

AValiação DA RESISTÊNCIA AO ENVELHECIMENTO DE CIMENTOS ASFÁLTICOS DE PETRÓLEO ATRAVÉS DA DESTILAÇÃO SIMULADA POR CROMATOLOGRAFIA GASOSA

Leni F.M.Leite
Cristina P. Bittencourt
Fátima Dutra Faria
Adriana P. Vasconcelos
PETROBRAS/CENPES

RESUMO

Após a modificação das especificações ANP de cimentos asfálticos de petróleo - CAP, a volatilidade do ligante é avaliada através da perda em massa após a simulação do envelhecimento em estufa RTFOT. A perda está associada à predominância da volatilidade sobre o efeito oxidativo. O critério QUALAGON de qualidade de CAP da SHELL emprega a destilação simulada, como ferramenta de avaliação da resistência ao envelhecimento, limitando os percentuais de destilado máximo nas temperaturas de 450 e 500°C. Estudos realizados pelo LCPC também associam o perfil da destilação simulada com o desempenho. Amostras de CAP procedentes do Brasil, Europa e EUA foram submetidas ao ensaio de destilação simulada por cromatografia gasosa e os resultados foram comparados aos limites especificados de variação em massa e de enrijecimento após envelhecimento RTFOT. Verificou-se que o aumento da volatilidade está relacionado ao enrijecimento e a perda em massa após RTFOT, e principalmente com o tipo de petróleo e processo de manufatura do CAP.

ABSTRACT

With ANP specification change for asphalt cements, the binder volatility is evaluated through mass loss after aging simulated by RTFOT oven. The loss is related to volatility predominance on the oxidative effect. The Qualagon criterion for asphalt binder quality of SHELL uses the simulated distillation as a tool for aging resistance evaluation, limiting the maximal distilled percentage at 450 and 500°C. Studies done at LCPC also related distillation profile with performance. AC binders from Brazilian, Europe and US were submitted to simulated distillation by gas chromatography and the results were compared to mass variation and the hardening after RTFOT aging. It was verified that the volatility increase is associated with the hardening and mass loss after RTFOT aging, and mainly related to the crude and asphalt binder manufacture process.

1. INTRODUÇÃO

Envelhecimento de ligantes asfálticos ocasiona a rigidez excessiva de misturas betuminosas, acarretando a formação precoce de trincas e fissuras por fadiga. Esta rigidez excessiva pode ser devida aos seguintes fatos segundo Whiteoak *et al.* (2003):

- Baixo teor de ligante na mistura betuminosa
- Alta temperatura de usinagem
- Excesso de material fino passante na peneira #200
- Alto teor de vazios na mistura
- Usinagem em drum mix de fluxo paralelo
- Ligante susceptível a oxidação
- Presença de compostos voláteis no ligante

Os quatros primeiros itens se devem provavelmente a dosagem inadequada e controle tecnológico deficiente durante usinagem e compactação. O envelhecimento é acentuado em usinas de fluxo paralelo, pois é gerado vapor superaquecido que ocasiona a extração dos voláteis do CAP. Os dois últimos são intrínsecos à qualidade do ligante.

Sob ponto de vista do consultor e empreiteiro, esforços devem ser efetuados no sentido de

dosar adequadamente a mistura, entre eles, estão: 1- evitar excesso de finos principalmente com uso de cal hidratada; 2- estimar a temperatura de usinagem através do gráfico de viscosidade versus temperatura do ligante; 3- compactar adequadamente a mistura para evitar excesso de vazios; e 4- efetuar modificação na usina de forma a evitar o arraste de compostos voláteis do ligante. Para o refinador, deve-se evitar o emprego de resíduos de vácuo com baixa resistência à oxidação e minimizar o teor de voláteis presentes no ligante através da melhoria do processo de obtenção de cimento asfáltico de petróleo. Van Gooswilligen *et al.* (1989) desenvolveram um critério de qualidade para seleção de resíduos de vácuo de petróleos a serem empregados como matéria prima para produção de CAP, denominado QUALAGON™ que utiliza a destilação simulada como ferramenta para avaliação da volatilidade. O critério inclui percentual máximo de destilados a temperatura de 450 e 500°C, 5 e 11% respectivamente.

