreduras de 4 a 70°, com passo de 0,01° e tempo de análise de 5s por passo.

3.5 Análise Granulométrica

A classificação granulométrica foi realizada a seco, por meio da separação das frações numa série de dez peneiras, marca Granutest, variando de ½" a 200 malhas série Tyler (½", 3/8", 4M, 8M, 16M, 30M, 50M, 80M, 100M, 200M). A torre de peneiras foi agitada mecanicamente por 10 minutos. Após esse tempo, o material retido em cada peneira foi pesado para que se pudesse calcular a distribuição granulométrica do agregado graúdo ou miúdo.

3.6 Abrasão (Los Angeles)

O ensaio de abrasão utilizando o método Los Angeles foi realizado em um moinho de bolas, marca Electra Motors Dresser, modelo 8E-64300 OJ, no qual somente os agregados graúdos foram utilizados.

3.

M

15

s

Primeiramente verificou-se a distribuição granulométrica de cada um (brita 0 e pedrisco) e analisou-se em quais peneiras havia maior retenção de material. De posse dessa informação peneiraram-se novamente os materiais até que 2600g estivessem retidos nessas peneiras. O material então foi lavado e seco em estufa a 115°C por 1 hora. Após esse tempo 2500g de cada agregado livre de poeira foi adicionado no aparelho. Este ficou em operação a 500r.p.m., durante 40 minutos. Após esse período todo material foi peneirado (4M ou < 2mm), sendo o retido na peneira lavado, seco e pesado.

O valor da abrasão Los Angeles pode ser obtido por meio da relação entre a massa inicial e a massa retida na peneira, pela seguinte regra:

Massa Inicial — 100% Massa retida na peneira — X% O valor da Abrasão (Los Angeles) será: Ab = 100 – X

3.7 Lameralidade

Este experimento foi realizado apenas com os agregados graúdos. Aleatoriamente 100 peças de brita e 100 peças de pedrisco foram passadas manualmente em um paquímetro a fim de se determinar o percentual de peças alongadas, achatadas, ambas ou nem achatadas nem alongadas.

Se as peças passassem pelo paquímetro verticalmente, seriam consideradas alongadas, se passassem horizontalmente, seriam consideradas chatas, caso passassem dos dois modos, seriam consideradas alongadas e achatadas e, por fim, se não passassem de nenhuma das maneiras descritas anteriormente, seriam consideradas nem alongadas nem achatadas.

Segundo LEITE et al (2002), partículas alongadas de agregados minerais graúdos são consideradas mais adequadas para uso em pavimentação, pois não atrapalharão o processo de compactação como ocorre quando o predomínio nas formas é de achatadas, que travam durante o processo de compactação.

3.8 Moldagem dos Corpos de Prova de Asfalto

Este método avalia o desempenho de misturas asfálticas quanto à propriedade de adesividade CAP/agregado, por meio de ensaios de laboratório em amostras compactadas. O método consiste na moldagem de três corpos de prova, em compactor Marshall, modelo IK-433, para cada cimento asfáltico, com percentual de vazios entre 6 e 8% na mistura compactada.

A preparação e os ensaios dos corpos de prova de asfalto foram realizados pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello - CENPES, constando da obtenção do percentual de vazios e do método AASHTO T 283/89 – LOTTMAN.

3.9 Método aashto t 283/89 – Lottman

O ensaio LOTTMAN, também conhecido como SUPERPAVE (Highway Research Pavement), tem sido utilizado para caracterizar as propriedades fundamentais dos cimentos asfálticos na formação do asfalto (ASPHALT INSTITUTE, 1995).

Para o ensaio LOTTMAN, foram moldados três corpos de prova para cada CAP, de acordo com o número de golpes estabelecido anteriormente. A seguir, cada um foi submetido a um ensaio de resistência no aparelho de análise LOTTMAN, apresentado na figura 01 (LEITE, 2002).



Figura 01: Aparelho de análise LOTTMAN.

O primeiro corpo de prova foi avaliado quanto à resistência à tração por compressão diametral, sem nenhum tipo de condicionamento. Os outros dois foram sujeitos a um processo de condicionamento especificado no método AASHTO T 283/89, simulando a ação do intemperismo nos corpos de prova, como descrito a seguir: submeteu-se os corpos de prova imersos em água, a uma pressão de vácuo de 25,4cm a 66cm de coluna de mercúrio por um período de cinco a dez minutos, para aumento do grau de saturação. O corpo de prova saturado foi revestido com filme plástico e colocado em sacos plásticos contendo aproximadamente 10mL de água.

