



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Centro de Ciências

Departamento de Física

**Estudo das propriedades mecânicas de ligantes asfálticos
por Microscopia de Força Atômica**

Erivelton Façanha da Costa

Tese apresentada ao Departamento de Física
da Universidade Federal do Ceará como parte
dos requisitos para a obtenção do título de
Doutor em Física

Orientador: Dr. Eduardo Bedê Barros

01 de Julho de 2011

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ



DEPARTAMENTO DE FÍSICA

Estudo das propriedades mecânicas de ligantes asfálticos
por microscopia de força atômica.

Erivelton Façanha da Costa

Tese apresentada no dia 01 de Julho de 2011, em Fortaleza, Ceará, avaliada pela banca
examinadora:

Dr. Eduardo Bedê Barros
Orientador - UFC

Dr. Jeanlex Soares de Sousa
Co-orientador - UFC

Dra. Mariana Pelissari Monteiro Aguiar
Baroni
IFSP

Dra. Sandra Soares
UFC

Dra. Renata Antoun Simão
UFRJ

01 de Julho de 2011

*À minha mãe, irmãos e amigos,
pois ainda são tudo o que tenho.*

“Eu sou essa gente que se dói inteira porque não vive só na superfície das coisas.”

(Rachel de Queiroz)

Agradecimentos

A Deus, pela vida a cada dia.

Ao professor Dr. Jeanlex Soares de Sousa, pelo apoio com as rotinas de cálculo, pela dedicação de tempo, discussões conceituais e reforço da certeza de que o trabalho chegaria a tão bom resultado.

Ao professor Dr. Josué Mendes Filho, pelo apoio a esta pesquisa e todas as outras realizadas no LMA.

Ao professor e Pró-Reitor Dr. Gil de Aquino Farias, pela formação durante a graduação e pós-graduação.

Em memória do professor Dr. José Alexander de King Freire, creio que ele idealizou esta defesa.

Ao professor Dr. Eduardo Bede Barros, pela liderança do LMA, pela orientação e valiosas discussões.

Ao professor Dr. José Soares Andrade Jr., coordenador da pós-graduação do Departamento de Física, pelo valioso apoio prestado.

Ao professor Dr. Paulo de Tasso, chefe do Departamento de Física da UFC, por todo o suporte.

Aos professores do curso graduação, mestrado e doutorado, pela valiosa formação.

À irmã de fato e de verdade, Dra. Luciana Magalhães Rebelo Alencar, pelo tempo gasto, pelo apoio técnico, por muitas vezes acreditar e enxergar mais além, pela amizade e carinho incomparáveis, sem os quais não teria concluído esta jornada.

Aos caros amigos Thiago e Jorge, pela amizade e apoio quando precisei.

À Professora Sandra de Aguiar Soares, pelas amostras de CAP e pela parceria firmada com o Departamento de Química Orgânica e Inorgânica.

À professora Dra. Mariana Pelissari Monteiro Aguiar Baroni, pela amizade e por dispor-se a participar da banca examinadora deste trabalho.

À Dra. Lucidalva Pinheiro, pela valiosas dicas de química e microscopia, muito obrigado.

Às secretárias do curso de Pós-Graduação, Ana Cleide e Rejane, por todo o apoio durante esses seis anos.

Ao CNPq, pelo suporte financeiro.

Ao amigo e companheiro de todas as horas Luciano, muito obrigado pelo apoio e incentivo nos momentos de cansaço por sempre me incentivar a seguir em frente.

À minha mãe, pela vida, pela educação e valores, pelo apoio incondicional, sem o que você fez por mim eu jamais teria chegado aqui.

Ao meu irmão Fernando, você sempre foi um referência e sempre me incentivou a prosseguir na jornada do conhecimento.

Às minhas irmãs Raquel, Analourdes e Camila, muito obrigado pelo carinho, compreensão e apoio.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

Resumo

Abstract

1	Introdução	p. 18
1.1	O ligante asfáltico	p. 19
1.1.1	Características Químicas	p. 20
1.1.2	Obtenção do ligante asfáltico	p. 25
1.2	CAP modificado por polímeros	p. 32
2	Microscopia de força atômica de ligantes asfáticos	p. 39
2.1	Classificação morfológica	p. 39
2.2	Classificação reológica microscópica	p. 46
3	Reologia	p. 49
3.1	Alguns conceitos em Reologia	p. 51
3.1.1	A razão de Poisson	p. 53
3.2	Elasticidade	p. 55
3.3	Viscosidade	p. 56
3.4	Adesão	p. 57
3.5	Medidas Oscilatórias	p. 59

3.5.1	O Reômetro de cisalhamento dinâmico	p. 61
4	Metodologia	p. 64
4.1	Microscopia AFM	p. 64
4.1.1	O cantilever	p. 66
4.2	Microscopia de Força Atômica - modo imagem	p. 67
4.2.1	Preparação de amostras	p. 67
4.2.2	Imagens de topografia e fase	p. 69
4.3	O AFM como nanoindentador	p. 73
4.3.1	O modelo de Hertz	p. 75
4.3.2	O modelo FIEL - <i>Force Integration to Equal Limits</i>	p. 81
4.4	O cálculo da <i>Slope</i>	p. 83
4.5	A <i>Work Difference</i>	p. 85
4.6	Parâmetros utilizados nos ensaios experimentais	p. 85
5	Resultados	p. 88
5.1	Ensaio de topografia e fase	p. 88
5.2	Ensaio de frequência	p. 94
5.3	Análise Reológica com o AFM	p. 95
5.3.1	Análise da <i>Slope</i>	p. 96
5.3.2	Análise do <i>Módulo de Young (E)</i>	p. 96
5.3.3	Work Difference	p. 99
5.3.4	Adesão	p. 99
6	Conclusão e perspectivas	p. 109
	Apêndice A – Histogramas de análises reológicas.	p. 112
A.1	Histogramas de <i>Slope</i>	p. 113

A.2	Histogramas do módulo de Young (E)	p. 119
A.3	Histogramas de Adesão	p. 125
	Referências	p. 128

Lista de Figuras

1	Representação dos componentes dos asfaltos.	p. 22
2	Modelo de micelas de Yen.	p. 23
3	Comportamento Sol e Gel do ligante.	p. 24
4	Modelo SHRP para o asfalto.	p. 25
5	Produção de asfalto em um estágio.	p. 27
6	Produção de asfalto em dois estágio.	p. 28
7	Produção de asfalto por mistura de RV de alta e baixa viscosidade. . .	p. 29
8	Produção de asfalto por mistura de RASF e diluente.	p. 30
9	Produção de asfalto por semi-sopragem.	p. 31
10	Obtenção do asfalto por desasfaltação a propano.	p. 32
11	Esquema de ensaio de penetração.	p. 34
12	Medida de ponto de amolecimento.	p. 35
13	Equipamentos para medida de envelhecimento do asfalto.	p. 36
14	Esquema do ensaio de estabilidade a estocagem.	p. 36
15	Imagem AFM de topografia do ligante AAK.	p. 40
16	Imagem AFM de topografia do ligante AAF.	p. 41
17	Corte transversal e medição das morfologia de uma <i>bee</i>	p. 41
18	Imagem de fase do ligante PC.	p. 42
19	Imagem de fase com o AFM do ligante AAN.	p. 43
20	Imagem AFM de topografia do ligante AAA.	p. 43
21	Imagem de fase com o AFM do ligante ABF.	p. 44
22	Imagem AFM de topografia do ligante AAG.	p. 44

23	Imagem de fase com o AFM do ligante AAM.	p. 45
24	Imagem de fase com o AFM do ligante AAZ.	p. 46
25	Módulo complexo para o ligante puro modificado com polímero.	p. 47
26	Ângulo de fase para o ligante puro e modificado com polímero.	p. 47
27	Mapas de compliança ligante puro e modificado por polímero.	p. 48
28	Deformação por cisalhamento e alongamento.	p. 52
29	Curva tensão <i>versus</i> deformação.	p. 53
30	Elemento de volume submetido a uma tensão.	p. 54
31	Curvas de fluxo.	p. 57
32	Deformação oscilatória.	p. 59
33	Exemplo de restituição após <i>creep</i>	p. 61
34	Princípio de experimento <i>stress</i> -relaxação.	p. 62
35	Geometrias comuns de pratos utilizados em reômetros.	p. 63
36	Desenho esquemático de um AFM.	p. 65
37	Esquema de medidas de um <i>cantilever</i>	p. 67
38	Imagem SEM de um <i>cantilever</i>	p. 68
39	Passo 1 de preparação da amostra.	p. 69
40	Passo 2 de preparação da amostra.	p. 70
41	Passo 3 de preparação da amostra.	p. 70
42	Passo 4 de preparação da amostra.	p. 71
43	Passo 5 de preparação da amostra.	p. 71
44	Passo 6 de preparação da amostra.	p. 72
45	Modo de varredura <i>tapping mode</i>	p. 73
46	Modo de varredura <i>phase mode</i>	p. 74
47	Comparação entre imagem topográfica e de fase.	p. 75
48	Aquisição de uma curva de força.	p. 76

49	Tipos de curva de força.	p. 77
50	Geometria de indentadores.	p. 79
51	Método de ajuste do modelo de Hertz.	p. 80
52	Trabalho realizado pelo <i>cantilever</i> durante a indentação.	p. 83
53	Modelo de Oliver e Pharr.	p. 84
54	Imagem de topografia CAP puro	p. 90
55	Imagem de topografia CAP adicionado de 4,5% de SBS	p. 91
56	Imagem de topografia CAP adicionado de 4% de EVA	p. 92
57	Estabilidade a estocagem para o CAP mais 4,5% de SBS.	p. 93
58	Estabilidade a estocagem para o CAP mais 4% de EVA.	p. 94
59	Gráfico do módulo complexo <i>versus</i> frequência.	p. 95
60	Gráfico da <i>slope versus</i> frequência - vidro	p. 101
61	Gráfico da <i>slope versus</i> frequência - CAP	p. 102
62	Mapa de <i>slope</i> das curvas de aproximação para o CAP com 4% de EVA p. 103	
63	Gráfico do módulo complexo para o CAP puro e suas misturas.	p. 103
64	Resultados do módulo elástico obtidos com o AFM e com o reômetro.	p. 104
65	Mapa do módulo de Young (E) para o CAP puro.	p. 104
66	Gráfico da viscosidade aparente obtida com o AFM.	p. 105
67	Gráfico da viscosidade obtido a partir de um ensaio de cisalhamento.	p. 106
68	Mapa de W_d para o CAP com 4% de EVA.	p. 106
69	Mapa de W_d para o CAP com 4,5% de SBS.	p. 107
70	Mapa de adesão para o CAP com 4% de EVA.	p. 107
71	Mapa de adesão para o CAP com 4,5% de SBS.	p. 108
72	Histograma de <i>slope</i> para a curva de aproximação - ligante puro.	p. 113
73	Histograma de <i>slope</i> para a curva de retração - ligante puro.	p. 114

74	Histograma de <i>slope</i> para a curva de aproximação - ligante com 4% de EVA.	p. 115
75	Histograma de <i>slope</i> para a curva de retração - ligante com 4% de EVA.	p. 116
76	Histograma de <i>slope</i> para a curva de aproximação - ligante modificado com 4,5% de SBS.	p. 117
77	Histograma de <i>slope</i> para a curva de retração - ligante modificado com 4,5% de SBS.	p. 118
78	Histograma do módulo de Young (E) para a curva de aproximação - ligante puro.	p. 119
79	Histograma do módulo de Young (E) para a curva de retração - ligante puro.	p. 120
80	Histograma do módulo de Young (E) para a curva de aproximação - ligante com 4% de EVA.	p. 121
81	Histograma do módulo de Young (E) para a curva de retração - ligante com 4% de EVA.	p. 122
82	Histograma do módulo de Young (E) para a curva de aproximação - ligante com 4,5% de SBS.	p. 123
83	Histograma do módulo de Young (E) para a curva de retração - ligante com 4,5% de SBS.	p. 124
84	Histograma de adesão - ligante puro.	p. 125
85	Histograma de adesão - ligante com 4% de EVA.	p. 126
86	Histograma de adesão - ligante com 4,5% de SBS.	p. 127

Lista de Tabelas

1	Exemplos de composições químicas de asfaltos por óleo cru [13].	p. 21
2	Propriedades convencionais do CAP modificado por polímero Evatane 2805 [20].	p. 37
3	Características dos ligantes asfálticos classificados por análise morfológica via AFM [36, 37].	p. 40
4	Medidas de cortes transversais nas “bees” observadas [37].	p. 42
5	Classificação morfológica de acordo com imagens topográficas e de fase de ligantes asfálticos [37].	p. 45
6	Tabela para dos valores de <i>slope</i> reunidos para as três amostras analisadas.	p. 97
7	Tabela dos valores de <i>E</i> reunidos para as três amostras analisadas.	p. 97
8	Tabela dos valores da viscosidade aparente (η) reunidos para as três amostras analisadas.	p. 99
9	Tabela dos valores de adesão reunidos para as três amostras analisadas.	p. 100

Resumo

O estudo reológico do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) é de fundamental importância para a determinação de sua performance na fabricação de estradas. Usualmente os parâmetros reológicos deste tipo de material são obtidos em ensaios dinâmicos através de um reômetro de cisalhamento. O presente trabalho tem por objetivo estudar as propriedades reológicas do CAP através da técnica de espectroscopia de força utilizando um microscópio de força atômica. Para isso, foi utilizada uma ferramenta computacional desenvolvida para o processamento das imagens de microscopia de força chamada de FVLOAD. Cinco análises foram realizadas com os dados das curvas de força: análise de *slope*, análise do módulo elástico ou módulo de *Young*, análise de adesão do filme de CAP, análise FIEL (*Force Integration to Equal limits*), *Work Difference* e Adesão. Três amostras foram utilizadas neste estudo: CAP puro 50/70, CAP com 4 % de EVA e CAP com 4,5% de SBS. Filmes dos três tipos de CAP foram confeccionados em lamínulas de vidro e levados ao microscópio de força atômica para obtenção dos dados das curvas de força sobre uma área de $50\ \mu\text{m} \times 50\ \mu\text{m}$. Para cada imagem foram coletadas 1024 curvas de força. As indentações com a sonda AFM foram executadas em quatro frequências: 0,5 Hz, 5Hz, 14 Hz e 28 Hz. Finalizadas as aquisições de dados, estes foram processados no programa FVLOAD. Extraído o módulo elástico das amostras em cada frequência, os dados foram comparados com aqueles obtidos em ensaios dinâmicos através do reômetro de cisalhamento dinâmico.

Abstract

The rheological study of asphalt binders is of great importance for determining its performance in paving construction. Usually, rheological parameters are obtained by a Dynamic Shear Rheometer (DSR). The aim of this work is to study the rheological properties of bitumen using an Atomic Force Microscope (AFM). So, a computational tool called FVLOAD was used for imaging processing. Five kinds of mathematical models were used in order to analyse the force curves collected through AFM: the slope analysis, the Young's model, the adhesion model, the FIEL model (Force Integration to Equal Limits) and the work difference model. Three samples were studied: pure bitumen 50/70, bitumen 50/70 doped with 4% of EVA and bitumen 50/70 doped with 4,5% of SBS. Very thin films of these materials were prepared on glass slides and used as AFM for imaging. The area studied on the sample surface was of $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m}$. There were collected 1024 force curves for each image. The indentations were carried out in four frequencies: 0,5 Hz, 5Hz, 14 Hz e 28 Hz. The curves collected were analyzed with the FVLOAD program and once the elastic properties were calculated, they were compared to those obtained in the Dynamic Shear Rheometer.

1 *Introdução*

A Microscopia de Força Atômica tem provado ser uma ferramenta útil na investigação de fenômenos envolvendo a mecânica de sistemas microscópicos. Originalmente desenhado apenas como instrumento de confecção de imagens em escalas micro e nanométricas, o AFM (Atomic Force Microscope) foi depois adaptado para funcionar como um sensor de força. Utilizando-se de um braço micromecânico, o *cantilever*, normalmente de SiN, e de um sistema de nanoposicionamento eficaz composto por cerâmicas piezoelétricas, o AFM é capaz de tocar a superfície de uma amostra de maneira controlada com forças da ordem de piconewtons [1]. A deflexão do cantilever durante sua aproximação e afastamento desta superfície permite a medida da força aplicada pela sonda, ou da força de interação entre ela e a amostra.

Materiais usados em aplicações estruturais podem apresentar comportamento viscoelástico que tem profunda influência sobre sua performance mecânica. Como exemplo podemos citar a sola de sapatos, útil na redução dos impactos mecânicos transmitidos aos ossos e juntas do corpo humano. Em engenharia, um certo comportamento viscoelástico pode ser intencionalmente utilizado para um fim particular, como também pode desqualificar o material para a aplicação. A viscoelasticidade dos materiais é de grande interesse em ciência dos materiais, metalurgia e física do estado sólido, uma vez que esta propriedade está relacionada a uma gama de processos microfísicos. Tais relações podem ser exploradas e servir, através de testes viscoelásticos, como ferramentas de inspeção destes microsistemas [2]. Um material que apresenta um comportamento particularmente viscoelástico é o CAP (Cimento Asfáltico de Petróleo), produto da destilação à vácuo do petróleo, utilizado na construção de ruas e estradas há mais de um século. A adição de polímeros ao CAP é uma técnica utilizada já há algum tempo com o fim de melhorar suas propriedades reológicas. O principal objetivo da obtenção de CAP modificado é chegar a propriedades viscoelásticas desejáveis, tais como maior módulo de cisalhamento e fluxo plástico reduzido, como também melhor resistência a fraturas térmicas em baixas temperaturas [3].

Este trabalho propõe a aplicação de uma ferramenta computacional de análise das propriedades elásticas de misturas asfálticas por meio de medidas realizadas com a técnica AFM. Baseado numa rotina escrita em Matlab, originalmente desenvolvida para o estudo de propriedades elásticas de células [4], o programa prevê a aplicação de quatro modelos teóricos na confecção de mapas elásticos: o modelo de Hertz [5], o modelo FIEL (Integration to Equal Limits) [64] e o modelo de Slope, o modelo de adesão e *Work Difference* (WD). O primeiro destes modelos fornece dados quantitativos a respeito das características elásticas da amostra, *a priori*, de qualquer natureza. O segundo modelo gera mapas elásticos qualitativos a respeito das regiões mais duras ou mais macias da superfície de amostras de natureza tipicamente elástica. O terceiro monitora a inclinação das curvas de força sobre a superfície estudada, enquanto que o quarto fornece uma medida indireta da intensidade das forças adesivas entre a sonda e a amostra, enquanto o último permite gerar mapas de adesão sobre a superfície. De posse destas grandezas, que possibilitam uma caracterização reológica da amostra por meio do microscópio de força atômica, os dados devem ser comparados aos fornecidos por um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR), como forma de validação da técnica AFM na obtenção destas grandezas.

1.1 O ligante asfáltico

Acredita-se que a palavra “asfalto” provenha do antigo *Acádico* “Asphaltic”, adotada pelos gregos da época de Homero com o significado de “tornar firme ou estável”. De um passado distante até o presente, o asfalto tem sido usado como um material para aglutinar, revestir e impermeabilizar objetos. Estes objetos vão desde reservatórios de água, banheiros, trabalhos em alvenaria, até calafetagem de navios na indústria naval. O *Manual de asfalto* [8] lista mais de 100 das principais aplicações desse material. O uso em pavimentação é um dos mais importantes entre todos e um dos mais antigos também. Na maioria dos países do mundo, a pavimentação asfáltica é a principal forma de revestimento. No Brasil, cerca de 95% das estradas pavimentadas são de revestimento asfáltico, além de ser também utilizado em grande parte das ruas [9].

Os primeiros asfaltos ocorriam na natureza e eram encontrados em camadas geológicas, ora como “argamassas” moles e prontamente utilizáveis, ora como veios negros duros de formação rochosas. Tais materiais passaram a ser conhecidos como asfaltos naturais e foram as primeiras e únicas fontes de asfalto para os vários usos no passado até que, no início do século XX, o domínio das técnicas de exploração de petróleo em profundidade e posterior refino tornaram a utilização dos asfaltos naturais restrita. As primeiras pa-

vimentações asfálticas no Brasil empregaram asfalto natural, importado de Trinidad, em barris, nas ruas do Rio de Janeiro em 1908 [10].

No Brasil utiliza-se a denominação CAP para designar esse produto semi-sólido a temperaturas baixas, viscoelástico à temperatura ambiente e líquido a altas temperaturas, e que se enquadra em limites de consistência para determinadas temperaturas estabelecidas em certas especificações de mercado. A característica de termoviscoelasticidade desse material manifesta-se no comportamento mecânico, sendo suscetível à velocidade, ao tempo, à intensidade de carregamento e à temperatura de serviço. O comportamento termoviscoelástico é mais comumente assumido do que o termoviscoplastico, com suficiente aproximação do real comportamento do material. O CAP é um material quase totalmente solúvel em benzeno, tricloroetileno ou em bissulfeto de carbono, propriedade que é utilizada como um dos requisitos de especificação [9].

1.1.1 Características Químicas

Os petróleos ou óleos crus apresentam diferenças químicas e físicas de acordo com a fonte de onde se originam. Com composição predominantemente parafínica, naftênica ou aromática, variam de líquidos negros e viscosos até líquidos castanhos bastante fluidos. Dentre aproximadamente 1500 tipos de petróleo explorados hoje no mundo, apenas uma pequena porção é considerada apropriada para produzir asfalto. Assim como os óleos crus, os asfaltos resultantes de cada tipo também terão composições químicas distintas [11].

A maior ou menor presença de asfalto em sua composição pode ser utilizada para diferir os tipos de petróleo. Os venezuelanos, como o Boscan e o Bachaquero, são mundialmente considerados como de excelente qualidade para a produção de asfalto aplicado à pavimentação [11, 12, 13].

Hoje no Brasil existem petróleos semelhantes em qualidade ao Bachaquero que são utilizados na produção de asfalto. Aqui, como em outros países, não são comuns as refinarias que produzem asfalto a partir de um único tipo de petróleo. O mais comum são unidades de refino que processam misturas de diversos tipos de petróleo para a produção de asfalto.

Os cimentos asfálticos de petróleo são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais (vanádio, níquel, magnésio e cálcio), unidos por ligações. Os CAPs brasileiros têm baixo teor de

Tabela 1: Exemplos de composições químicas de asfaltos por óleo cru [13].

Origem	Mexicano	Boscan (Venezuela)	California (EUA)	Cabiúnas (Brasil)	Cabiúnas (Brasil)
Refinaria		RELAM (Bahia)		REGAP - MG	REPLAN - SP
Carbono %	83,8	82,9	86,8	86,5	85,4
Hidrogênio %	9,9	10,4	10,9	11,5	10,9
Nitrogênio %	0,3	0,8	1,1	0,9	0,9
Enxofre %	5,2	5,4	1	0,9	2,1
Oxigênio %	0,8	0,3	0,2	0,2	0,7
Vanádio ppm	180	1380	4	38	210
Níquel ppm	22	109	6	32	66

enxofre e metais e grande quantidade de nitrogênio. Já os CAPs árabes e venezuelanos têm alto teor de enxofre [13].

A composição química é bastante complexa sendo que o número de átomos de carbono por molécula varia de 20 a 120. A composição química do CAP tem influência no desempenho físico e mecânico das misturas asfálticas, além de influenciar nos processos de incorporação de agentes modificadores tais como os polímeros, como será visto mais adiante.

Os asfaltos comumente manufaturados na indústria do petróleo podem apresentar as seguintes proporções de componentes [11]: 82 a 88% de carbono, 8 a 11% de hidrogênio, 0 a 6% de enxofre, 0 a 1,5% de oxigênio e 0 a 1,5% de nitrogênio. A composição pode variar de acordo com a fonte do petróleo, bem como com as modificações causadas pelo processo de refino, ou durante o envelhecimento na usinagem. A tabela 1 mostra a composição química de alguns ligantes asfálticos.

O tipo de fracionamento a que se submete o ligante asfáltico também determina sua composição química. O método mais aceito atualmente, normalizado pela ASTM D 4124-01, separa o ligante em quatro frações: saturados, nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos. Os asfaltenos são separados primeiro por precipitação com adição de n-heptano. Os outros constituintes genericamente designados como maltenos, são solúveis em n-heptano e separados por cromatografia de adsorção. Um método similar é utilizado na Europa conhecido como SARA (S para saturados, A para aromáticos, R para resinas e A para asfaltenos). Esta separação é realizada por meio de cromatografia de camada fina, com detecção por ionização de chama [11, 13]. A representação esquemática dos constituintes do asfalto podem ser vistas na Fig. 1.

Os asfaltenos são aglomerados de compostos polares e polarizáveis por associações intermoleculares, constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e cadeias satu-

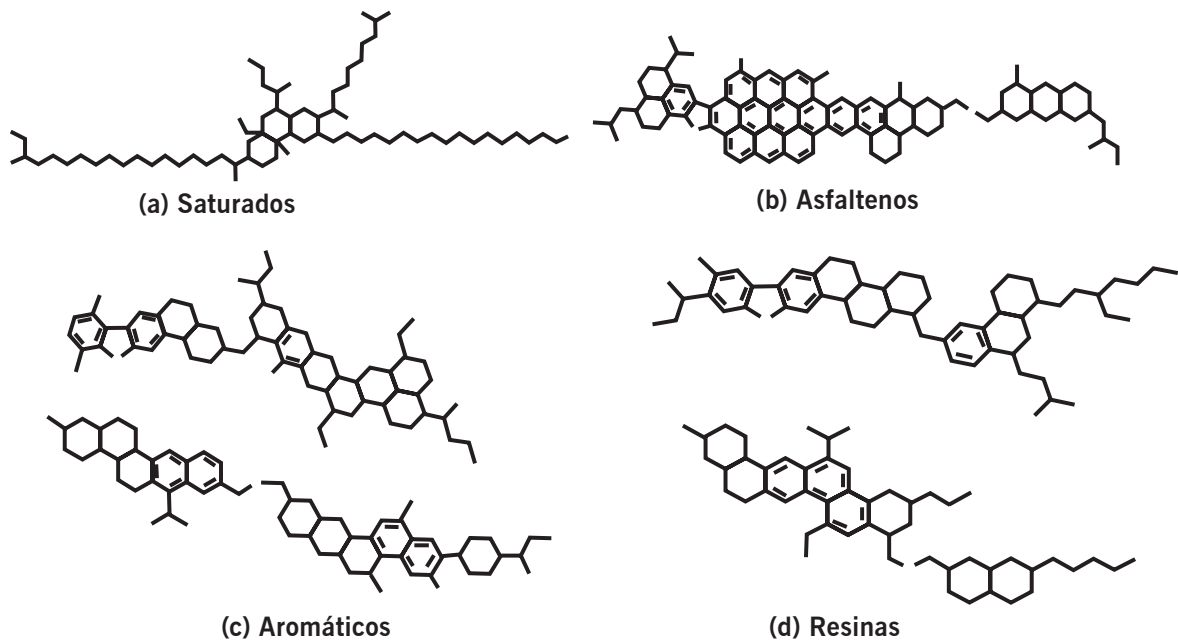


Figura 1: Representação esquemática dos componentes dos asfaltos [11].

radas curtas, sendo sólidos amorfos pretos ou marrons. A quantidade de asfaltenos tem um efeito significativo nas propriedades reológicas do CAP: quanto maior o percentual de asfaltenos, mais duro e mais viscoso é o ligante asfáltico. Embora também seja importante a forma deste asfalteno, quanto mais esférica for a partícula de asfalteno, maior será seu efeito sobre a reologia. Em geral, os asfaltenos constituem de 5 a 25% do CAP [11, 14].

As resinas, solúveis em n-heptano, possuem compostos de hidrogênio e carbono, contendo pequena proporção de oxigênio, enxofre e nitrogênio. Sólidos ou semisólidos marrom-escuros, são de natureza polar e fortemente adesiva. A proporção de resinas e asfaltenos no CAP determinam seu comportamento como solução (Sol) ou gelatina (Gel).

Em maior proporção no asfalto, os componentes aromáticos são o meio de peptização e dispersão dos asfaltenos. Esses componentes de baixa massa molar formam um líquido viscoso amarelo polar, com cadeias não-saturadas de carbono, que constitui de 40 a 65% do total do asfalto.

Os saturados formam cadeias retas e ramificadas de hidrocarbonetos. São óleos viscosos não polares transparentes e compõem de 5 a 20% dos asfaltos.

Tradicionalmente considera-se o CAP uma dispersão coloidal de asfaltenos em saturados e aromáticos, imersos em resinas, que são como micelas diretas ou reversas, isto

é, grupos polares orientados para fora ou para o centro. O modelo de micelas (modelo de Yen [15]) está representado pela Fig. 2. Uma micela é um aglomerado de moléculas em uma solução coloidal. Um colóide é uma mistura que consiste de grandes moléculas simples, dispersas em uma segunda substância [13, 16].

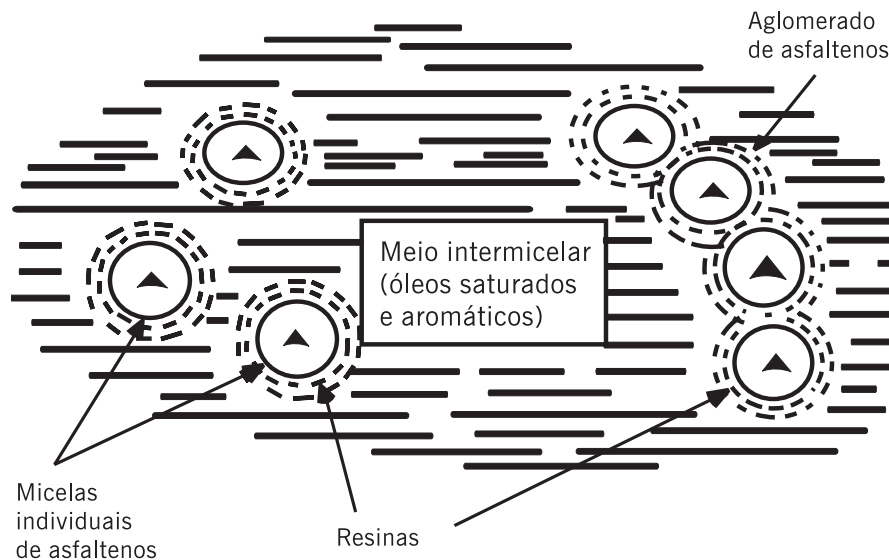


Figura 2: Modelo de micelas de Yen [15].

Quando há uma quantidade suficiente de resinas e aromáticos, os asfaltos formam micelas com boa mobilidade e resultam em ligantes conhecidos como Sol. Contudo, se as proporções não estão bem balanceadas, há formação de estruturas de pacotes de micelas com vazios internos que resultam em ligantes de comportamento conhecido como Gel, um exemplo são os asfaltos oxidados utilizados em impermeabilização. Tal comportamento Gel é minimizado com o aumento da temperatura [11, 13]. As representações esquemáticas dos comportamentos Sol e Gel podem ser vistas na Fig. 3.

Os asfaltos tipo Sol possuem maior suscetibilidade térmica devido à presença de óleos intermicelares muito aromáticos, o que lhes confere maior maleabilidade, menor resistência à aplicação direta de cargas, no entanto mais suscetíveis a um pleno retorno à posição original após a aplicação da carga mecânica [17]. Por outro lado, os asfaltos tipo Gel são mais resistentes à aplicação das cargas mecânicas e menos suscetíveis ao retorno, logo mais propensos ao trincamento prematuro. Contudo, tais propriedades variam muito com a temperatura, por isso a característica de suscetibilidade térmica de cada ligante é de extrema importância para o comportamento futuro do pavimento.

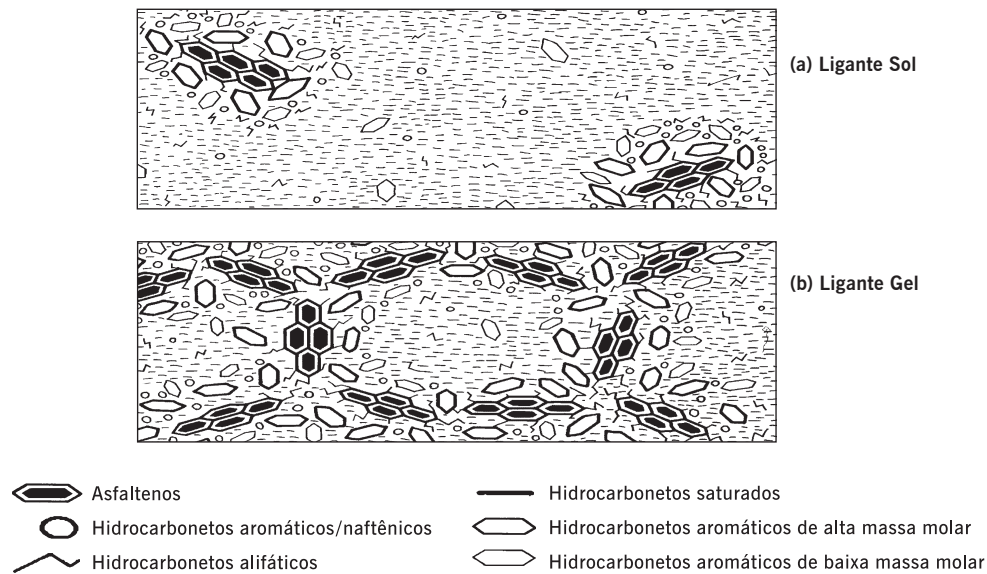


Figura 3: Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento Sol e Gel [11].

A proporção de cada fração desses quatro componentes nos ligantes varia de acordo com o óleo de origem e com o processo de produção. Depois de aplicado no pavimento, há variação ao longo do tempo, sendo que em geral o conteúdo de asfaltenos proporcionalmente aumenta, o de resinas mais ou menos se mantém e o de aromáticos decresce, mantendo-se pouco variável com relação ao teor de saturados.

Embora a composição química possa ser relacionada com as propriedades físicas dos vários componentes do CAP, nota-se que asfaltos de composições químicas diferentes podem apresentar características físicas similares, desde que derivados de óleos diferentes. Portanto, é impossível definir componentes individuais mínimos em termos químicos como garantia de comportamento adequado de um ligante do ponto de vista de desempenho na pavimentação [11].

Muitos pesquisadores têm tentado mostrar a existência de micelas de asfaltenos usando técnicas de cromatografia por exclusão de tamanho, microscópio eletrônico e ressonância nuclear magnética. Em muitos casos, o modelo de representação da estrutura do asfalto como micela não se mostra coerente com os resultados obtidos [9]. Novas proposições de modelo estrutural do asfalto têm surgido, tal como o proposto pelo SHRP (Strategic Highway Research Program) ilustrado na Fig. 4. Foram evidenciados, por meio de técnicas de análise de espectroscopia infravermelha e cromatografia de troca de íons (IEC), numerosos tipos possíveis de interação entre moléculas dos ligantes, incluindo pontes de hidrogênio, ligações π - π , forças de Van der Waals e atrações polares.

O programa SHRP identificou a presença de substâncias anfóteras nos asfaltos, ou seja, que contêm grupamentos ácidos e básicos juntos, que vão controlar a viscosidade do ligante. O modelo estrutural do programa SHRP não considera válido o conceito de asfaltenos e classifica os compostos constituintes em polares e não-polares [13].

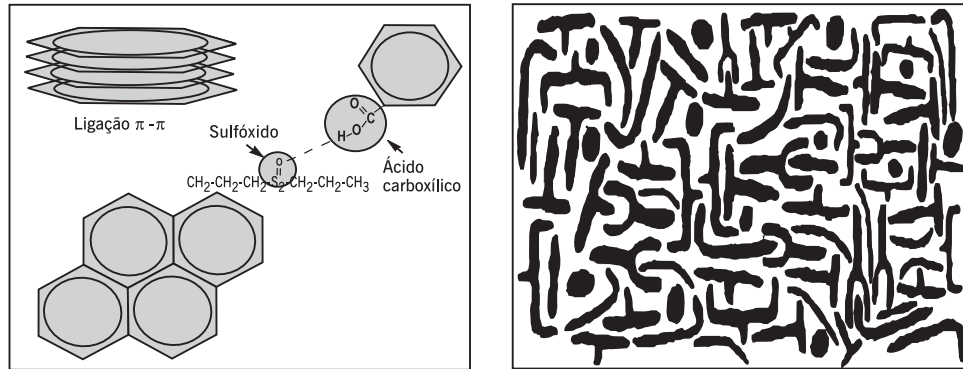


Figura 4: Modelo de estrutura do asfalto proposto pelo SHRP. [13]

1.1.2 Obtenção do ligante asfáltico

A maior parte do asfalto em uso atualmente é obtido através do processamento de petróleo bruto (óleo cru) em refinarias. O refino de petróleo consiste em dividir o óleo bruto em subprodutos de faixa de ebulição diferentes, denominados frações ou cortes. A destilação é um processo físico de separação baseado na diferença de pontos de ebulição entre compostos coexistentes numa mistura líquida. A variação das condições de temperatura e pressão ao longo da coluna de destilação promove a vaporização dos compostos leves, seguida dos intermediários e finalmente dos compostos pesados.

A escolha do petróleo que pode resultar em um asfalto dentro da especificação para uso em pavimentação é feita através de avaliação de resíduos de vácuo de petróleos. Nessa avaliação pelo menos cinco resíduos de vácuo correspondentes a diferentes temperaturas de pontos de ebulição são obtidos em unidades PEV (ponto de ebulição verdadeiro) no laboratório do Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Américo Leopoldo Miguez de Mello (Cenpes) para cada tipo de petróleo. Os resíduos são caracterizados quimicamente e quanto aos requisitos das especificações brasileiras, européias e americanas Superpave do CAP. Em função dos resultados obtidos, pode-se estimar as características de resíduos intermediários (mais leves ou pesados), pode-se ainda construir curvas de propriedades versus temperaturas do corte, gráficos de penetração versus ponto de amolecimento e penetração *versus* viscosidade a 60 °C.

O teor de parafinas é um dos critérios empregados na seleção de petróleos adequados e é determinado por meio de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC). A calorimetria com o DSC é uma técnica rápida e precisa, com boa repetibilidade, que consome pequena quantidade de amostra [9].

Existem diferentes processos de refino de petróleo que produzem os ligantes asfálticos. O mais antigo é o da destilação direta, que pode ser realizada em um ou dois estágios. Quando o petróleo é de base asfáltica, designado por petróleo pesado (isto é, tem muito asfalto, proporcionalmente a outras frações), como por exemplo os ligantes asfálticos venezuelanos Boscan, Bachaquero, Lagunillas e Tia Juana, e o brasileiro Fazenda Alegre, é necessário apenas um estágio de destilação a vácuo. Este processo produz um CAP de consistência adequada para a pavimentação.

Se o petróleo não é de base asfáltica, como por exemplo os leves: Árabe Leve, Safaniya, Kirkuk e Kuwait, são necessários dois estágios de destilação: atmosférica e a vácuo. Petróleos ditos intermediários são processados em dois estágios, resultando no chamado resíduo de vácuo, cujas condições de pressão e temperatura definem o atendimento às especificações para uso em pavimentação. Pode ser ainda empregada a desasfaltação por solvente quando o petróleo processado é leve ou intermediário, que consiste em um processo de extração com alcanos de baixa massa molar (ex. propano/butano) dos resíduos de vácuo [11, 13].