Nos últimos cinco anos, países desenvolvidos reduziram seu valor máximo de perda em massa após envelhecimento RTFOT de suas especificações de ligantes asfálticos. As novas especificações européias EN 12591:2000, alteraram o percentual máximo de variação em massa após RTFOT de 1,0 para 0,5% máximo e em 2001, as especificações americanas SUPERPAVE – AASHTO MP-1 também efetuaram a mesma modificação. As especificações argentinas IRAM IAPG 6604 : 2001 alteraram a variação em massa de 1,0 a 0,8%.

O aparecimento de trincas e fadiga em pavimentos do sudeste brasileiro suscitou estudos de pesquisadores brasileiros quanto à qualidade do CAP, seu processo de envelhecimento durante usinagem e concluiu com uma proposta de alteração das especificações brasileiras através de dois ensaios para avaliar a volatilidade (Salathé et al, 2003). Esta suposição de que volatilidade do ligante pode ocasionar envelhecimento precoce deve-se a estudos de Zoppe (1999) que mostram a ocorrência de destilação involuntária do CAP em usinas “drum mix” de fluxo paralelo. Foi proposta a redução da perda em massa de 1 para 0,5% máximo, após ensaio de resistência ao envelhecimento em estufa RTFOT para evitar envelhecimento precoce.

Com objetivo de estudar o efeito da volatilidade no envelhecimento de CAP, avaliou-se a destilação simulada por cromatografia gasosa das amostras de ligantes de diferentes petróleos e processos oriundos do Brasil, Europa e EUA de forma a conhecer este fenômeno no mercado rodoviário mundial, comparando seus resultados com a variação em massa, penetração retida e aumento de ponto de amolecimento após envelhecimento RTFOT.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Zoppe (1999) mostrou a ocorrência de destilação involuntária do CAP em usinas “drum mix”, de fluxo paralelo, acarretou perda de voláteis do ligante asfáltico devido ao arraste do vapor d’água, gerado durante a secagem dos agregados úmidos para os filtros do ciclone ou ainda recobrindo parte dos agregados, como o resto do ligante agora mais duro após a destilação mas de forma diferente. Visualmente não se nota que ambos produtos estejam recobrindo separadamente os agregados da mistura. Os ensaios convencionais de laboratório para detectar o teor de asfalto na amostra de mistura indicarão valores corretos. Pois o método de solubilização por tricloroetileno, dissolverá tanto o asfalto duro como os óleos leves que convivem separadamente na mesma amostra. Na prática, assim que o asfalto começa a sofrer as exigências do tráfego, apresentará rachaduras precoces por fadiga e até mesmo uma forma diferente de exsudação, onde o material exsudado emulsiona-se com a água de chuva

produzindo uma substância de aspecto leitoso. Um simples exame de laboratório confirmará que se trata de óleo leve e água. Este foi um dos motivos que levaram a ASTEC a desenvolver uma solução alternativa para este problema a fim de substituir a usina tipo “drum mix” pela “double barrel”.

Ruud (1999) verificou que é possível diferenciar asfaltos diluídos, cimentos asfálticos e diluentes através da volatilidade observada pela cromatografia gasosa. Além disso, também observou que o método estabelecia uma forma única de identificação de ligantes asfálticos dependendo da origem e do processo de manufatura.

Witier *et al.* (1991) desenvolveram a metodologia de destilação simulada por cromatografia gasosa com o objetivo de diferenciar asfaltos diluídos de cimentos asfálticos, de forma a identificar possíveis contaminações de compostos leves no CAP. A metodologia se mostrou tão eficaz que possibilitou observar a adição de produtos mais leves pouco voláteis no CAP para redução de sua consistência, mantendo a perda em massa durante envelhecimento dentro dos limites da norma francesa. Para obter resultados satisfatórios, é necessário utilizar um injetor com temperatura controlada e um sistema de reversão de fluxo, de modo a evitar os efeitos de memória que ocorrem devido ao entupimento do injetor com resíduos não voláteis. Para interpretação dos resultados deve-se levar em conta que o CAP contém seus próprios compostos leves que podem ser negligenciados quando não se ultrapassa 400 a 450°C.

Buisine (1993) considerou que uma das características mais importantes do CAP é a sua durabilidade, que pode ser definida como a capacidade de reter suas propriedades reológicas originais sob condições de serviço em pavimento. A volatilidade medida como perda em massa é um critério encontrado em especificações da maioria dos países, cujos métodos de ensaios nem sempre são adequados. A destilação simulada é uma técnica mais precisa e fornece uma identificação - “impressão digital” dos componentes leves e permite quantificação. As tabelas 1 e 2 apresentam respectivamente as volatilidades nas temperaturas de 480 e de 540°C de oito amostras de CAP do banco de dados SHRP e valores médios dos cinco tipos de CAP franceses.