As amostras foram resfriadas à temperatura de –18 ± 3°C por 16 horas. Em seguida as amostras foram retiradas da refrigeração, sendo uma analisada imediatamente quanto à resistência à tração por compressão diametral, com o intuito de simular a influência dos dias extremamente frios e verificar sua influência na resistência à tração dos asfaltos.

A outra amostra, após o período de congelamento, foi imersa em banho à temperatura de 60 ± 1°C por 24 horas. A amostra foi removida para outro banho com temperatura de 25 ± 0,5°C por um período de 2 ± 1 hora e então posteriormente submetida ao ensaio de resistência à tração por compressão diametral, com o intuito de se observar a variação de resistência à tração após variações bruscas de temperatura.

O resultado do ensaio, em percentual, foi obtido pela relação entre a média dos valores de resistência à tração dos corpos de prova submetidos previamente ao condicionamento (RC) e a resistência dos corpos de prova sem condicionamento (RSC), como apresentado na equação 1.

$$RR = (RC/RSC) . 100\%$$
 (1)

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Ensaios de adsorção

A figura 02 apresenta os resultados da adsorção dos quatro diferentes cimentos asfálticos de petróleo, oriundos das refinarias A, B, C e D, ao agregado mineral basáltico da região de São Carlos.

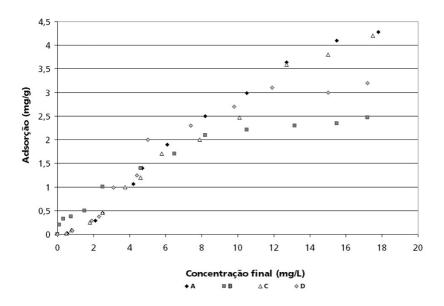


Figura 02: Adsorção (mg/g) dos diferentes cimentos asfálticos em função da concentração final de CAP (mg/L).

Observando a figura 02, constata-se uma adsorção não seletiva dos CAPs aos agregados até uma concentração final em torno de 10mg/L. Após esse valor, percebe-se que os CAPs produzidos nas refinarias A e C apresentam maior tendência à adsorção com os agregados, uma vez que os valores de adsorção saltam de aproximadamente 2mg/g, em 7mg/L de CAP, para 4,5mg/g, em aproximadamente 18mg/L de CAP.

Os CAPs produzidos nas refinarias B e D não apresentam uma boa adsorção como as outras duas, uma vez que seus resultados não ultrapassam valores em torno de 3 e 2,5mg/L respectivamente, em aproximadamente 10mg/L de CAP.

Por meio deste ensaio, pôde-se determinar que os cimentos asfálticos produzidos nas refinarias A e C seriam mais adequados para produção de um asfalto de melhor qualidade utilizandose o agregado da região de São Carlos. Resultados mais precisos só poderiam ser fornecidos após análises de resistência à tração obtidas por meio do ensaio LOTTMAN.

Um outro fator importante que deve ser analisado é a adsorção dos constituintes do cimento asfáltico, asfaltenos e maltenos, ao agregado mineral. Nas figuras 03 e 04 estão apresentados os valores de adsorção dos mesmos com o agregado mineral, respectivamente.

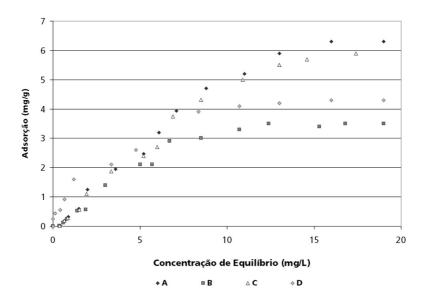


Figura 03: Adsorção (mg/g) dos asfaltenos no agregado mineral em função de sua concentração (mg/L).



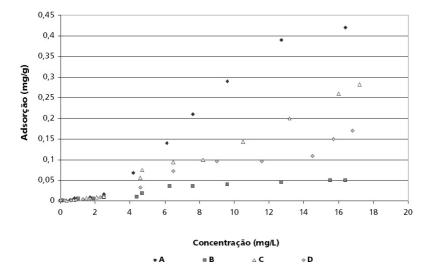


Figura 04: Adsorção (mg/g) dos maltenos no agregado mineral em função de sua concentração (mg/L).