As figuras 5 a 10 mostram os possíveis processos utilizados para a produção de asfaltos pelos métodos citados acima. As refinarias têm colunas ou torres de destilação que são divididas em intervalos por faixa de temperatura de obtenção dos vários cortes do petróleo (nafta, querosene, gasóleos) antes de se obter o asfalto. Por isso, muitas vezes o asfalto ser denominado “resíduo” do petróleo, embora esse termo não se associe de forma alguma a um material sem características adequadas ao uso, mas sim ao processo de refino.

Quando acondicionados de maneira apropriada, o que acontece de uma forma geral nos tanques das refinarias, os asfaltos podem ser mantidos a elevadas temperaturas por um tempo considerável sem que sejam afetados adversamente [11, 19]. Porém, um aquecimento a temperaturas elevadas (maiores que 150 °C), mesmo por tempos relativamente curtos (menores que um minuto, como ocorre na usinagem) pode causar um envelhecimento elevado do ligante desde que haja presença de ar e uma espessura muito fina de asfalto. Portanto, quanto maior a temperatura, o tempo de aquecimento e menor a espessura de película asfáltica, maior será o envelhecimento do ligante. A espessura do ligante, ao envolver os agregados, pode ser muito fina se a relação entre o volume de ligante e a

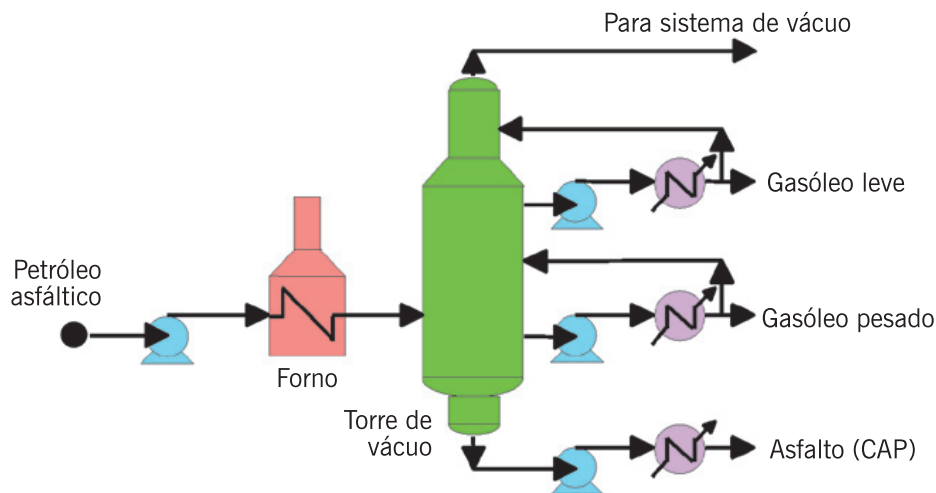


Figura 5: Esquema de produção de asfalto em um estágio. Adaptado de [18].

superfície específica dos agregados não for bem proporcionada.

De forma a evitar um possível endurecimento e envelhecimento do ligante durante a estocagem, os tanques devem ser munidos de sensores de temperatura, posicionados na região dos aquecedores e serem removíveis para manutenção frequente. A oxidação e a perda de frações voláteis podem ocorrer pela superfície exposta sendo proporcional a essa área e à temperatura do tanque, e, portanto, os tanques verticalmente mais altos são preferíveis aos mais baixos, ou seja, a relação altura/raio do tanque circular deve ser tecnicamente a maior possível, considerando a relação área/volume de estocagem [11].

A recirculação de material, quando o tempo de estocagem é elevado, deve também ser feita considerando esses fatores, ou seja, a entrada no tanque não pode ser fonte de ar para o sistema, e deve ser utilizada somente de forma intermitente. O CAP deve ser sempre estocado e manuseado à temperatura mais baixa possível em relação à fluidez suficiente ao uso. Além disso, deve-se considerar a viscosidade adequada para a operacionalidade das ações necessárias aos processos de mistura em linha ou transferência para os sistemas de transportes [11, 16].

O ligante asfáltico apresenta pequeno grau de risco para a saúde, devendo-se cumprir práticas adequadas de uso. Como é utilizado sempre em temperaturas altas durante o transporte, estocagem e processamento, é necessário o emprego de equipamentos especiais de proteção individual para o seu manuseio. As emissões de vapores visíveis e fumaças começam a ser percebidas a temperaturas em torno de 150°C e são compostas de hidrocarbonetos e pequena quantidade de H_2S . Essa quantidade de H_2S pode acumular-se em ambientes fechados, tais como o tanque de estocagem, e pode ser letal caso não haja

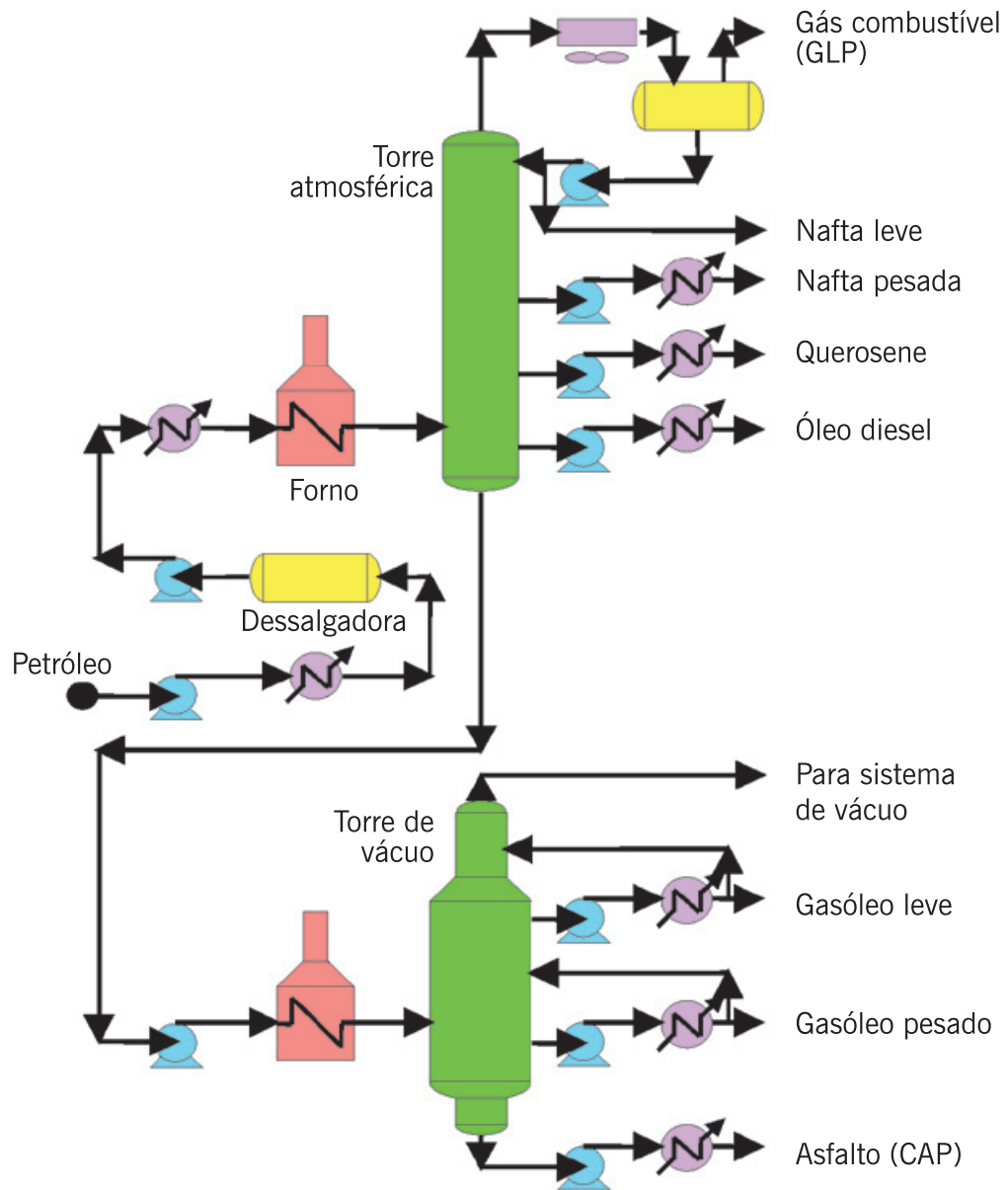


Figura 6: Esquema de produção de asfalto por dois estágios de destilação. Adaptado de [18].

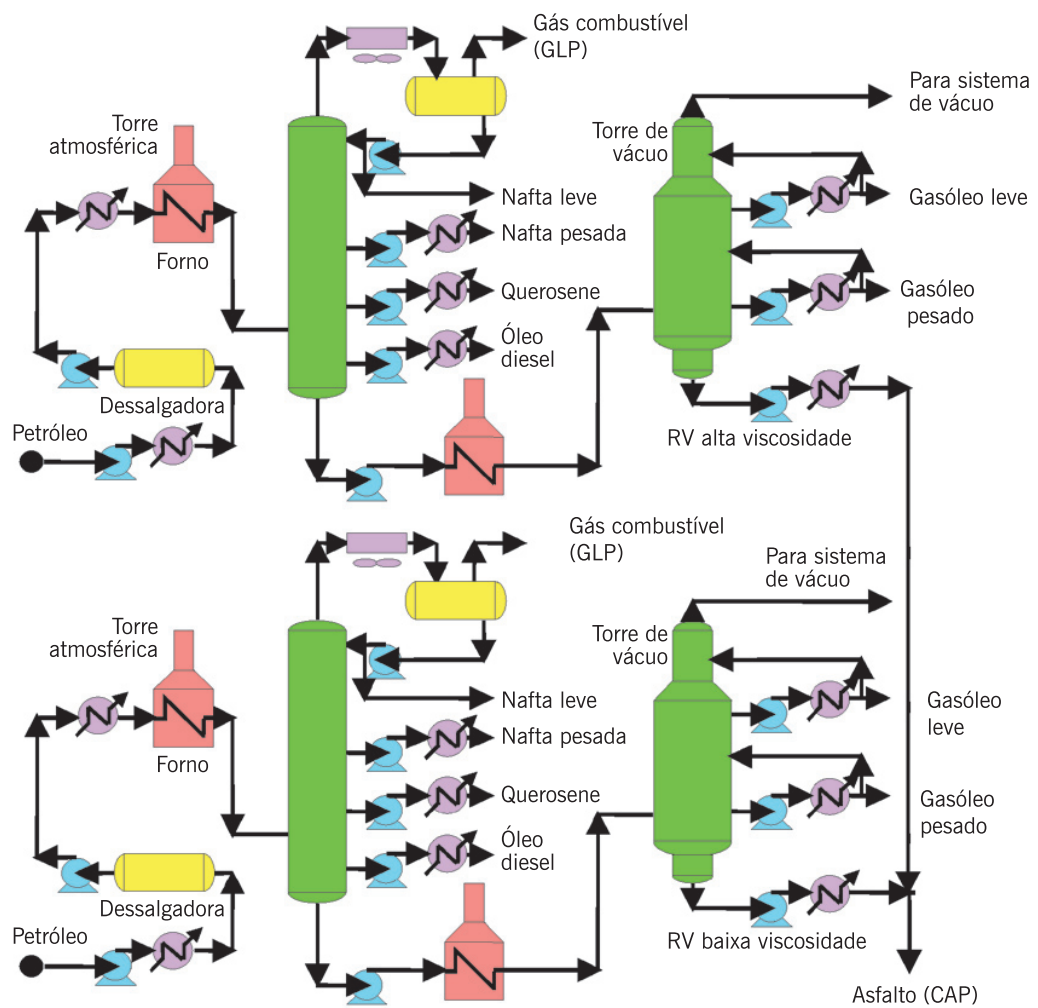


Figura 7: Esquema de produção de asfalto por mistura de resíduo de vácuo (RV) de alta e baixa viscosidades. Adaptado de [18].

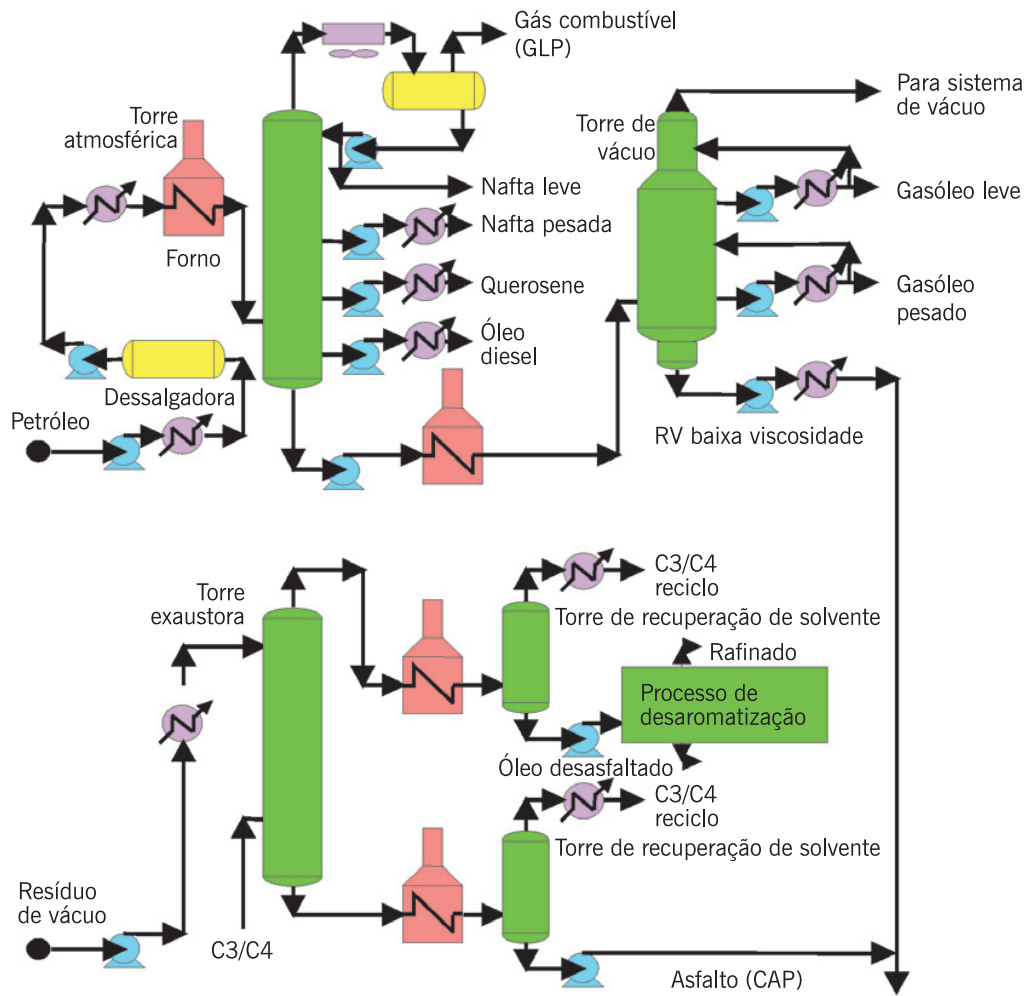


Figura 8: Esquema de produção de asfalto por mistura de RASF e diluente. Adaptado de [18].

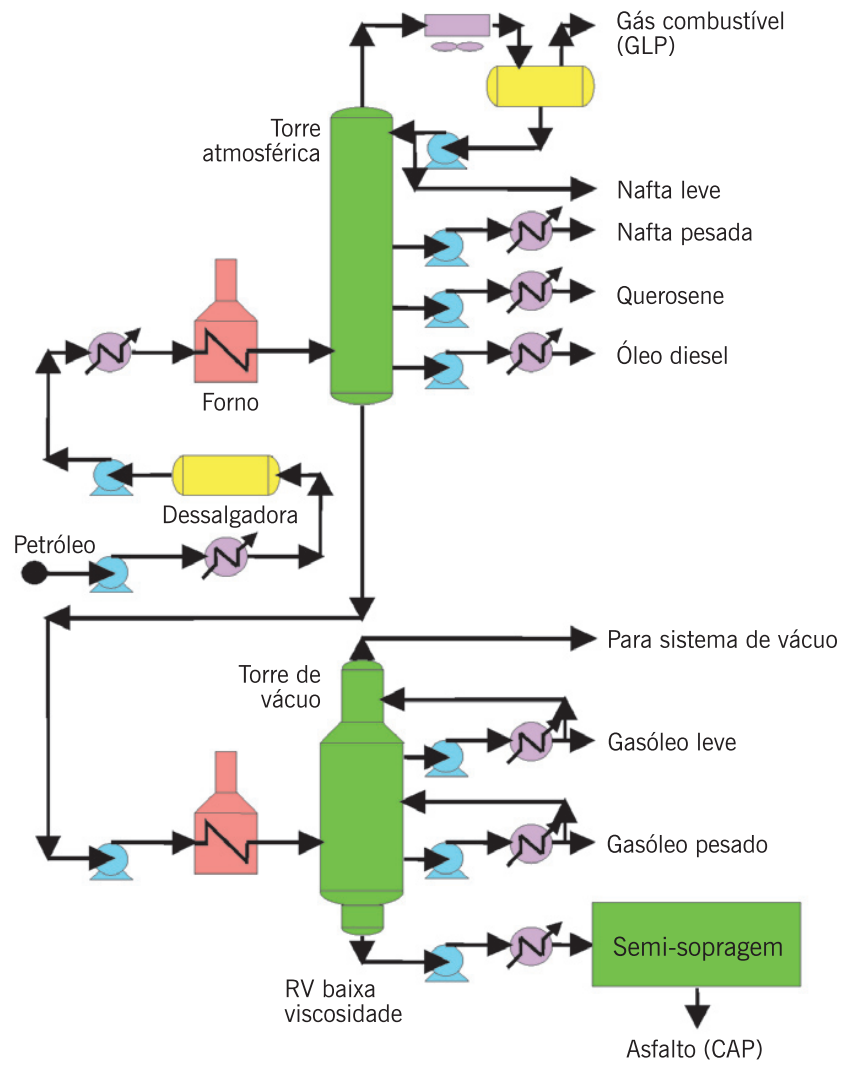


Figura 9: Esquema de produção de asfalto por semi-sopragem. Adaptado de [18].

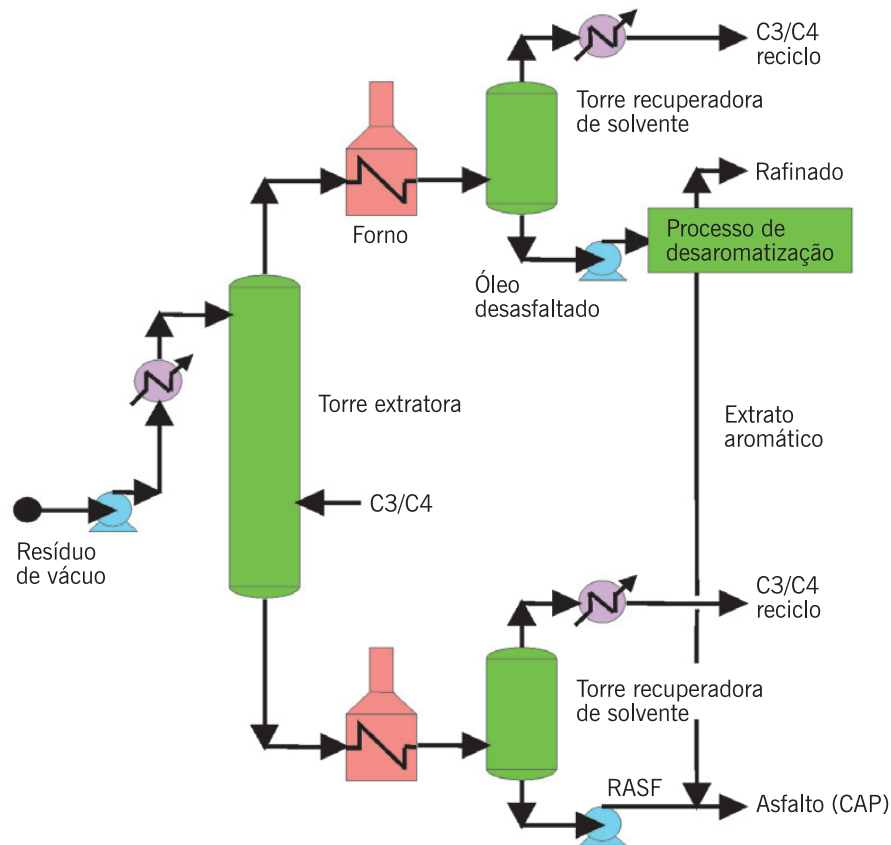


Figura 10: Esquemas de refino do petróleo para obtenção do asfalto por desasfaltação a propano. Adaptado de [18].

ventilação adequada. Também pode conter pequena quantidade de compostos aromáticos policíclicos. O ligante asfáltico tem baixa possibilidade de se incendiar e só em temperaturas muito altas, em torno de $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, apresentaria autocombustão. Porém, apesar de baixo risco, cuidados especiais devem ser tomados nos tanques de estocagem e no processamento. Também é necessário evitar que o CAP aquecido tenha contato com água, pois haverá grande aumento de volume resultando em espumação e até, dependendo da quantidade de água, poderá haver fervura do ligante. Essa característica tem sido explorada em condições padronizadas recentemente na fabricação do chamado asfalto-espuma [16].

1.2 CAP modificado por polímeros

Quando a necessidade de pavimentação tornou-se uma demanda mundial, o ligante asfáltico rapidamente foi considerado como um dos materiais ideais na construção de pavimentos. A altas temperaturas, devido ao seu comportamento viscoso, o ligante asfáltico pode ser misturado a agregados a fim de compor o concreto asfáltico, permanecendo sufi-

cientemente maleável durante a aplicação e compactação. Já à temperatura ambiente, ele se comporta como um material viscoelástico, fornecendo duas características essenciais ao pavimentos duradouros: estabilidade e flexibilidade [20].

A fim de resistir a cargas cada vez mais pesadas, variações climáticas diversas, falhas como deformações permanentes, rachaduras ou desgastes causados pela água, muita atenção tem sido dada ao aumento da performance das misturas asfálticas em pavimentação. Uma das maneiras de melhorar algumas características específicas do ligante asfáltico como termoresistência, elasticidade e adesão é a adição de polímeros [21, 22, 23].

Atualmente um dos polímeros comumente utilizados na modificação de ligantes asfálticos é o *styrene-butadiene-styrene* (SBS), seguido de outros como o *butadiene rubber* (SBR), o *ethylene vinyl acetate* (EVA) e o *polyethylene* [24]. Polímeros como o SBS são classificados como elastômeros, os quais aumentam a elasticidade do ligante, embora a flexibilidade em baixas temperaturas sofra redução. Alguns autores relatam que certa redução na resistência a penetração pode ser observada em temperaturas mais altas [25].

Os copolímeros de SBS têm como fonte de resistência e elasticidade as estruturas de ligações cruzadas (*cross linking*) formadas por suas moléculas numa matriz tridimensional. O poliestireno confere ao ligante maior resistência mecânica, enquanto as matrizes de polibutadieno fornecem a ele uma viscosidade significativa [26]. Quando o SBS é misturado ao CAP, a fase elastomérica absorve as frações oleosas do ligante aumentando até nove vezes em relação ao seu volume inicial. Em concentrações específicas de SBS, uma fase contínua de polímero passa a se formar no material. Isto muda consideravelmente as propriedades básicas do material [27].

Os polímeros de base EVA são classificados como plastômeros por formarem uma rede tridimensional rígida, resistente a deformações. Suas características estão entre as dos polietilenos de baixa densidade, translúcidos, semi-rígidos, as borrachas transparentes similares ao plasticized polyvinyl chloride (PVC) e alguns tipos de borrachas [28]. Este tipo de polímero mostra boa performance como aditivo visando a diminuição de deformações permanentes e fissuras térmicas [29].

Os polímeros são normalmente encontrados na forma de pó ou pequenas pastilhas de formato esférico que podem ser diluídas na concentração desejada e então adicionadas ao ligante por misturadores. A mistura das pastilhas inteiras ao ligante produz um tipo especial de mistura, ideal para várias aplicações [30].

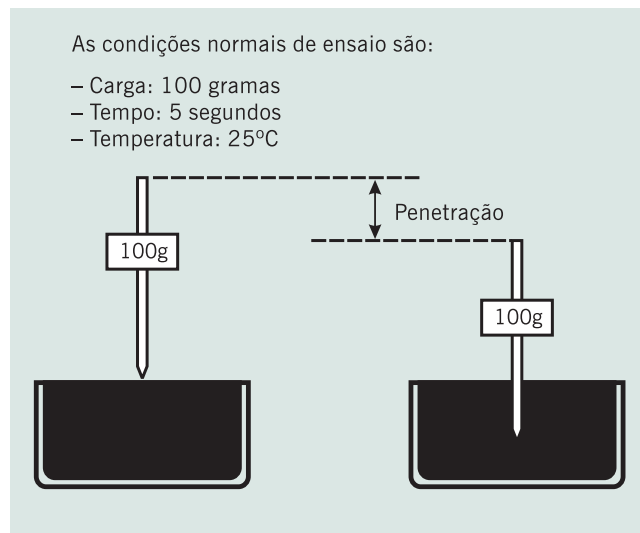
Dentre os testes convencionais de especificação de um ligante asfáltico destaca-se o

teste de penetração, ponto de amolecimento, ensaio de estufa de filme fino (TFOF - thin film oven test), penetração e ponto de amolecimento após o TFOT e o teste de estabilidade a estocagem.

A penetração é a profundidade, em décimos de milímetro, que uma agulha de massa padronizada (100g) penetra numa amostra de volume padronizado de cimento asfáltico, por 5 segundos, à temperatura de 25 °C (Fig. 11). Em cada ensaio, três medidas individuais de penetração são realizadas. A média dos três valores é anotada e aceita, se a diferença entre as três medidas não exceder um limite especificado em norma. A consistência do CAP é tanto maior quanto menor for a penetração da agulha. A norma brasileira para este ensaio é a ABNT NBR 6576/98.



(a) Equipamento manual



(b) Esquema básico do ensaio

Figura 11: Exemplo de equipamento manual de medida da penetração e esquema do ensaio. Adaptado de [9].

O ponto de amolecimento é uma medida empírica que correlaciona a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido sob certas condições particulares e atinge uma determinada condição de escoamento. Trata-se de uma referência semelhante ao chamado ponto de fusão bastante usado na Europa. Uma bola de aço de dimensões e peso especificados é colocada no centro de uma amostra de asfalto que está confinada dentro de um anel metálico padronizado. Todo o conjunto é colocado dentro de um banho de água num béquer. O banho é aquecido a uma taxa controlada de 5 °C/minuto. Quando o asfalto amolece o suficiente para não mais suportar o peso da bola, a bola e o asfalto deslocam-se em direção ao fundo do béquer. A temperatura é marcada no

instante em que a mistura amolecida toca a placa do fundo do conjunto padrão de ensaio. O teste é conduzido com duas amostras do mesmo material. Se a diferença de temperatura entre as duas amostras exceder 2°C , o ensaio deve ser refeito. A Fig 12 ilustra o ensaio e o equipamento utilizado. Devido às características descritas, esse ensaio é também referenciado como ensaio do anel e bola (ABNT NBR 6560/2000).

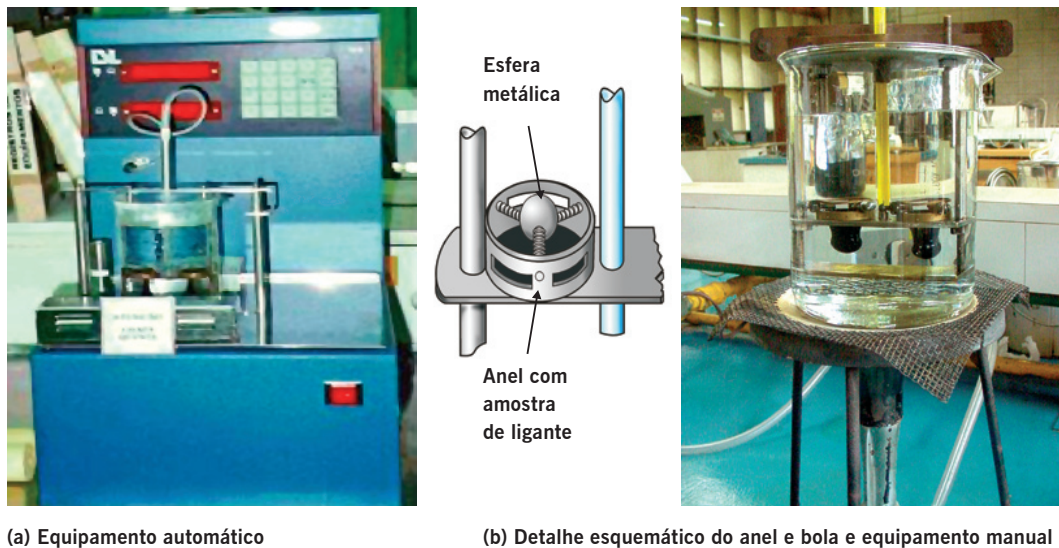


Figura 12: Equipamento automático para medida do ponto de amolecimento do asfalto e esquema do ensaio com equipamento mais simples. Adaptado de [13, 31].

O ensaio de efeito do calor e do ar (ECA) como é conhecido no Brasil (ABNT NBR 14736/2001) corresponde ao designado no exterior como ensaio de estufa de filme fino – *Thin Film Oven Test* – TFOT (ASTM D 1754) ou ensaio de película delgada. Consiste em submeter amostras do ligante, colocadas em película de pequena espessura dentro de um recipiente padronizado, a um certo tempo de solicitação de temperatura elevada e jatos de ar, por exposição dentro de uma estufa especial. A Fig. 13 mostra uma estufa empregada para a realização desse ensaio. A estufa de película fina plana (TFOT) provoca o envelhecimento do ligante asfáltico por oxidação e evaporação, permitindo avaliar a presença de frações de óleos mais leves e a oxidação que ocorre durante o aquecimento a 163°C durante 5 horas. Esse ensaio procura simular o efeito do envelhecimento do ligante que ocorre durante a usinagem e compactação da mistura. Mede-se o efeito do envelhecimento acelerado nas modificações das características de penetração, ductilidade ou viscosidade do ligante envelhecido em relação ao ligante original.

O ensaio de separação de fases ou estabilidade à estocagem (ABNT NBR 15166/2004) é empregado para quantificar a estabilidade à estocagem. Consiste em se colocar o asfalto-polímero em um tubo metálico padronizado, na vertical, em repouso, durante 5 dias dentro



(a) Estufa TFOT



(b) Placa rotativa, prato e termômetro

Figura 13: Estufa de película fina plana (TFOT) para medidas do efeito do calor e do ar (ECA) em ensaio de envelhecimento de ligante asfáltico simulado em laboratório. Adaptado de [9].

de uma estufa a 163°C e ao final desse período colhe-se uma amostra em dois pontos distintos: um no topo e outro no fundo do tubo. Nessas amostras são realizados os ensaios de ponto de amolecimento e de recuperação elástica. As diferenças entre os resultados das amostras do topo e da base não podem ser maiores do que os limites máximos especificados em norma, para que a mistura asfalto-polímero testada seja considerada estocável. Na Fig. 14 um esquema desse ensaio.

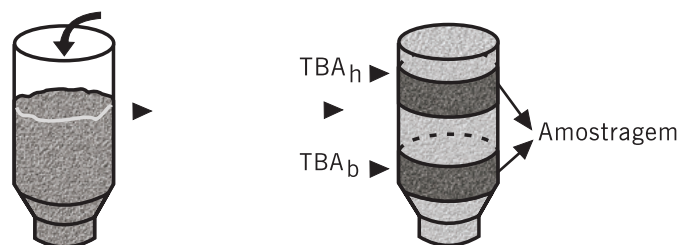


Figura 14: Desenho esquemático da amostragem de ligante armazenado dentro do recipiente do ensaio de estabilidade a estocagem. Adaptado de [9].

A suscetibilidade térmica é uma outra característica do ligante asfáltico que indica a

Tabela 2: Propriedades convencionais do CAP modificado por polímero Evatane 2805 [20].

Propriedade	Polímero Evatane 2805 (EVA)	Quantidade(%)				
		0	3	4	5	6
Penetração (1/10 mm)		63	53	42	49	48
Ponto de amolecimento(°C)		49	54	57	59	61
Índice de penetração (PI)		-0,92	-0,13	0,49	0,79	1,14
Penetração após TFOT (1/10 mm)		51	30	31	32	33
Ponto de amolecimento após TFOT(°C)		2	6	6	5	4
Estabilidade a estocagem (°C)		-	1	1	0	1

sensibilidade da consistência dos ligantes à variação de temperatura. Trata-se de uma propriedade importante uma vez que se eles forem muito suscetíveis à variação de estado ou de propriedades frente à variação de temperatura, não serão desejáveis na pavimentação. É desejável que o ligante asfáltico apresente variações pequenas de propriedades mecânicas, nas temperaturas de serviço dos revestimentos, para evitar grandes alterações de comportamento frente às variações de temperatura ambiente.

O índice de suscetibilidade térmica, ou índice de penetração (*Penetration Index*- PI) pode ser calculado a partir do índice de penetração e do ponto de amolecimento de um dado ligante. Uma abordagem clássica para o cálculo do PI é encontrada no *Shell Bitumen Handbook* [32], dada pela equação:

$$PI = \frac{1952 - 500 \log(Pen_{25}) - 20SP}{50 \log(Pen_{25}) - SP - 120} \quad (1.1)$$

onde Pen_{25} é o ponto de penetração a 25 °C e SP é o ponto de amolecimento (*softening point*) do ligante puro ou modificado.

Os efeitos da adição de EVA nas propriedades do CAP podem ser vistos na tabela 2. Observa-se uma redução nos valores de penetração, com correspondente aumento nos pontos de amolecimento quando a quantidade de polímero adicionado aumenta. O aumento do ponto de amolecimento (o que pode ser considerado como um indicador do aumento da rigidez do ligante modificado) é desejável, desde que CAP's com pontos de amolecimento altos são menos suscetíveis a deformações permanentes [20].

A adição de EVA reduz a suscetibilidade térmica do ligante, como observa-se no comportamento do PI na tabela 2 frente ao aumento da concentração de polímero. Valores baixos para PI indicam alta suscetibilidade térmica. Misturas asfálticas que contenham ligantes de alto PI são mais resistentes a rachaduras em baixas temperaturas [33].

A viscosidade do ligante modificado com EVA aumenta com a concentração de polímero adicionada, no entanto também é observado um aumento da resistência a deformações permanentes. Este resultado indica que a adição de polímeros deve aumentar a habilidade do ligante de se aderir aos agregados no pavimento [20].

Até aqui foram discutidas algumas das técnicas convencionais de análise do CAP, todas elas fornecedoras de medições associadas ao comportamento mecânico do ligante puro ou aditivado, reflexos macroscópicos de sua estrutura e organização microscópica. O capítulo 2 deste trabalho visa fornecer um panorama do que tem sido realizado com a técnica AFM na área de pesquisa dos ligantes asfálticos. O AFM ainda não é uma técnica convencional neste ramo do conhecimento, por isso, os resultados encontrados com esta técnica são considerados um campo fértil na pesquisa de ligantes asfálticos. Neste contexto, a proposta aqui apresentada é a de relacionar os resultados de ensaios mecânicos obtidos com o AFM e aqueles obtidos por meio de análises reológicas do CAP através de um reômetro de cisalhamento dinâmico (*Dynamical Shear Rheometer* – DSR).

O DSR, já bem estabelecido como instrumento de análise reológica de ligantes asfálticos, fornece informações a respeito das propriedades viscoelásticas do ligante através da medição do módulo complexo de cisalhamento (G^*) e o ângulo de fase (δ). Isto é feito submetendo uma pequena quantidade de ligante a tensões de cisalhamento oscilatórias, entre duas placas paralelas. O ângulo δ avalia a razão entre a resposta elástica e a viscosa durante o processo de cisalhamento. O DSR e as propriedades reológicas de materiais determinadas com o AFM são discutidas em mais detalhes no capítulo 3.

O capítulo 4 apresenta todo o procedimento experimental empregado nas duas técnicas, AFM e DSR, para a obtenção dos dados analisados. O capítulo 5, a análise dos dados e resultados são discutidos, finalizando este trabalho com as conclusões e perspectivas apresentadas no capítulo 6.

2 *Microscopia de força atômica de ligantes asfáticos*

A microscopia de força atômica de ligantes asfáticos é um campo de estudo recente e vasto. Algumas estruturas observadas nos ligantes através desta técnica ainda carecem de estudos mais aprofundados. Devido à grande diversidade na constituição dos ligantes e à sua vulnerabilidade mecânica (por ser um material viscoelástico à temperatura ambiente), os experimentos com o AFM apresentam certo grau de complexidade, uma vez que a interação mecânica entre a sonda e a amostra é a base da técnica.

2.1 Classificação morfológica

Um estudo realizado com treze espécies de ligantes diferentes na composição e origem dos óleos cru dos quais foram obtidos propôs uma classificação morfológica das estruturas observadas nas imagens AFM. Na tabela 3 encontram-se as características químicas dos ligantes estudados [35].

A Fig. 15 mostra uma imagem AFM de uma superfície formada por um ligante tipo AAK. Há um fundo liso e uma fase dispersa de microestruturas denominadas “*bees*”, nome dado devido à semelhança dessas estruturas com o dorso de abelhas. Tais formações tem sido atribuídas à concentração de asfaltenos na amostra [38, 50].

Dos treze ligantes analisados, sete deles apresentaram, nas imagens topográficas, as “*bees*”. A Fig. 16 é um outro exemplo (ligante AAF). No entanto, neste caso, as “*bees*” não são estruturas isoladas como no ligante AAK, elas surgem ligadas umas às outras formando figuras semelhantes a estrelas.

Comum à maioria dos ligantes estudados, as “*bees*” foram denominadas de fase *catana*¹. Além da visualização em detalhes da superfície investigada, o AFM permite realizar

¹Catana, do grego *cata* = alto para baixo e *ana* = de baixo para o alto.

Tabela 3: Características dos ligantes asfálticos classificados por análise morfológica via AFM [36, 37].