Tabela 1: Teor de matéria volátil dos CAP oriundos do banco de dados SHRP

Codificação o SHRP	Origem	Pen a 25°C	PG	% destilados até 480°C	% destilados até 540°C	% massa TFOT
AAA1	Lloydminster	160	58-28	13,6	26,0	- 0,31
AAB1	Wy Sour	98	58-22	4,9	13,4	- 0,03
AAC1	Redwater	133	58-16	1,8	5,7	- 0,25
AAD1	Ca Coast	135	58-28	19,1	29,9	- 0,81
AAF1	W Tx Sour	55	64-10	4,0	11,8	- 0,09
AAG1	Ca Valley	53	58-10	7,0	18,7	- 0,17
AAK1	Boscan	70	64-22	14,3	23,0	- 0,54
AAM1	W Tx Inter	64	64-16	1,2	2,3	+ 0,05

Tabela 2: Faixa de volatilidade de CAP franceses

Tipo	% de material destilando até 480°C	% de material destilando até 540°C
20/30	1 a 6	4 a 14

40/50	1 a 5	7 a 17
60/70	1 a 5	7 a 18
80/100	1 a 8	5 a 28
180/220	1 a 12	8 a 29

Buisine (1993) empregou a destilação simulada com quatro diferentes objetivos:

- Análise da volatilidade dos ligantes asfálticos;
- Identificação dos ligantes extraídos de revestimentos betuminosos e caracterização de agentes rejuvenescedores;
- Pesquisa de contaminação de ligantes em caso de deformação permanente;
- Identificação e quantificação de diluentes de asfalto.

Comparando os resultados das tabelas 1 e 2, observa-se que o CAP AAK1 da classe 60/70 é o mais volátil. A volatilidade dos demais se assemelha a dos CAP franceses a exceção do AAD1. O CAP AAM1 é o de menor volatilidade. Quando a volatilidade é alta imagina-se que a reologia em longo prazo deve ficar alterada. Além disso, os CAP voláteis acarretam a formação de fumaça azul, significando emissões de vapores para o meio ambiente. Finalmente estes autores lamentam de não serem capazes de estabelecer um limite máximo para estes voláteis (Zoppe, 1999; Ruud, 1999; Witier *et al.*, 1991; Buisine, 1993).

O envelhecimento evaporativo citado por Whiteoak (2003), devido à presença de voláteis no CAP pode ser determinado pela volatilidade do CAP por destilação simulada e faz parte do critério Qualagon da Shell como a percentagem em massa recuperada a 450 e 500 °C, levando em conta a forma da curva de volatilidade.

A perda em massa após envelhecimento RTFOT se correlaciona bem com os limites a 450 e 500°C citados por Van Gooswilligen *et al.* (1989), conforme gráfico apresentado na Figura 1. Para controle de qualidade, a destilação simulada é o mais importante indicador do envelhecimento evaporativo. Em princípio, a volatilidade determina a inflamabilidade apontada pelo ponto de fulgor. Em casos de pequenas quantidades de material muito volátil presente como contaminante, não existe correlação confiável com a destilação simulada e portanto o ensaio de ponto de fulgor é requerido. Ligante asfáltico sem tais contaminantes que se enquadra no critério Qualagon de volatilidade (5% máximo de destilados a 450°C e 11% máximo de destilados a 500°C) apresenta ponto de fulgor acima de 250°C, usualmente em torno de 300°C. Além disso, os requisitos de volatilidade destilação simulada efetivamente controlam a tendência à formação de fumaça azul e problemas relacionados à saúde e meio ambiente.