Por meio das figuras 3 e 4, pode-se verificar que os asfaltenos exercem uma adsorção muito mais significativa com os agregados minerais que os maltenos, uma vez que os asfaltenos apresentam valores em média de adsorção superiores a 4mg/g, chegando a valores em torno de 6,5mg/g. Já os maltenos apresentam valores de adsorção extremamente baixos, atingindo no máximo valores em torno de 0,44mg/g, indicando que os mesmos apresentam pouca afinidade com os agregados minerais.

A maior afinidade dos asfaltenos com os agregados minerais está possivelmente relacionada com a interação dos grupos polares das moléculas de asfaltenos com os grupos polares da superfície sólida do agregado (GONZÁLEZ, 1987).

Analisando-se esses resultados, verificou-se que a presença dos maltenos na composição do cimento asfáltico atrapalha a adsorção dos asfaltenos com os agregados minerais, afetando as características do asfalto. Isto pôde ser observado quando se comparou os resultados obtidos na figura 02 com as figuras

s

Ã

0

03 e 04, uma vez que os resultados de adsorção dos cimentos asfálticos, que apresentam maltenos em sua composição, com os agregados, se mostraram inferiores ao obtido quando se analisou apenas os asfaltenos. Isso indica que por estarem presentes na estrutura do CAP, os maltenos atrapalham a interação efetiva entre asfaltenos e agregados.

Pôde-se verificar também que, tanto para asfaltenos como maltenos, a classificação obtida foi a mesma da encontrada para os cimentos asfálticos de petróleo, uma vez que asfaltenos e maltenos oriundos das refinarias A e C adsorvem os agregados minerais em preferência aos asfaltenos e maltenos oriundos das refinarias B e D, mantendo-se assim a mesma classificação para as quatro refinarias em termos de adsorção dos constituintes e agregados.

Resultados similares foram obtidos por GONZÁLES (1987), que estudou a adsorção de asfaltenos e resinas sobre quartzo, feldspato e calcita, minerais comuns nas rochas que formam os reservatórios de petróleo, e observou que os asfaltenos apresentam maior tendência à adsorção na superfície dos minerais que as resinas, comprovando os resultados apresentados e discutidos anteriormente.

Segundo GONZÁLES (1988), as resinas apresentam menor afinidade com a superfície dos minerais, contudo não há diferenças significativas no comportamento de adsorção das resinas ou dos asfaltenos sobre os diferentes tipos de minerais.

Experimentos similares que comprovam os resultados apresentados anteriormente foram realizados por MIDDEA (1988), na adsorção de asfaltenos sobre quartzo, feldspato, calcita, caulim e esmectita, observando que as interações do material asfáltico com o mineral são inespecíficas e que os valores de adsorção sugerem alta afinidade entre os sítios superficiais do sólido e as moléculas do material asfáltico.

4.2 Caracterização dos Agregados Minerais

O conjunto de agregados minerais, brita 1, pó de pedra, pedrisco e areia oriundo de São Carlos foi analisado segundo ensaios estabelecidos pelo Departamento Nacional de Estradas e Rodagem – DNER. A seguir, serão apresentados os resultados desses ensaios, verificando-se a adequação de cada agregado segundo as normas do DNER para uso em pavimentos asfálticos e, conseqüentemente, para confecção de corpos de prova de asfalto para análises de resistência à tração (LOTTMAN).

4.3 Análise Química via difração de raios-X

Os resultados obtidos por difração de raios-X dos agregados minerais estão apresentados na tabela 01. Pode-se observar que não há Al_2O_3 suficiente para todo Na_2O e CaO estarem sob as formas de seus respectivos feldspatos. Entretanto, pôde-se estimar teores máximos de 34,5% de anortita ou 22,5% de albita, sendo que quando um destes teores for alto, o outro será mais baixo, pois a restrição é o teor de Al_2O_3 .

Tabela 01: Caracterização dos agregados minerais via difração de raios-X.