Ligante	Fonte/Tipo	Fracionamento				Composição química				
		S	A	R	A	N (%)	S (%)	V (ppm)	Ni (ppm)	Fe (ppm)
PC	Desconhecido	9	27	43	20	0.7	4.4	—	—	—
AAA	Lloydminster	11	32	37	16	0.5	5.5	174	86	2
AAB	Wyoming	9	33	38	17	0.5	4.7	222	57	16
AAF	West Texas	12	34	39	13	0.5	3.4	91	36	100
AAG	California Valley	8	33	51	5	1.1	1.3	37	95	50
AAK	Boscan	5	30	42	20	0.7	6.4	1499	141	24
AAM	West Texas Int.	2	42	50	4	0.5	1.2	58	37	255
AAN	Bow River	10	40	34	16	0.7	4.3	157	65	21
AAS	Arabe Pesado	4	40	38	17	0.5	6.2	137	40	—
AAZ	West Texas Coast	7	43	42	9	0.6	4.4	102	35	40
ABA	West Texas	11	38	34	16	0.4	2.3	28	14	61
ABF	Tia Juana	11	40	32	15	0.8	3.5	612	82	—
ABG	Laguna	19	47	19	16	0.4	4	494	82	—

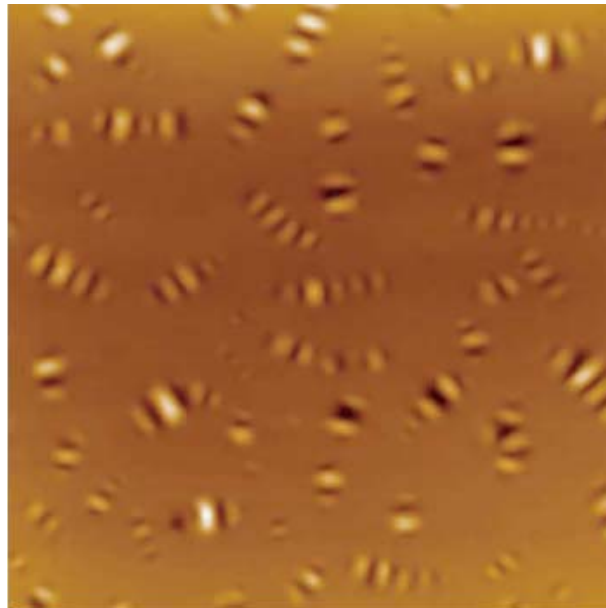


Figura 15: Imagem AFM de topografia do ligante AAK ($15 \times 15 \mu\text{m}$). O contraste de cor corresponde a uma variação de altura de aproximadamente de 80nm [37].

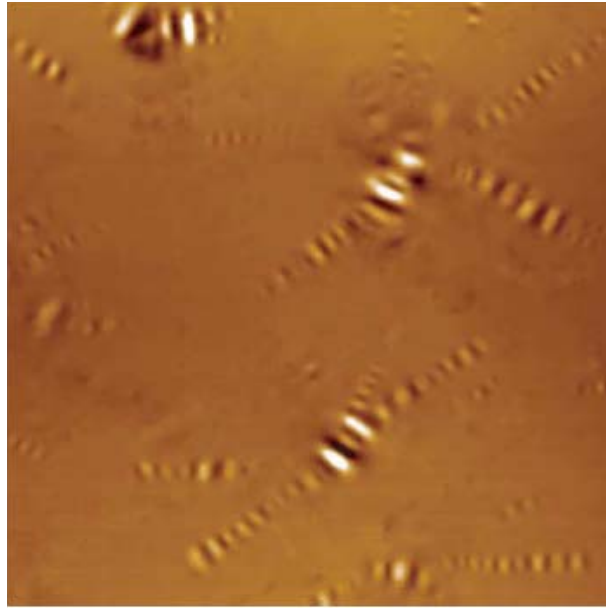


Figura 16: Imagem AFM de topografia do ligante AAF ($15 \times 15 \mu\text{m}$). O contraste de cor corresponde a uma variação de altura de aproximadamente de 130nm [37]

um corte transversal da imagem topográfica. Assim, foi possível medir as dimensões das “bees”, como mostrado na Fig. 17. Algumas dimensões encontradas estão agrupadas na tabela 4;

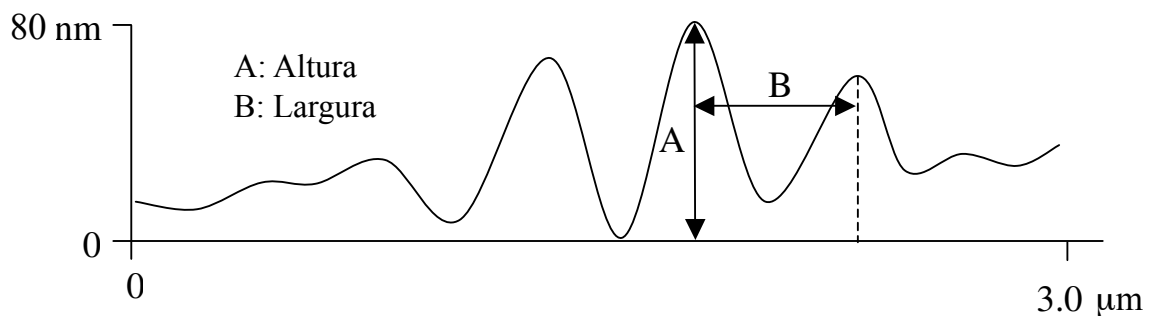


Figura 17: Corte transversal e medição das morfologia de uma *bee* [37].

Além da fase *catana* foram observadas outras fases, como no ligante PC (Fig. 18). Imagens de fase realizadas com o AFM ² revelam na periferia da fase *catana*, uma região mais escura, denominada *peri-fase*, e outra mais clara denominada *para-fase*³. Regiões

²Numa imagem de fase a sonda AFM é posta a vibrar sobre a amostra tocando-a intermitentemente. O ângulo de deslocamento entre a a onda aplicada à sonda e a resposta devolvida por esta mesma sonda é o que chama-se de deslocamento de fase, assunto melhor aprofundado no capítulo 3.

³Respectivamente, do grego *peri* = ao redor e *para* = nas vizinhanças

Tabela 4: Medidas de cortes transversais nas “bees” observadas [37].

Ligante	Formato*	Altura (nm)	Largura (μm)
PC	I	77	0.46
AAB	MB	85	0.51
AAF	I+MB	53	0.43
AAK	I	52	0.51
AAN	MB	22	0.31
AAS	I	63	0.57
ABA	MB	46	0.50

*I: isolada, MB: múltiplos braços

pontuais (claras ou escuras) sobre a *para-fase* formam a *fase sal*⁴. Esta fase aparece também nos ligantes AAN (Fig. 19), mas está ausente nos ligantes AAS e AAB.

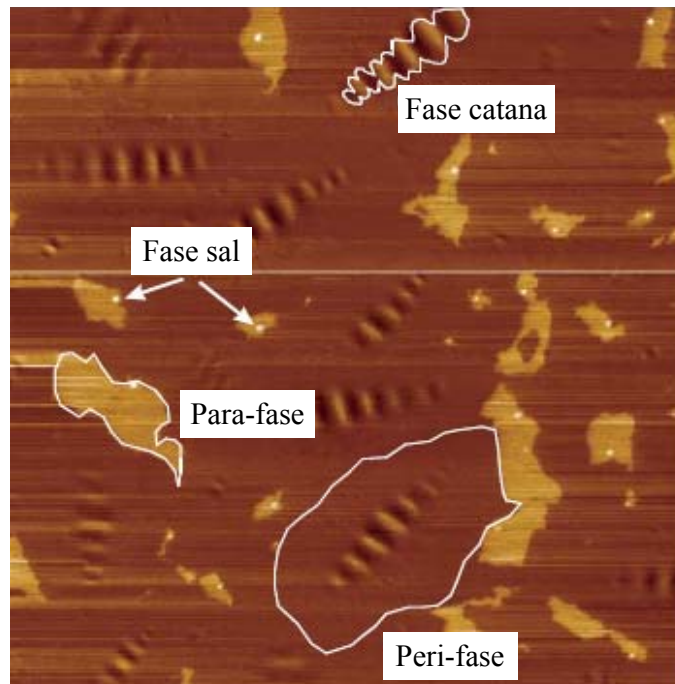


Figura 18: Imagem de fase do ligante PC (15 x 15 μm). Nesta imagem é detectada a *peri-fase*, *para-fase* e a *fase sal*, como indicado pelas setas brancas [37].

Os ligantes AAA, ABF e ABG apresentam uma superfície homogênea, sem evidências da fase *catana* (Fig. 20 e Fig21). Nestes, a topografia da imagem AFM é fracamente acidentada, em contraste com o observado nos ligantes nos quais é evidente a fase *catana* [37]. No caso do ligante AAG, este apresentou uma topografia com domínios de aproximadamente 0.2 μm no seu lado maior. Ainda que este ligante também não apresente a fase *catana*, ele não se caracteriza por uma matriz topográfica homogênea, como pode ser visto na Fig. 22.

⁴Do *latin* sal.

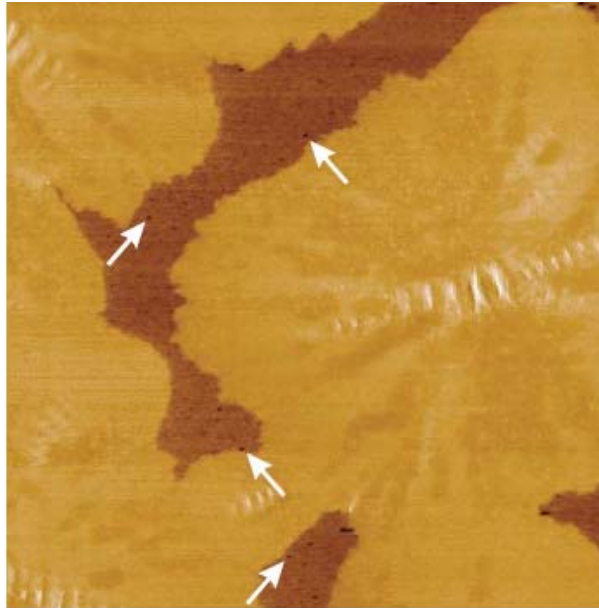


Figura 19: Imagem de fase com o AFM do ligante AAN ($15 \times 15 \mu\text{m}$). A *fase-sal* está indicada pelas setas [37].

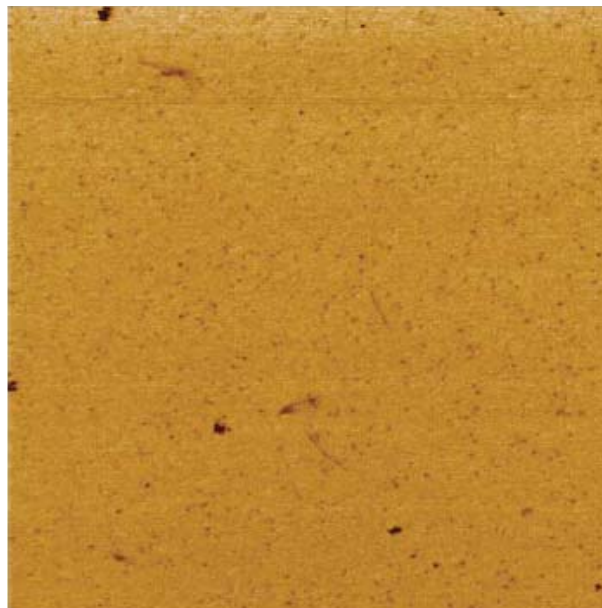


Figura 20: Imagem AFM de topografia do ligante AAA ($15 \times 15 \mu\text{m}$). Adaptado de [37].

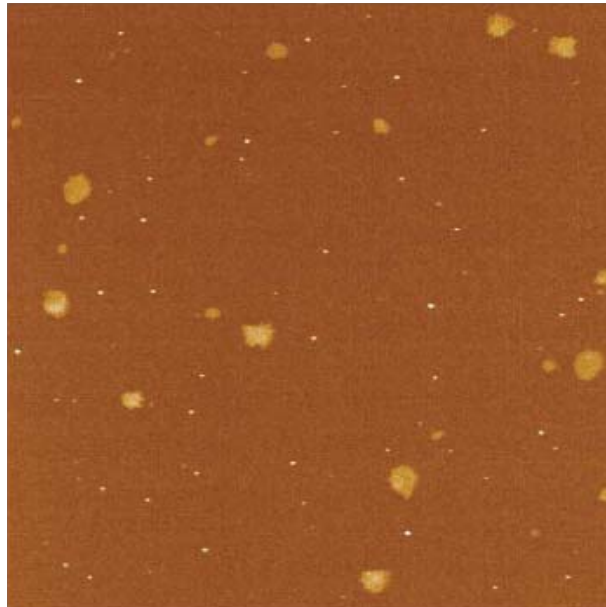


Figura 21: Imagem de fase com o AFM do ligante ABF ($15 \times 15 \mu\text{m}$). Adaptado de [37].

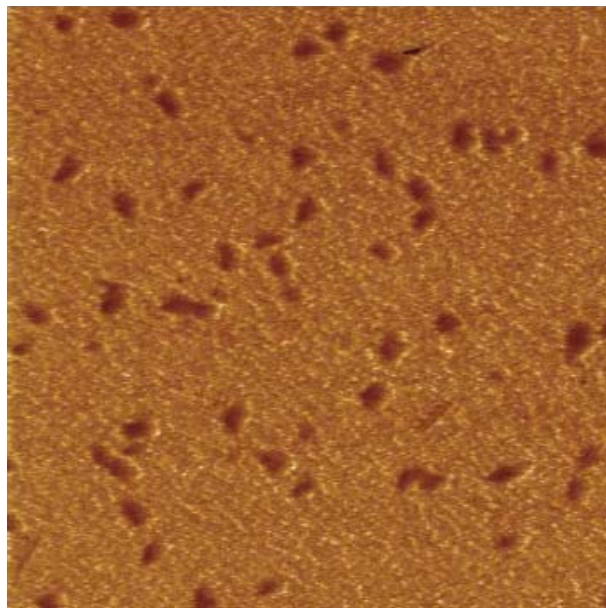


Figura 22: Imagem AFM de topografia do ligante AAG ($15 \times 15 \mu\text{m}$). Adaptado de [37].

Múltiplas fases	Dispersão fina	Dispersão em flocos
AAA, AAG, ABF	AAB, AAF, AAK	AAM, AAZ
ABG	AAN, ABA	

Tabela 5: Classificação morfológica de acordo com imagens topográficas e de fase de ligantes asfálticos [37].

Semelhante ao ligante AAG, os ligantes AAM e AAZ apresentam uma fase similar a flocos de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de diâmetro, também sem a fase *catana* (Fig. 23 e Fig. 24). Estes domínios dispersos parecem não ser homogêneos, eles contém um domínio menor, visível como uma área mais escura no interior dos flocos. Este ligante também apresentou a *fase sal* na sua região contínua. Já o ligante AAZ (Fig. 24) não apresenta a *fase-sal* nesta mesma região, no entanto há uma região limítrofe entre os flocos e a região contínua do ligante.

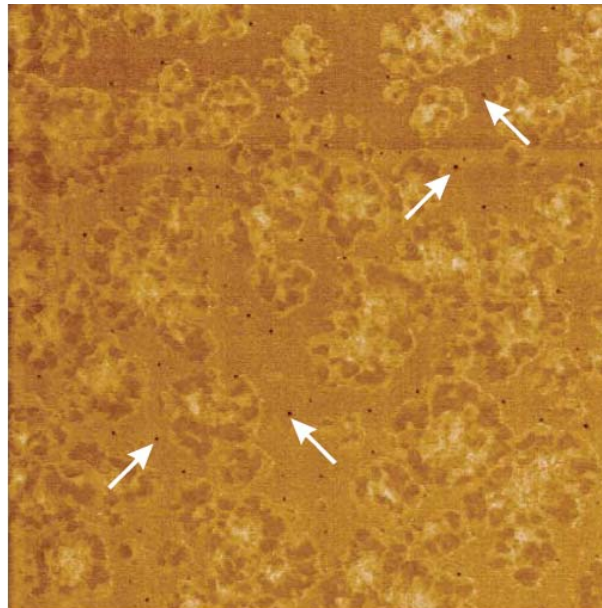


Figura 23: Imagem de fase com o AFM do ligante AAM ($15 \times 15 \mu\text{m}$). A fase sal está indicada pelas setas brancas. Adaptado de [37].

As imagens topográficas e de fase serviram como base à proposição de uma classificação morfológica em três categorias: ligantes com múltiplas fases, ligantes de dispersão fina e ligantes com dispersão em flocos. A tabela 5 agrupa os ligantes de acordo com este critério.

Os ligante AAB e AAF apresentam composições químicas semelhantes (Tabela 3), além de características morfológicas similares (Tabela 5). Este fato poderia sugerir que a composição do ligante é um fator importante para a morfologia das estruturas microscópicas observadas, como também confirmar o modelo de estrutura coloidal onde

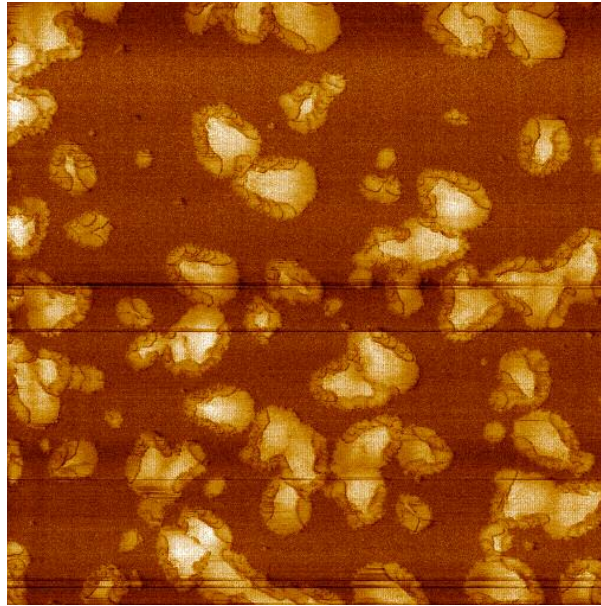


Figura 24: Imagem de fase com o AFM do ligante AAZ ($15 \times 15 \mu\text{m}$). Adaptado de [37].

os asfaltenos, estabilizados por aromáticos polares num mar de naftênicos aromáticos e compostos saturados [40]. No entanto, o ligante AAA surge numa classificação diferente quanto à morfologia, ainda que sua composição química seja quase idêntica à dos ligantes AAB e AAF. Este fato pode sinalizar que o modelo coloidal não é tão simples e que a composição química não pode ser um determinante no arranjo microscópico das estruturas observadas com o AFM.

2.2 Classificação reológica microscópica

Uma vez que a morfologia microscópica dos materiais betuminosos varia consideravelmente devido à sua complexa constituição, os teste mecânicos realizados em escala macroscópica, como o DSR, aliados a testes micromecânicos, com a nanoindentação, podem ajudar na descrição de modelos estruturais dos ligantes asfálticos. Testes de nanoindentação em ligantes do tipo 50/70, puros e modificados com SBS já foram realizados com o objetivo de estudar as propriedades viscoelásticas deste material [41].

As figuras 25 e 26 são as curvas para o módulo complexo (G^*) e para o ângulo de fase δ , para um ligante puro (linha cheia), e para um ligante modificado com SBS (linha pontilhada), ambas obtidas em ensaios reológicos utilizando um DSR (reômetro de cisalhamento dinâmico) ⁵. Neste exemplo, o ligante modificado apresenta maior módulo complexo quando em regime de elevadas temperaturas, bem como ângulo de fase menor

⁵Os ensaios de DSR serão detalhados no capítulo 3.

para um vasto range de temperatura. Isto indica um comportamento mais elástico do material em temperaturas médias e altas.

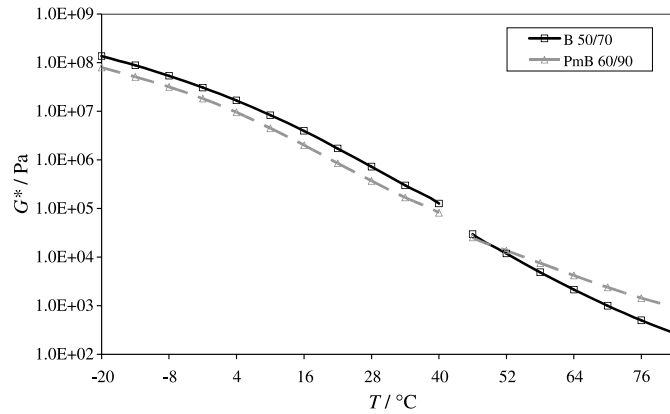


Figura 25: Módulo complexo para o ligante puro (B 50/70) e modificado com polímero (PmB) [37].

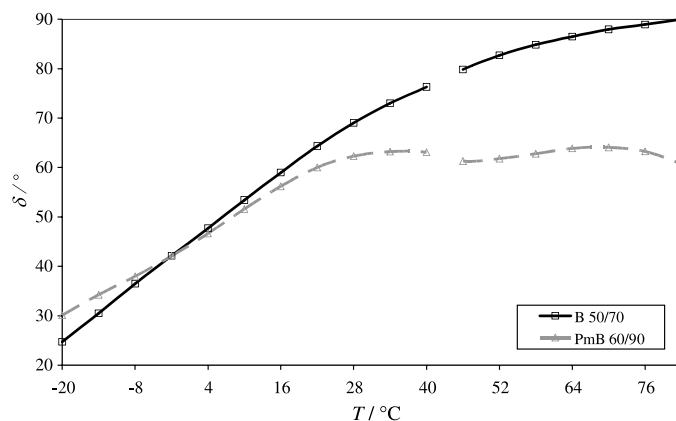


Figura 26: Ângulo de fase para o ligante puro (B 50/70) e modificado com polímero (PmB) [37].

Para os mesmos materiais, um ensaio de nanoindentação tornou possível a confecção de mapas da compliança de deformação do material (Ja) ⁶. Os mapas mostrados na Fig. 27 foram realizados a uma temperatura fixa de 9 $^{\circ}C$. De acordo com o comportamento reológico previsto pelos ensaios de DSR, a compliança de deformação apresentou-se maior para o ligante modificado com SBS em relação ao ligante puro.

A análise dos ligantes estudados nesta tese baseiam-se na junção das imagens obtidas com a microscopia de força atômica, as informações mecânicas fornecidas por ensaios de DRS e a análise de mapas elásticos obtidos por nanoindentação com o AFM. A proposta

⁶Definida como a razão entre o *strain* e um valor de *stress* constante e instantâneo aplicado ao material, esta grandeza quantifica a capacidade do material de fluir sob a aplicação de um *stress* súbito.

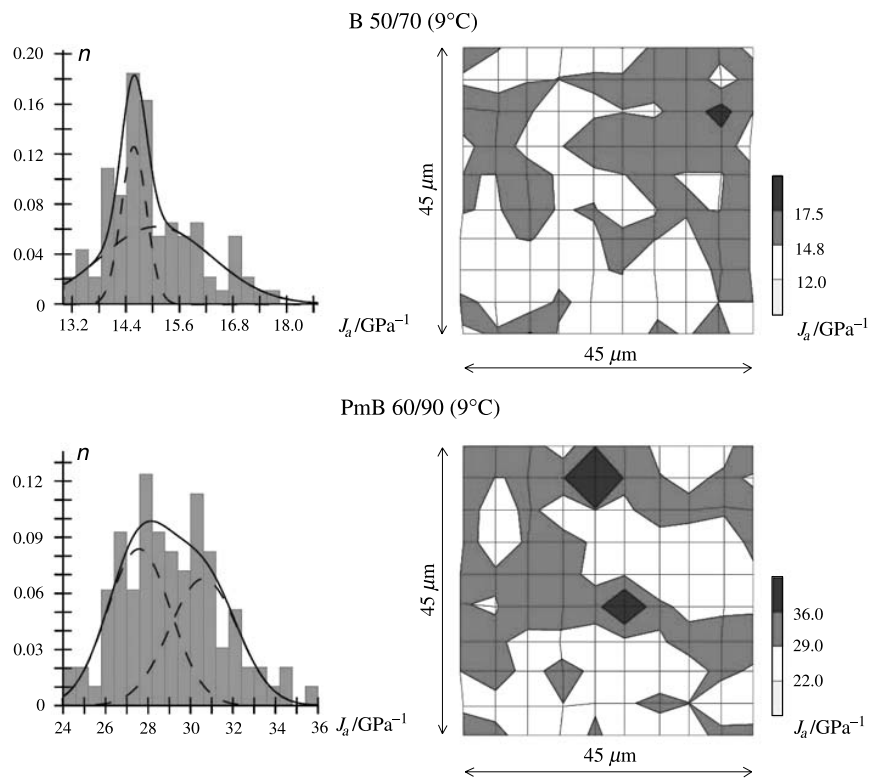


Figura 27: Mapas de compliança de deformação para o legante puro (B 50/70) e o modificado (PmB 60/90) obtidas por nanoindentação a 9 °C [41].

é que estas três técnicas juntas contribuem com a possibilidade de estabelecer ligações entre o comportamento mecânico dos ligantes asfálticos e sua estrutura microscópica.

3 *Reologia*

A Reologia é uma área da física que analisa as deformações ou as tensões de um material. O material pode estar no estado líquido, gasoso ou sólido. A deformação de um sólido pode ser caracterizada por leis que descrevem a alteração do volume, tamanho ou forma, enquanto que o escoamento de um fluido, que pode estar no estado gasoso ou líquido, é caracterizado por leis que descrevem a variação contínua da taxa ou grau de deformação em função da tensão aplicada.

As propriedades físicas quantificadas por estudos de reologia são conceitualmente simples, como por exemplo, a maneira que um material deforma-se quando uma força de certa magnitude é aplicada a ele por um certo período de tempo, sob uma certa geometria. A complexibilidade dos estudos reológicos residem no fato de que, medir estas deformações em alguns materiais não é tão simples, e a extensão da deformação pode depender fortemente da duração da aplicação da força. A estrutura molecular do material também pode sofrer mudanças durante a deformação, levando o material a um novo estado, com propriedades físicas diferentes ao ser requisitado por uma nova força externa.

As duas maneiras ideais com que um material pode deformar-se estão relacionadas às diferenças entre líquidos e sólidos. Quando uma força é aplicada a um sólido ideal, o material sofre uma deformação imediatamente, permanecendo no estado deformado até que a força seja removida, quando então retorna à forma original. Este tipo de material, capaz de retornar perfeitamente à sua forma original após uma deformação é chamado de material elástico, ou seja, o trabalho realizado pela força para produzir a deformação ficou armazenado internamente no material durante a aplicação da força e totalmente recuperado quando da remoção da força. Uma simplificação desta situação é pensar em um material elástico unidimensional, o qual pode ser representado por uma mola ideal, cuja identidade mecânica pode ser traduzida como um número conhecido por constante elástica. Esta constante é definida como a razão entre a força e a deformação, e é capaz de prever o quanto a mola irá deformar sob a ação de uma força de uma dada magnitude.

No outro extremo estão os líquidos ideais. Neste caso, quando uma força é aplicada, o líquido irá deformar sem limite. Embora num líquido a deformação seja ilimitada, a taxa com que o líquido deforma e flui é precisamente determinada pela magnitude da força. A razão entre a força e a taxa de deformação define a viscosidade do fluido, grandeza que descreve quão rápido um líquido irá escoar todas as vezes que uma força de uma dada intensidade for aplicada. A taxa de deformação deve permanecer constante até que a força cesse.

Materiais reais não são nem sólidos ideais, nem líquidos ideais e nem uma mistura ideal dos dois. Existem efeitos devidos ao rearranjo molecular do material e outros fatores que muitas vezes tornam a deformação mais complexa, transformando as constantes elásticas e viscosas em funções do tempo e da deformação. Materiais reais, em especial materiais como o CAP, exibem ambos os comportamentos elástico e viscoso, e são portanto chamados de materiais viscoelásticos. Tais materiais também são altamente anisotrópicos, apresentando propriedades viscoelásticas diferentes quando deformados numa direção, do que em outras direções. Os experimentos em reologia tem como objetivo quantificar a viscoelasticidade de um material em um intervalo de deformação e tempo tão amplo quanto possível, e por fim relacionar estas propriedades viscoelásticas à estrutura molecular do material.

Em reologia, a classificação entre um material sólido, líquido ou gasoso é determinada pelo número de Deborah (De). Esse número estabelece a relação entre tempo de relaxamento do material τ_r (tempo necessário para ocorrer algum movimento molecular) e o tempo de duração da aplicação de uma deformação ou tensão (Δt):

$$De = \frac{\tau_r}{\Delta t} \quad (3.1)$$

o valor de De também pode ser entendido como uma quantidade que define a relação entre as forças elásticas e viscosas que atuam no material. Os sólidos elásticos apresentam $De \rightarrow \infty$ e os fluidos viscosos possuem $De \rightarrow 0$. Um dado material pode ter características sólidas por duas razões: $\tau_r \rightarrow \infty$ ou $\Delta t \rightarrow 0$. Portanto, o material não terá tempo suficiente para realizar movimentos moleculares.

A fim de determinar as propriedades viscoelásticas dos materiais, é necessário quantificar forças e deformações. Para um dado material, uma força aplicada resulta em deformações de diferentes magnitudes dependendo da sua intensidade. Para a determinação das propriedades dos materiais (que são independentes do formato e do tamanho

do sistema), dois conceitos-chave são utilizados: *stress* (força por unidade de área) e *strain* (deformação percentual). A conexão entre eles é dada pelas equações constitutivas (relações entre as variáveis termodinâmicas ou mecânicas de um sistema físico). Cada material ou substância tem uma equação constitutiva específica. Tal relação só depende da organização molecular interna [42].

3.1 Alguns conceitos em Reologia

Quando uma força atua sobre um sistema, este pode deformar-se de duas maneiras diferentes. O volume do sistema pode mudar ou a sua forma. A mudança no volume é função da compressibilidade do sistema, e está relacionada à *razão de Poisson* do mesmo (discutido mais adiante). Para materiais macios, como células biológicas, a *razão de Poisson* é 0.5. Para filmes de materiais viscoelásticos como o CAP, o mesmo valor é considerado [43]. Para a maioria dos materiais viscoelásticos, uma deformação causada por uma força externa não leva a uma mudança no volume do sistema, mas certamente leva a uma mudança em sua forma. Por exemplo, numa deformação como a ilustrada na Fig. 28A, o cisalhamento simples, uma força é aplicada ao longo do plano de uma das faces do sistema. Desta maneira, o sistema irá deformar, contudo seu volume permanece constante. No caso de uma alongamento unidirecional, a força atua na direção normal ao plano da superfície (Fig. 28B), aumentando a dimensão do sistema na direção da força enquanto diminui no plano transversal.

O *stress* é definido como força por unidade de área, cuja unidade no SI é o Pascal Pa (N/m^2) e cujo símbolo é o σ . As duas forças mostradas na Fig. 28 dão origem a um *stress* de cisalhamento e a um *stress* de alongamento, respectivamente. Nos dois casos, o *stress* é calculado como a força por unidade de área do plano sobre o qual a força está agindo. Já o *strain* é definido como a deformação relativa, ou seja, a razão entre a deformação e a medida original da dimensão deformada, o que leva a uma grandeza adimensional representada por γ .

Na Fig. 28, o *strain* de cisalhamento e o *strain* de alongamento podem ser escritos como:

$$\gamma = \Delta x/h \quad (3.2)$$

e

$$\epsilon = \Delta L/L_0. \quad (3.3)$$

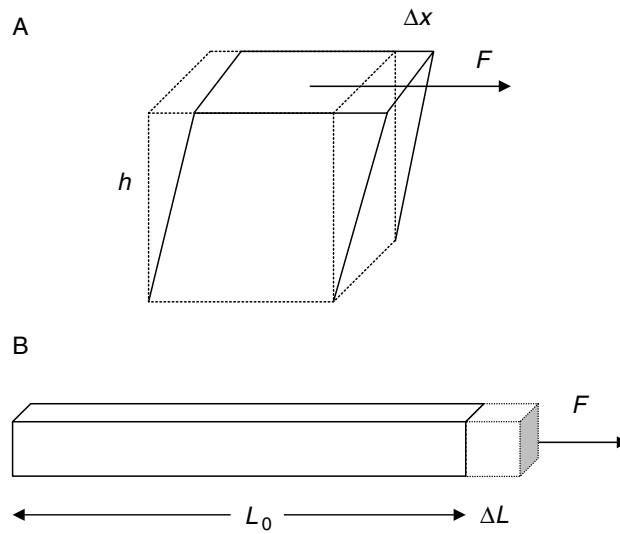


Figura 28: Duas maneiras de deformação comuns. No cisalhamento simples (A), uma força F é aplicada ao longo da superfície de um volume cúbico de um certo material com altura h . O topo do cubo deforma-se de Δx devido à força. Num alongamento simples (B), a força é aplicada perpendicularmente à superfície, a deformação agora sobre o comprimento inicial do corpo L_0 é unidirecional, e assume o valor ΔL .

As propriedades mecânicas dos materiais são especificadas pelas respectivas equações constitutivas. Existem vários tipos de equações constitutivas que descrevem uma variedade quase infinitas de materiais. Existem três modelos simples de tensão-deformação idealizados que fornecem uma excelente descrição das propriedades mecânicas da maioria dos materiais: (i) o modelo dos fluidos não viscosos, (ii) o modelo dos fluidos Newtonianos viscosos e (iii) o modelo elástico de Hooke. Dentro de certos limites de deformação e de taxas de deformação, a maioria dos materiais pode ser descrita por esses modelos. Os materiais viscoelásticos não podem ser descritos de forma tão simplificada. Porém, com a ajuda desses modelos, é possível capturar os principais conceitos da teoria das deformações dos materiais, cujo significado pode ser estendido para materiais mais complexos.

Algumas propriedades mecânicas de materiais podem ser obtidas em ensaios de tração. A Fig. 29 mostra a relação tensão-deformação para três tipos diferentes de materiais. Para pequenas deformações, é comum observar uma resposta linear. Para grandes deformações, não-linearidades na relação tensão-deformação podem ocorrer. Um material é dito elástico se a amostra recuperar o formato original após a remoção da tensão. Contudo, em algum ponto da curva tensão-deformação, a remoção da força não implica em recuperação do formato original e uma deformação plástica ocorre no material. Esse ponto é chamado de *limite elástico*.

No regime de deformações lineares elásticas, ε_x é proporcional à componente de tensão

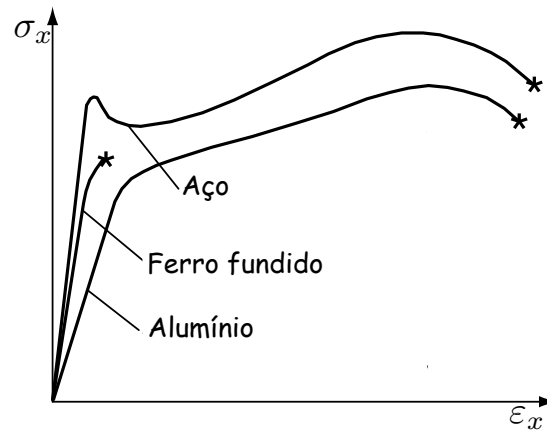


Figura 29: Curva tensão x deformação uniaxial de três materiais metálicos.

σ_x . Nesse regime, tem-se a seguinte relação:

$$\sigma_x = E\varepsilon_x. \quad (3.4)$$

O parâmetro E , conhecido como módulo elástico (ou módulo de *Young*), representa a rigidez elástica do material. A unidade métrica de E é o *Pascal* (Pa), dado em N/m^2 . Fisicamente, o módulo de *Young* está fortemente associado às forças interatômicas. Em um sólido, os átomos exercem forças atrativas e repulsivas, criando um equilíbrio quando estão perfeitamente separados. Uma força externa (tentando aproximar ou separar esses átomos) vai fazer com que naturalmente o sistema resista a sair do equilíbrio. Quanto maiores forem essas ligações, maior será o módulo de *Young*, precisando ser submetida à uma força externa maior para gerar uma deformação maior.

3.1.1 A razão de Poisson

Outra propriedade importante é a razão ou coeficiente de *Poisson*. Consideremos um corpo isotrópico (Fig. 30) submetido a um *stress* uniaxial longitudinal σ_y ($\sigma_x = \sigma_z = 0$). Como consequência, surge um *strain* lateral perpendicular à extensão ε_x e ε_z . O coeficiente de *Poisson* ν é a razão entre a contração lateral e a extensão longitudinal quando submetido à tensão uniaxial desse material. A contração lateral é perpendicular à extensão longitudinal de tensão e ocorre para tentar manter o volume do material que sofre a deformação.

Na Fig. 30, um elemento infinitesimal de volume foi submetido a uma tensão σ_y . A tensão na direção y gera deformações em todas as direções. A razão de *Poisson* é dada

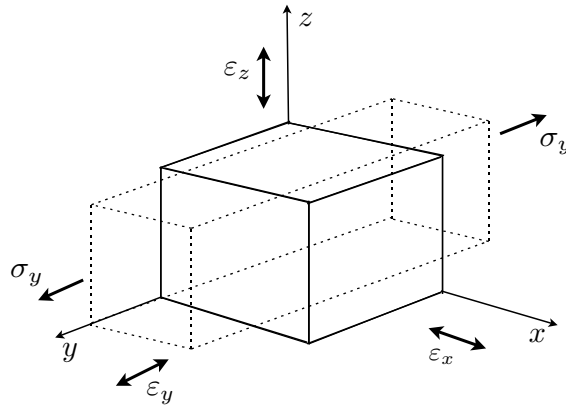


Figura 30: Elemento de volume submetido a uma tensão σ_y .

por:

$$\nu = -\frac{\varepsilon_z}{\varepsilon_y} = -\frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_y} \quad (3.5)$$

Uma vez que a extensão longitudinal é uma deformação positiva e a contração transversal é negativa, a razão de *Poisson* ν é definida negativamente para se obter um coeficiente positivo. Em geral, o valor de ν varia entre $0 < \nu < 0.5$, em que valores pequenos de ν representam materiais que sofrem pouca contração lateral se submetidos a extensões longitudinais. Valores de ν próximos de 0.5 caracterizam materiais quase incompressíveis.

A lei de Hooke generalizada para um material **homogêneo** e **isotrópico** é dada por:

$$\sigma_{ij} = \frac{E}{(1+\nu)} \varepsilon_{ij} + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} \varepsilon_{kk} \delta_{ij} \quad (3.6)$$

onde δ_{ij} é o delta de Kronecker.

Na equação 3.6, é utilizada a notação de Einstein para o somatório implícito representado por índices repetidos, onde:

$$\sigma_x = \frac{E}{(1+\nu)} \varepsilon_x + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \quad (3.7)$$

$$\sigma_y = \frac{E}{(1+\nu)} \varepsilon_y + \frac{\nu E}{(1+\nu)(1-2\nu)} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \quad (3.8)$$

$$\sigma_z = \frac{E}{(1 + \nu)} \varepsilon_z + \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} (\varepsilon_x + \varepsilon_y + \varepsilon_z) \quad (3.9)$$

$$\tau_{xy} = \frac{E}{2(1 + \nu)} \gamma_{xy} \quad (3.10)$$

$$\tau_{yz} = \frac{E}{2(1 + \nu)} \gamma_{yz} \quad (3.11)$$

$$\tau_{xz} = \frac{E}{2(1 + \nu)} \gamma_{xz} \quad (3.12)$$

A lei de Hooke generalizada também é encontrada na literatura escrita em função do módulo de cisalhamento (G) e da constante de Lamè (λ):

$$\sigma_{ij} = 2G \varepsilon_{ij} + \lambda \varepsilon_{ij} \delta_{ij} \quad (3.13)$$

onde,

$$G = \frac{E}{2(1 + \nu)} \quad \lambda = \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \quad (3.14)$$

3.2 Elasticidade

A resposta mecânica de um sistema ideal, seja viscoso ou elástico, serve como importante referência na investigação de sistemas mais complexos, os quais normalmente apresentam ambas as características, viscosa e elástica. Um sistema elástico ideal segue a lei de Hooke, a qual enuncia que a deformação sofrida por um sistema sob a ação de uma força é proporcional à força aplicada, ou em termos do *stress* e *strain*:

$$\sigma = G\gamma \quad (3.15)$$

onde G é o módulo de cisalhamento e $\gamma = \Delta x / h$ é o *strain* de cisalhamento, como definido anteriormente. O valor de G é uma medida da rigidez do sistema. Valores típicos permanecem em torno de 10^6 Pa para a borracha. Outros materiais mais rígidos como o vidro, madeira e aço podem chegar a 10^{10} Pa. Alguns sistemas são mais convenientemente estudados por meio de um alongamento simples que por meio de uma deformação de cisalhamento. Como já mencionado, o *stress* aplicado num alongamento de um corpo

será proporcional à sua distensão e a constante de proporcionalidade é o módulo de Young E . Para materiais isotrópicos e incompressíveis, E é igual a $3G$, o que ilustra que para esses materiais a mesma característica mecânica pode ser obtida por meio de um ensaio de alongamento ou de cisalhamento.