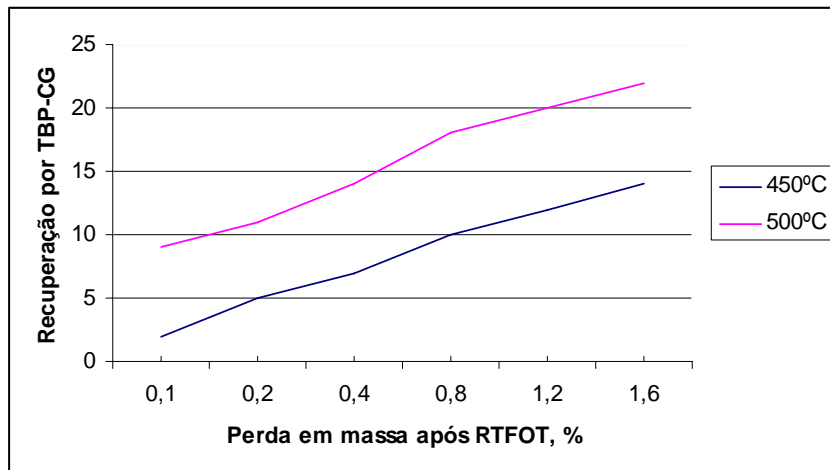


Figura 1 : Perda em massa RTFOT x destilados na TBP-GLC – (Van Gooswillingen *et al.*, 1989)

Os ensaios de envelhecimento TFOT e RTFOT determinam o envelhecimento por oxidação e evaporação. Este último é visto como variação em massa. O gráfico da Figura 2 de dados de envelhecimento RTFOT versus perda em massa mostra que o espalhamento da relação da viscosidade a 60°C devido à somente oxidação é da ordem de 1 a 3, enquanto que ligantes voláteis envelhecem num fator de até 7, ou seja o efeito do envelhecimento por evaporação é significativo e pode ser limitado para minimizar a volatilidade. O ensaio de envelhecimento RTFOT foi adotado pelo critério Qualagon, com a inclusão da penetração retida de 60% mínima e aumento máximo de 7°C do ponto de amolecimento após RTFOT. Valores mais exigentes do que os das especificações européias, estabelecem penetração retida de 50% mínima e aumento máximo de 9°C do ponto de amolecimento após RTFOT

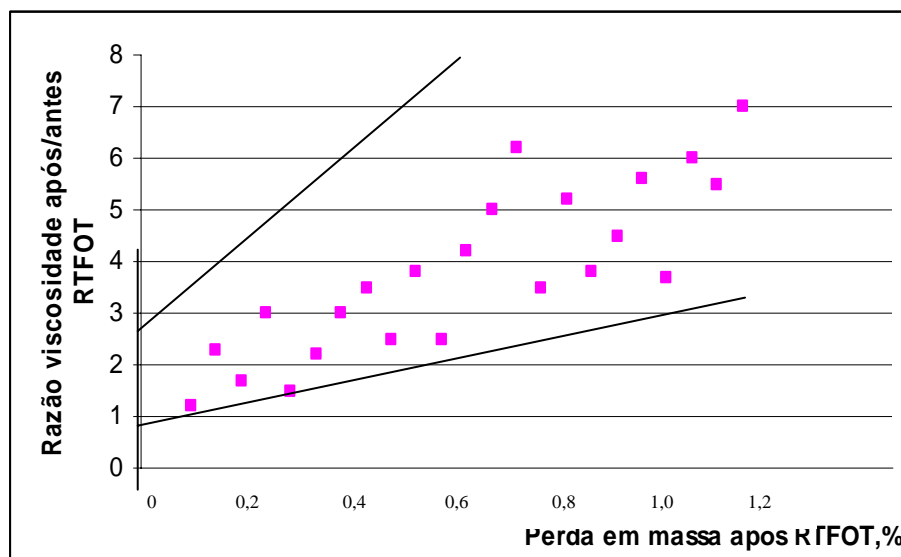


Figura 2: Relação viscosidade a 60°C x perda em massa – (Van Gooswillingen *et al.*, 1989)

Such (1996) empregou a destilação simulada para acompanhar a volatilidade de ligantes aplicados em um trecho experimental. A destilação foi efetuada na amostra virgem e em amostras recuperadas de misturas betuminosas durante acompanhamento em serviço por 84 meses.

O perfil de volatilidade não variou ao final de 43 meses, mostrando que não houve

envelhecimento evaporativo.