ELEMENTOS	QUANTIDADE (%)
SiO ₂	52,40
Al_2O_3	14,54
$Fe_2^{}O_3^{}$	12,49
MnO	0,17
MgO	2,91
CaO	7,51
Na ₂ O	3,08
K ₂ O	1,69
TiO ₂	3,17
P_2O_5	0,50

Ã

4.4 Análise Granulométrica

A tabela 02 apresenta os valores da distribuição granulométrica de cada um dos agregados. Pôde-se observar que a brita 1 ficou retida em maior quantidade na peneira de ½", seguida pelo pedrisco, retido na peneira de – 3/8" + 4M. Em penúltimo encontra-se o pó-de-pedra, retido em –8M +16M e, por fim, a areia retida em –30M +50M, indicando a boa distribuição granulométrica dos agregados.

Tabela 02: Distribuição granulométrica dos agregados minerais.

Malhas (Tyler)	Brita 1(g)	Pedrisco (g)	Pó de Pedra (g)	Areia (g)
+1/2	930,3	0,0	0,0	0,0
-1/2" + 3/8"	860,1	9,7	0,0	4,8
-3/8" + 4M	687,5	1639,9	2,3	11,2
-4M + 8M	9,2	767,5	105,1	28,2
-8M + 16M	0,2	27,1	227,4	106,4
-16M + 30M	0,0	3,2	170,9	273,2
-30M + 50M	0,1	1,4	129,3	372,7
-50M + 80M	0,3	2,3	88,2	146,9
-80M + 100M	0,1	1,4	35,1	27,4
-100M + 200M	6,3	10,5	154,5	22,8
-200M	5,7	29,5	86,6	5,0
Total	2499,8	2492,6	999,4	998,6

4.5 Abrasão (Los Angeles)

Para o cálculo da abrasão (Los Angeles) utilizou-se a massa lavada e seca de cada agregado retido na peneira (4M). Para a brita 1, o peso retido foi de 4345,3g e 3857,4g para o pedrisco.

Com base nestes valores pôde-se obter os valores de abrasão dos agregados graúdos, que estão apresentados na tabela 03. Com

4.

estes resultados, observou-se que os agregados graúdos estão enquadrados às normas do DNER (ME035/98), que estabelece valores menores que 50% como ideais, indicando uma boa resistência ao impacto, uma vez que quanto menor os valores de abrasão, maior a resistência. Estes resultados indicam preliminarmente que o asfalto formado por esses agregados apresentará, possivelmente, boa qualidade quanto à resistência ao impacto, uma vez que os valores de abrasão obtidos são considerados extremamente baixos, indicando o pouco desgaste que sofrem estes minerais.

Nos resultados em questão, pôde-se verificar também que a brita 1 parece ser mais resistente ao impacto do que o pedrisco, uma vez que seu valor de abrasão foi bem inferior. Quanto menor o valor da abrasão, menor o desgaste do mineral, menos finos são gerados nesse ensaio e conseqüentemente maior resistência ele terá.

Tabela 03: Valores percentuais de abrasão para os agregados graúdos.

	Abrasão Los Angeles (%)
Brita 1	13,1
Pedrisco	22,8

4.6 Lameralidade

Os resultados das análises de lameralidade para brita 1 e pedrisco estão apresentados na tabela 04, na qual se verifica que os agregados atenderam às exigências das normas estabelecidas pelo DNER, uma vez que, para os dois agregados em estudo, o maior percentual das formas apresentado foi para características alongadas.

Esses resultados indicam que os agregados provavelmente não causarão problemas futuros na compactação do asfalto, já que não se observou a presença de partículas achatadas, que costumam causar esse tipo de problema durante a confecção do asfalto.

Tabela 04: Percentual de partículas alongadas e/ou achatadas para os agregados graúdos.

Características	Brita 1	Pedrisco
Alongadas (%)	43	56
Achatadas (%)	0	0
Nem achatadas nem alongadas (%)	40	31
Ambas (%)	17	13
Total (%)	100	100

4.7 Moldagem dos Corpos de Prova de Asfalto

VERIFICAÇÃO DO NÚMERO DE GOLPES DE CADA CORPO DE PROVA

As tabelas 05, 06, 07 e 08 apresentam os números de golpes que foram necessários em cada corpo de prova, para cada cimento asfáltico, até que se obtivesse o percentual de vazios entre 6 e 8% na mistura compactada, mantendo-se a distribuição dos agregados e cimento asfáltico constantes como estabelecido nas normas do DNER (DNER ME 043/95).