3.3 Viscosidade

Ao contrário do que ocorre com os materiais elásticos, para um líquido Newtoniano ideal o *stress* σ é independente do *strain* de cisalhamento, contudo ele é proporcional à taxa de variação deste *strain*, ou seja, à derivada temporal do *strain* $d\gamma/dt$. A constante de proporcionalidade que relaciona o *stress* à taxa de cisalhamento é chamada de viscosidade, η . Logo tem-se:

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} \quad (3.16)$$

Líquidos Newtonianos são completamente descritos pelo valor de sua viscosidade, que normalmente depende da temperatura do líquido, pouco da pressão, mas é independente do *strain* ou da taxa de variação deste. A unidade do SI para a viscosidade é o Pa.s. Alguns valores característicos são 0.001 e 1 Pa.s para a água e para o glicerol, respectivamente. Líquidos não Newtonianos caracterizam-se por não ter uma viscosidade constante (Fig. 31). Curvas de fluxo são gráficos que relacionam a viscosidade à taxa de variação do cisalhamento e permitem a determinação da viscosidade à taxa de cisalhamento nula. Além disso, apresenta o um ponto crítico, ponto no qual a viscosidade começa a decrescer, e o quão rápido a viscosidade diminui a altas taxas de cisalhamento.

Quando um *stress* é aplicado a um material elástico ideal, um *strain* constante é obtido (eq. 3.15), correspondendo a taxa de cisalhamento nula (ou fluxo nulo). Os materiais elásticos ideais são caracterizados por uma viscosidade infinita (eq. 3.16). Como resultado, medições de viscosidade em materiais muito elásticos ou sistemas viscoelásticos quando submetidos a tensões de cisalhamento constantes têm utilidade limitada. Na verdade, em muitos casos, as deformações causadas por uma tensão de cisalhamento constante poderá destruir estruturas frágeis da amostra sob análise, o que pode trazer pouca informação sobre o sistema em seu estado mais estável. No entanto, este tipo de ensaio pode ser útil para determinar quanto *stress* um material pode suportar antes de ser danificado. Tais técnicas são de grande interesse, por exemplo, em estudos de fraturas ósseas ou rupturas de vasos sanguíneos.

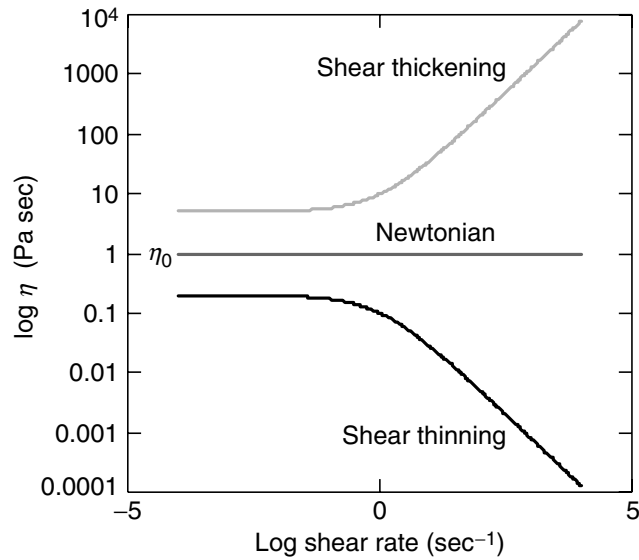


Figura 31: Tipos característicos de curvas de fluxos, mostrando a dependência da viscosidade à taxa de variação do cisalhamento. Líquidos Newtonianos tem viscosidade constante, enquanto certos líquidos aumentam de viscosidade quando submetidos a um aumento no cisalhamento (*shear thickening*) ou diminuem sua viscosidade sob as mesmas condições (*shear thinning*). Estes líquidos possuem viscosidade constante η_0 apenas abaixo de uma taxa de cisalhamento característica.

3.4 Adesão

A palavra adesão vem do Latin *adhaerere*, que significa “colar a”. Uma definição de adesão em seu contexto científico é dado pela ASTM D907 como “o estado no qual duas superfícies são postas em contato por forças de valência ou forças de ligação interna, ou as duas”. A adesão fundamental se refere a forças entre átomos na interface entre duas superfícies, esta adesão também é conhecida como adesão real (*true adesion*). A adesão prática, de um modo diferente, é uma grandeza que pode ser utilizada para descrever os resultados de ensaios destrutivos de adesão, como em ensaios de tensão de ruptura [44].

As forças que agem entre duas superfícies que compõem a adesão fundamental podem ser atribuídas ao fato de que nestas regiões, átomo e moléculas possuem reatividade significativamente diferente daquela em estado sólido. No estado sólido, a célula unitária experimenta um campo de força uniforme devido à interação com as células unitárias vizinhas. Contudo, se a superfície é criada através de uma divisão do sólido, as forças que atuam nas células unitárias não são mais uniformes. Devido a interações perdidas, as células unitárias estão numa condição energética desfavorável, ou seja, a energia livre total do sistema aumentou. Este aumento na energia é denominado de “energia livre de superfície”, ou mais precisamente “excesso de energia livre de superfície”. A fim de

restaurar o equilíbrio, moléculas e átomos na superfície de líquidos irão experimentar uma atração no sentido do interior do material, normal à superfície com uma tensão resultante ao longo da superfície, conhecida como “tensão superficial”. Por esse motivo, a água líquida tende a se contrair numa esfera quando livre da atração gravitacional.

Quando duas superfícies estão em contato os termos “energia de interface” ou “tensão de interface” são utilizadas. Estes termos são equivalentes para líquidos, dimensionalmente e numericamente equivalentes. Já em sólidos, a aplicação do conceito de tensão superficial se torna menos claro e “energia de interface” e “tensão de interface” não são necessariamente iguais. Algumas características dos sólidos como a reduzida mobilidade de átomos e moléculas, e a morfologia irregular da superfície dão origem a tensões de superfície heterogêneas. Portanto, é mais usual nestes casos utilizar o termo “energia de superfície” [45].

O fato de haver uma boa adesão entre o ligante asfáltico e o agregado que compõe a pavimentação asfáltica é um ingrediente chave para sua boa performance. Os primeiros construtores de estradas não testavam apenas a consistência, mas também a aderência de uma amostras de ligante asfáltico. Este teste consistia em mastigar um pedaço de ligante, se ele aderisse a seus dentes, passaria no teste. A literatura sugere que a pesquisa sobre a adesão do ligante asfáltico ao agregado pode ter iniciado em torno de 1920.

Uma das principais questões envolvendo a pesquisa em ligantes asfálticos é o efeito de perda de adesão devido à infiltração da água entre o agregado e o ligante [46]. Na década de 1930 os princípios da adesão da mistura ligante-agregado já eram bem conhecidos pela indústria da pavimentação. Assim, as contribuições mais importantes ao assunto passaram a vir da identificação de compostos químicos que promovessem a adesão do composto ligante-agregado [47].

Técnicas como a microscopia de força atômica podem ser úteis na determinação da adesão característica de diferentes tipos de ligantes. No próximo capítulo, propõe-se uma maneira prática de utilizar esta técnica a fim de estimar a adesão entre uma sonda de AFM e um filme de ligante puro e modificado com polímeros. A importância desta investigação está no fato de mostrar pontualmente o que acontece com a adesão. Para isso, mapas de adesão microscópicos são gerados. Estes mapas podem contribuir com dados estatísticos reveladores a respeito do comportamento geral do ligante quando misturado ao agregado em um pavimento asfáltico.

3.5 Medidas Oscilatórias

Como discutido anteriormente, medidas reológicas em sistemas viscoelásticos são geralmente obtidas pela aplicação *stresses* ou *strains* oscilantes de pequena amplitude à amostra, ao invés de excitações estáveis. Se um *strain* oscilante com uma amplitude γ_0 e frequência angular ω é aplicado a um corpo, o *stress* também oscilará em t , mas terá uma defasagem δ em relação ao *strain*. Dessa forma tem-se:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen} \omega t \quad (3.17)$$

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (3.18)$$

onde σ_0 é a amplitude do *stress* e a frequência ω (em rad/s) é igual a $2\pi\nu$, sendo ν é a frequência em Hz (Fig. 32). O ângulo de fase, δ , está sempre entre 0° e 90° . Para um sistema elástico ideal o ângulo de fase é 0° [eq. (3.15) e (3.18)], e para um líquido Newtoniano ele é 90° [eq. (3.16) e (3.18)]. Materiais com ângulos de fase entre 0° e 90° são ditos viscoelásticos e o *stress* na eq. (3.18) pode ser expresso como uma soma das contribuições elásticas e viscosas.

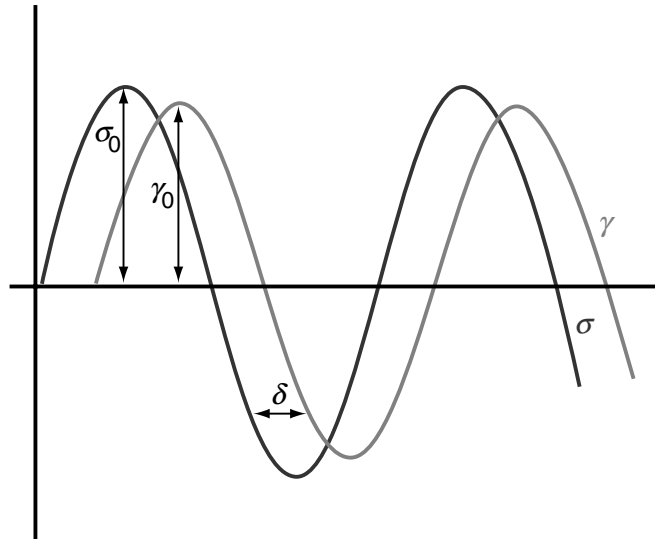


Figura 32: *Stress* e *strain* em função do tempo numa deformação oscilatória. As amplitudes do *stress* e do *strain* estão marcadas com σ_0 e γ_0 , respectivamente. Os sinais do *stress* e do *strain* estão deslocados do ângulo δ .

Na equação:

$$\sigma(t) = \gamma_0(G' \sin \omega t + G'' \cos \omega t) \quad (3.19)$$

O parâmetro G' é designado como o módulo de armazenamento, e o parâmetro G'' é o módulo de perda porque ele está relacionado à propriedade viscosa, a qual associa-se à perda de energia na amostra. Para um líquido Newtoniano ideal $G'' = \omega\eta$ e $G' = 0$. Para um sistema elástico ideal $G' = G$ e $G'' = 0$. Para materiais viscoelásticos G' e G'' dependem da frequência angular.

De acordo com as equações eqs. 3.15 e 3.19, o *stress* é proporcional ao *strain* ou à sua amplitude. Isto é válido para todos os materiais sujeitos a pequenos *strains* ou amplitudes. Tal regime é chamado de elástico ou viscoelástico. Para grandes *strains* ou amplitudes de *strain*, o *stress* e o *strain* não serão mais proporcionais e o material estará num regime não linear.

Medidas de cisalhamento estático e dinâmico são provavelmente os tipos mais importantes de experimentos reológicos. Contudo, alguns sistemas como fluidos em tubulações sujeitos a pressão de uma bomba, podem ficar sujeitos a forças constantes. Para monitorar o comportamento do material em tal situação é comum realizar um experimento de *creep*, no qual um *strain* ($\gamma(t)$) é monitorado em função de um *stress* fixo σ_0 (Fig. 33). A grandeza obtida neste experimento é a compliança ($J(t)$):

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0} \quad (3.20)$$

Ensaio de *creep* são geralmente realizados com instrumentos do tipo *stress*-controlado (CS). Tal instrumento aplica um *stress* constante e mede o *strain* resultante. Um experimento semelhante consiste em aplicar uma deformação definida (*strain*) γ_0 sendo o *stress* monitorado como função do tempo (Fig. 34). Este último instrumento é classificado como de taxa controlada (CR). Neste caso, o módulo de relaxamento $G(t)$ pode ser definido como:

$$G(t) = \frac{\sigma(t)}{\gamma_0} \quad (3.21)$$

O módulo de relaxamento contém a informação de quão rapidamente a estrutura pode se reorganizar a fim de liberar o *stress* do sistema.

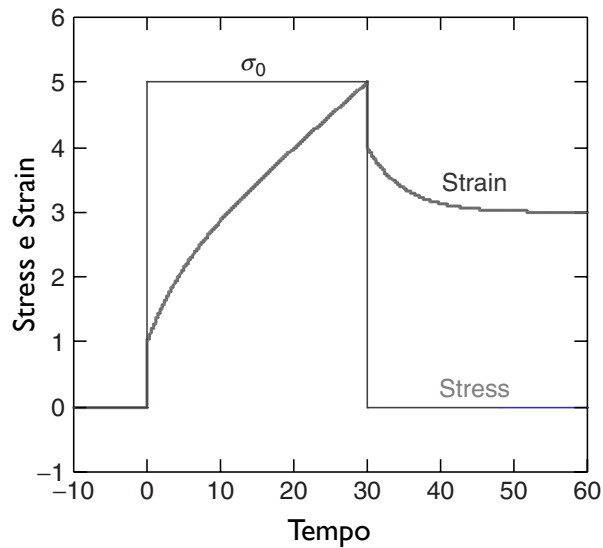


Figura 33: Exemplo de um experimento de *creep* e restituição. Um *stress* constante σ_0 é aplicado ao sistema no tempo $t = 0$. O *stress* é removido em $t = 30$ s. O restante do experimento corresponde à medição da restituição do sistema. O *strain* apresenta uma resposta elástica em $t = 0$, seguido por um aumento gradual. Quando o *stress* é removido, uma restituição parcial é observada, seguida por uma restituição gradual do *strain*.

3.5.1 O Reômetro de cisalhamento dinâmico

Um reômetro é um instrumento que permite a determinação das propriedades reológicas de um material. Reômetros simples, como capilares, têm sido usados por séculos para determinar a fluidez de líquidos. Na arte da culinária as pessoas usam utensílios simples, ou seus próprios dentes ou dedos a fim de determinar as propriedades reológicas de alimentos.

Os reômetros modernos permitem medidas mais precisas das propriedades de materiais em geometrias bem definidas e podem ser divididos em dois tipos principais: reômetros do tipo CR e reômetros do tipo CS.

Em um instrumento CR um motor, normalmente controlado por um computador, deforma a amostra de uma maneira controlada, enquanto um transdutor de força monitora a força ou o *stress* que resiste a tal deformação. O fluxo de um líquido através do capilar de um viscosímetro é um exemplo de um instrumento de tipo CS, onde a gravidade determina o *stress* e a taxa de fluxo é determinada através do tempo que um volume fixo do líquido gasta para escoar pelo tubo.

Grande parte dos reômetros modernos são instrumentos rotacionais. A amostra a ser medida é confinada a um estreito *gap* entre uma parte estacionária e uma parte móvel da

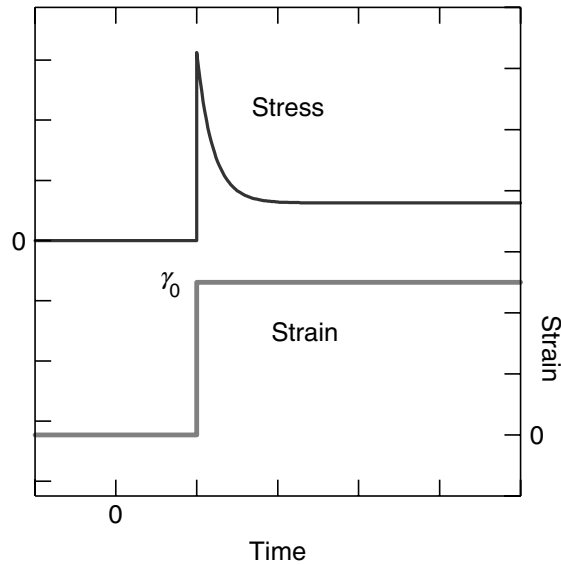


Figura 34: Princípio do experimento de *stress*-relaxamento. A amostra é rapidamente deformada até um *strain* constante γ_0 (curva inferior) e o *stress* é medido como função do tempo (curva superior).

célula de leitura. Tipos diferentes de células de medição podem ser utilizadas de acordo com as propriedades da amostra. As mais comuns são as do tipo cone-prato (CP, Fig. 35a), pratos paralelos (PP, Fig. 35b) e a de cilindros concêntricos (*couette*). A geometria *couette* normalmente é utilizada para líquidos.

As células PP são normalmente utilizadas para amostras em filme ou em formato de disco, contudo têm a desvantagem de que a amostra confinada entre as placas não é deformada de maneira uniforme, isso porque o *strain* depende da distância do centro de rotação. O *strain* máximo é obtido no perímetro da placa de medição, enquanto é nulo no eixo de rotação. As propriedades da superfície da célula de medição também são importantes, desde que a amostra necessite aderir e fluir através da superfície durante os ensaios. O escorregamento entre a amostra e a superfície da célula de medição, pode ser um problema para amostras viscoelásticas.

Dois sinais, a posição angular e o torque, são utilizados no cálculo do *strain* e o *stress*. Um sensor de posição registra a posição angular da parte móvel da célula de medição. O ângulo de rotação ϕ é proporcional ao *strain* e a constante de proporcionalidade depende da dimensão do *gap* entre as placas de medição e da geometria das placas. O *stress* é proporcional ao torque e a constante de proporcionalidade depende da geometria da amostra e, especialmente da área de contato entre amostra e célula de medição. Placas de grande área são normalmente utilizadas para materiais moles e líquidos de baixa viscosidade.

Nos ensaios oscilatórios realizados com o reômetro, o computador monitora ambos,

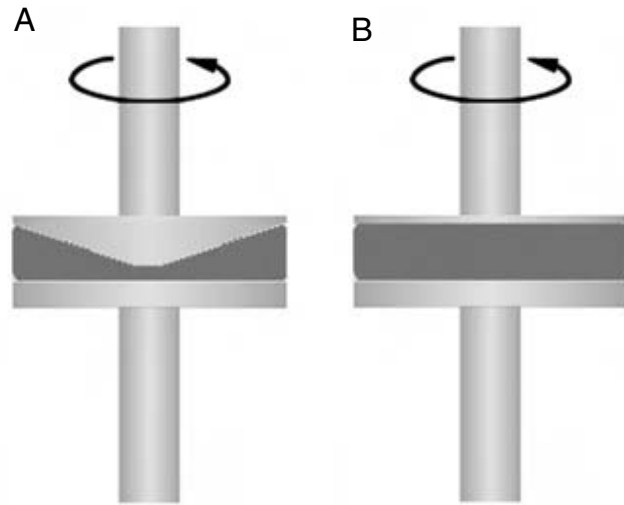


Figura 35: Dois tipos de geometria utilizadas em reômetros rotacionais. A amostra fica confinada entre um cone e uma placa (A), ou entre duas placas paralelas (B).

posição e torque, como uma função do tempo. O *strain* e o *stress* dependentes do tempo são calculados e ajustados a ondas senoidais (Fig. 32 e eq. (3.20)). As respectivas amplitudes, como também o ângulo de defasagem δ , são obtidos das curvas fitadas aos dados experimentais. Assim, G' e G'' podem ser calculados. Reômetros rotacionais modernos normalmente cobrem uma frequência de 0.001 a 100 Hz. Os parâmetros G' e G'' são definidos apenas no regime linear do material, onde o *stress* e o *strain* podem ser ajustados como curvas senoidais simples (eq. (3.21)). No regime linear, G' e G'' são independentes das amplitudes das curvas.

4 *Metodologia*

Como mencionado no capítulo 2, a metodologia deste trabalho consiste da aplicação de três técnicas na análise no estudo microscópico das propriedades mecânicas de ligantes asfálticos e suas misturas:

1. Imagens de Microscopia de Força Atômica (AFM): topográficas e de fase;
2. Nanoindentação com o AFM e
3. Análise reológica com um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR);

A preparação das amostras também será descrita, bem como o protocolo experimental utilizado em cada análise mecânica.

4.1 **Microscopia AFM**

O aparato experimental do microscópio de força atômica utilizado neste estudo é composto basicamente de seis elementos, representados na Fig. 36:

1. Sistema de posicionamento da amostra: o scanner;
2. Sensor de varredura: cantilever;
3. Sistema de detecção da posição do cantilever: laser incidente sobre este;
4. Detector de posição do feixe de laser: fotodiodo;
5. Elemento que interage ou toca a amostra: sonda;
6. Superfície varrida (ou escaneada): a própria amostra.

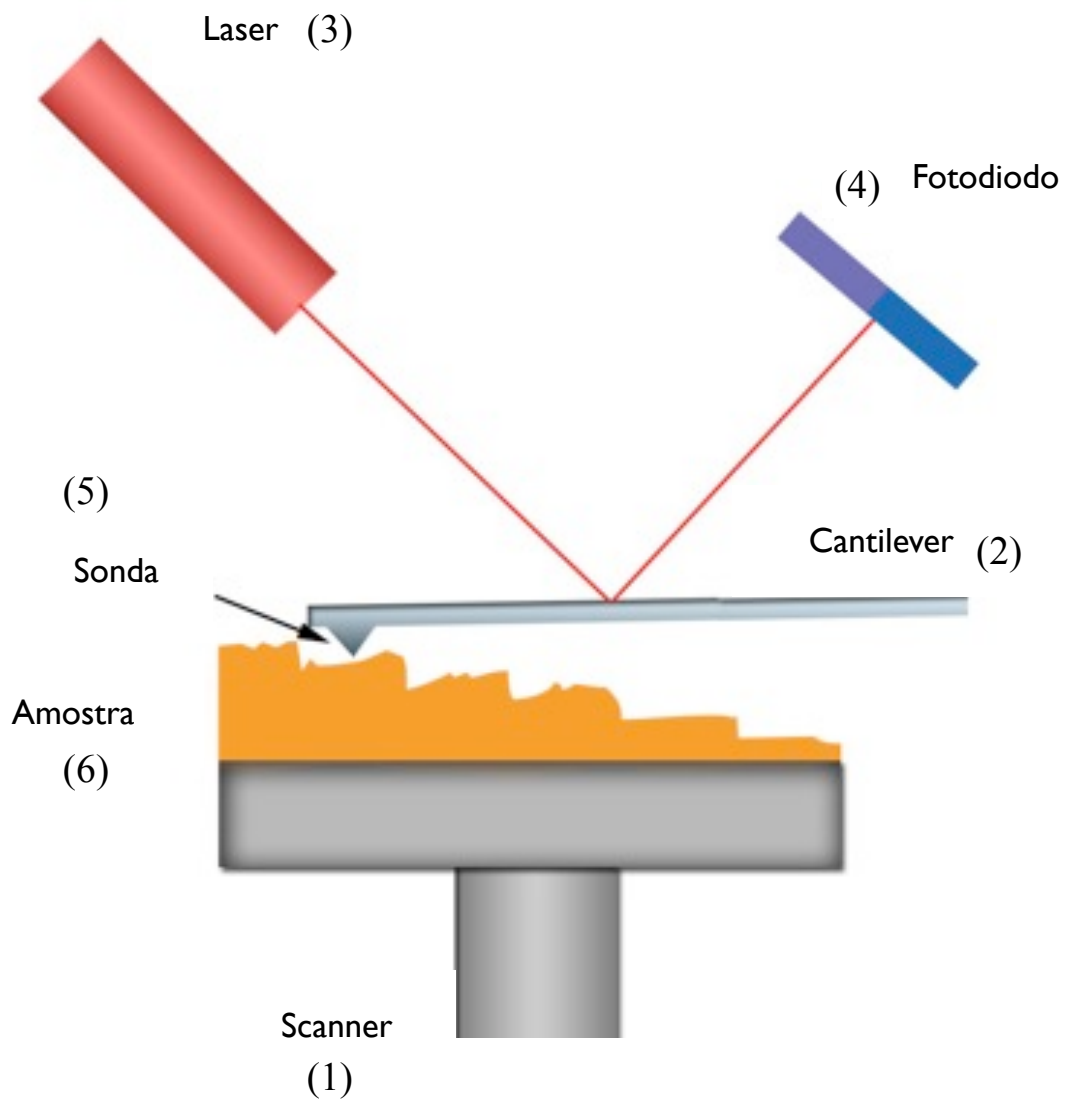


Figura 36: Diagrama esquemático de um microscópio de força atômica. (1) Sistema de posicionamento da amostra: o scanner, (2) sensor de varredura: cantilever, (3) sistema de detecção da posição do cantilever: laser incidente sobre este, (4) detector de posição do feixe de laser: fotodiodo, (5) elemento que interage ou toca a amostra: sonda (6) superfície varrida (ou escaneada): a própria amostra. Adaptado de [48].

A filosofia da técnica AFM consiste em medir a interação entre uma sonda cujo formato pode ser diverso (triangular, esférico, parabólico, cônico) e a amostra no formato de uma superfície. A sonda normalmente está fixada a um suporte e o cantilever, que funciona como uma mola, é de fato o sensor mecânico do sistema: o cantilever é varre a superfície através de uma ação realizada pelo scanner, base sobre a qual está montada a amostra. Esta base movimenta-se por meio de um sistema de posicionamento preciso formado por cerâmicas piezoelétricas. Já a posição do cantilever durante a varredura é registrada por um fotodetector que, recebendo o sinal de um laser incidente sobre o cantilver, é capaz de registrar variações nanométricas sobre a superfície. Estas posições são gravadas linha a linha e, após a varredura, formam juntas a imagem da superfície. Dependendo da interação experimentada entre a sonda e a amostra, pode-se ter uma imagem do potencial elétrico superficial da amostra, ou do potencial magnético, ou ainda do comportamento elástico da superfície, como é o nosso caso.

4.1.1 O cantilever

O cantilever é um sensor mecânico, semelhante a uma agulha de leitores de discos de vinil. Ele pode ter dois formatos: triangular ou haste. Além disso, o cantilever funciona como uma mola e, portanto, possui uma constante elástica k . O conhecimento desta constante elástica é de suma importância em qualquer experimento com AFM. Amostras muito macias devem ser escaneadas com cantilevers de constante elástica baixa, a fim de que a sonda modifique a superfície o mínimo possível durante a varredura.

Uma das maneiras de determinar a constante de mola de um cantilever, conhecido o material de que é feito, é utilizando suas dimensões geométricas (Fig. 37). A Fig. 38 mostra imagens SEM de um dos cantilevers utilizados nos ensaios de AFM e suas medidas geométricas. Esta imagem foi realizada no Laboratório de Filmes Finos, LFF, no Instituto de Física da USP, particularmente para este trabalho.

Conhecidas tais grandezas, a equação 4.1 pode ser usada a fim de calcular k [49].

$$k = \frac{Et^3d}{2L^3} \cos \theta \left\{ 1 + \frac{4d^3}{b^3} (3\cos\theta - 2) \right\}^{-1} \quad (4.1)$$

A técnica usada para medir a constante de mola da sonda antes de realizar ensaios mecânicos é obrigatória quando se pretende utilizar as imagens de AFM no cálculo das propriedades mecânicas de uma superfície. Isso ocorre pois a constante de mola da amostra

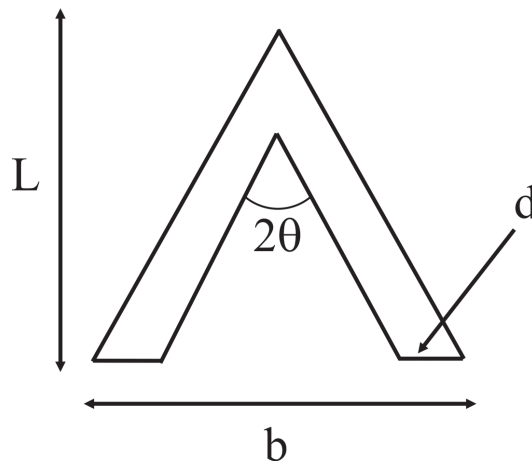


Figura 37: Dimensões de um cantilever V-shaped. Esquema das medidas geométricas consideradas no cálculo da constante de mola k . Adaptado de [49].

geralmente é um dos termos em função dos quais é dada a grandeza mecânica calculada da superfície. Normalmente a informação do k de um cantilever é fornecido pelo fabricante, mas cabe certificar-se de seu valor real em experimentos precisos.

4.2 Microscopia de Força Atômica - modo imagem

A captura de imagens em sistemas microscópicos dependem diretamente da preparação das amostras. Cada técnica possui um protocolo específico, no entanto, para algumas amostras como o CAP, o método de preparação é simples. Antes de falar nos modos de imagem utilizados neste trabalho, descreve-se o método de preparação das amostras, o que pode contribuir com o entendimento em relação à aquisição das imagens.

4.2.1 Preparação de amostras

Três foram os tipos de amostras analisadas:

1. CAP 50/70 puro;
2. CAP 50/70 com 4% de EVA;
3. CAP com 4% de SBS;

As imagens de topografia, fase e análise mecânica foram realizadas em lâminas confeccionadas segundo o seguinte protocolo:

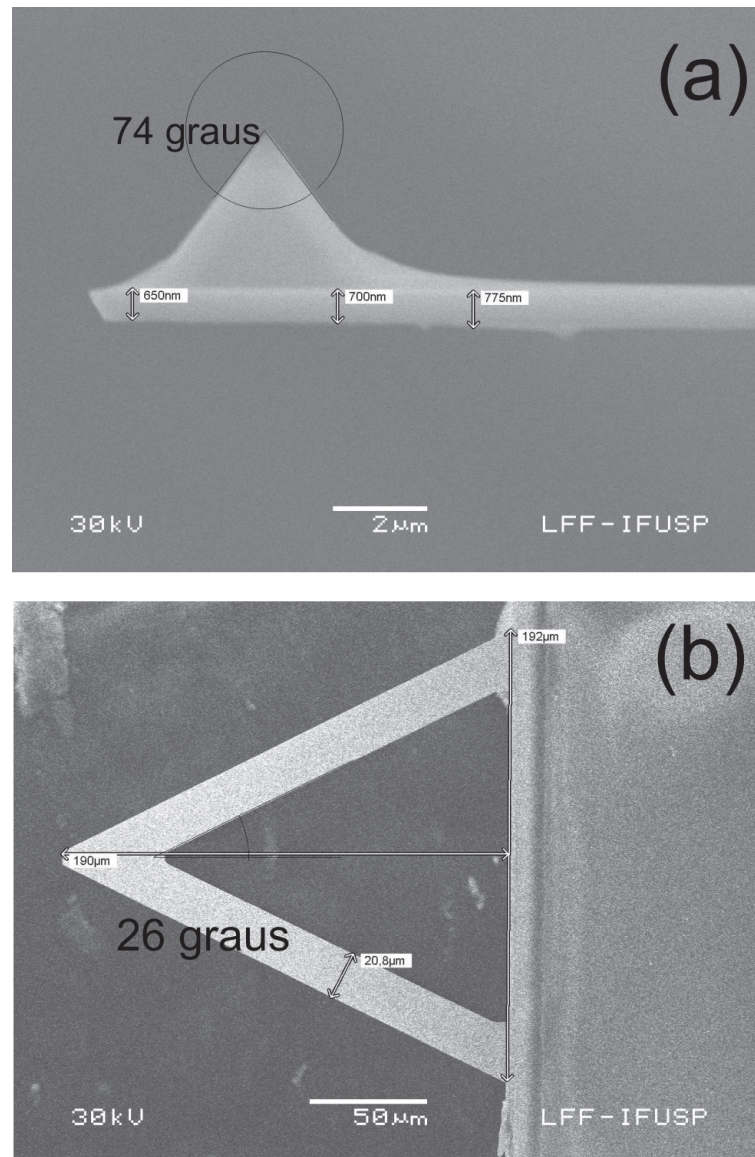


Figura 38: Imagem SEM de um cantilever *V-shaped* NP-20 da Veeco instruments. As medidas mostradas na figura são: (a) abertura do cone da sonda $2\alpha = 74^\circ$, espessura média $t = 708 \text{ nm}$, (b) altura $L = 190 \mu\text{m}$, conexão $d = 20,13 \mu\text{m}$ (não mostrado na imagem), comprimento da base $b = 192 \mu\text{m}$ e ângulo de abertura do triângulo $2\theta = 26^\circ$.

1. Num bequer de vidro, a amostra foi aquecida a uma temperatura de aproximadamente 100 °C, temperatura suficiente para liquefazer o CAP, porém não oxidando-o rapidamente (fig. 39);
2. Com um bastão de vidro, as amostras foram homogeneizadas, devido a propensão do CAP à separação de fases quando estocado (fig. 40);
3. Com o CAP líquido, foram feitos esfregaços sobre lamínulas de vidro de 13 mm de diâmetro (fig. 41);
4. Após o esfregaço, as lamínulas foram deixadas em repouso por aproximadamente 4h antes do início dos ensaios, protegidas contra poeira, à temperatura ambiente ¹ (fig. 42) ;
5. Finalmente, fixada ao porta-amostra do AFM ² (fig. 43), foram realizados os ensaios no microscópio de força atômica (fig. 44).



Figura 39: Aquecimento do CAP até 100 °C para remoção de amostra e posterior confecção da lamínula para análise mecânica.

4.2.2 Imagens de topografia e fase

As imagens de topografia foram realizadas com uma sonda do tipo TESP, com constante de mola de 40 N/m. O modo de varredura escolhido foi o *tapping mode*, isso devido

¹Esta temperatura ficou em torno de 25 °C, monitorada via termômetro localizado ao lado do microscópio

²Disco de aço inoxidável de 13 mm diâmetro fornecido pela Veeco Instruments.



Figura 40: Homogeneização da amostra para evitar exame de fases separadas devido à não estabilidade total à estocagem do CAP.

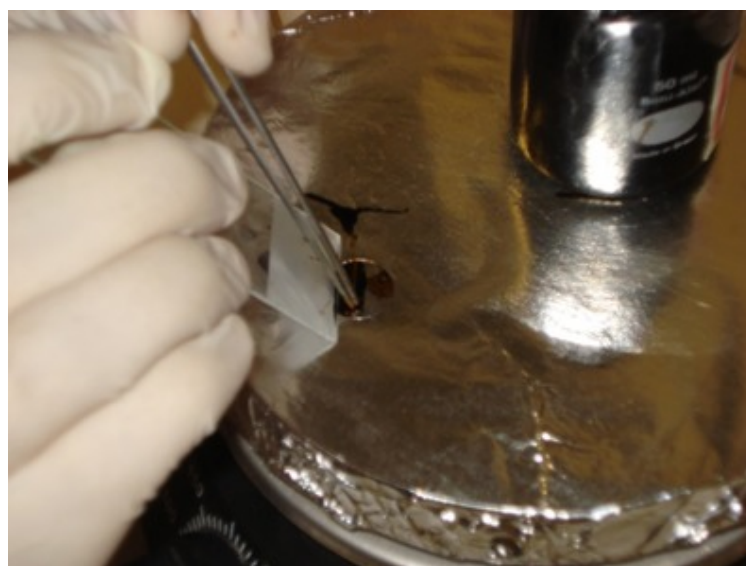


Figura 41: Esfregaço realizado com outra lâmina de vidro sobre a lamínula de 13 mm de diâmetro.

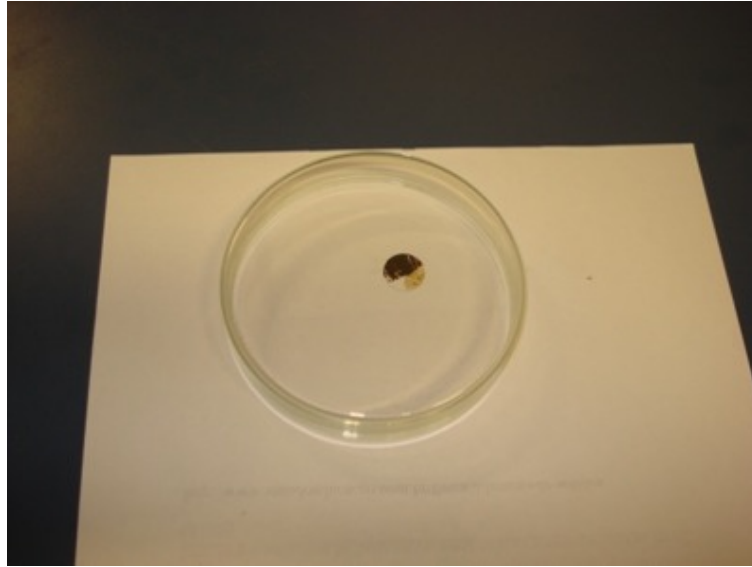


Figura 42: Lamínulas em repouso e protegidas contra poeira durante um período de 4h.

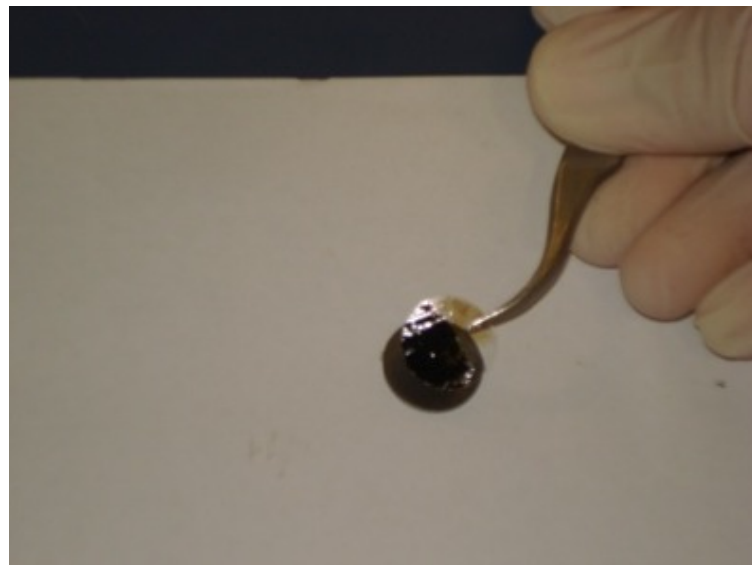


Figura 43: Lamínula fixa no porta-amostra (disco de aço de 13 mm de diâmetro).