A destilação simulada é um método cromatográfico que tem por objetivo fornecer uma curva de destilação, semelhante a PEV, para o petróleo e suas frações, de uma forma relativamente rápida e utilizando pequenas quantidades de amostra. Existem 5 métodos de destilação simulada, quatro deles são homologados pela ASTM, são: 1- D3710 (Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Gasoline and Gasoline Fractions by Gas Chromatography); 2- D2887 (Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Fractions by Gas Chromatography); 3- D5307 (Standard Test Method for Determination of Boiling Range Distribution of Crude Petroleum by Gas Chromatography); e 4- D6352 (Standard Test Method for Boiling Range Distribution of Petroleum Distillates in Boiling Range from 174 to 700°C by Gas Chromatography). O quinto método, comercialmente conhecido como HT750 (Boiling Range Distribution of Petroleum Products in Boiling Range from 36 to 750°C by Gas Chromatography), está ainda em fase de estudos na ASTM. Este foi o método utilizado no presente trabalho.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Identificação das amostras

Foram estudadas 21 amostras de CAP, identificadas na Tabela 3, quanto ao envelhecimento. A identificação leva em conta o país de origem, o tipo de CAP e o processo de produção. Os processos de produção considerados utilizam resíduos de destilação a vácuo – RV e resíduos de desasfaltação - RASF misturados com diluente (principalmente correntes das unidades de destilação a vácuo).

Nota: RV significa resíduo de destilação a vácuo e RASF, resíduo de desasfaltação.

Tabela 3 : Identificação das amostras deste estudo

Código	Origem	Tipo	Processo
A	Brasil	CAP 20	RASF + diluente
B	EUA	150/100	RV
C	Brasil	50/70	RV
D	Alemanha	35/50	RV
E	Itália	180/200	RASF + diluente
F	Itália	80/100	RASF + diluente
G	Brasil	50/60	RV
H	Alemanha	50/70	RV
I	Brasil	CAP 20	RV
J	Brasil	CAP 20	RASF + diluente
K	França	50/70	RV
L	França	35/50	RV
M	França	35/50	RV
N	Alemanha	35/50	RV
O	Alemanha	50/70	RV
P	Alemanha	70/100	RV
Q	Brasil	CAP 20	RASF + diluente
R	Itália	50/70	RASF + diluente
S	Brasil	CAP 20	RV
T	Brasil	CAP 20	RV
U	EUA	AC 20	RV
V	EUA	AC 20	RV

3.2 Ensaios realizados

3.2.1 Ensaios das especificações ANP

Foram realizados ensaios de envelhecimento RTFOT (ASTM D 2872) com determinação da variação da massa, da penetração a 25°C (ASTM D 5) e do ponto de amolecimento (ASTM D 36).

3.2.2. Destilação simulada a alta temperatura por cromatografia gasosa

O método HT750 foi realizado em um equipamento Agilent 6890, utilizando uma coluna de metilsilicone com dimensões de 5m x 0,53mm x 0,09 µm, ALCLAD, com fluxo de gás hélio ultrapuro a 19 mL/min e programação de -20 a 430°C, a uma taxa de 10°C/min. O injetor utilizado foi o TPI (Temperature Programmable Injector), com programação de temperatura de 100°C até 430°C, 15°/min. O detector de ionização por chama de hidrogênio foi usado à uma temperatura de 430°C. Para processamento dos resultados foi utilizado o *Software* SIMDIS AC.

4. APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

A Figura 3 mostra os valores do teor de destilado versus o critério Qualagon que limita destilados até 450°C em 5% máximo e até 500°C em 11% máximo. A figura 4 mostra os valores dos teores de destilado até 480°C e 540°C versus resultados máximos encontrados nos CAP franceses.