Por meio dos resultados obtidos, verifica-se que o número de golpes finais a serem dados nos corpos de prova de asfalto para o ensaio AASHTO T 283/89 – LOTTMAN foram os seguintes: 14 golpes para o CAP oriundo da refinaria de A (este CAP apresentou dois valores possíveis de golpes a serem utilizados, 14 ou

4.

15, que apresentaram percentuais de vazios de 7,81 e 6,0% respectivamente, porém optou-se por 14 golpes, pois o percentual de vazios estava mais bem enquadrado na faixa estabelecida), 12 golpes para o CAP oriundo da refinaria B, 13 golpes para o CAP C e, por fim, 15 golpes para o CAP D. Pode-se verificar um valor bastante similar para todos os números de golpes a serem dados nos corpos de prova de asfalto para obtenção do percentual de vazios estabelecidos pelo DNER.

Tabela 05: Números de golpes obtidos para o CAP A.

Nº de golpes	10	15	14	13
Peso Seco (g)	1168,5	1165,9	1136,9	1160,2
Peso Imerso (g)	668,4	681,2	652,1	668,4
Peso Úmido (g)	1170,6	1166,8	1138,4	1162,1
% Vazios obtidos	8,69	6,00	7,81	8,36

Tabela 06: Números de golpes obtidos para o CAP B.

Nº de golpes	20	30	50	15	12
Peso Seco (g)	1158,7	1156,7	1173,9	1166,2	1173,9
Peso Imerso (g)	680,8	684,1	701,8	682,8	679,2
Peso Úmido (g)	1159,1	1157,1	1174,3	1167,9	1175,2
% Vazios obtidos	5,11	4,21	2,68	5,58	7,13

Tabela 07: Números de golpes obtidos para o CAP C.

Nº de golpes	20	30	50	15	13
Peso Seco (g)	1172,4	1173,5	1153,1	1173,9	1168,8
Peso Imerso (g)	692,0	694,5	684,2	686,6	677,8
Peso Úmido (g)	1173,0	1174,1	1153,6	1174,9	1169,8
% Vazios obtidos	4,78	4,41	4,05	5,92	7,12

Tabela 08: Números de golpes obtidos para o CAP D.

Nº de golpes	20	15	23	25
Peso Seco (g)	1172,9	1165,0	1161,0	1164,0
Peso Imerso (g)	680,5	679,6	679,6	681,0
Peso Úmido (g)	1174,3	1166,7	1166,7	1165,9
% Vazios obtidos	9,44	7,37	9,07	8,07

MÉTODO AASHTO T 283/89 – LOTTMAN

A tabela 09 apresenta os valores de resistência à tração obtidos pelos corpos de prova antes e após a simulação do intemperismo.

Pode-se verificar que os valores de resistência à tração após o intemperismo dos corpos de prova confeccionados com os CAPs oriundos de B e D sofreram bruscas variações, indicando a diminuição de resistência à tração após variações de temperatura.

Resultados opostos foram observados com os outros dois corpos de prova, confeccionados com CAPs A e C, indicando que estes não apresentaram diminuição de resistência à tração frente às variações de temperatura, sendo um fator benéfico aos corpos de prova, uma vez que os valores de resistência aumenta-

U L T A D O S E D I S C U S

4.

R

ram em ambos os casos. Preliminarmente, pode-se dizer que estes dois CAPs são os mais adequados para produção de asfalto com agregados oriundos da Região de São Carlos, porém uma conclusão final só poderá ser definida após a análise da razão de resistência.

Tabela 09: Resistência à tração antes e após simulação de intemperismo (LEITE et al, 2002).

CAPs	Α	В	С	D
Resistência à tração sem condicionamento (RSC) (N)	1303	1377	2029	1346
Resistência à tração após condicionamento (RC) (N)	1492	957	2124	1003

Os valores da razão de resistência à tração dos corpos de prova após condicionamento e sem condicionamento estão apresentados na tabela 10. É sabido (FRANQUET, 1999) que quanto maior o valor da razão de resistência, maior tração o asfalto produzido suportará.

Pode-se verificar que os maiores resultados foram obtidos pelos asfaltos confeccionados com os CAPs oriundos das refinarias A e C, porém o asfalto confeccionado com o CAP A apresentou um valor 10% maior que o C, sendo considerado o mais adequado para utilização como pavimento asfáltico, utilizando-se o agregado de São Carlos.