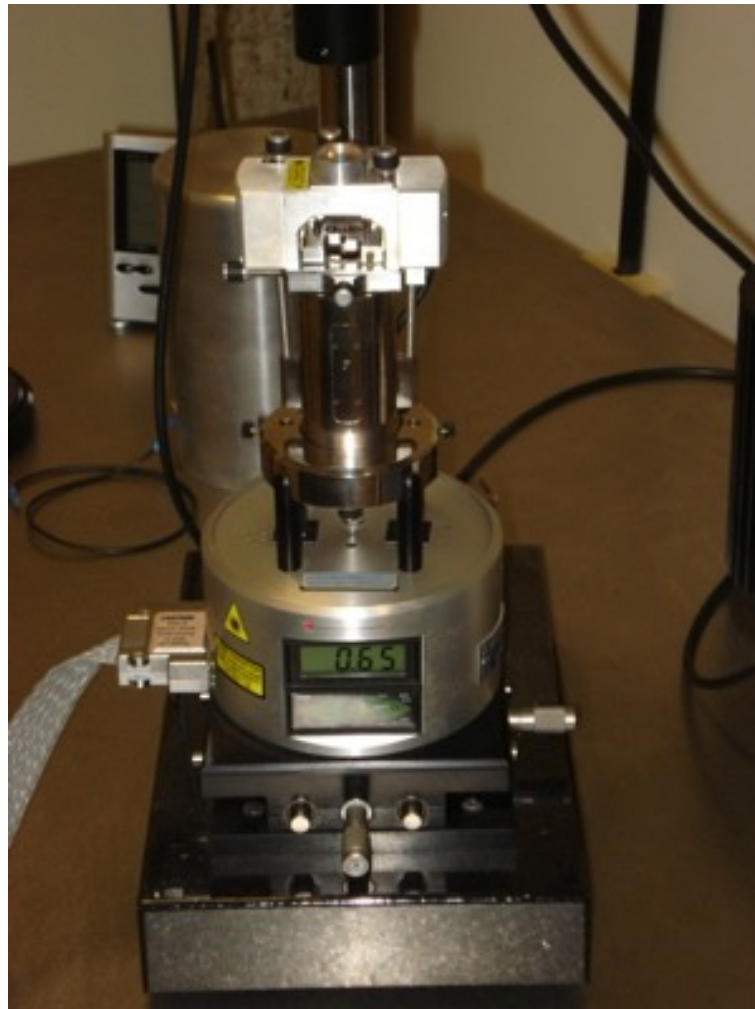


Figura 44: Microscópio de força atômica Nanoscope Multimode IIIA, no qual foram realizados os ensaios micromecânicos.

à característica altamente aderente do filme de CAP. Neste modo de varredura (Fig. 45), a sonda toca intermitentemente a superfície, o que diminui consideravelmente a probabilidade de danificar mecanicamente, tanto a amostra, quanto a sonda [50].

Duas foram as dimensões de varredura: $50 \mu\text{m}^2$ e $10 \mu\text{m}^2$, isso devido às dimensões das estruturas observadas sobre os filmes (como será mostrado no próximo capítulo).

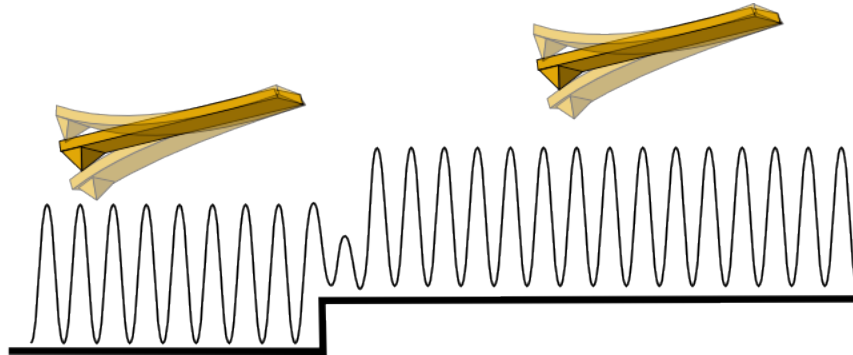


Figura 45: Modo de varredura intermitente ou *tapping mode*. Neste modo, a sonda toca intermitentemente a amostra, o que reduz consideravelmente as forças de interação. Adaptado de [51].

Enquanto o modo *tapping* aproveita o deslocamento da curva de oscilação do *cantilever* na direção z , o modo fase (Fig. 46) lê o deslocamento desta curva em relação ao sinal senoidal aplicado, ou seja, o atraso entre o sinal enviado ao cantilever (excitação) e aquele capturado pelo fotodetector (resposta) é interpretado como um ângulo de fase δ [52]. Esta grandeza é muito mais sensível que o deslocamento vertical da curva e revela características da superfície não mostradas no modo topográfico [53], um exemplo é apresentado na Fig. 47. O deslocamento δ também pode ser associado ao ângulo de fase obtido em medidas de reologia. Esta grandeza representa a razão entre o módulo de perda e o módulo elástico [54], e assim, uma imagem de fase pode revelar regiões de características reológicas distintas [55, 56].

4.3 O AFM como nanoindentador

Nanoindentar significa perfurar uma superfície de maneira controlada, com um instrumento de dimensões nanométricas ao mesmo tempo que se registra a posição deste instrumento durante o processo. Ensaios de nanoindentação com o AFM produzem o que se chama de curva de força. Uma curva de força é um gráfico da deflexão do cantilever em função da posição da amostra ao longo do eixo z . A Fig. 48 apresenta o movimento

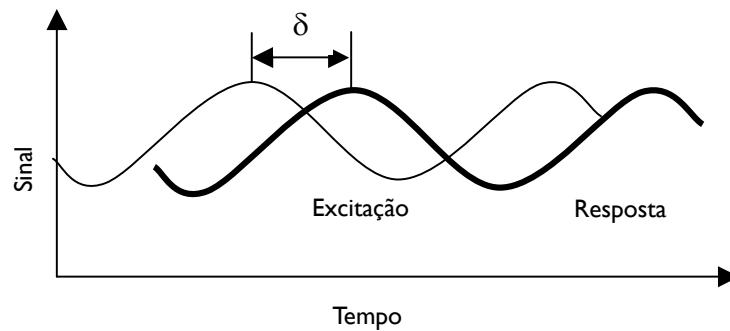


Figura 46: Modo de varredura fase (*phase mode*). Neste modo, a diferença de fase entre o sinal aplicado (excitação) e o sinal lido (resposta) é a informação utilizada para gerar a imagem. Adaptado de [52].

realizado pela sonda durante a aquisição dos dados necessários à construção da curva de força. Ao aproximar-se da superfície, a sonda é puxada por forças de atração, gerando um pequeno poço na linha de aproximação, este fenômeno é conhecido como salto para o contato. Uma vez em contato com a amostra a sonda pressiona a superfície até que a deflexão do *cantilever* seja equivalente a um determinado valor de força, calibrado previamente. Este valor é conhecido como *trigger*³. Atingido este ponto, a sonda retorna em seu percurso, porém é comum que haja uma histerese no gráfico. Tal histerese contém diversas informações físicas a respeito da amostra. Havendo grande adesão entre a sonda e a amostra, o poço registrado anteriormente na porção de ida da curva se repete, porém com maior intensidade. Esta porção da curva pode nos indicar quão adesiva é a amostra em relação à sonda utilizada (fig. 48).

Dependendo da natureza mecânica da amostra indentada e da interação entre a sonda e a amostra, é possível, apenas analisando visualmente uma curva de força, dizer que tipo de amostra está sob estudo. A Fig. 49 representa alguns tipos de curvas de força representativas da natureza das amostras indentadas.

A curva de força é a chave para a análise mecânica de uma superfície com o AFM. Os dados de uma curva de força em si, não podem dizer muito além do exame proposto na Fig. 48 se não forem vistos à luz de modelos matemáticos apropriados à extração de grandezas físicas de interesse. Quatro foram as abordagens teóricas utilizadas na extração dos significado físico das curvas de força: o modelo de Hertz, modelo FIEL, modelo Slope e um modelo de adesão, principal contribuição deste trabalho.

³Numa seção mais adiante serão especificados todos os valores dos *setpoints* utilizados nas medidas AFM.

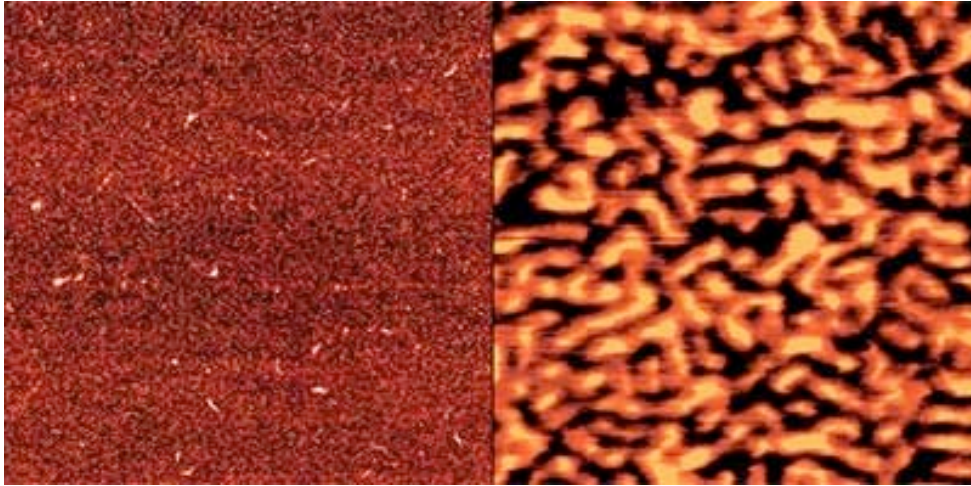


Figura 47: Imagem topográfica (esquerda com 5 μm de lateral) e imagem de fase (direita com 500 nm de lateral) de um copolímero PS-b-PB-b-PS. A imagem da direita revela o comportamento mecânico da superfície não evidente na imagem de topografia. Adaptado de [57].

4.3.1 O modelo de Hertz

Uma vez que o *cantilever* funciona basicamente como uma mola, a força aplicada por ele ou experimentada por ele, obedece à clássica lei de Hooke (eq. 4.2):

$$F = k.d \quad (4.2)$$

onde k é a constante elástica do material de que é feito o *cantilever* e d a sua deflexão.

A lei de Hooke aplica-se muito bem a amostras que apresentam comportamento linear, ou seja, superfícies bastante duras. No entanto, os sistemas em estudo, filmes de material predominantemente viscoelástico, não são descritos adequadamente com esta abordagem. Isso porque a superfície se deforma de maneira não linear ao ser indentada. Assim, este tipo de sistema passa a ser melhor descrito por uma relação do tipo [59]:

$$F \propto \delta^n \quad (4.3)$$

onde F é em força externa, δ é a deformação do sistema e n é um expoente que adequa-se à geometria do indentador. A constante de proporcionalidade descreve, além de fatores geométricos, as propriedades elásticas do material. Trata-se, portanto, de um problema de contato mecânico entre duas superfícies.

O primeiro trabalho a abordar o problema do contato entre duas superfícies foi o de Hertz [60]. Este modelo pressupõe algumas considerações a respeito das duas superfícies

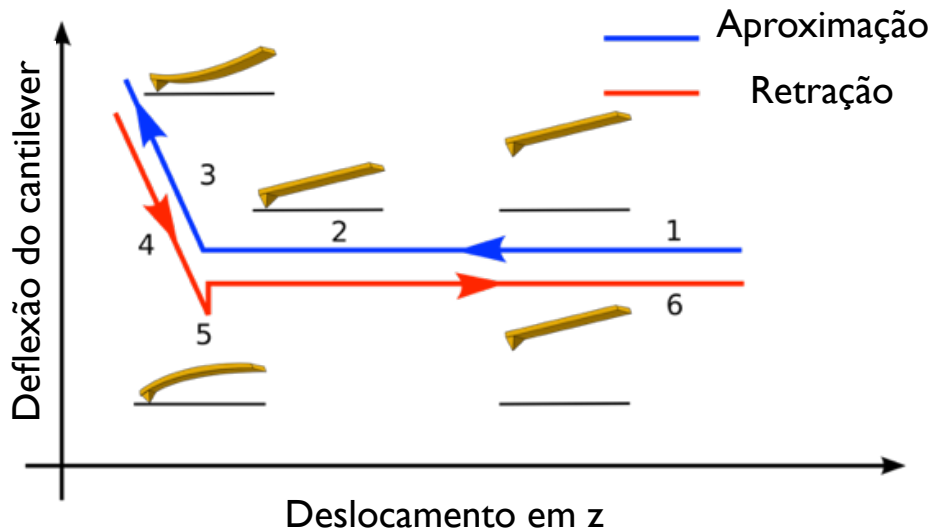


Figura 48: Passo a passo da aquisição de uma curva de força gerada com o AFM. A sonda distante da amostra (1) segue aproximando-se até tocar a amostra (2). Após tocá-la, a sonda indenta a superfície até o valor máximo de deflexão (3). Attingido este ponto, a sonda retorna (4), registrando um poço de adesão (5), quando então se distancia da amostra até perder o contato (6). Adaptado de [52, 4].

em contato, são elas:

1. O material dos corpos em contato é isotrópico e homogêneo;
2. A força aplicada é estática (o que permite que dissipação de energia sísmica - vibrações ou ondas sonoras - durante o contato dos corpos seja desprezado);
3. A lei do Hooke descreve o comportamento do material;
4. O raio de curvatura dos corpos em contato é muito grande em comparação ao raio de contato ⁴;
5. As dimensões dos corpos são muito maiores que a dimensão da superfície de contato (isso garante que tensões geradas devido ao contato desapareçam na extremidade do corpo, pois o objetivo de Hertz era estudar tensões somente na região de contato);
6. O contato entre os corpos é suave (o efeito do atrito gerado durante o contato das superfícies é desprezado);

⁴A teoria de Hertz é baseada no problema de um espaço elástico semi-infinito, sujeito a pressões em uma pequena área localizada, sendo que as trações fora da área de contato tendem a zero

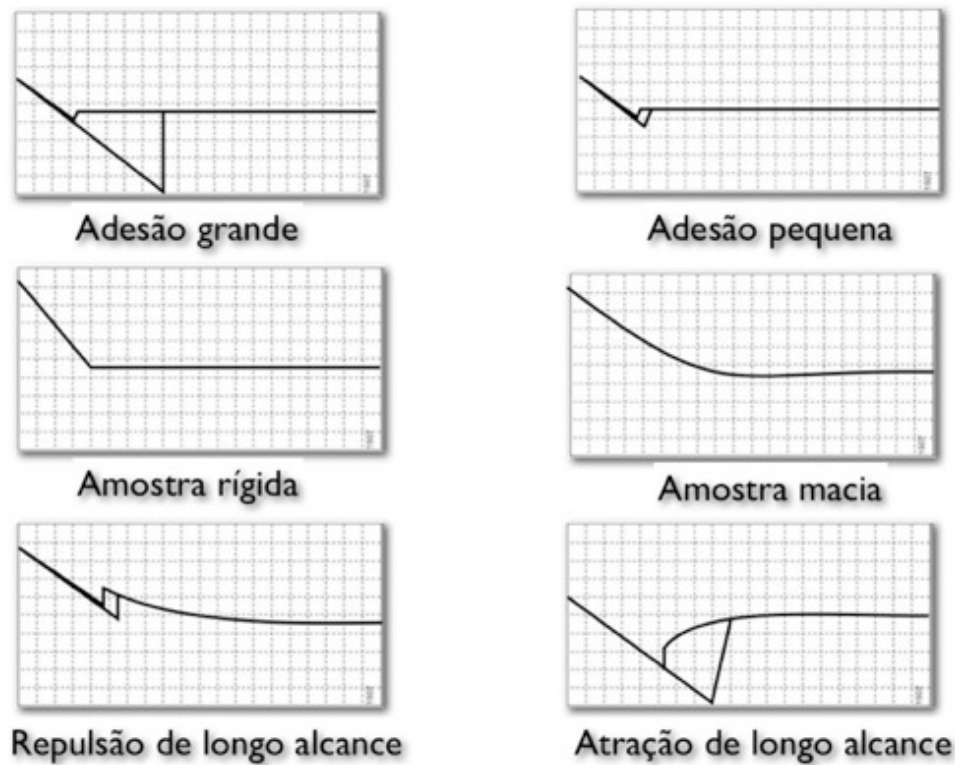


Figura 49: Curvas de força representativas de seis amostras com comportamento de adesão de resistência mecânica diferentes. O CAP apresenta-se entre uma superfície macia, adesiva e as vezes rígida. Adaptado de [4, 58].

7. A deformação é muito pequena (consequentemente, nao-linearidades na geometria devido a largas deformações não são consideradas).

Na literatura, o modelo de Hertz tem sido amplamente utilizado no estudo das propriedades mecânicas de superfícies macias, como por exemplo as células humanas [4], tendo como base ensaios de força com o AFM. Filmes de CAP tem comportamento elástico semelhante ao de células, por isso considera-se a técnica e o aparato teórico já existente para as análises aqui apresentadas. Contudo, assim como para corpos células humanas que são corpos viscoelásticos, é necessário desconsiderar algumas das premissas básicas utilizadas no desenvolvimento da teoria de Hertz. Filmes de CAP não podem ser definidos como sólidos elásticos, uma vez que têm característica viscosa bastante pronunciada, dependendo da temperatura a que são submetidos.

Os filmes são superfícies frágeis, e para indentá-las é preciso aplicar forças da ordem de nanoNewtons, para evitar que elas sejam completamente trespassadas pela sonda. Utilizando pontas piramidais comuns, cujos tamanhos-padrão são sub-micrométricos, perde-se o controle da área de contato, aumentando-se enormemente a força por unidade de área

no ponto de contato (a ponta do AFM possui área muito pequena), podendo induzir respostas não-lineares na deformação do material.

Pequenas deformações são suposições fundamentais do Modelo de Hertz. Esta condição pode ser facilmente violada com pontas piramidais finas, típicas de uma ponta de AFM comum. Há estudos que mostram que o uso de pontas de nitreto de silício comum (raio efetivo da ponta da ordem de 100 nm) podem causar deformações da ordem de 20% quando uma força de poucos nanoNewtons é aplicada em amostras com módulo de *Young* variando entre 1 kPa e 100 kPa (valores típicos de tecidos biológicos) [61]. Esse é considerado o limite a partir do qual efeitos não-lineares aparecem, invalidando a aproximação linear elástica.

O uso de pontas de AFM comuns leva a erros inevitáveis na estimativa das propriedades elásticas de superfícies macias. Por outro lado, as pontas comuns do AFM permitem a obtenção de mapas elásticos detalhados de diferentes regiões de uma superfície com resolução submicrométrica.

O modelo que descreve classicamente a interação, durante o processo de indentação, entre uma sonda de formato cônico e um substrato macio (filme de CAP) ,é dado pela equação [62]:

$$F = \delta^2 \frac{\pi}{2} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \tan \alpha \quad (4.4)$$

onde δ é a indentação, E é o módulo de Young da amostra, ν é a razão de Poisson da amostra e α é o ângulo de abertura do cone da sonda indentadora.

Nesse caso, é importante quantificar a indentação. Apenas após a sonda tocar na amostra é que o processo de indentação é iniciado (fig. 50). Para amostras duras, nesta região, a diferença entre a deflexão do *cantilever* d e a altura z é zero. Neste caso a curva de força assemelha-se a uma reta. Já para amostras macias registra-se uma defasagem entre a altura z e a deflexão d . A esta diferença chamamos de indentação, simbolizada por δ , dada por

$$\delta = z - d. \quad (4.5)$$

A fig. 51 mostra duas curvas de força em sua porção de aproximação. A curva azul representa o comportamento da curva de força para uma superfície bastante rígida. Já a curva vermelha representa uma curva de força para uma amostra macia (caso de células e

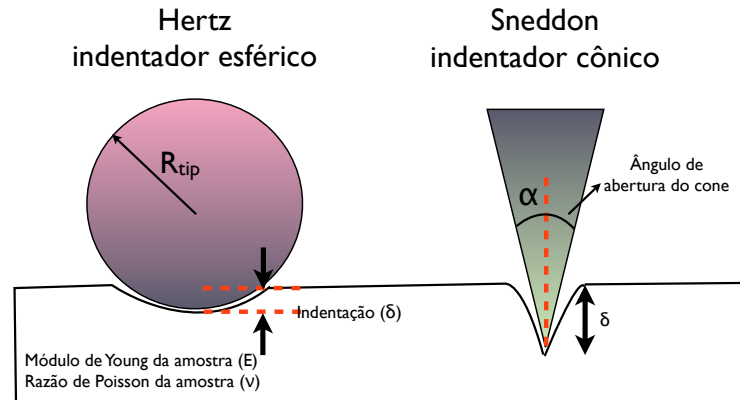


Figura 50: Diagrama esquemático de indentadores esférico e cônico indentando uma superfície semi-infinita de módulo de *Young* E . (Indentação $\delta = S_0 - S$ e razão de Poisson ν .)

do CAP). É interessante notar que na curva azul o ponto de contato (z_0) é bem definido, e assim é fácil identificar o ponto de mudança na derivada através da inclinação abrupta da curva. No entanto, isso não é tão simples para uma curva não linear, caso em que se enquadram as amostras macias (curva vermelha).

A força aplicada sobre a amostra durante a indentação pode ser obtida através da lei de Hooke clássica (eq. 4.2). Uma vez que conhecemos a deflexão através da curva de força, a partir das equações 4.2 e 4.4, temos:

$$F = kd = \delta^2 \frac{\pi}{2} \frac{E}{(1 - \nu^2)} \tan \alpha. \quad (4.6)$$

Se δ for isolado nesta última equação:

$$\delta = \sqrt{\frac{kd(1 - \nu^2)}{\frac{\pi}{2}E \tan \alpha}}, \quad (4.7)$$

o que pode ser substituído em 4.5, a fim de se obter:

$$z = d + \sqrt{\frac{kd(1 - \nu^2)}{\frac{\pi}{2}E \tan \alpha}}. \quad (4.8)$$

onde k é a constante de mola do *cantilever*, que foi medida experimentalmente segundo procedimento descrito anteriormente.

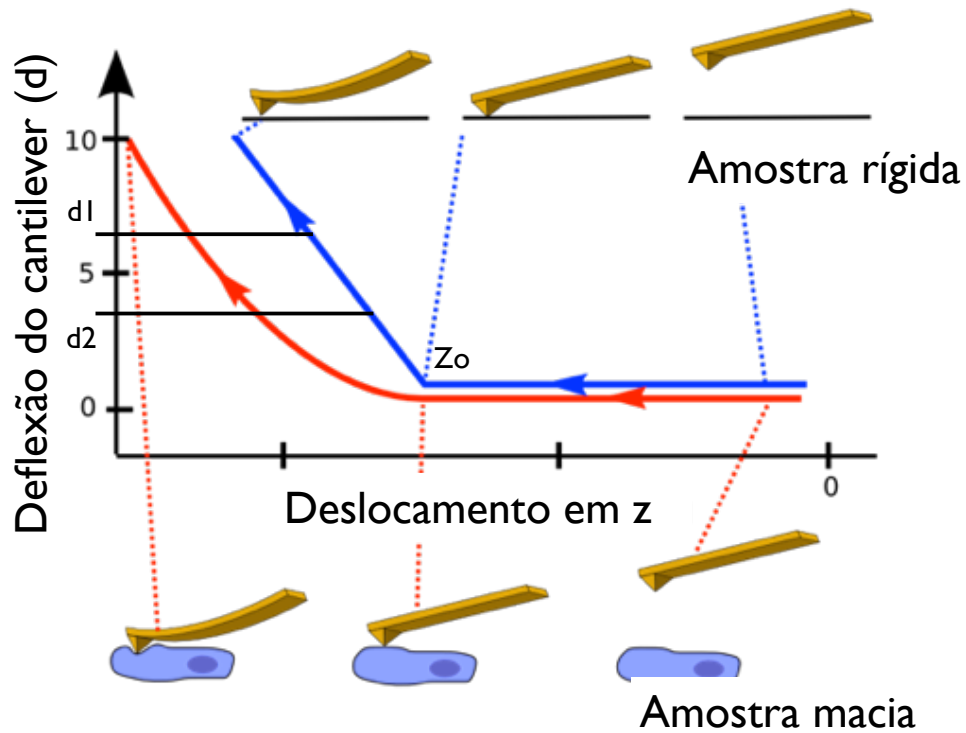


Figura 51: Curva de força para uma amostra rígida (azul) e para uma amostra macia (vermelha). Nesta figura também é mostrado o intervalo de ajuste (d_1, d_2) sobre a região de indentação utilizado para o cálculo de z_0 . Adaptado de [4].

Como o modelo de Hertz deve ser aplicado apenas à região da curva em que de fato ocorre a indentação[65], é preciso considerar d_0 e z_0 na eq. 4.8. Assim,

$$z - z_0 = d - d_0 + \sqrt{\frac{kd(1 - \nu^2)}{\frac{\pi}{2}E \tan \alpha}}. \quad (4.9)$$

A fim de ajustar esta equação aos valores experimentais é necessário obter d_0 . Isto é feito calculando-se o valor médio da deflexão d no primeiro um terço da curva [63]. Uma vez conhecido o valor de d_0 , é possível, por meio de um ajuste, obter z_0 e E . Uma maneira interessante de escrever a eq. 4.9 é:

$$z - d = z_0 - d_0 + \sqrt{\frac{k(1 - \nu^2)}{\frac{\pi}{2}E \tan \alpha}} \sqrt{d}, \quad (4.10)$$

a qual pode-se comparar com a função:

$$y(x) = a + b\sqrt{x} \quad (4.11)$$

onde identificam-se os termos

$$a = z_0 - d_0 \quad (4.12)$$

e

$$b = \sqrt{\frac{k(1 - \nu^2)}{\frac{\pi}{2}E \tan \alpha}}. \quad (4.13)$$

Este último termo (b) fornece o módulo de Young E para uma dada curva de força ajustada. O cálculo acima é feito para várias curvas de força distribuídas uniformemente sobre a superfície da amostra, como será descrito posteriormente.

Como muito bem observado por Rebelo [4], o método do ajuste representado nas equações anteriores consiste em escolher valores máximos e mínimos de deflexão (d_1 e d_2), que correspondem a um intervalo de forças F_1 e F_2 , dados por $F_1 = k_c \cdot d_1$ e $F_2 = k_c \cdot d_2$. Isso também define um intervalo de análise em termos da altura z , dados por z_1 e z_2 . Pelo emprego do ajuste quadrático apresentado, valores otimizados de E e z_0 , que ajustam melhor os dados, são obtidos. Contudo, o valor de z_0 , na maioria das vezes, é encontrado fora do intervalo de análise. Este processo também está ilustrado na fig. 51.

Existem duas principais vantagens nesse processo:

1) Devido ao ponto de contato ser obtido pelo ajuste de um intervalo de dados, as possíveis contribuições negativas do ruído serão eliminadas;

2) O fato de o intervalo de análise estar na região em que a sonda entra em contato com a amostra faz com que o ruído possa ser considerado mínimo quando comparado à região em que a sonda está livre da superfície.

4.3.2 O modelo FIEL - *Force Integration to Equal Limits*

FIEL é um modelo matemático que produz mapas relativos de elasticidade a partir de um conjunto de curvas de força colhidas sobre uma superfície [64]. Diferentemente do modelo de Hertz, este modelo não produz informação quantitativa do módulo elástico E da superfície, pois os mapas elásticos produzidos apenas comparam, através de uma escala de cor, as regiões de módulos elásticos diferentes. A principal vantagem deste modelo, frente ao anterior, é que não precisamos saber, ou supor, parâmetros da curva de força como d_0 , z_0 , e menos ainda, a constante de mola do *cantilever* k . Estes parâmetros são considerados fontes de erros adicionais ao cálculo do valor real de E no modelo de Hertz.

A teoria do modelo FIEL é baseada numa idéia simples, porém eficiente. Ela compara o trabalho realizado pelo *cantilever* do AFM ao indentar uma superfície, a uma constante k_s :

$$k_s = \frac{1 - \nu^2}{\pi E}, \quad (4.14)$$

onde novamente ν e E são o raio de Poisson e o módulo de Young da superfície, respectivamente.

Assim, a força prevista pelo modelo de Hertz (eq. 4.4) torna-se:

$$F = \delta^2 \frac{\tan \alpha}{2k_s} \quad (4.15)$$

Agora, se considerarmos duas curvas de força executadas nas posições P_1 e P_2 sobre a superfície, e impondo a condição de que $F_1 = F_2$ nestas posições ⁵, temos que:

$$\delta_1^2 \frac{\tan \alpha}{2k_1} = \delta_2^2 \frac{\tan \alpha}{2k_2}, \quad (4.16)$$

ou melhor,

$$\left(\frac{\delta_1}{\delta_2} \right)^2 = \frac{k_1}{k_2}. \quad (4.17)$$

De posse destas equações, examina-se agora os trabalhos realizados pelo *cantilever* quando o mesmo indentou a superfície em P_1 e P_2 , ou seja:

$$w_1 = \int_0^{\delta_1} \delta^2 \frac{\tan \alpha}{2k_1} d\delta = \delta_1^3 \frac{\tan \alpha}{6k_1} \quad (4.18)$$

e

$$w_2 = \int_0^{\delta_2} \delta^2 \frac{\tan \alpha}{2k_2} d\delta = \delta_2^3 \frac{\tan \alpha}{6k_2}, \quad (4.19)$$

respectivamente.

A área relativa sob cada curva (fig. 52), ou o trabalho relativo do *cantilever* é dado por

⁵isso significa que foi usado o mesmo *trigger* durante as duas medidas da força, ou seja, a força máxima atingida durante o ciclo de força foi a mesma

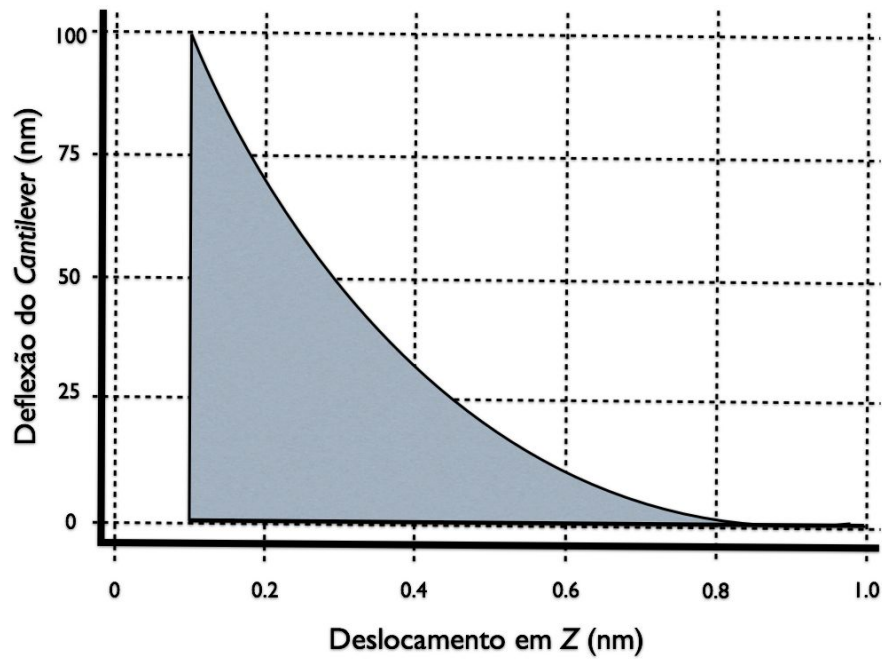


Figura 52: O trabalho realizado pelo *cantilever* é diretamente proporcional à área sob a curva de força, mostrada em cinza. Adaptado de [64].

$$\frac{w_1}{w_2} = \left(\frac{\delta_1}{\delta_2}\right)^3 \frac{k_2}{k_1}, \quad (4.20)$$

que de acordo com a eq. 4.17, reduz-se a

$$\frac{w_1}{w_2} = \left(\frac{k_2}{k_1}\right)^{\frac{1}{2}}. \quad (4.21)$$

Finalmente, esta equação relaciona a área sob as duas curvas e a razão entre as constantes elásticas da superfície nas posições P_1 e P_2 . Isto então é realizado para um grupo de curvas de força, resultando num mapa comparativo entre cada ponto da superfície de onde foram colhidas as curvas.

4.4 O cálculo da *Slope*

Num ensaio de indentação, o instrumento indentador e a amostra são postos em contato. Segundo Hertz [5], o conjunto de duas superfícies em contato sujeitas a uma deformação pode ser descrito matematicamente pela expressão:

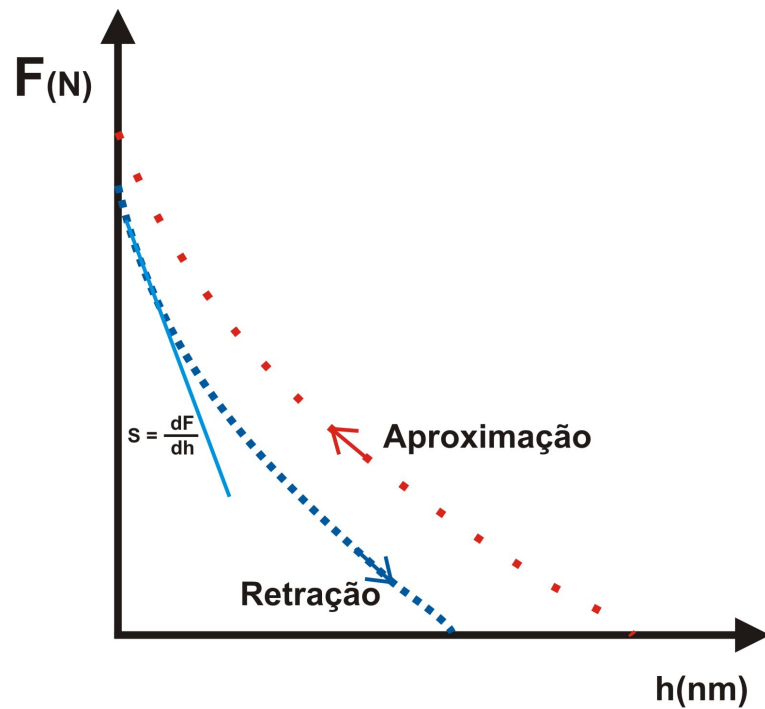


Figura 53: Curva de força com derivada considerada na retração do *cantilever* devido ao caráter elástico durante esta fase da indentação. Fonte: adaptado de [70].

$$\frac{1}{E_q} = \left(\frac{1 - \nu_i^2}{E_i} + \frac{1 - \nu_s^2}{E_s} \right). \quad (4.22)$$

Na eq. 4.22, E é o módulo de Young e ν o raio de Poisson. Os índices i e s referem-se ao indentador e à superfície, respectivamente. Já o índice q ao módulo elástico equivalente do conjunto indentador-amostra. No caso de um experimento de indentação realizado com uma sonda AFM e uma superfície macia, o módulo elástico do indentador (nitreto de silício) é muito maior que o da superfície ($E_i \gg E_s$), logo a eq. 4.22 reduz-se a:

$$\frac{1}{E_q} = \frac{1 - \nu_s^2}{E_s}. \quad (4.23)$$

Indentações excessivas, isto é, raio da sonda muito menor que a profundidade de indentação, podem resultar em deformações plásticas da superfície se o *stress* (pressão) aplicado exceder o ponto de máxima carga do material. No entanto, o modelo de Oliver e Pharr [69] considera que durante o processo de retração da sonda, apenas a parte elástica da deformação retorna ao seu estado inicial, enquanto a parte plástica permanece inalterada. Portanto, de maneira distinta ao modelo de Hertz, esta abordagem considera apenas o processo de alívio da carga de força sobre a superfície.

Um parâmetro definido nesta abordagem é a dureza da superfície S (que chamamos

slope) cujo valor é dado por:

$$S = \frac{dF}{dh}, \quad (4.24)$$

onde $\frac{dF}{dh}$ é a derivada da força aplicada à superfície em relação à distância percorrida pela sonda h durante a retração e aproximação da sonda, como visto na Fig. 53. De posse do valor de S para vários pontos da superfície da amostra (no caso 1024 pontos), monta-se um mapa desta grandeza ao longo da área analisada.

4.5 A *Work Difference*

A idéia do modelo de *Work Difference* consiste em realizar a diferença entre o trabalho do *cantilever* durante a aproximação e retração da amostra. Durante a aproximação, imediatamente após tocar a superfície da amostra, a sonda sofre uma resposta mecânica da amostra na qual estão juntas as contribuições elásticas e viscosas. Já durante a retração, a deformação plástica, sofrida durante a indentação e associada à energia dissipada pela componente viscosa do material, não contribui para a resposta sentida pelo *cantilever*, ficando apenas a energia associada à componente elástica do material. Assim, o trabalho das forças viscosas W_d , ou *Work Difference*, que atuam sobre o *cantilever* durante o movimento de retração pode ser determinado de acordo com a equação:

$$W_d = W_{ida} - W_{volta}, \quad (4.25)$$

onde W_{ida} é o trabalho realizado pelo *cantilever* na curva de aproximação e W_{volta} é o trabalho realizado pelo *cantilever* na curva de retração.

O parâmetro W_d pode ser utilizado na geração de mapas de viscosidade de uma superfície, uma vez realizada uma série de indentações sobre a superfície da amostra. No capítulo 5 os mapas de *Work Difference* são utilizados na identificação de sítios de maior viscosidade nos filmes de CAP puro e adicionado de EVA.

4.6 Parâmetros utilizados nos ensaios experimentais

Nesta seção estão reunidos todos os parâmetros utilizados nos experimentos de laboratório executados durante este estudo, para melhor referência e consulta:

Parâmetro 1. Amostras analisadas:

- (a) CAP 50/70 puro.
- (b) CAP 50/70 com aditivo de 4% de EVA.
- (c) CAP 50/70 com 4% de SBS.

Parâmetro 2. Imagens de fase:

- (a) Para cada amostra foram preparadas 3 lâminas segundo protocolo descrito;
- (b) Foram feitas imagens de topografia e fase de cada uma das amostras com os seguintes parâmetros:
 - A sonda utilizada para o modo fase foi uma TESP de constante de mola 40 N/m da Veeco Instruments®; As dimensões das imagens coletadas foram de 50 μm x 50 μm e 10 μm x 10 μm ;
 - A frequência de varredura utilizada foi de 1 Hz;

Parâmetro 3. Ensaios de nanoindentação:

- (a) Para cada amostra foram preparadas 3 lâminas segundo protocolo descrito;
- (b) Em cada lâmina foram realizadas três mapas mecânicos, cada um em uma região diferente da lâmina;
- (c) Cada mapa mecânico foi produzido em quatro frequências distintas:
 - 0,5 Hz;
 - 5 Hz;
 - 14 Hz;
 - 28 Hz;
- (d) Uma imagem topográfica foi gerada antes e depois da confecção de cada mapa;
- (e) Todos os mapas elásticos foram realizados com sondas de constante de mola 0.56 N/m;
- (f) O valor do *trigger*, valor máximo de penetração no filme de CAP foi ajustado para 50 nm;
- (g) Antes de iniciar cada mapa elástico foi ajustada a *sensitivite* do scanner;
- (h) Os mapas elásticos gerados tem todos dimensão de 15 μm x 15 μm ;
- (i) Sobre a área onde foi realizada o mapa elástico, foram coletadas 32 x 32 curvas de força, ou 1024 curvas por imagem;
- (j) Cada curva de força contém 512 dados de altura z e deflexão d do *cantilever*;

(k) Os ensaios mecânicos foram realizados à temperatura ambiente, cerca de 25 °C;

Parâmetro 4. Análise de dados:

- (a) As tabelas de dados de todas as curvas de força foram exportadas em formato ASCII;
- (b) Os dados foram analisados por um *software* desenvolvido pelo grupo de pesquisa de Análise Micromecânica do Laboratório de Microscopia Atômica (LMA) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, FVLoad e FVStat (escritos em MATLAB [®]).
- (c) Grandezas medidas:
- Cálculo da *Slope* (tanto na curva de aproximação como na curva de retração);
 - Módulo de Young (tanto na curva de aproximação como na curva de retração);
 - Mapas de *Work Difference*;
 - Análise de adesão;

Parâmetro 5. Ensaio de DSR:

- (a) As amostras para os ensaios dinâmicos foram preparadas num molde de silicone com 1 e 2 mm de espessura e 25 e 8 mm de diâmetro;
- (b) Das medidas no Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR) destacam-se as seguintes grandezas:
- Módulo complexo G
 - Módulo de armazenamento (G');
 - Módulo de perda (G'');
 - Viscosidade η ;
- (c) Os ensaios foram realizados em geometria de placas paralelas com diâmetro de 25 mm.