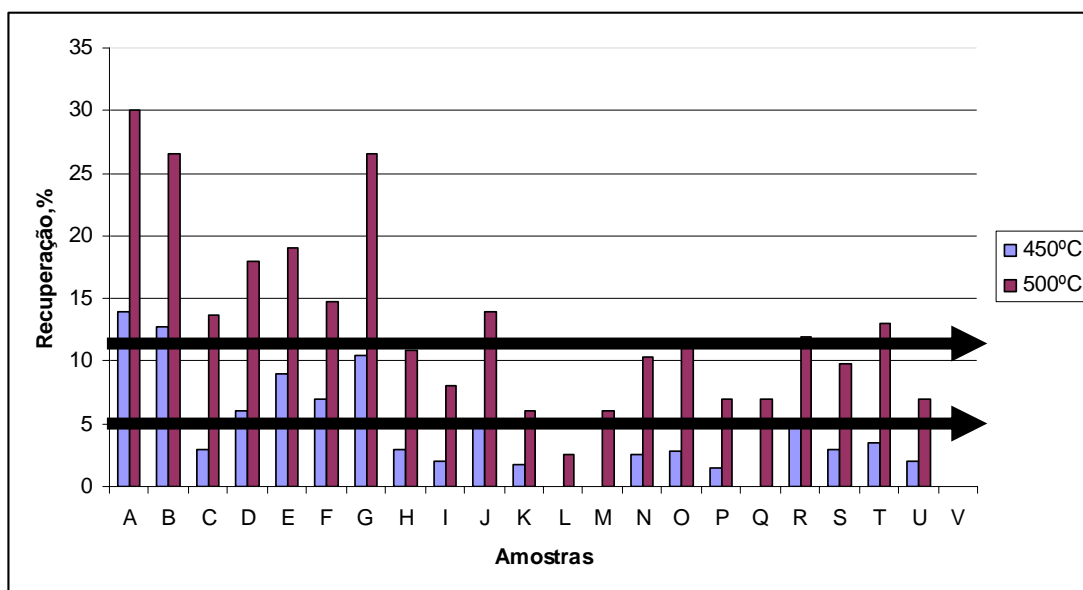


Figura 3: Teor de destilado versus critério Qualagon

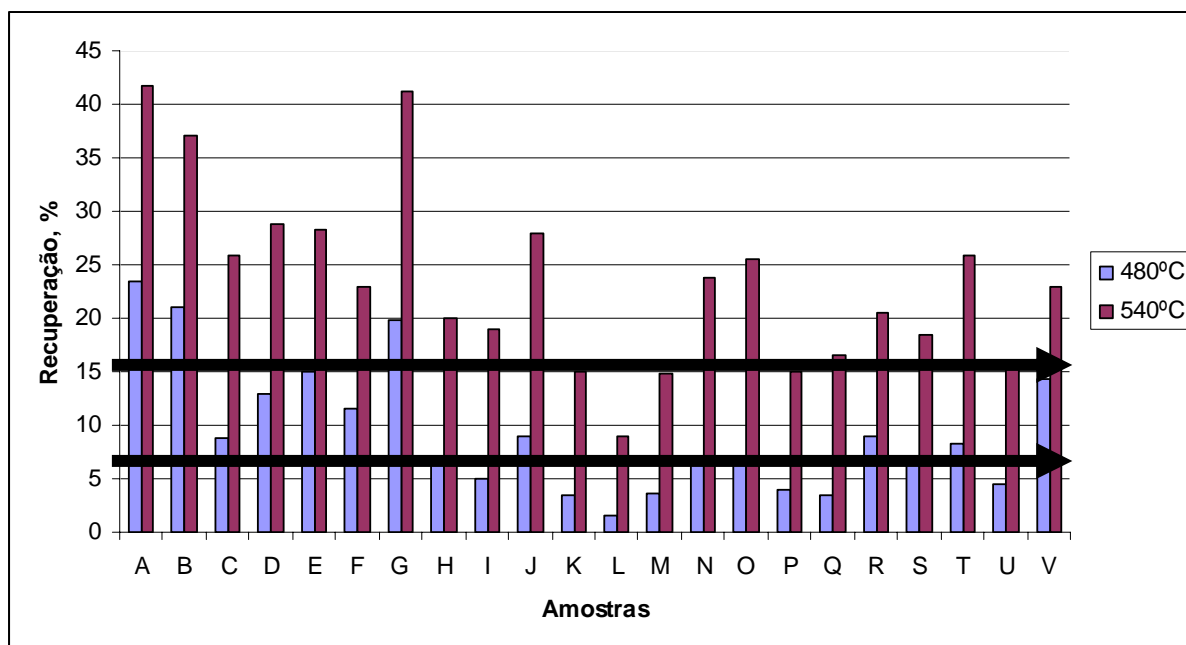


Figura 4 : Teor de destilado versus banco de dados francês

Os resultados de penetração e ponto de amolecimento antes e após envelhecimento em estufa RTFOT estão apresentados na Tabela 4. Os resultados da destilação simulada expressos pelo teor de destilados a temperaturas de 450, 480, 500 e 540°C estão apresentados na Tabela 5.