HICKS (1991) relatou que para índice mínimo de 70% da razão de resistência retida, a mistura asfáltica pode ser considerada adequada quanto à adesividade, entretanto o valor mínimo segundo as especificações SUPERPAVE (DNER) é de 80%.

Considerando tais informações, pode-se assegurar que os CAPs B e D não estão adequados em gerar asfaltos de qualidade com os agregados em estudo, diferentemente do que ocorre com os demais CAPs.

Ã O Verificou-se também que a classificação obtida por meio dos ensaios de resistência à tração foi exatamente igual à obtida nos ensaios de adsorção apresentados anteriormente, confirmando-se assim que o ensaio proposto de adsorção é confiável e define com clareza o CAP ou os CAPs que melhor se adsorve, ou se adsorvem, com os agregados. Em ambos os resultados o cimento asfáltico oriundo da refinaria A apresentou melhor desempenho, seguido por C, D e B.

Tabela 10: Valores das razões de resistência à tração (%) dos cimentos asfálticos.

	Α	В	С	D
Razão de resistência à tração (%)	114,46	69,49	104,64	74,54

5. CONCLUSÕES

O estudo da interação entre cimentos asfálticos e seus constituintes, asfaltenos e maltenos, com agregados minerais na formação do asfalto indicou que os asfaltenos são os responsáveis principais pela adsorção CAP-agregado e que a presença dos maltenos atrapalha tal adsorção. Isto foi verificado quando os constituintes foram analisados individualmente, e os mesmos apresentaram características opostas de adsorção, sendo de valores ótimos para os asfaltenos e péssimos para os maltenos. Quando se analisou a adsorção entre CAP e agregado mineral, verificou-se que seus resultados se encontravam abaixo dos obtidos com asfaltenos e acima dos obtidos pelos maltenos, indicando que a presença de um deles, no caso os maltenos, impede o processo de adsorção.

Os ensaios de adsorção serviram também para classificar os diferentes cimentos asfálticos quanto ao melhor desempenho de adsorção. Pôde-se concluir que o CAP A apresentou os melhores resultados de adsorção, indicando preliminarmente ser o CAP mais adequado para formação do asfalto de melhor qualidade, com o agregado mineral de São Carlos.

Quanto aos estudos dos agregados minerais, pôde-se concluir que todos se enquadraram às normas estabelecidas pelo DNER, podendo ser utilizados seguramente na confecção de corpos de prova de asfaltos.

Por meio dos ensaios de resistência à tração LOTTMAN, pôde-se concluir que a classificação obtida foi coincidente com os ensaios de adsorção. Com isso, estes resultados validaram o ensaio de adsorção, caracterizando-o como adequado para análises entre CAPs e agregados minerais.

Conclui-se que o CAP A é o mais adequado para formar um asfalto de qualidade, utilizando-se o agregado oriundo de São Carlos. Provavelmente este asfalto apresentará condições ideais de uso, uma vez que seus resultados de adsorção e resistência à tração foram os que apresentaram melhor desempenho.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ARTOK, L., SU, Y., HIROSE, Y., HOSOKAWA, M., MURATA, S. e NOMURA, M. (1999), "Energy and Fuel", 13, 287.
- ASPHALT INSTITUTE (1995), "Norms for Asphalt Production".
- Institute of Petroleum Standard Methods for Analysis and Testing of Petroleum and Related Products vol. 1 IP143.
- BARATHI, S. e VASUDEVAN, N. (2001). "Utilization of Petroleum Hydrocarbons by Pseudomonas fluorescens Isolated from a Petroleum-Cotaminated Soil". Environmental Progress, 11 94), 318 –323.
- BESTOUGEFF, M. A. E BYRAMJEE, R. J., (1994) "Chemical Constitution of Asphaltenes", In: YEN, T. F., CHILINGARIAN, G. V., Ed: Asphaltenes and asphalts, Amsterdan, Elsevier, P: 67-93, (Developements in Petroleum Science, 40A).
- CALEMMA, V., RAUSA, P., D'ANTONA, P. e MONTANARI, L. (1998), "Energy and Fuel", 12, 422.
- CALEMMA, V., IWANSKI, P., NALI, M., SCOTTI, R. e MONTANARI, L., (1995), "Structural Characterization of Asphaltenes of Different Origins", Energy & Fuels, 9, P: 225-230.
- CAMPAGNOLO, E. A., VIEIRA, A. J. M., CONCEIÇÃO, R. R. e AGEITOS, L. Q. S. (2002), Determinação de Massa Molecular de Cimentos Asfálticos por Crioscopia, Relatório de atividades, Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – CENPES, Rio de Janeiro.
- CHRISTOPHER, J., SARPAL, A. S., e KAPUR, G. (1996), Fuel, 75, (8), 999.
- COURTNEY, J. L., SWANSBOROUGH, K. F. (1972), Rev. Pure and Appi. Chem, 22, P: 47.
- DNER Departamento Nacional de Estradas e Rodagens, Normas Técnicas para Pavimentação, 1999.
- DNER ME035/98 Agregados Determinação de abrasão Los Angeles, 06 p., 1998.
- DICKINSON, E. M. (1980), "Energy and Fuel",, 59, 290-294.