O microscópio de força atômica utilizado neste estudo foi um Multimode Nanoscope IIIA da Veeco Instruments. Para os ensaios reológicos dinâmicos foi utilizado um reômetro de cisalhamento dinâmico da TA Instruments, modelo AR 2000.

As amostras de CAP utilizadas neste trabalho fazem parte de uma cooperação com o Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da UFC, junto à Professora Sandra Soares. Ela integra um grupo de pesquisa em ligantes asfálticos que estuda padrões de qualidade em misturas para a indústria de pavimentos.

5 *Resultados*

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos a partir das análises mecânicas dos ligantes asfálticos puro e modificados com polímeros SBS e EVA. Estes resultados estão reunidos da seguinte maneira:

1. Ensaios AFM de topografia e fase (*phase mode*);
2. Espectroscopia de força.
 - (a) Análise da *slope* das curvas de força;
 - (b) Análise do módulo de Young (ou módulo elástico);
 - (c) Análise da viscosidade aparente;
 - (d) Análise de mapas de *Work Difference* (W_d);
 - (e) Análise de adesão;
3. Análise reológica com um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR).

5.1 Ensaios de topografia e fase

No capítulo 2, foi descrito um estudo da classificação de treze tipos diferentes de ligantes asfálticos, tendo como base a análise morfológica e a análise qualitativa mecânica de superfície de filmes de ligante por meio de imagens de fase (*phase mode*). Como ponto de partida, a análise morfológica e de fase é de grande utilidade no estudo de filmes de materiais viscoelásticos com o AFM. A obtenção destas imagens inicialmente servem como indicação do comportamento topográfico da superfície e de sua natureza mecânica. Portanto, antes dos ensaios mecânicos através de curvas de força, foram realizadas imagens de topografia e fase em todas as amostras.

Neste contexto, as justificativas para a reunião destas análises em uma seção exclusiva foram os bons resultados obtidos com estas categorias de dados. Os resultados apresenta-

dos no estudo acima citado foram reproduzidos com fidelidade. Um fato curioso foi que, para o ligante em estudo, as conhecidas *bees* ou fase *catana*, não foram observadas com a técnica AFM. No entanto, é comum na literatura, associar a imagem das formas *bees* com a superfície de filmes de CAP. O estudo citado acima apresenta uma pista para o fato de não ter sido observada a fase *catana* no ligante asfáltico utilizado neste trabalho: dos treze tipos diferentes de ligante observados com o AFM, apenas em sete foram constatadas a presença das estruturas *bees*, ou seja, 46% do grupo observado não apresentou tais estruturas. A composição química, como mencionado no capítulo 2, também não deve ser utilizada como referencial determinante da presença da fase *catana*.

A fig. 54 mostra quatro imagens AFM. As imagens *a* e *c* são imagens de topografia, as imagens *b* e *d* são imagens de fase da superfície em análise. As imagens *a* e *c* têm dimensão de $10 \mu\text{m}^2$ e as imagens *b* e *d* dimensão de $50 \mu\text{m}^2$. Nas imagens de topografia encontram-se estruturas já conhecidas na literatura: a *fase-sal* (pontos escuros na imagem de topografia). Nas imagens de fase *b* e *d* observa-se a *fase-sal* além de duas outras fases já descritas na literatura: a *para-fase* (região mais clara que circunda a *fase-sal*) e a *peri-fase* (região mais escura da imagem). Note que na imagem de fase surgem estruturas diferentes daquelas observadas nas imagens topográficas.

A imagem de fase é um retrato mecânico da amostra. A sonda vibra sobre a superfície com uma frequência bem definida aplicada por um cristal piezolétrico. O sistema de leitura do posicionamento da sonda detecta a resposta da sonda em relação à excitação do cristal. A diferença de fase δ entre estes dois sinais é a informação base para a geração da imagem. O estudo da correlação entre o ângulo de fase δ das imagens de fase obtidas em AFM e o ângulo de fase encontrado através de medidas reológicas já foi realizado [54]. O ângulo de fase em reologia é dado pela razão entre o módulo de perda (associado à viscosidade do material) e o módulo de armazenamento (associado à elasticidade do material). Pequenos ângulos de fase indicam superfícies cujo módulo de armazenamento é dominante, enquanto ângulos de fase maiores indicam o favorecimento do módulo de perda. Assim, podemos interpretar as imagens de fase da seguinte maneira:

1. Áreas mais escuras das imagens indicariam regiões de maior módulo de armazenamento;
2. Áreas mais claras das imagens indicariam regiões de maior módulo de perda;

A comparação entre as imagens do CAP puro (fig. 54) e do CAP adicionado de 4,5% de SBS (fig. 55) sugerem que a presença do polímero modificou a estrutura mecânica do

ligante. Após a adição do polímero a *para-fase* tornou-se melhor distribuída e diminuiu o diâmetro médio. Este último, nesta fase do ligante puro, foi encontrado em torno de $2,40 \mu\text{m}$, enquanto que no CAP adicionado de 4,5% de SBS, este diâmetro ficou em torno $1,28 \mu\text{m}$. O ligante com EVA não apresentou nenhuma das fases comuns ao CAP puro e ao CAP com SBS, no entanto, apresentou uma fase que não foi observada nas outras amostras a qual podemos chamar de rede mecânica (fig. 56).

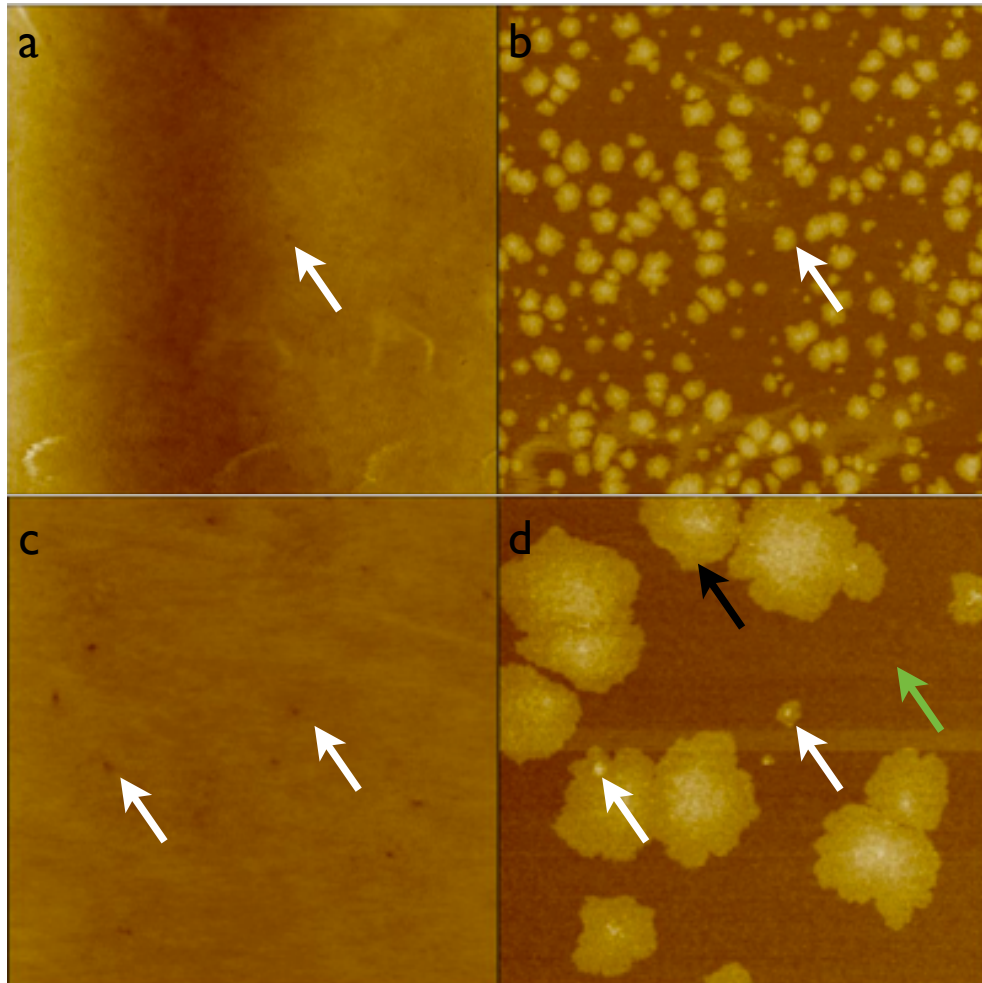


Figura 54: Imagem de topografia (a,b - $10 \mu\text{m}$ de lateral) e de fase (c,d - $50 \mu\text{m}$ de lateral) da superfície de um filme de CAP puro. Nas imagens de topografia são visíveis as estruturas denominadas *sal-fase*, ou fase sal (setas brancas). As imagens de fase da mesma superfície revelam estruturas não identificadas nas imagens topográficas. Tais estruturas, também já conhecidas como *para-fase* (seta negra - correspondente a região mais clara ao redor da *fase-sal*) e *peri-fase* (seta verde - região mais escura da imagem), demonstram comportamento mecânico distinto da fase sal e da fase nas circunvizinhanças. O diâmetro médio encontrado para a *para-fase* no CAP puro foi em torno de $2,40 \mu\text{m}$.

As imagens de fase do filme de CAP puro mostram que existe uma fase de formação de ilhas (*fase-sal* e *para-fase*) em um mar (*peri-fase*). Estas imagens são semelhantes ao modelo proposto por Yen [15], onde o ligante pode organizar-se de duas maneiras: sol e

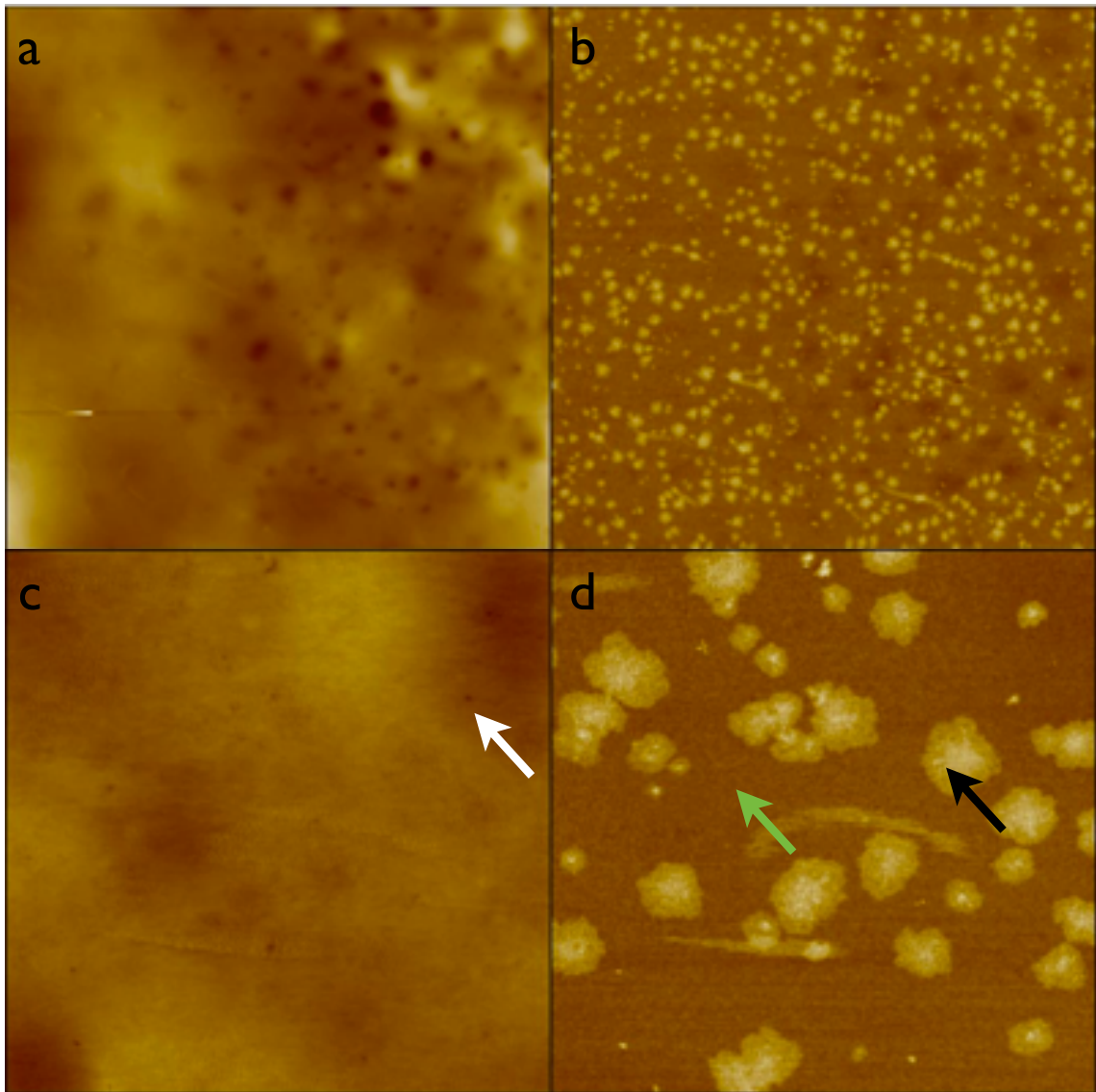


Figura 55: Imagem de topografia (a,b - 10 μm de lateral) e de fase (c,d - 50 μm de lateral) da superfície de um filme de CAP com 4,5% de SBS. Assim como no CAP puro, podemos observar a presença da *fase-sal* (setas brancas), da *para-fase* (seta negra) e da *peri-fase* (seta verde). Aqui também foi medido o maior diâmetro da *para-fase*, sendo encontrado o valor médio de 1,28 μm .

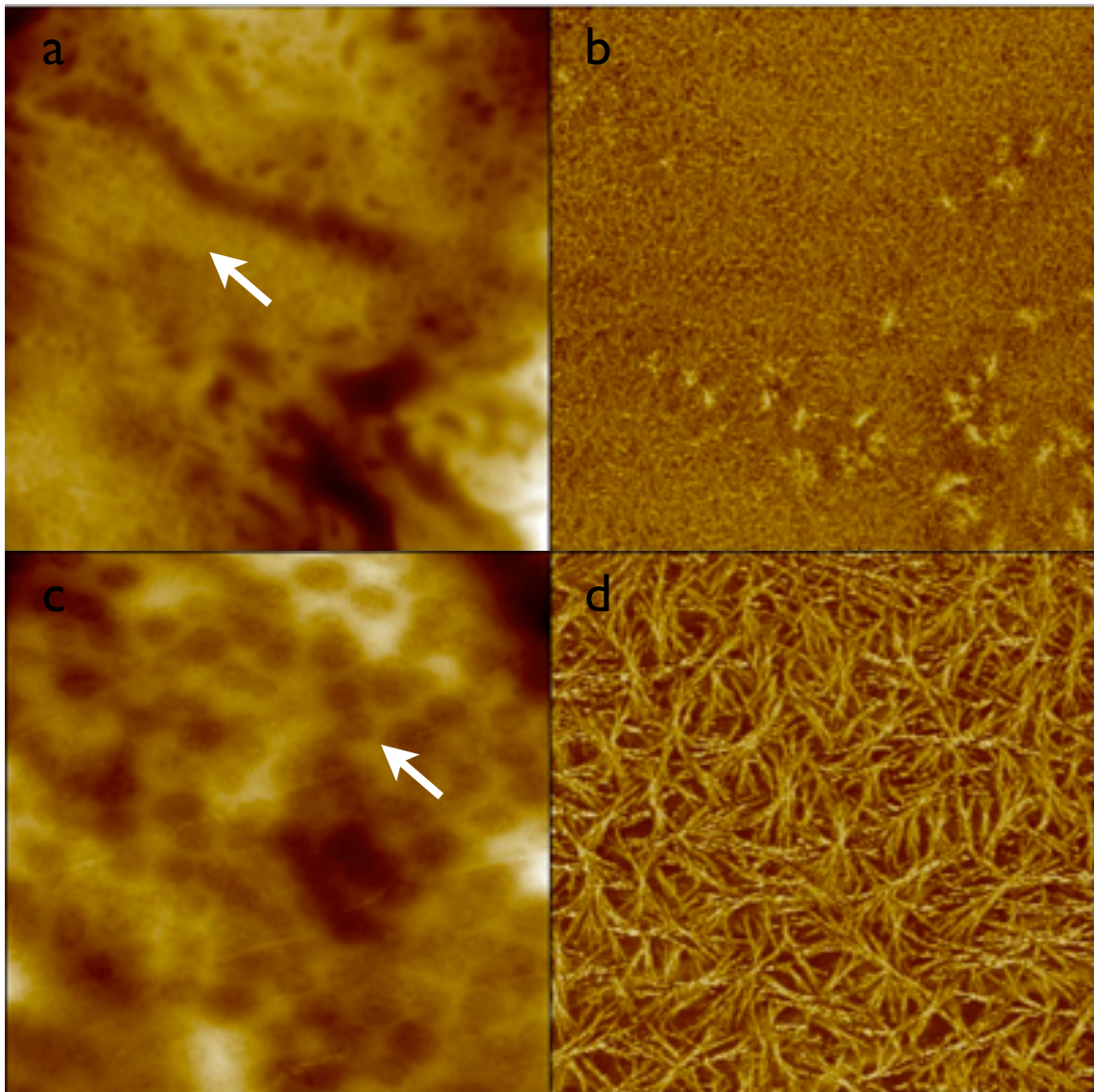


Figura 56: Imagem de topografia (a,b - 10 μm de lateral) e de fase (c,d - 50 μm de lateral) da superfície de um filme de CAP com 4% de EVA. Nas imagens de topografia são visíveis estruturas circulares não observadas no CAP puro (fig. 54). É possível que estas estruturas estejam associadas à presença de 4% de EVA na amostra. A imagem de fase revela uma estrutura em rede, distribuída de forma uniforme sobre a superfície, completamente distinta da imagem de altura. Estas imagens sugerem que a adição de EVA ao CAP modifica substancialmente o comportamento mecânico da amostra, com possível incremento na rigidez do ligante modificado.

gel. Na configuração sol os asfaltenos formam miscelas circundadas por resinas num mar de óleos saturados e aromáticos. Portanto, o que se observa nas imagens de fase do CAP puro, pode estar associado ao comportamento sol do ligante.

Foi determinado por Alencar [67] que o CAP adicionado de 4,5% de SBS sofre redução na sua estabilidade à estocagem, como mostrado na fig. 57. A maior dispersão das ilhas no CAP com SBS, observadas na fig. 55, podem estar associadas a este efeito, como também ao aumento da rigidez da mistura. No caso do CAP com 4% de EVA, a adição do polímero não causa redução significativa na sua estabilidade a estocagem (fig. 58). Estes fatos são evidenciados pelo monitoramento do módulo complexo para amostras do topo e fundo da mistura ligante e polímero, após armazenadas à temperatura de 180 °C durante 48 horas. A rede mecânica uniformemente distribuída, observada na fig. 56 pode estar associadas à manutenção da estabilidade à estocagem da mistura CAP e EVA. Já para o CAP com SBS, há diferença significativa no módulo complexo do topo e do fundo do recipiente após a estocagem.

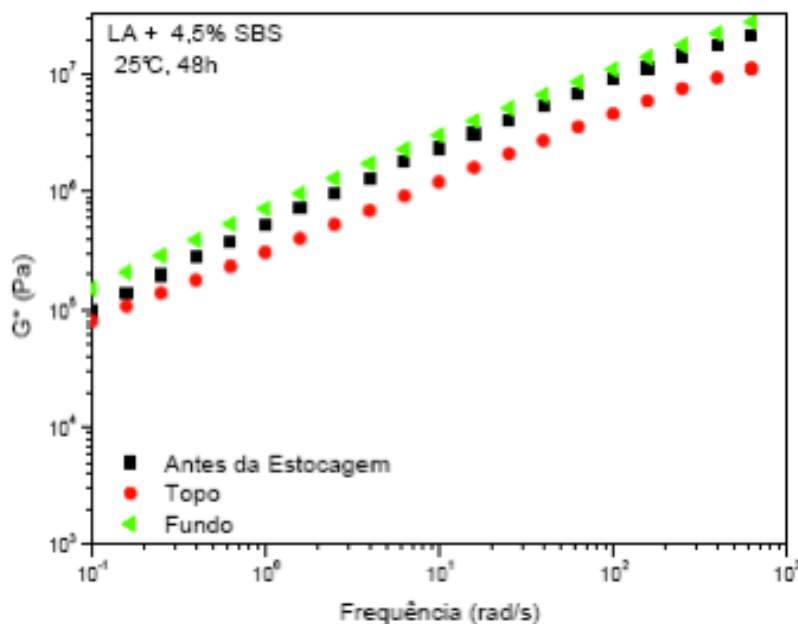


Figura 57: Módulo complexo para a mistura de CAP e SBS em amostras coletadas do topo e fundo de um recipiente mantido à temperatura de 180 °C durante 48 horas. Há uma diferença significativa entre o módulo complexo para as fases do topo e do fundo do recipiente. Isto indica a separação de fases durante o tempo de estocagem. Extraído de [67].

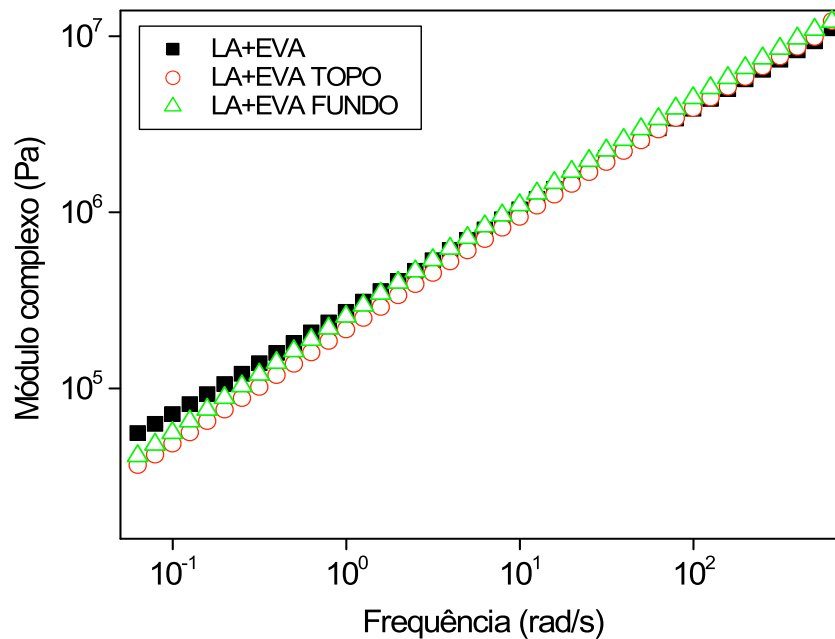


Figura 58: Módulo complexo para a mistura de CAP e EVA em amostras coletadas do topo e fundo de um recipiente mantido à temperatura de 180° durante 48 horas. Praticamente não existe diferença entre o módulo complexo para as fases do topo e do fundo do recipiente, o que indica a não separação de fases durante o tempo de escotagem. Extraído de [67].

5.2 Ensaios de frequência

Ensaios de cisalhamento dinâmico possibilitam a obtenção do módulo de armazenamento (G') e do módulo de perda (G'') para um amplo intervalo de frequência. Os reômetros modernos normalmente cobrem um janela de frequência de $1 \mu\text{Hz}$ a 1kHz . A fig. 59 mostra um gráfico do módulo de armazenamento *versus* a frequência de excitação. Observa-se um aumento linear do G' com o aumento da frequência para o ligante do exemplo estudados em diferentes temperaturas de 52 , 58 e 64°C . A designação CAPRE refere-se a um CAP20 produzido na REDUC (Refinaria Duque de Caxias) a partir de um petróleo árabe leve em dois estágios de destilação [68]. É notória a dependência do valor de G' com a frequência de excitação. Logo, visando comparar os parâmetros reológicos obtidos com o AFM e aqueles oriundos de ensaios de cisalhamento dinâmico, foram realizados ensaios de nanoindentação em quatro frequências diferentes: $0,5$, 5 , 14 e 28Hz . O critério para escolha destas frequências foram os limites de frequência permitidos pelo modelo de AFM utilizado, bem como a operacionalidade do ensaio. Nanoindentações em filmes de CAP com frequências abaixo de $0,5 \text{Hz}$ são difíceis de serem realizadas em virtude da alta adesão sonda-amostra.

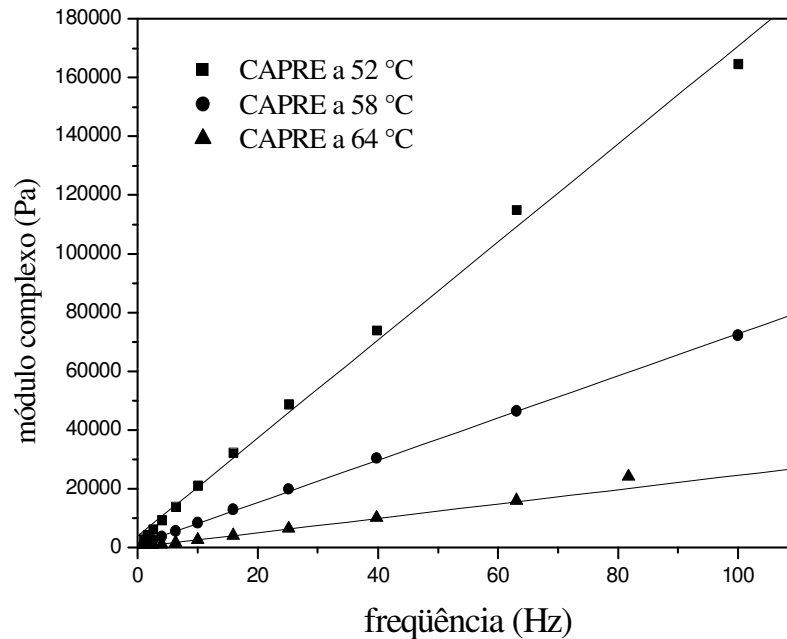


Figura 59: G' em função da frequência para o CAPRE (às temperaturas de 52, 58 e 64 °C. Retidado de [68].

Da mesma maneira que no reômetro, os ensaios reológicos com o AFM indicam mudança significativa na reologia do filme de ligante com o incremento da frequência de indentação. No entanto, existe a questão de se, devido a efeitos de histerese nos cristais piezoelétricos que realizam a movimentação da amostra durante a aquisição da curva de força, a variação da frequência não estaria induzindo um deslocamento nas curvas e, por conseguinte, uma diferença nos valores calculados pelos modelos. Uma maneira de responder essa questão é realizar curvas de indentação na superfície de vidro das lamínulas com diferentes frequências e após, nos filmes de CAP.

Tomando como parâmetro de controle a inclinação dos gráficos a grandeza *slope*, foi encontrado que, sobre o vidro, a valor da *slope* permanece constante com o incremento da frequência, enquanto que para o filme de CAP puro existe um incremento na inclinação da curva até a frequência de 14 Hz. Este incremento é pouco significativo para frequências acima de 14 Hz (fig. 61 e fig. 60).

5.3 Análise Reológica com o AFM

Nas próximas seções, serão mostrados os resultados obtidos com os modelos acima descritos. Os dados gerados foram reunidos em histogramas no apêndice A. Eles referem-se às distribuições da grandeza medida nos 1024 pontos sobre a superfície de 50 x 50 μm

da amostra.

Um fato importante a ser lembrado é que em todas as lâminas analisadas foi feito um esfregão de maneira a produzir duas regiões sobre a superfície em estudo: uma com o vidro (substrato sobre o qual está depositado o filme de ligante) e a outra com o próprio ligante (modificado por polímero ou não). O objetivo da interface é sempre manter um ponto de referência com grande dureza (no caso o vidro) a fim de calibrar as curvas de força em relação a este ponto [4].

5.3.1 Análise da *Slope*

O cálculo da *slope*, como descrito no capítulo 3, leva em conta a inclinação da curva de força na região de contato, ou seja, durante o movimento de descida em direção à amostra e subida se distanciando dela, é considerado um intervalo $[d_1, d_2]$ dentro do qual é calculada a inclinação da curva. Como a *slope* é uma grandeza adimensional, ela nos traz informação qualitativa da natureza mecânica da amostra, no entanto, tem a vantagem de ser bastante sensível às diferenças de elasticidade da amostra (fig. 62). Devido a isso, os histogramas de *slope* apresentados no apêndice A (fig. 72 a 77) apresentam vários picos nas distribuições representadas. Como há vários picos, tanto nas curvas de aproximação quanto nas de retração, o pico mais a direita é o pico correspondente ao vidro (ponto de referência), cujo valor aproxima-se de 1 (*slope* de uma superfície infinitamente rígida). Foi calculado o valor médio dos centros das outras gaussianas sobre o filme de ligante, a fim de encontrar um valor representativo da distribuição. Tais valores estão apresentados na tabela 6.

Interessante notar que há um comportamento diferente nos histogramas de retração de *slope*. A partir da frequência de oscilação de 5Hz observa-se apenas uma distribuição proeminente, no entanto, o fit gaussiano consegue identificar uma segunda distribuição, cujo pico também se aproxima da referência com o aumento da frequência. Esta fusão entre os valores de *slope* sobre o ligante e sobre o vidro sugerem um aumento na rigidez aparente do sistema, como observado quando comparados os valores de *slope* da aproximação e da retração na tabela 6.

5.3.2 Análise do *Módulo de Young (E)*

O modelo de Hertz apresentou excelentes resultados numéricos. Observa-se nos histogramas das figuras 78 até 83 no apêndice A, que há dois picos predominantes nas distri-

Slope Aproximação			
frequência(Hz)	CAP Puro (kPa)	CAP c/ 4% EVA (kPa)	CAP c/ 4,5% SBS(kPa)
0,5	0,81 ± 0,045	0,80 ± 0,017	0,70 ± 0,020
5	0,78 ± 0,075	0,77 ± 0,022	0,74 ± 0,008
14	0,77 ± 0,008	0,88 ± 0,025	-
28	0,83 ± 0,028	0,84 ± 0,012	0,88 ± 0,002
Slope Retração			
0,5	0,84 ± 0,022	0,82 ± 0,033	0,82 ± 0,016
5	0,84 ± 0,028	0,87 ± 0,012	0,95 ± 0,032
14	0,85 ± 0,017	0,85 ± 0,080	0,83 ± 0,026
28	0,92 ± 0,050	0,84 ± 0,037	0,92 ± 0,036

Tabela 6: Tabela para dos valores de *slope* reunidos para as três amostras analisadas. Devido à existência de muitos picos, nas distribuições de *slope*, os valores apresentados correspondem à média das gaussianas fitadas sobre os histogramas. A ausência de valores observada na frequência de 14 Hz na amostra de CAP com 4,5% de SBS está relacionada com o não aproveitamento satisfatório dos dados obtidos nesta frequência.

buições. O mais à direita está associado o vidro, enquanto o mais à esquerda representa o filme de ligante puro ou modificado.

Módulo de Young da Curva de Aproximação			
frequência(Hz)	CAP Puro (kPa)	CAP c/ 4% EVA (kPa)	CAP c/ 4,5% SBS(kPa)
0,5	18,6±0,0025	20,9±0,0025	61,66±0,0034
5	25,1±0,0010	38,9±0,0011	173,78±0,0013
14	35,5±0,0021	933,2±0,0042	30,20±0,0018
28	104,7±0,0026	213,8±0,0019	537,03±0,0011
Módulo de Young da Curva de Retração			
0,5	138,0±0,0019	295,1±0,0019	1202±0,0034
5	173,78±0,0010	3235±0,0018	398,10±0,0023
14	239,88±0,0011	1412±0,0011	3715±0,0025
28	389,0±0,0026	724,4±0,0016	803,52±0,0020

Tabela 7: Tabela para dos valores de E reunidos para as três amostras analisadas. É notório o incremento do valor do módulo elástico com a frequência de indentação.

Na tabela 7 estão reunidos os valores do módulo elástico para as três amostras em todas as quatro frequências analisadas. Os valores encontrados concordam bem com os valores da literatura para o módulo de Young de ligantes asfálticos [66]. Fica evidente o aumento do módulo elástico com o incremento da frequência. Outro resultado interessante é o aumento de E devido à adição de polímeros, o que é confirmado pelos ensaios de cisalhamento dinâmico. A figura 63 mostra o comportamento do módulo complexo com a frequência para as amostras ensaiadas.

A correspondência entre o módulo de cisalhamento e o módulo elástico, como co-

mentado no capítulo 3 (equação 3.14), pode ser dada pela relação $G = E/2(1 + \nu)$. Este valor obedece a mesma tendência de elasticidade obtida com os resultados de AFM ($G_{CAPPURO} < G_{CAPEVA} < G_{CAPSBS}$), além de aumentar com o incremento de frequência. Há uma correspondência entre os resultados do AFM e do reômetro de cisalhamento dinâmico, como observado na figura 64.

A figura 65 mostra um mapa quantitativo dos valores de E para o CAP puro. Tal mapa revela a diferença de elasticidade entre o filme de CAP e o substrato.

Uma outra grandeza obtida com o modelo de Hertz foi a viscosidade aparente do material (η). Tomando como base os valores do módulo de Young da curva de aproximação e retração, calculados na tabela 7, foi possível obter a viscosidade aparente para cada frequência de indentação (fig. 66).

Durante as medidas foi observada uma histerese entre as curvas de aproximação e retração. Isso motivou o cálculo de E tanto para a curva de aproximação, quanto para a curva de retração. O comportamento das curvas de aproximação e retração, refletem o caráter viscoelástico da superfície. Quando submetidas a forças externas, um material viscoelástico não deforma instantaneamente devido ao seu tempo de relaxação intrínseco. Se a duração do ciclo de aproximação/retração ocorre muito mais rápido do que o tempo de relaxação, não é observada nenhuma diferença entre as curvas, logo o módulo de Young aparente será aproximadamente igual. Por outro lado, se o tempo de relaxação é menor que o ciclo de aproximação-retração, as curvas de aproximação e retração exibirão uma histerese: quanto menor for o tempo de relaxação, maior é a diferença entre as curvas de aproximação e retração e maior é o módulo de Young aparente da última. Uma vez que o módulo de Young da curva de retração é normalmente maior que o da curva de aproximação, um modelo simples pode ser usado para estimar a viscosidade aparente do material. Intuitivamente assume-se que: $E_A \rightarrow E - 0.5\eta/\tau$ e $E_R \rightarrow E + 0.5\eta/\tau$ (sendo $E_R - E_A = \eta/\tau$ é um valor positivo), η representa uma viscosidade aparente, e τ é a constante de tempo associada ao ciclo de aproximação e retração, neste caso igual a $1/f$, onde f é a frequência de indentação.

Observa-se que esta grandeza decresce com a frequência, e que também é maior para o ligante modificado com polímeros. A figura 67 apresenta o gráfico da viscosidade obtida com o reômetro. Note que, no intervalo de frequência de 0,5 a 28 Hz, os resultados obtidos com o AFM (tabela 8) concordam com os do reômetro, $\eta_{CAPPURO} < \eta_{CAPEVA} < \eta_{CAPSBS}$.

Viscosidade Aparente			
frequência(Hz)	CAP Puro	CAP c/ 4% EVA	CAP c/ 4,5% SBS
0,5	238,8	548,4	2380
5	29,73	639,22	748,86
14	14,30	33,51	257,93
28	10,20	18,38	9,59

Tabela 8: Tabela para dos valores da viscosidade aparente η reunidos para as três amostras analisadas. É notória diminuição do valor da viscosidade aparente com a frequência de indentação. Os ligantes modificados também apresentaram elevação em η em relação ao ligante puro.

5.3.3 Work Difference

Como descrito no capítulo 4, a *Work difference* (W_d) pretende medir o trabalho realizado pelas forças não elásticas. Desta forma, os mapas de W_d podem fornecer uma indicação de pontos mais viscosos e/ou mais adesivos da amostra. De fato, nas amostras com adição de polímero, foram observados excelentes mapas de W_d . Isto indica que os sítios formados pelos polímeros dentro da mistura formam regiões de intensa adesividade e viscosidade.

As figuras 68 e 69 mostram mapas de W_d sobre a superfície de um filme de CAP com 4% de EVA e com 4,5% de SBS. A escala de altura dos mapas estão em pJ. As regiões mais claras indicam maior W_d , ou seja, há maior intensidade nas forças não elásticas. Note que sobre o vidro a W_d é nula, um bom resultado para este modelo.

5.3.4 Adesão

A adesão é um fenômeno que não pode ser atribuído à ação de apenas uma força. Diversas forças de contato estão envolvidas no fenômeno de adesão (forças elétricas, magnéticas, dipolo-dipolo, etc.). Tendo em vista a não descrição matemática da interação entre a sonda e a superfície aqui consideradas, optamos por encontrar uma maneira de comparativamente medir o efeito da sobreposição das forças envolvidas na adesão entre a sonda e a amostra. Esta maneira consistiu em realizar a integração das curvas de força de retração correspondentes aos intervalos de deflexões negativa em que a sonda está aderida à amostra.

Os histogramas de adesão para as três amostras, medidos nas quatro frequências especificadas, estão reunidos nas figuras 84 a 86 (ver apêndice A). As médias ponderadas das contagens em cada histograma foram reunidas na tabela 9. Há uma tendência a um

aumento da adesão com a adição dos polímeros EVA e SBS. O incremento na frequência de indentação indica uma tendência à diminuição da adesão sonda-amostra.

Os mapas de adesão também mostraram-se bastante interessantes no que diz respeito à identificação de regiões com maior adesão, como visto nas figuras 70 e 71.

frequência	Adesão (mJ)		
	CAP Puro	CAP c/ 4% EVA	CAP c/ 4,5% SBS
0,5	1,66	3,12	4,81
5	1,11	3,08	3,04
14	1,57	3,58	4,98
28	1,51	3,26	1,91

Tabela 9: Tabela para dos valores da adesão η reunidos para as três amostras analisadas. Nota-se que o CAP com EVA e o CAP com SBS apresentaram maior adesão. Há também uma tendência de queda na adesão entre a sonda e a amostra com o aumento da frequência.