Tabela 4 : Resultados de penetração e ponto de amolecimento, antes e depois do envelhecimento RTFOT

Código	Origem	Tipo	PEN	PA	APÓS RTFOT		
					% massa	Penetração retida, %	Aumento PA, °C
A	Brasil	CAP 20	55	48	0,4*	56	6,0*
B	EUA	150/100	170	-	0,46	46	-
C	Brasil	50/70	50	49,7	0,11	72	3,6
D	Alemanha	35/50	46	53,1	0,02	65	5,5
E	Itália	180/200	> 200	39,8	0,18	> 55	5,9
F	Itália	80/100	97	44,8	0,12	51	5,8
G	Brasil	50/60	52	47,8	0,20	69	6,6
H	Alemanha	50/70	50	53,6	0,24	58	5,8
I	Brasil	CAP 20	63	48,5	0,68	36,5	9,1
J	Brasil	CAP 20	57	50,9	0,38	50,8	6,5
K	França	50/70	55	49	0,07	67	5,2
L	França	35/50	43	53,2	0,15	69	4,3
M	França	35/50	42	52,7	0,02	61	8,5
N	Alemanha	35/50	37	57,2	0,08	70	7,6
O	Alemanha	50/70	53	53	0,09	56	5,4
P	Alemanha	70/100	91	47,0	0,11	57	5,2
Q	Brasil	CAP 20	49	51	0,09	71	3,3
R	Itália	50/70	59	49	0,04	52,5	7,5
S	Brasil	CAP 20	51	47,7	0,06	70,6	4,6
T	Brasil	CAP 20	57	48,2	0,08	61,4	7,4
U	EUA	AC 20	56	-	0,04	62,5	-
V	EUA	AC 20	70	49,4	0,55	-	-

Tabela 5 : Resultados da destilação simulada - teor de destilados a temperaturas de 450, 480, 500 e 540°C

Código	Origem	Processo	Tipo	DESTILADOS % ATÉ			
				450°C	480°C	500°C	540°C
A	Brasil	RASF + diluente	CAP 20	14,0	23,5	30,0	41,8
B	EUA	RASF + diluente	150/100	12,8	21,0	26,5	37,0
C	Brasil	RV	50/70	3,0	8,8	13,7	25,8
D	Alemanha	RV	35/50	6,0	13,0	18,0	28,8
E	Itália	RASF + diluente	180/200	9,0	15,0	19,0	28,2
F	Itália	RASF + diluente	80/100	7,0	11,5	14,7	23,0
G	Brasil	RV	50/60	10,5	19,8	26,5	41,2
H	Alemanha	RV	50/70	3,0	7,0	10,8	20,0
I	Brasil	RASF + diluente	CAP 20	12,0	19,0	25,0	36,0
J	Brasil	RASF + diluente	CAP 20	5,0	9,0	14,0	28,0
K	França	RV	50/70	1,8	3,5	6,0	15,0
L	França	RV	35/50	< 1,0	1,5	2,5	9,0
M	França	RV	35/50	< 2,0	3,7	6,0	14,8
N	Alemanha	RV	35/50	2,6	6,5	10,3	23,8
O	Alemanha	RV	50/70	2,8	6,9	11,5	25,5
P	Alemanha	RV	70/100	1,5	4,0	7,0	15,0
Q	Brasil	RASF + diluente	CAP 20	<1,0	3,5	7,0	16,5
R	Itália	RASF + diluente	50/70	5,2	9,0	12,0	20,5
S	Brasil	RV	CAP 20	3,0	6,7	9,8	18,5
T	Brasil	RV	CAP 20	3,5	8,3	13,0	25,8
U	EUA	RV	AC 20	2,0	4,5	7,0	16,0
V	EUA	RV	AC 20	> 10	14,3	> 18	23,0

5. DISCUSSÃO DE RESULTADOS

A comparação dos resultados obtidos com os requisitos do critério Qualagon quanto à volatilidade nas temperaturas de 450 e 500°C, variação de massa, de penetração e de ponto de amolecimento após envelhecimento RTFOT conduz aos seguintes comentários:

- O processo de produção via mistura de RASF com diluente apresentou-se diversas vezes fora dos limites estabelecidos pelo critério de qualidade da SHELL. Amostras de determinados RV, provavelmente oriundos de petróleos pesados naftênicos, também, se apresentaram desenquadrados no Critério Qualagon;
- O comportamento das mostras quanto ao critério Qualagon de volatilidade nas temperaturas de 450 e 500°C foi semelhante ao critério francês nas temperaturas de 480 e 540°C;
- As amostras oriundas de petróleo venezuelano Bachaquero se enquadraram nos requisitos de variação de massa, de penetração e de ponto de amolecimento após envelhecimento RTFOT mas apresentaram alta volatilidade nas quatro temperaturas de referência. A explicação pode ser devida à origem de petróleo pois a amostra da Nynas, filial da PDVSA na Europa que opera exclusivamente com petróleos venezuelanos apresentou a mesma tendência. Vale lembrar que estes petróleos naftênicos de baixo °API apresentam temperaturas de corte para obtenção de CAP bem inferior a dos petróleos brasileiros e árabes, acarretando em consequência menor ponto inicial de ebulição e maior volatilidade;
- Os valores de penetração retida, aumento de ponto de amolecimento e perda em massa após RTFOT das amostras estudadas quando comparadas aos limites das novas especificações ANP de CAP (55% máximo de penetração retida, 8°C máximo de ponto de amolecimento e perda em massa de 0,5 máxima após RTFOT) mostram que

as amostras oriundas de RASF + diluente são mais susceptíveis ao não enquadramento;

- Algumas amostras produzidas no Brasil, como no exterior apresentaram volatilidade alta pelo critério Qualagon mas se enquadraram nas novas especificações ANP.

6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

A técnica de destilação simulada é capaz diferenciar a volatilidade de ligantes asfálticos em função da origem e do processo de manufatura. O critério Qualagon da Shell parece ser mais severo que o critério de volatilidade de variação da perda em massa após envelhecimento RTFOT. Tanto o critério Qualagon com limites de destilação a 450 e 500°C quanto o critério LCPC com limites a 480 e 540°C levaram a resultados semelhantes.

Ligantes oriundos de petróleos naftênicos apresentam volatilidade alta pelos dois critérios, devido a sua obtenção a temperaturas de corte inferiores aos dos petróleos intermediários, no entanto se enquadram satisfatoriamente nos requisitos após envelhecimento das novas especificações brasileiras.

Alguns ligantes brasileiros e estrangeiros apresentaram volatilidade superior ao estabelecido pelo critério Qualagon. Ligantes italianos se mostraram com baixa resistência ao envelhecimento no requisito de penetração retida e até mesmo os alemães estão com valores próximos ao limite mínimo de 55% das especificações brasileiras. Os resultados obtidos mostraram que a produção de CAP através da rota de resíduos de vácuo não ocasiona problemas de volatilidade, enquanto a alternativa de mistura de RASF com diluente, em alguns casos deve ser evitada, pois pode acarretar desenquadramento nas novas especificações ANP.

Agradecimentos

Este trabalho contou com a valiosa colaboração dos técnicos Luiz Rosa da Silva Filho, Adriana Tinoco Martins, e Mariana Guarany de Macedo do Laboratório de Asfaltos da Gerência de Lubrificantes e Produtos Especiais do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello da Petrobras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Buisine PR et alii (1993) *Thermodynamic behavior and physico-chemical analysis of eight SHRP bitumens*. – transportation Record Board
- Ruud D. (1989) *Characterization of bituminous binders by gas chromatography* - In: 5º Eurobitume Symposium 4, Madrid
- Salathé J., Augusto Jr F., Giampaglia H. (2003) *Avaliação de cimentos asfálticos de petróleo para emprego em pavimentação* – Relatório técnico CD 02723 – Associação Brasileira de Concessões Rodoviárias – ABCR
- Such C. et alii (1996) *Susceptibilité au vieillissement des bitumes bilan de l'expérimentation sur chantier autoroutier* – Euroasphalt – Eurobitume Congress - Strasbourg
- Van Gooswilligen G. V. & De Bats F. (1989) *Quality of paving grade bitumens: a practical approach in terms of functional tests*. In: 5º Eurobitume Symposium 4, Madrid
- Whiteoak, D., & Read J. (2003) *Shell Bitumen Handbook* - Inglaterra, SHELL, Fifth edition
- Witier P., Divat L., Advielle P. (1991) – *Distillation simulée des bitumes par chromatographie gaseuse. Principe et exemples d'applications* – Bull. Laison Labo P. Et Ch., vol 172, pp 133-147
- Zoppe R. (1999) *Destilação involuntária do cimento asfáltico dentro do tambor drum mix* - Revista Manutenção & Tecnologia Abril/Maio, pp 62- 68