- DEREPPE, J. M., MOREAUX, C e CASTEX, H. (1978), "Energy and Fuel", 57, 435.
- ELPHINGSTONE, G. M. (1997), "Adhesion and Cohesion in Asphlt Aggregate Systems", Dissertation Submitted to Texas A&M University in partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Philosophy.
- FERNANDES, J. R., SOUZA, P. A. e CARVALHO, A C. (1999), "Estudo do Comportamento de Pavimentos Asfálticos", Relatório de Atividades, Universidade de Maringá.
- FRANQUET, P. F. (1999), adhesividad y activación Carreteras 103, Septiembre-Octubre.
- GONÇALVES, M. L. A. (2002), Tese de Doutorado: Estudo do Comportamento Térmico de Asfaltenos, USP, São Paulo, Fevereiro.
- GONZÁLEZ, G. E LOUVISSE, A. M. T. (1988), Deposição de Asfaltenos nas Interfaces e seu Efeito na Produção de Petróleo, II Congresso Latino Americano de hidrocarbonetos, Rio de Janeiro, 8, 525-543.
- GONZÁLEZ, G. e MIDDEA, A. (1987), Asphaltenes Adsorption by Quartz and Feldspar, J. Dispersion Science and Technology, 8 (5 & 6), P: 525-548.
- HASAN, M. U., ALI, M. F. E BUKHARI, A. (1993), Fuel, 62, 518.
- HICKS, R. G. (1991), Moisture Damage in Asphalt Concrete, TRB Transportation Research Board, NCHRP Synthesis oh Highway Practice, n°175.
- Instituto Brasileiro de Petróleo (IBP), "Especificações brasileiras para asfalto (EB-78).
- JAIN, P. K., SANGITA MAHESHWARI, R. K. (1991), In Journal of Tech, 29, 259.
- JENNINGS, P. W. (1991), Binder Characterization and Evaluation by NMR Spectroscopy, Final Report, Dept. of Chemistry Montana State University.
- JOHN, V. M., VILELA, L. O., WU L. e YUKI, M. A.(2000), "Materiais Betuminosos para Pavimentação", Escola Politécnica da Universidade de São Paulo.

- Laboratório de Materiais de Construção e Mecânica dos Solos, Universidade Estadual de Maringá.
- LEAHY, J. G. e COLWELL, R. R. (1990). "Microbial Degradation of Hydrocarbons in the Environment". Microbiological Reviews, 54 (3), 305-315.
- LEITE, L. F. M., RIBEIRO, R. C. C., DA SILVA, P. D., A., BORGES, P., e MORÃO, F. (2002), Comportamento Mecânico de Misturas Asfálticas Quanto ao Deslocamento, Relatório Técnico, CENPES, Rio de Janeiro.
- LEITE, L. F. M., Estudos de Preparo e Caracterização de Asfaltos Modificados por Polímero, Tese de Doutorado, Instituto de Macromoléculas (IMA), Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), p.09, 1999.
- MANSUR, R. J, (1990), "Origem e Utilização de Compostos Químicos Durante a História", ed Atual.
- MIDDEA, A, MOREIRA, M. C., WODKE, R. P. e GONZÁLEZ, G. (1988), The adsorption of Shale sil Asphalten, 3th Chemical Congress of North America, Toronto, Ontário, Canda, June 5-10.
- MONTE, M. B. M. (1998), "Propriedades se Superfície do ouro e da pirita e sua separação por flotação", Tese de Doutorado, COPPE, Rio de Janeiro.
- MOORE, E. W., CROWE, C. W. e HENDRICKSON, A. R. (1965), "Formation effectand and preventions of asphaltene sludges during stimulations treatments", Journal of Petroleum Technology, September, 1023 – 1028.
- MURGICH, J., RODRIGUES, J. e ARRAY, Y. (1995), International Symposium on Colloid Chemistry in Oil Production: Asphaltene and Wax Deposition, 1, Rio de Janeiro.
- NEUROCK, M. E KLEIN, M. T. (2000), Monte Carlo simulation of asphaltene structure, reactivity and reaction pathways, Asphaltenes and Asphalts, 2, developments in petroleum science, 40 B.
- NOCENTINI, M., PINELLI, D. E FAVA, R. E. (2000). "Bioremeditio of a Soil Contaminated by Hydrocarbon Mixtures: the Residual Concentration Problem". Chemosphere, 41, 1115-1123.