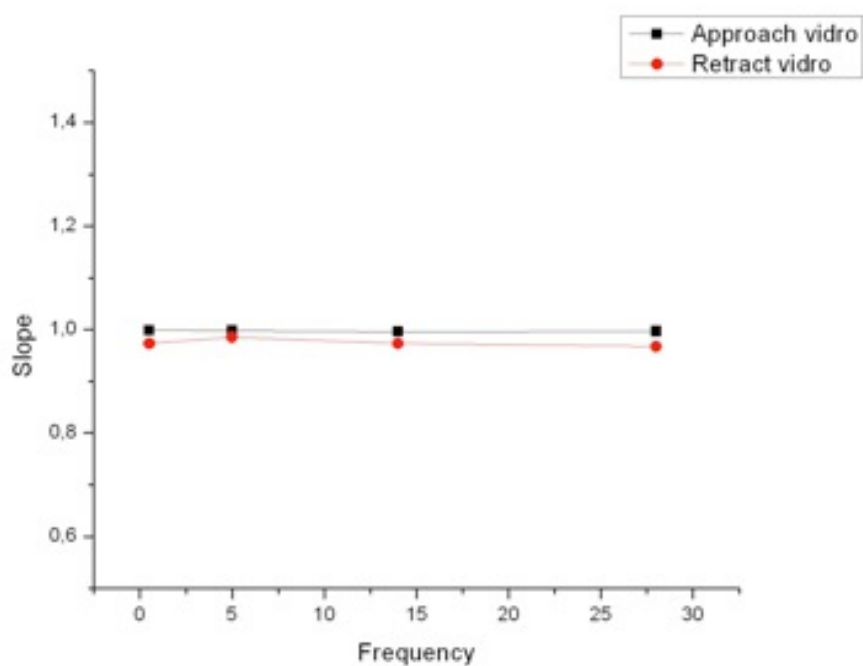


Figura 60: Gráfico da *slope versus* frequência para a superfície de uma lamínula de vidro. Incrementos na frequência (0,5, 5, 14 e 28 Hz) resultam em pequenas ou nenhuma variação no valor da inclinação da curva de força, o que comprova a não influência dos efeitos de histerese ou *drift* das cerâmicas piezoelétricas que compõem o scanner.

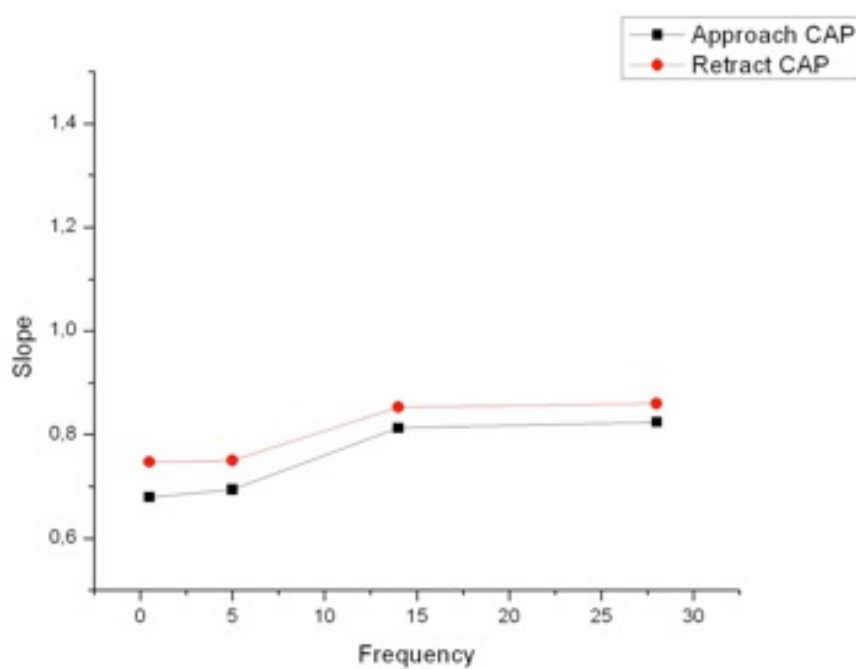


Figura 61: Gráfico da *slope versus* frequência para um filme de CAP. Um incremento da frequência (0,5, 5, 14 e 28 Hz) resulta num incremento correspondente na inclinação da curva. Este efeito é melhor observado até a frequência de 14 Hz. Além desta, o efeito é reduzido.

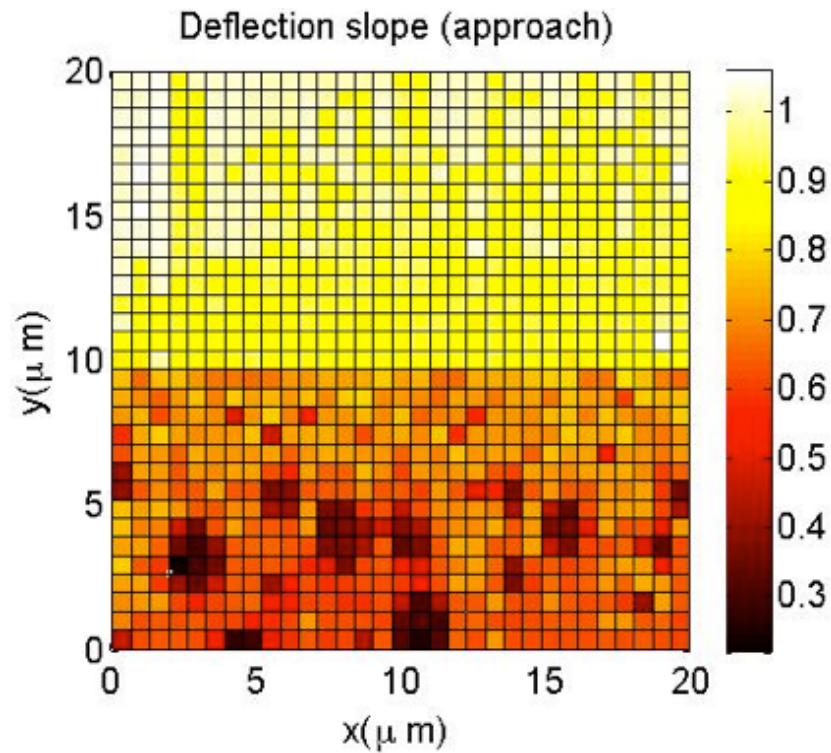


Figura 62: Mapa de *slope* das curvas de aproximação para o CAP com 4% de EVA. Devido à sensibilidade do modelo, é possível distinguir características mecânicas microscópicas do filme de CAP. O vidro está representado pela região mais clara. O filme (região mais escura) apresenta marcas circulares de característica mecânica diferente.

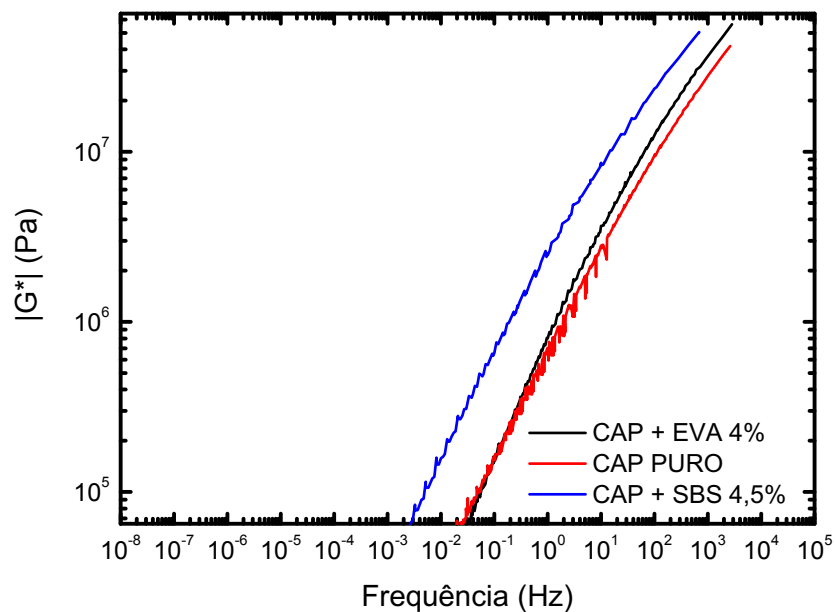


Figura 63: Gráfico do módulo complexo obtido a partir de um ensaio de cisalhamento. O módulo complexo segue a tendência oposta da viscosidade. O CAP com SBS apresenta módulo maior que o CAP com EVA e ambos maiores que o CAP puro.

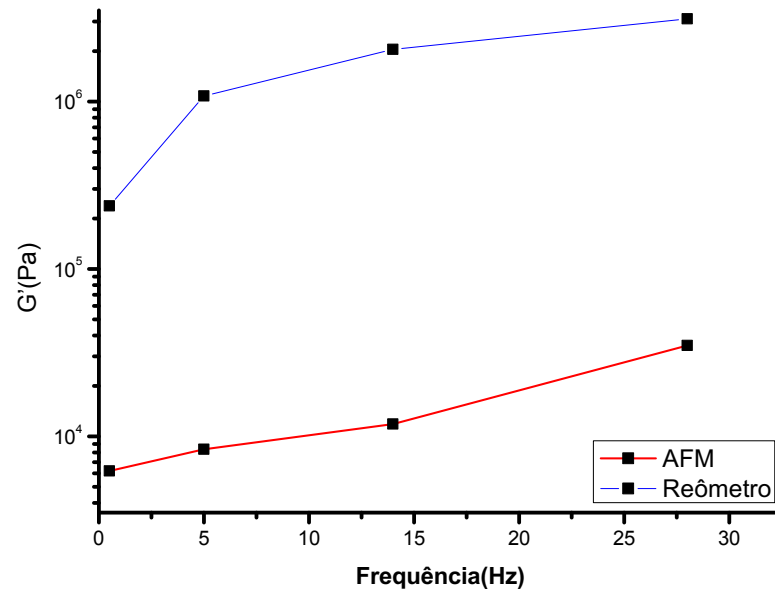


Figura 64: Resultados do módulo elástico obtidos com o AFM e com o reômetro para o CAP puro. Há diferença na ordem de grandeza, contudo a tendência seguida pela grandeza é a mesma. Acredita-se que o fator de escala esteja associado a diferenças geométricas do sistema, já que o AFM realiza uma indentação pontual, enquanto no reômetro duas placas paralelas rotacionam um disco de volume bem maior do material ensaiado.

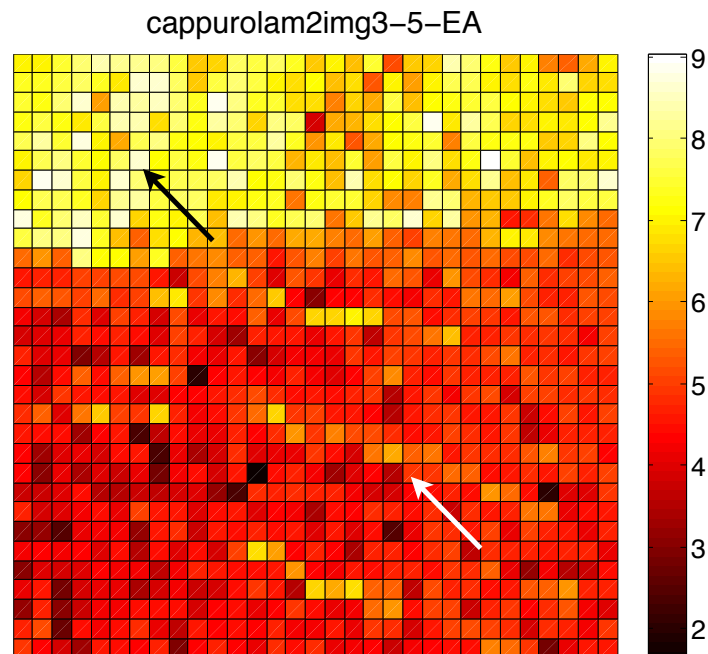


Figura 65: Mapa de elasticidade a partir dos valores calculados de módulo de Young (E) de uma superfície de CAP puro com dimensões de $50 \times 50 \mu\text{m}$. A parte mais clara refere-se à superfície de vidro (seta negra). As regiões mais escuras são regiões onde o valor do módulo de Young é menor (seta branca).

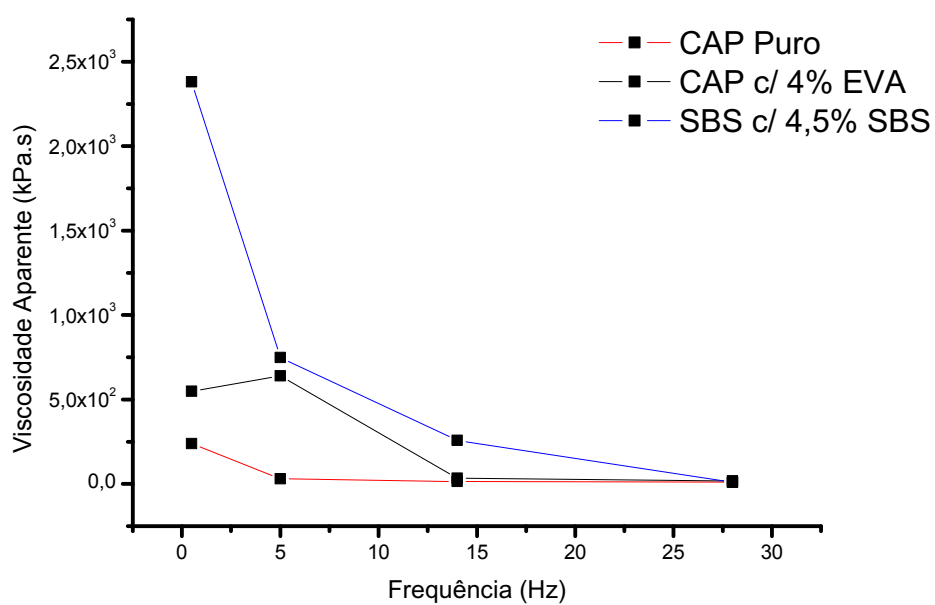


Figura 66: Gráfico da viscosidade aparente obtida com o AFM. Note que no intervalo de frequência de 0,5 a 28 Hz, os resultados obtidos com o AFM concordam com os do reômetro. A tendência é a mesma: redução da viscosidade com o aumento da frequência.

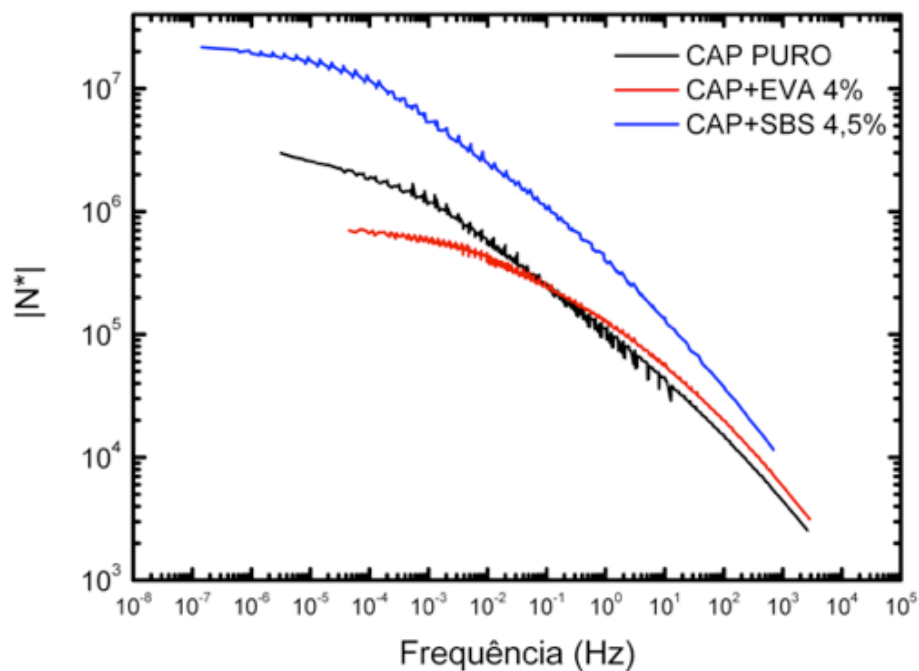


Figura 67: Gráfico da viscosidade obtido a partir de um ensaio de cisalhamento. Note que no intervalo de frequência de 0,5 a 28 Hz, os resultados obtidos com o AFM (tabela 7) concordam com os do reômetro mostrados nesta figura. A viscosidade do CAP com SBS é sempre maior que a do CAP com EVA, e ambas maiores que a viscosidade do CAP puro.

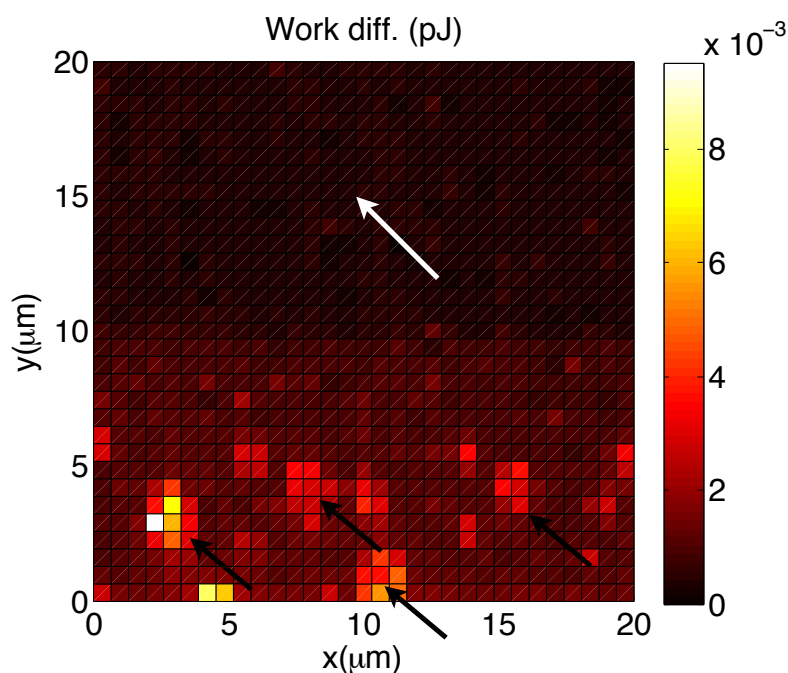


Figura 68: Mapa de W_d para o CAP com 4% de EVA. A escala de altura dos mapas estão em pJ. As regiões mais claras (setas negras) indicam maior W_d , ou seja, há maior intensidade nas forças não elásticas. Note que sobre o vidro (seta branca) a W_d é nula, já que a elasticidade do vidro é bastante alta.

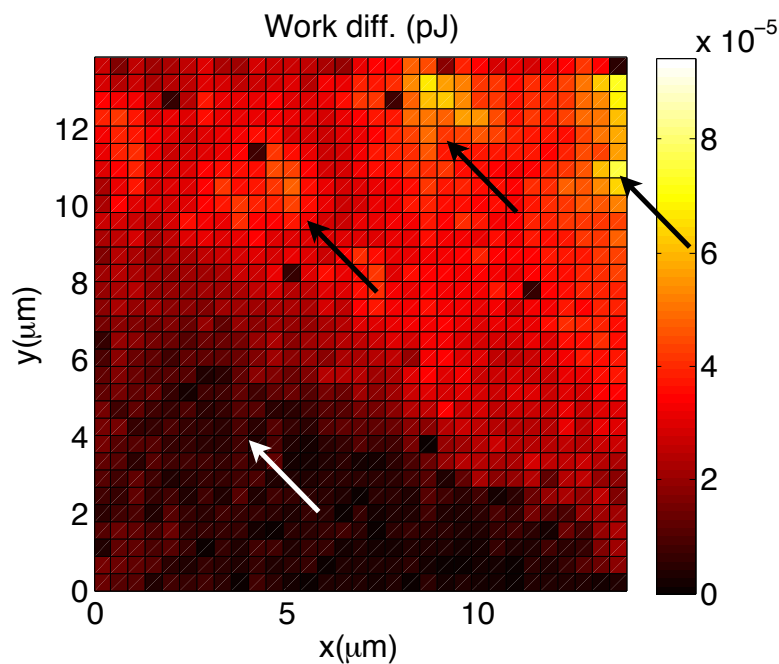


Figura 69: Mapa de W_d para o CAP com 4,5% de SBS. A escala de altura dos mapas estão em pJ. As regiões mais claras (setas negras) indicam maior W_d , ou seja, há maior intensidade nas forças não elásticas. Note que sobre o vidro (seta branca) a W_d é nula, já que a elasticidade do vidro é bastante alta.

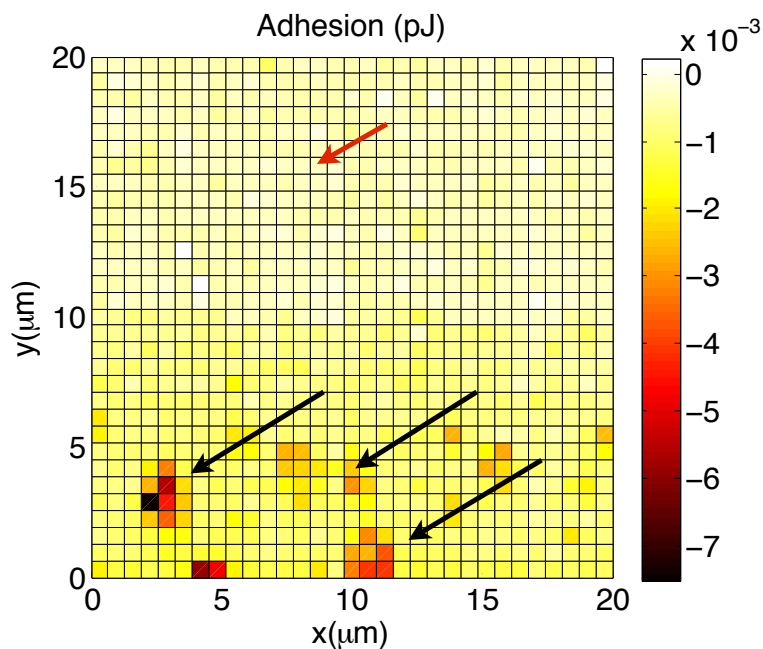


Figura 70: Mapa de adesão para o CAP adicionado de 4% de EVA. As setas negras indicam sítios de maior adesão. A seta vermelha indica a região sobre o vidro. A unidade da grandeza é o J, já que a imagem acima corresponde ao trabalho realizado pelas forças adesivas.

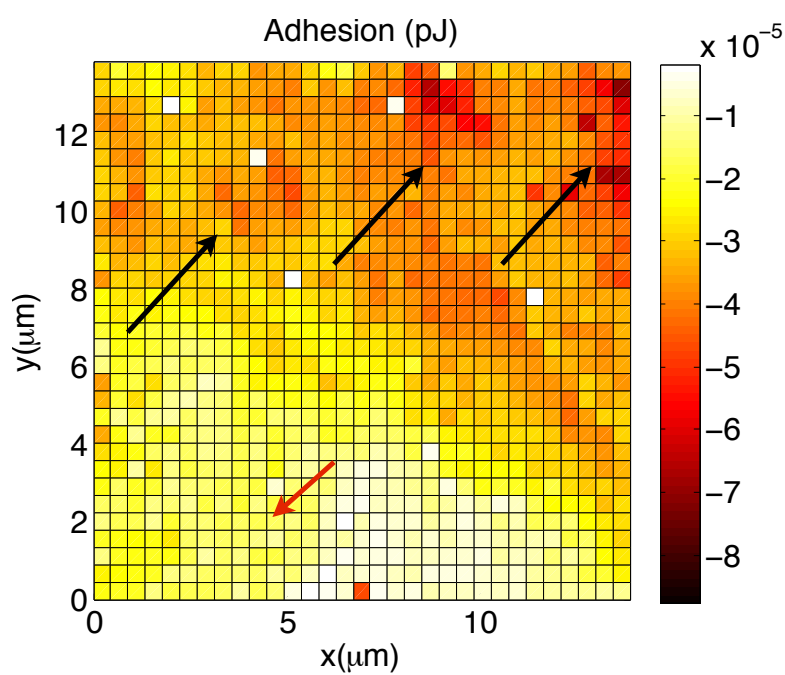


Figura 71: Mapa de adesão para o CAP adicionado de 4% de EVA. As setas negras indicam sítios de maior adesão. A seta vermelha indica a região sobre o vidro. A unidade da grandeza é em J, já que a imagem acima corresponde ao trabalho realizado pelas forças adesivas.

6 Conclusão e perspectivas

Neste trabalho foi demonstrada a capacidade do AFM de medir propriedades físicas de misturas asfálticas em nível microscópico. Uma das vantagens das medidas mecânicas com AFM é a alta resolução da sonda AFM que indenta a amostra pontualmente fornecendo uma diferença qualitativa e quantitativa das propriedades físicas em diferentes pontos do filme de CAP. Esta técnica fornece um conhecimento mais profundo sobre a mecânica das diferentes fases do filme de ligante. Observou-se que os mapas de W_d e *slope* sugerem a diferenciação mecânica entre os aromáticos e saturados (o qual chamamos de mar) das regiões arredondadas que indicam ser asfaltenos (mais rígidos) presentes no cimento asfáltico de petróleo.

As imagens de microscopia de força atômica no modo fase fornecem informação qualitativa da diferença de fase entre o sinal oscilatório produzido pela ponta de AFM e a resposta defasada devolvida pela amostra. Nessas imagens observa-se que as “ilhas” estão dispersas num mar, possivelmente os saturados e aromáticos (modelo de Yen). O contraste de fase indica que os asfaltenos possuem maior rigidez quando comparados à região na qual estão dispersos. Ainda nas imagens de fase, quando comparados os três materiais analisados (CAP puro, CAP com 4% de EVA e CAP com 4,5% de SBS) observou-se que o CAP apresenta fases chamadas *periphase*, *paraphase* e *salphase*. O tamanho médio do maior diâmetro da *paraphase* é de 2,4 μm .

Analisadas as imagens de fase do CAP adicionado de EVA 4% foi observada uma característica interessante deste material: uma estrutura de rede (provavelmente polimérica) uniformemente distribuída nos filmes observados. Tal rede parece estar associada com o aumento da dureza nessa mistura asfáltica e com sua melhor homogeneidade na mistura, confirmada pelos ensaios de estabilidade a estocagem.

A mesma análise de fase do CAP adicionado de SBS 4,5 % nos mostrou as mesmas características observadas para o CAP puro, porém com uma diferença fundamental: o diâmetro da *paraphase* diminuiu (em torno de 1,28 μm). Estas imagens também revelam

que essas partículas reduzidas se distribuem mais uniformemente sobre a superfície do filme. Isso pode estar associado com o aumento da dureza dessa mistura, uma vez que a *paraphase* é mais rígida do que a fase em que ela está contida.

Nas medidas reológicas obtidas com a técnica de AFM foram coletadas informações mecânicas pontuais dos materiais analisados. É válido salientar que as indentações produzidas nos filmes estudados foram uniformemente distribuídas sobre a região de análise, somando um total de 1024 indentações por mapa obtido. Isso nos garante uma estatística confiável na maioria dos dados adquiridos (com exceção do CAP com SBS, que possui um conjunto menor de dados). Os valores de *slope* (inclinação da curva de força *versus* deslocamento na região de contato) revelam que esta análise é bastante sensível a pequenas variações na inclinação das curvas, como observado para os mapas construídos com este dado.

Os valores de módulo de Young dos filmes de ligante obtidos a partir do modelo de Hertz forneceram resultados satisfatórios e que corroboram com os dados obtidos por meio do reômetro de cisalhamento. Na tabela 6 os valores de E obedecem a seguinte ordem: $E_{CAP_{Puro}} < E_{CAP+EVA} < E_{CAP+SBS}$. Essa ordem na dureza nos filmes de cada tipo de mistura também é observada nos dados obtidos com o reômetro. Além disso, é válido notar que a medida que a frequência cresce, o módulo de Young dos filmes também cresce, padrão também observado com os ensaios no reômetro. Este fato ocorre devido ao tempo de resposta de cada material. A medida que aumenta-se o valor de frequência, o tempo no qual o material se restitui após uma indentação reduz, o que leva a um aumento aparente da elasticidade do material. Também foi calculada a viscosidade aparente do material (η). Esta grandeza foi comparada com a viscosidade obtida através do reômetro mostrando excelente concordância.

As curvas de força em sua região de retração possuem uma forte deflexão negativa. A causa deste comportamento está associado à ação das forças de adesão que prendem a sonda à amostra após o contato. Uma maneira de medir a intensidade desta adesão (A) foi realizada através do cálculo do trabalho realizado por estas forças adesivas. Os resultados encontrados mostraram que o ligante modificado por polímero apresentou maior adesão à amostra que o ligante puro, também obedecendo à ordem: $A_{CAP_{Puro}} < A_{CAP+EVA} < A_{CAP+SBS}$.

O parâmetro de *work difference* (W_d) está associado ao trabalho realizado pelas forças não elásticas. Os mapas gerados com esta grandeza confirmaram o aumento da adesão nos filmes de CAP modificado por polímeros. Estes mapas também revelaram que os sítios

de maior adesão estão concentrados em regiões distintas da mistura. Um desafio futuro é quantificar este trabalho sobre tais pontos de maior atuação das forças não elásticas.

Sabe-se que após ser aplicado na pavimentação, o ligante asfáltico sofre envelhecimento devido a diversos agentes externos (radiação solar, água das chuvas, etc). Uma aplicação interessante para as técnicas aqui desenvolvidas é o estudo da influência deste envelhecimento nas propriedades microreológicas do ligante asfáltico.

Os resultados aqui apresentados não levaram em consideração a influência da espessura do filme de ligante no ensaio de indentação. Este ponto tem relevância quando fala-se da ordem de grandeza para os parâmetros reológicos obtidos com o AFM. A influência do substrato na resposta da sonda já é fruto de estudos atualmente e deve ser considerada nos modelos de análise reológica de filmes finos com o AFM.

As imagens de fase fornecem apenas informações qualitativas do comportamento mecânico da amostra. Há a necessidade de implementar um modelo teórico a fim de extrair dos mapas de fase informações mecânicas quantitativas a respeito da superfície.

A incorporação de aditivos aos ligantes asfálticos vai muito além das possibilidades utilizadas neste trabalho. Por isso, os ensaios microreológicos podem ser incorporados ao grupo já existente de ensaios para a caracterização da eficiência destes novos materiais. A correlação efetiva entre as medidas reológicas obtidas com o AFM e aquelas obtidas com o reômetro também constitui um desafio futuro. Acredita-se que parâmetros geométricos estão relacionados às diferenças encontradas nas grandezas encontradas.

APÊNDICE A – Histogramas de análises reológicas.

Este apêndice reúne todos os histogramas obtidos com as análises das curvas de força. Os histogramas estão reunidos em painéis com quatro distribuições correspondentes às quatro frequências de indentação. Os painéis foram organizados da seguinte maneira:

1. Histogramas de *slope* das curvas de força;
2. Histogramas do módulo de Young (ou módulo elástico);
3. Histogramas de adesão.

A.1 Histogramas de *Slope*

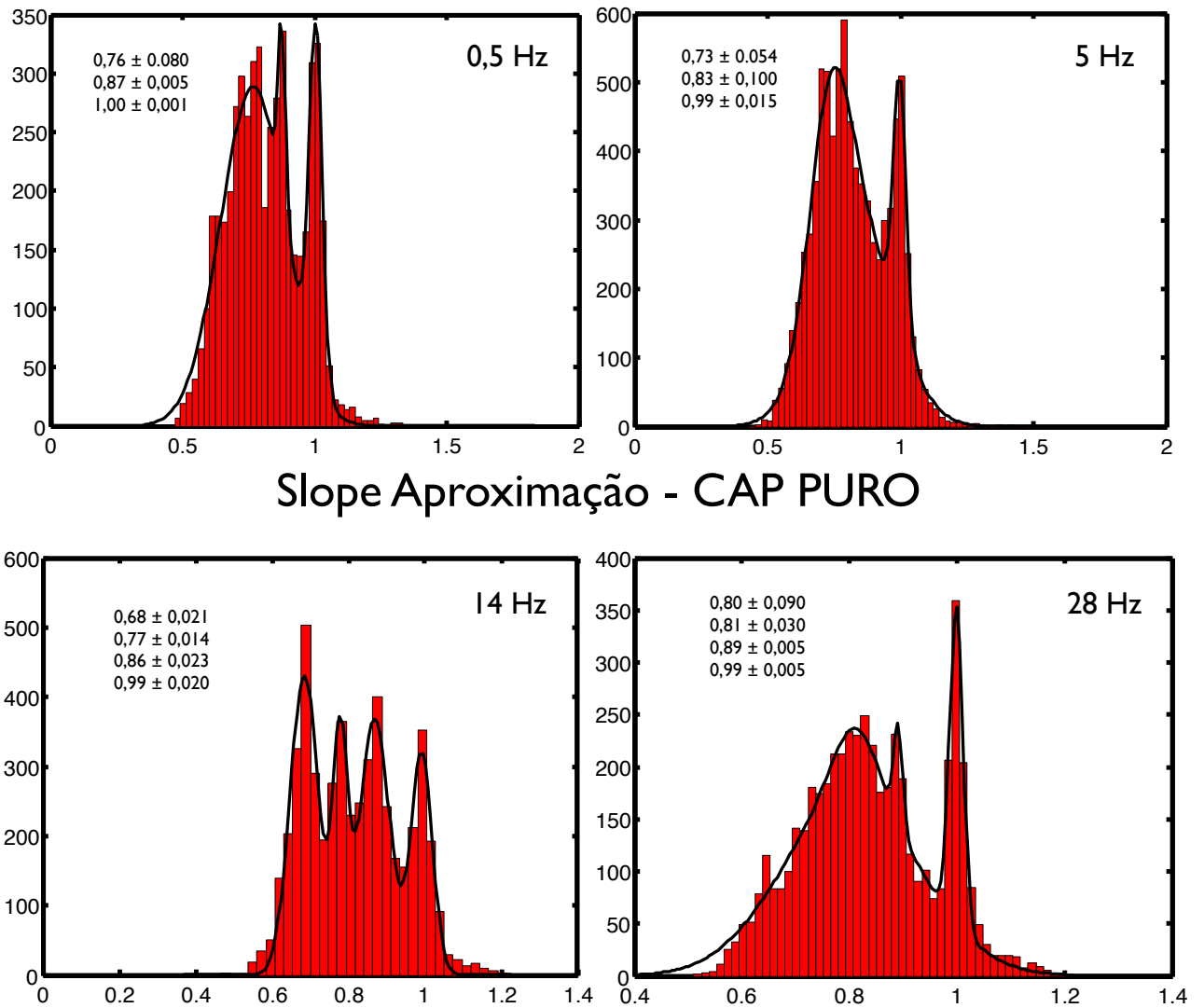


Figura 72: Histograma de *slope* para a curva de aproximação para o ligante puro. Observa-se a presença de um pico em 1, correspondente à superfície de referência, o vidro. Os outros picos representam as curvas sobre o ligante. Este modelo tem a vantagem de ser sensível às oscilações da inclinação da curva de força na região de cálculo, fato evidenciado pelos múltiplos picos do ajuste gaussiano. Com o aumento da frequência de indentação os picos tendem a aproximar-se do pico de referência, indicando aumento na rigidez da superfície de ligante.

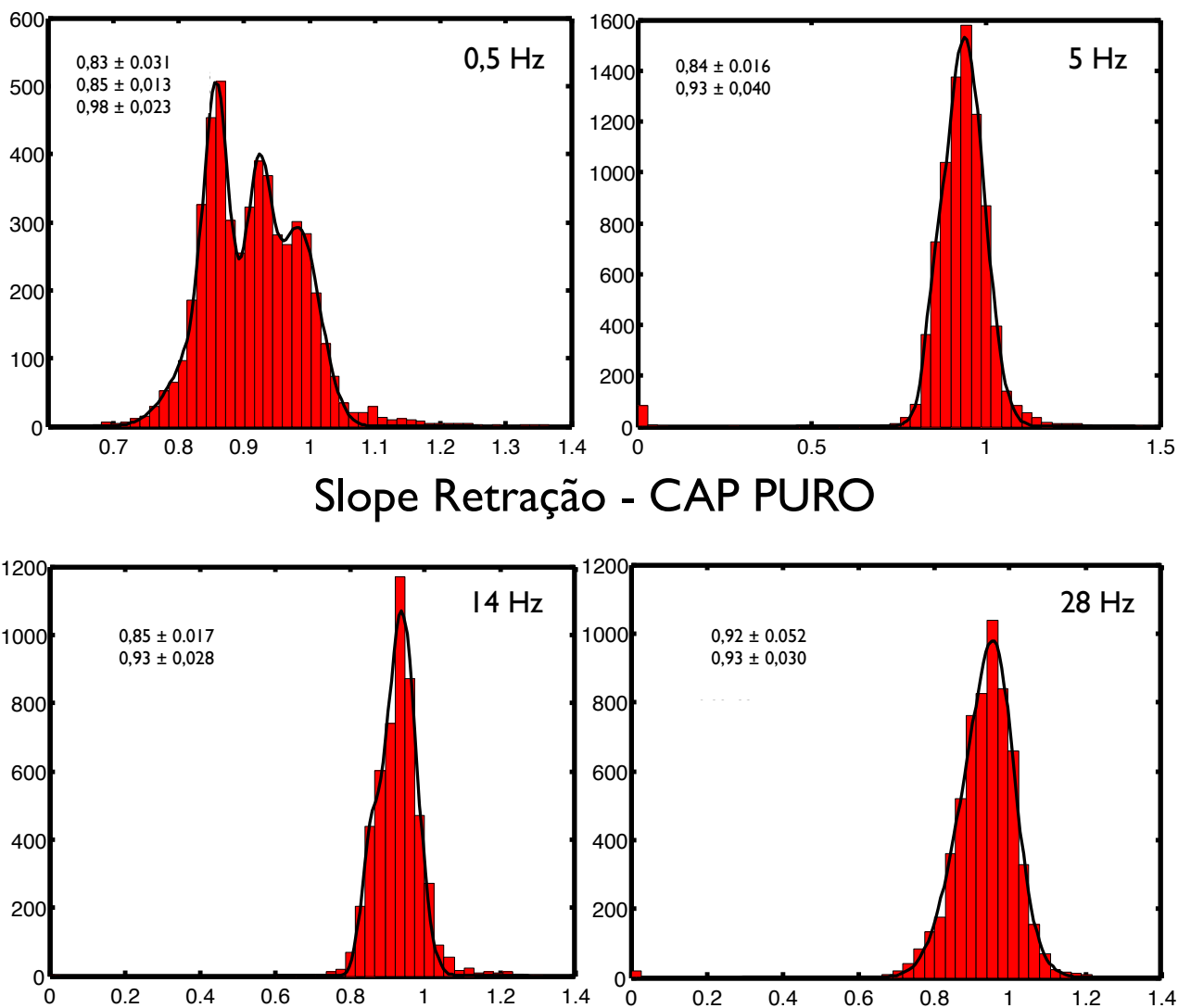


Figura 73: Histograma de *slope* para a curva de retração para o ligante puro. Observa-se a presença de um pico em 1, correspondente à superfície de referência, o vidro. Os outros picos representam as curvas sobre o ligante. Ao contrário do histograma para as curvas de aproximação, a partir da frequência de oscilação de 5Hz observa-se apenas uma distribuição proeminente, no entanto, o ajuste gaussiano consegue identificar uma segunda distribuição, cujo pico também se aproxima da referência com o aumento da frequência. A existência deste único pico sugere que a curva de retração carrega predominantemente a informação elástica da superfície [35].