- PETROBRAS (2002). www.cepetro.com.br, site sobre o Centro de Estudos de Petróleo (CEPETRO), acessado em maio de 2003.
- PLANCHER, H., DORRENCE, S. M. e PETERSEN, J. C. (1997), Identification of chemical types in asphalts strongly adsorbed at the asphalt – aggregate interface and their relative displacement by water, Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists, vol 46, P: 151-175.
- REYNOLDS, J. G. (2000), Understanding metals in fossil fuels: a perspective of contributions by T. F. Yen, Asphaltenes and Asphalts, 2, 40B.
- SANTOS, R. G. (2001), Associação de asfaltenos em solução, Tópicos Especiais em Físico-Química de Soluções de Polímeros e Surfatantes, P:433.
- SEIDL, P. R., LEAL, K. Z., CHRISTMAN, E. C. A. N., MENEZES, S. M. C., SOUZA, W. F., TEIXEIRA, M. A. G. (2003), "Modeling Asphaltenes for Molecular Dynamics simulations of solvent Deasphalting", Prepr. Pap. am, Chem. Soc, div. Pet. Chem, 48 (3), 145.
- SHPR Strategic Highway resequench program Fundamental Properties of asphalt aggregate interactions including adhesion absortion SHRP-A-341, Washington (1993).
- SILVERSTEIN, R.M. E WEBSTER, F.X. (2000), Espectrometria no infravermelho, in: identificação espectrométrica de compostos orgânicos, livros técnicos e científicos, Brasil.
- SPEIGHT, J. G. (1989), Latest Thoughts on the molecular nature of petroleum asphaltenes, Symposium on Analytical Cemistry of Heay Oils/Resids, Dallas, Tx.
- SPEIGHT, J. G. (1994), The Chemical Nature of Asphaltenes, In: Characterization of Heavy Crude Oil and Petroleum Residue, Paris, Technip, P: 29-32.
- STRAUSZ, O. P., MOJELSKY, T. W. e MONTGOMERY, D. S. (1985), Aostra J. Res., 2, (2), P: 131.
- STRAUSZ, O. P. (1989), Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem., 34, P: 395.
- STRAUSZ, O. P. (1992), Mojelsky, T. W, Lown, E. M., Fuel, 71, P: 1355.

- TRINDADE, P. V. O. (2002), "Avaliação das técnicas de bioaumento e bioestimulação no processo de biorremediação de solo contaminado por hidrocarbonetos de petróleo", Tese de Mestrado, Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ).
- VAZQUEZ, R. (1993), "Molécula Hipotética Del Asfalteno", in Biotecnologia Petrolera, Seminário Internacional sobre aplicaciones de la biotecnologia moderna al tratamiento de los residuos industriales, Refinería Madero, Tamaulipas, México, Ap II. P. 72.
- WENJIE, L., GUOHE, Q, YUEZHU, C. e SHENGUANG, L (1999), Colloidal structures of vacuum residua and their thermal stability in terms of saturate, aromatic, resin and asphaltene composition, Journal of Petroleum Science and Engineering, Volume 22, Issues 1-3, January 1999, Pages 37-45
- YEN, T. F. (1974), "Structure of Petroleum asfaltenes and its significance", Energy Sources, Chapeter 4, P: 447-463.
- YEN, T. F., ERDMAN, J. G. e POLLACK, S. S. (1961), Anal Chem, 33, 1587.
- ZANAN, P.P, SOUTO, S.F e BARREIRA, M.S (1995), "Verificação da Qualidade de Asfaltos Brasileiro", UFC, 185 198..