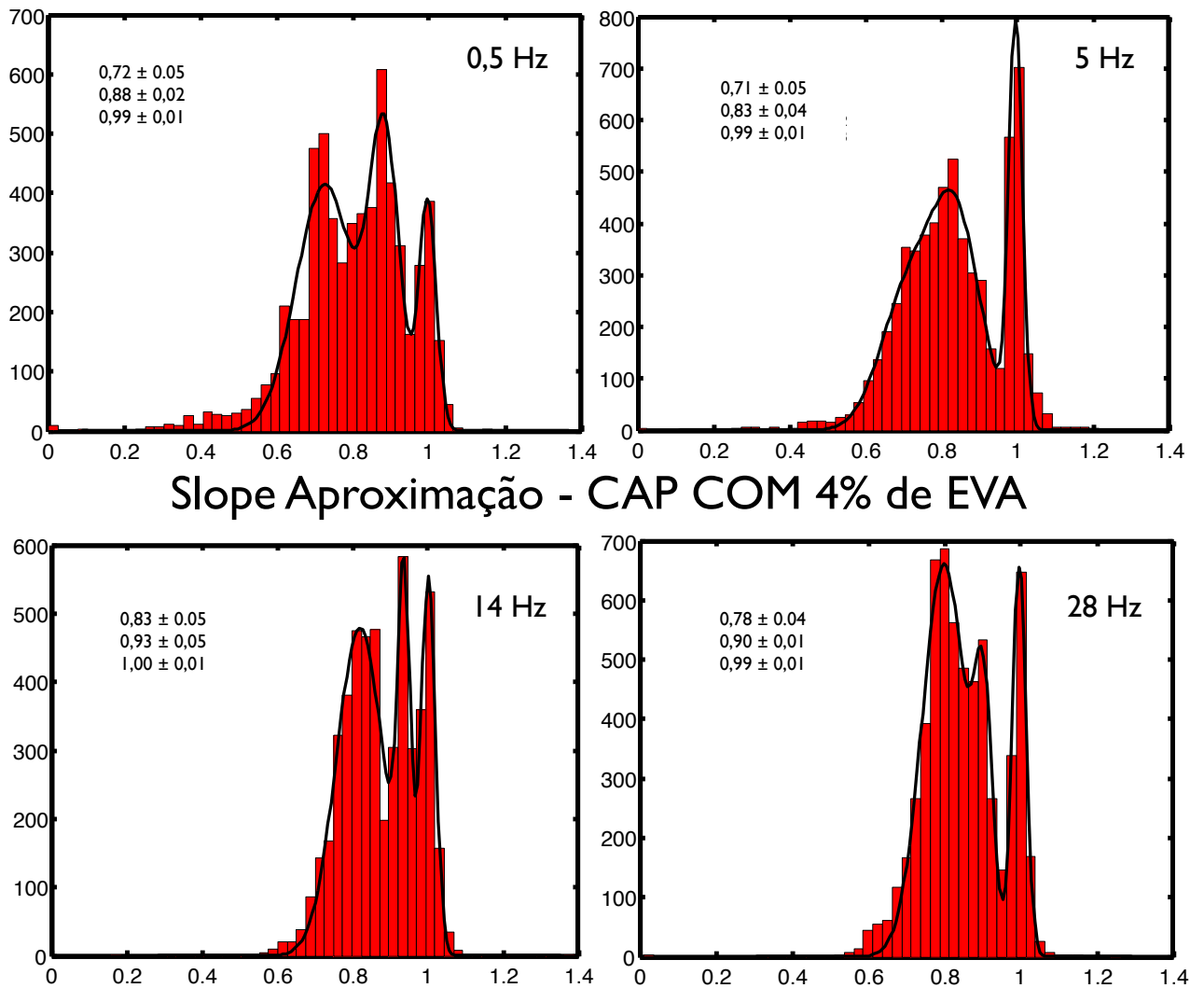


Figura 74: Histograma de *slope* para a curva de aproximação para o ligante modificado com 4% de EVA. Observa-se a presença de um pico em 1, correspondente à superfície de referência, o vidro. Os outros picos representam as curvas sobre o ligante. A frequência de 0,5 Hz parece apresentar sempre um número maior de picos. Isto pode estar associado ao tempo de restituição da amostra ser compatível com esta frequência. Também observa-se um aumento do valor da *slope* em relação ao ligante puro, o que pode indicar maior rigidez do filme.

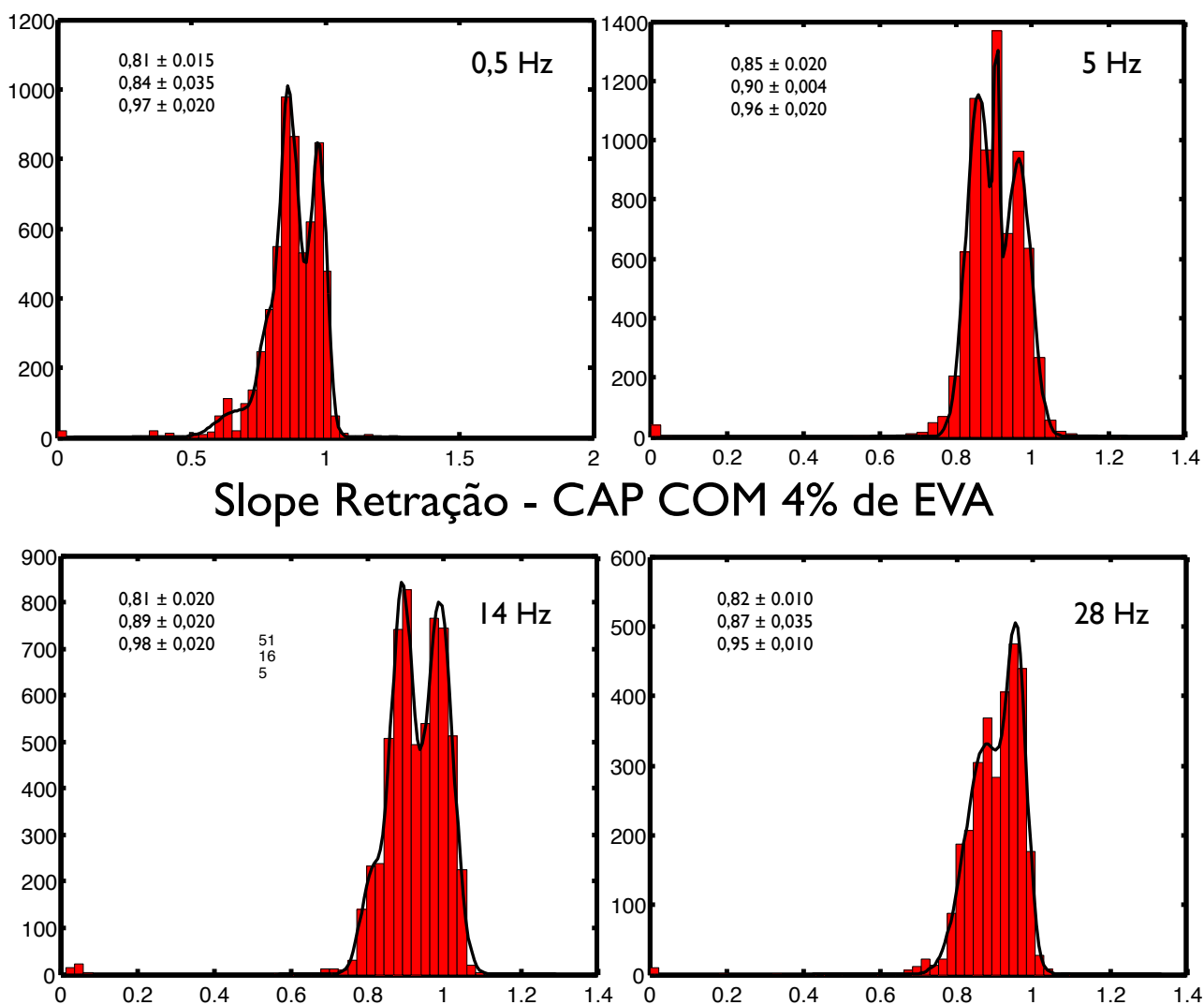


Figura 75: Histograma de *slope* para a curva de retração para o ligante com 4% de EVA. Observa-se a presença de um pico em 1, correspondente à superfície de referência, o vidro. Os outros picos representam as curvas sobre o ligante. Observa-se aumento do segundo pico, associado ao ligante modificado, apenas entre o intervalo de frequência de 0,5 a 5 Hz. O segundo pico parece estabilizar para as demais frequências. Novamente percebe-se a fusão dos picos entre os histogramas de aproximação e os histogramas de retração.

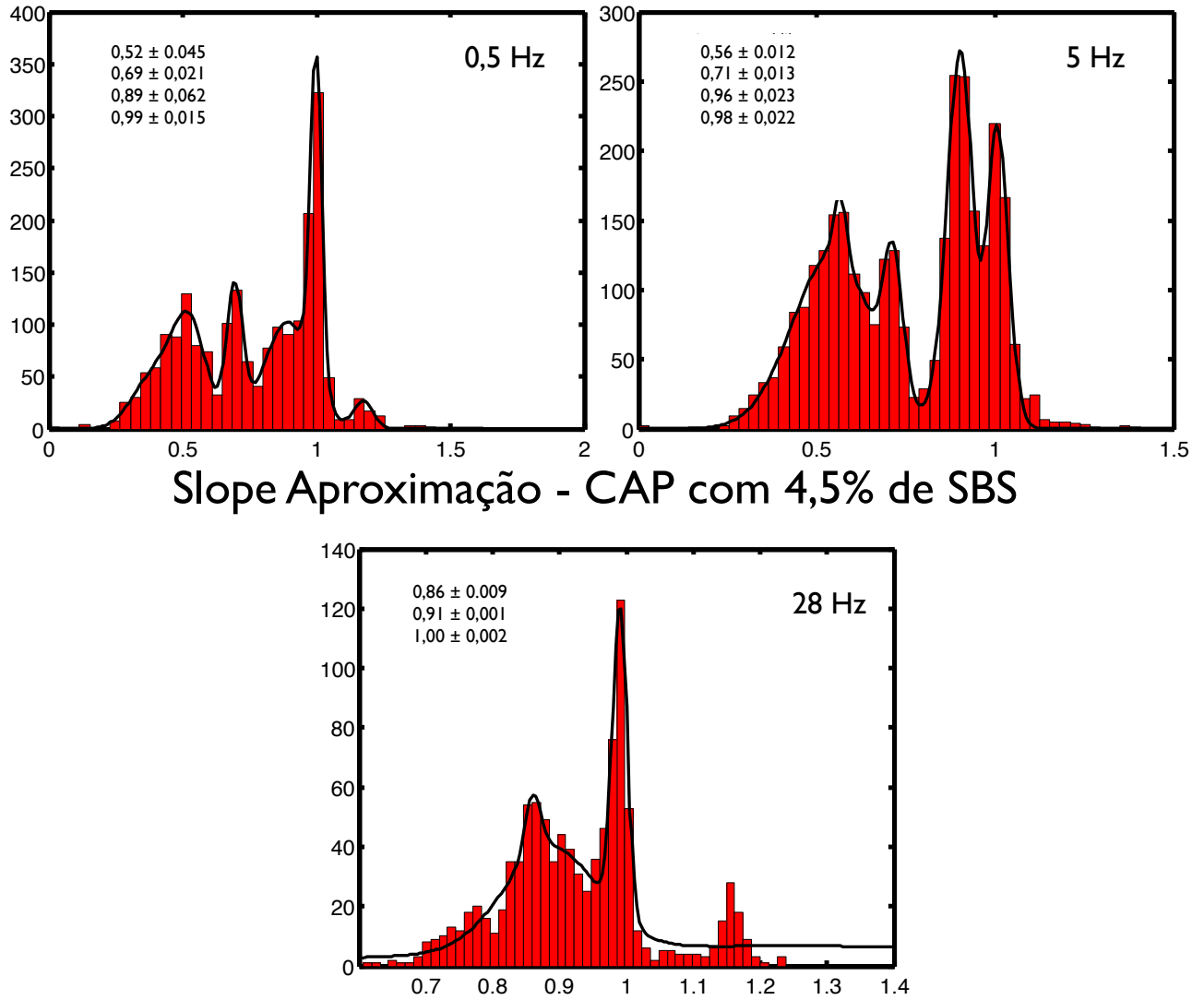


Figura 76: Histograma de *slope* das curvas de aproximação para o ligante modificado com 4,5% de SBS. Observa-se a presença de um pico em 1, correspondente à superfície de referência, o vidro. Os outros picos representam as curvas sobre o ligante. Novamente com o aumento da frequência de indentação os picos tendem a aproximar-se do pico de referência, indicando aumento na rigidez da superfície de ligante. A existência de vários picos nas curvas de aproximação é verificada também neste caso.

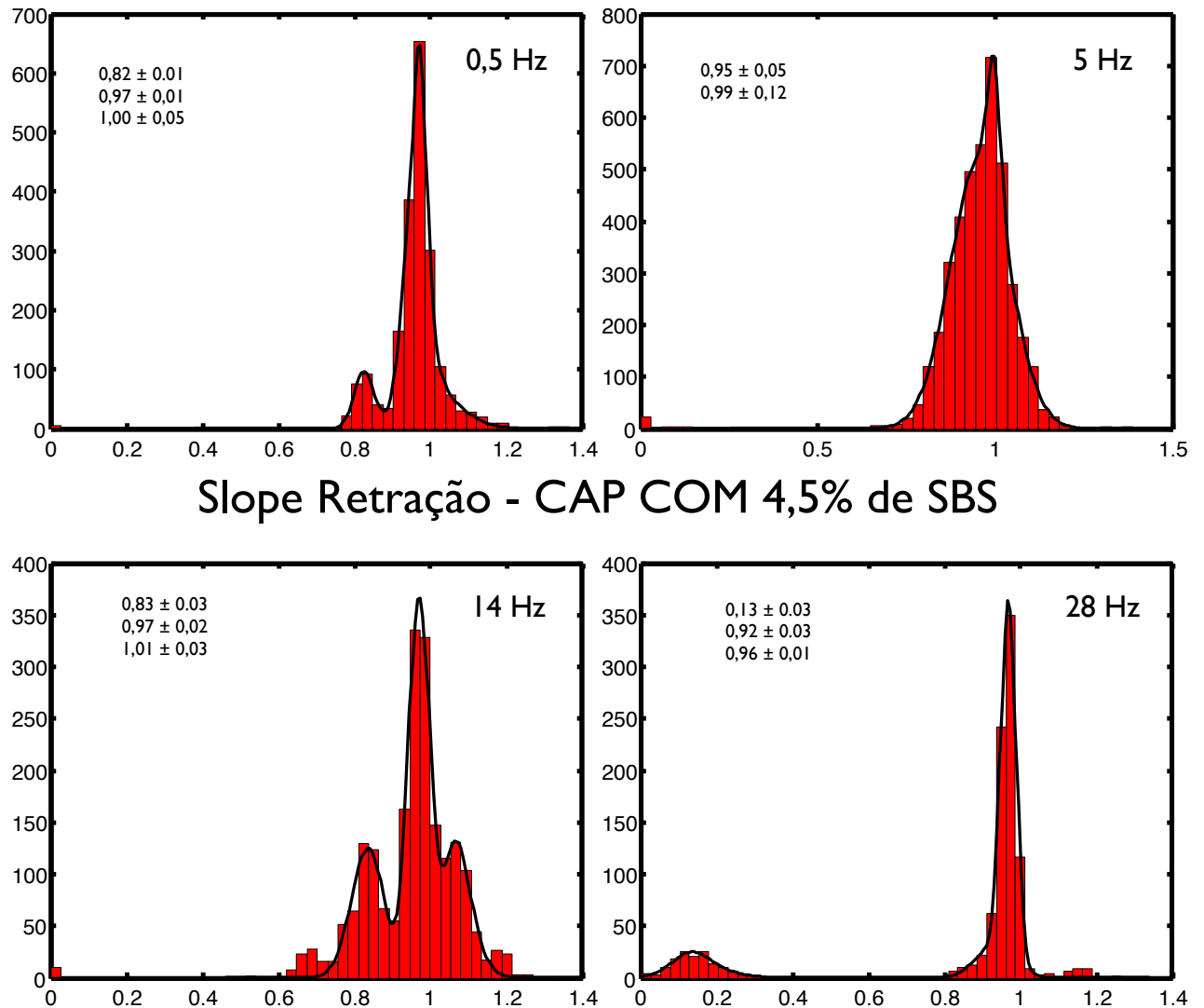


Figura 77: Histograma de *slope* das curvas de retração para o ligante modificado com 4,5% de SBS. Observa-se a presença de um pico em 1, correspondente à superfície de referência, o vidro. Os outros picos representam as curvas sobre o ligante. Neste caso, o aumento da frequência não causou efeito tão expressivo na mudança da inclinação das curvas. A fusão dos picos entre as curvas de aproximação e retração também é observada neste caso.

A.2 Histogramas do módulo de Young (E)

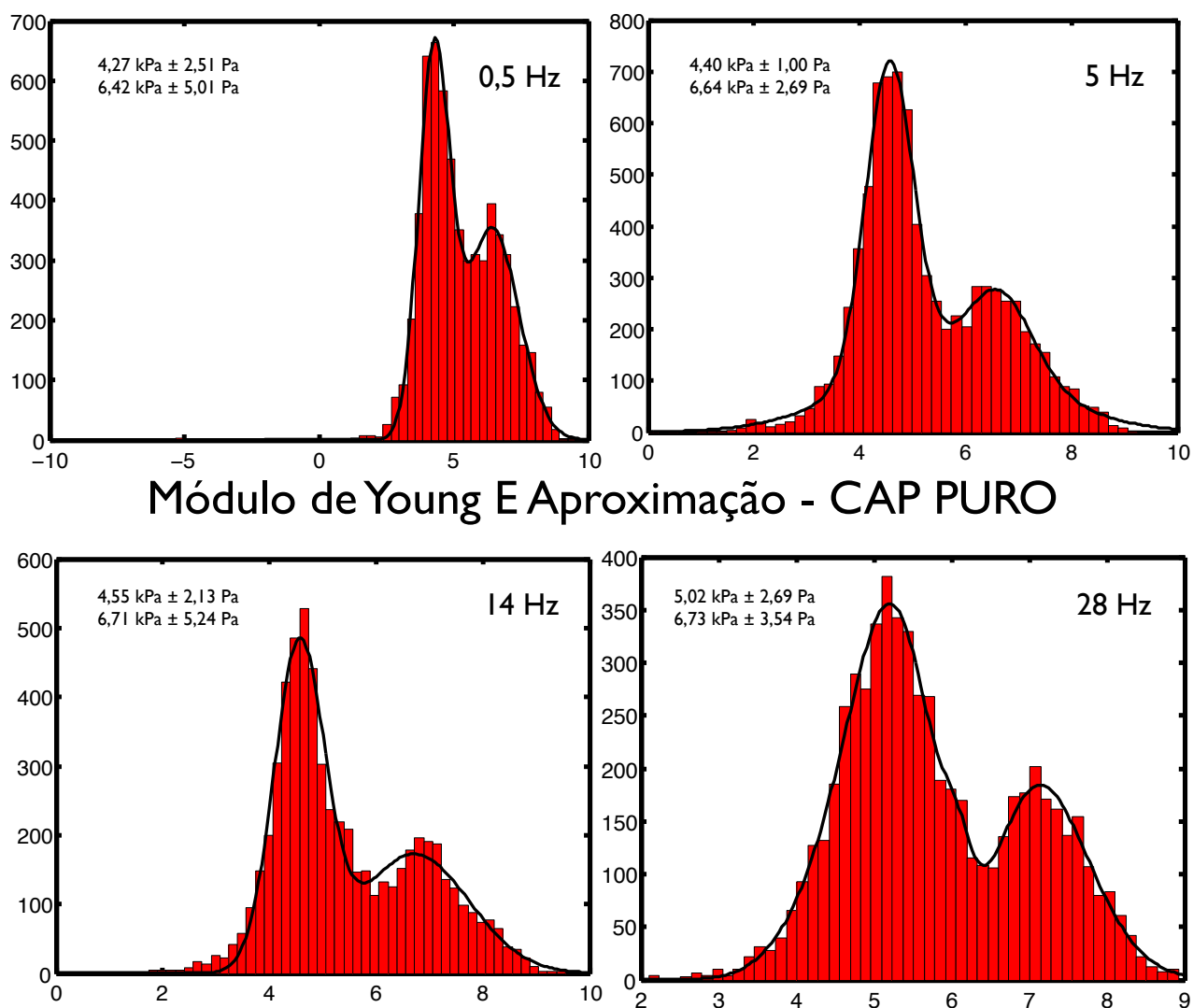


Figura 78: Histograma dos valores de módulo de Young (E) das curvas de aproximação para o ligante puro. Observa-se que existem dois picos predominantes, o que indica a existência de duas regiões distintas: ligante e vidro. O módulo elástico cresce com o aumento da frequência. A escala do eixo y é logarítmica.

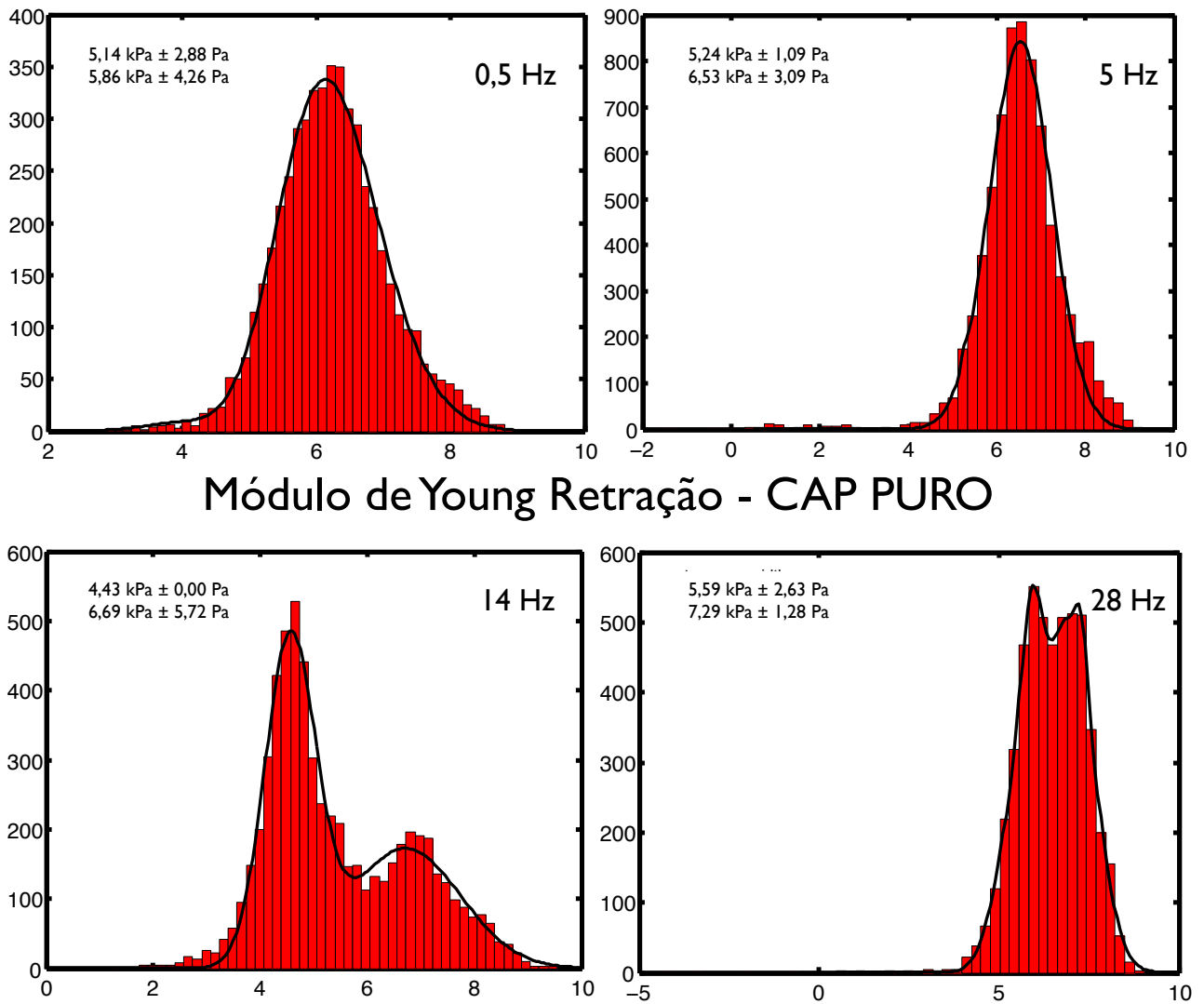
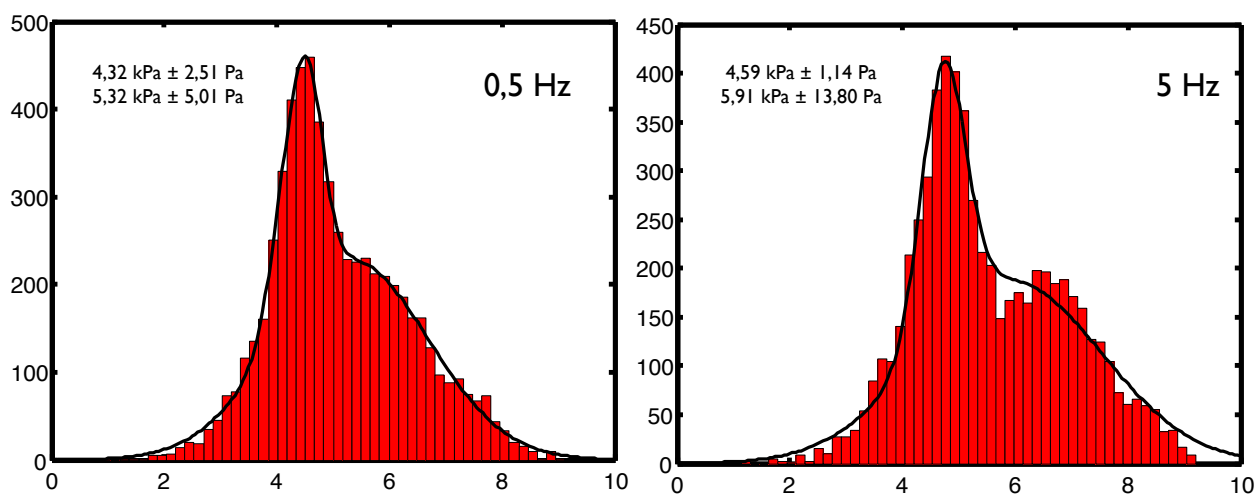


Figura 79: Histograma dos valores de módulo de Young (E) das curvas de retração para o ligante puro. Observa-se que existem dois picos, o que indica a existência de duas regiões distintas: ligante e vidro. O módulo elástico cresce com o aumento da frequência. A escala do eixo y é logarítmica.



Módulo de Young (E) Aproximação - CAP com 4% de EVA

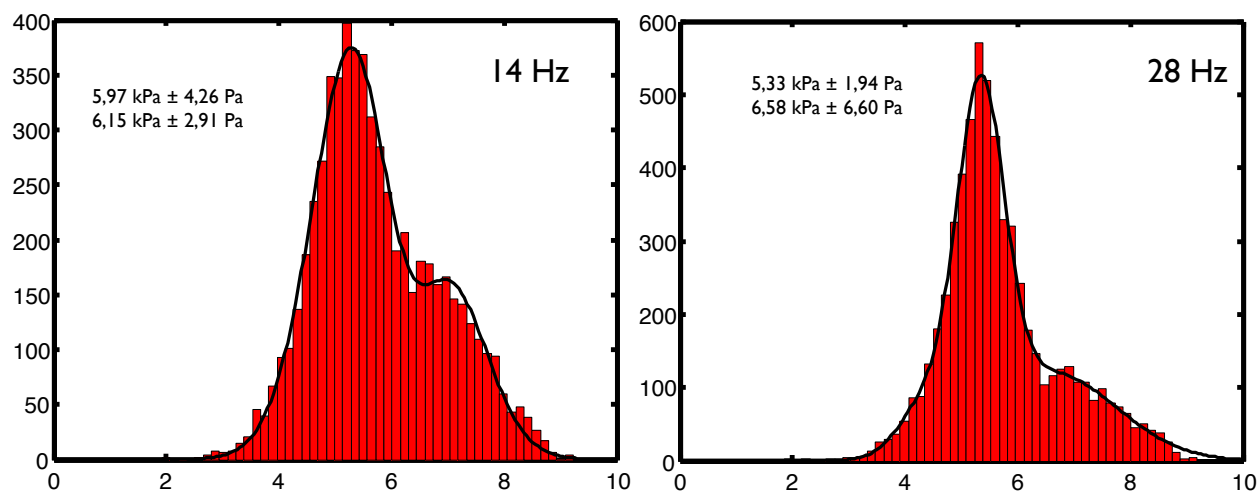


Figura 80: Histograma dos valores de módulo de Young (E) das curvas de aproximação para o ligante com 4% de EVA. Observa-se que existem dois picos predominantes, o que indica a existência de duas regiões distintas: ligante e vidro. O módulo elástico cresce com a frequência, a menos do ensaio com 28 Hz. A escala do eixo y é logarítmica.

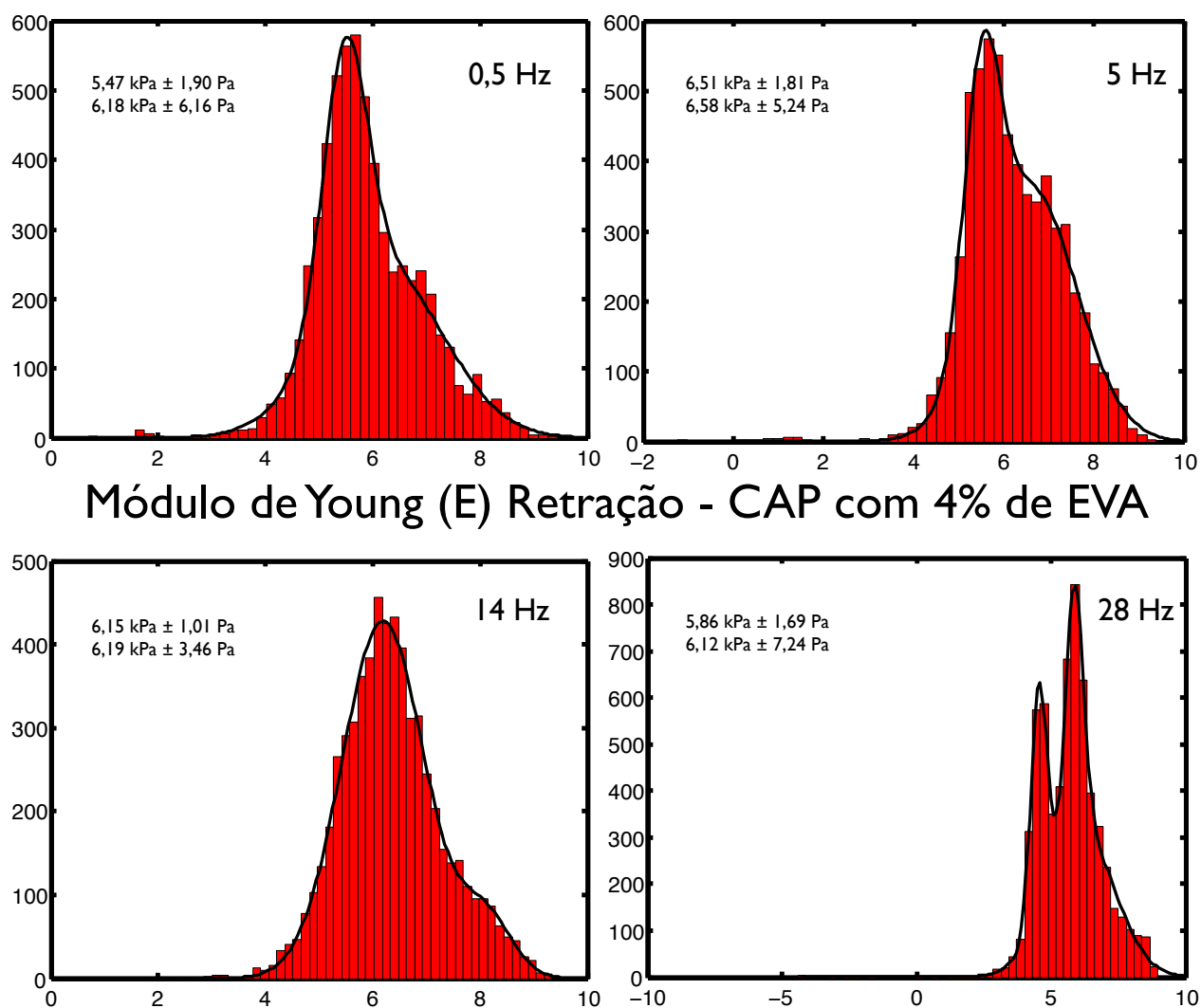
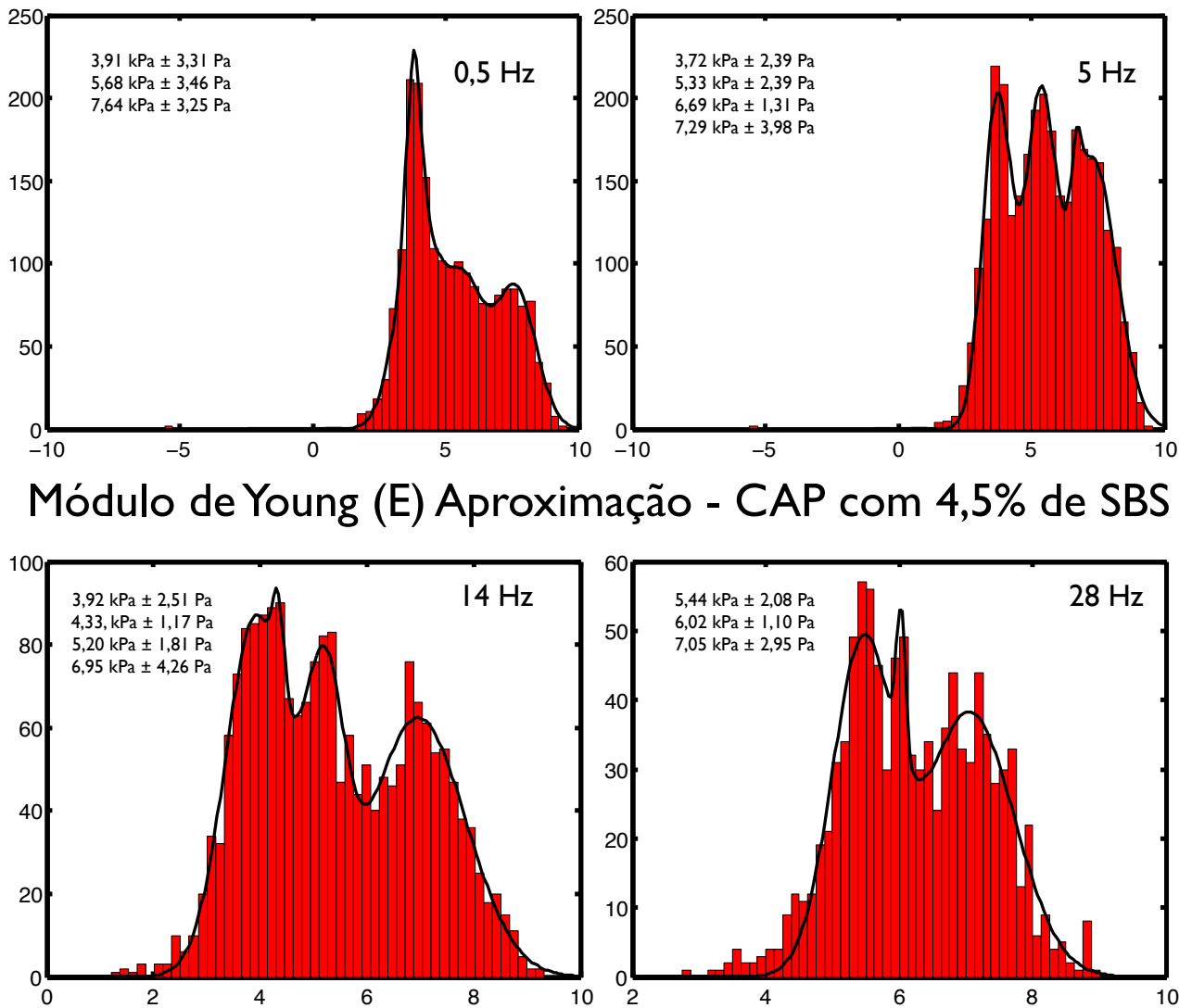
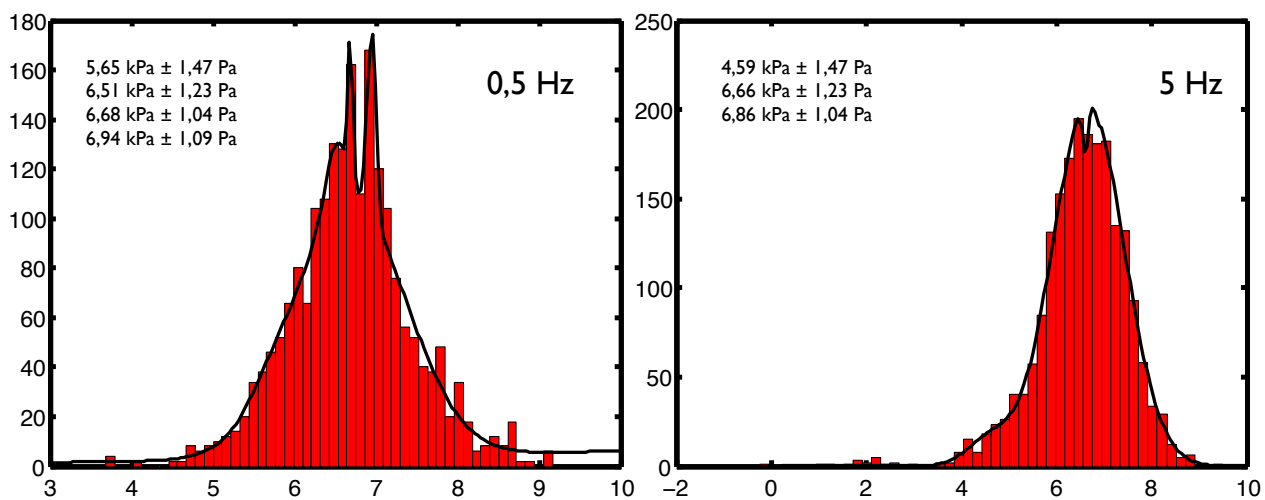


Figura 81: Histograma dos valores de módulo de Young (E) das curvas de retração para o ligante com 4% de EVA. Observa-se que existem dois picos, o que indica a existência de duas regiões distintas: ligante e vidro. O módulo elástico cresce com o aumento da frequência. A escala do eixo y é logarítmica.



Módulo de Young (E) Aproximação - CAP com 4,5% de SBS

Figura 82: Histograma dos valores de módulo de Young (E) das curvas de aproximação para o ligante com 4,5% de SBS. A existência de muitos picos deve-se ao fato de que o espaço amostral para esta amostra foi menor. No entanto, percebe-se o aumento dos módulos elásticos em relação ao ligante puro.



Módulo de Young (E) Retração - CAP com 4,5% de SBS

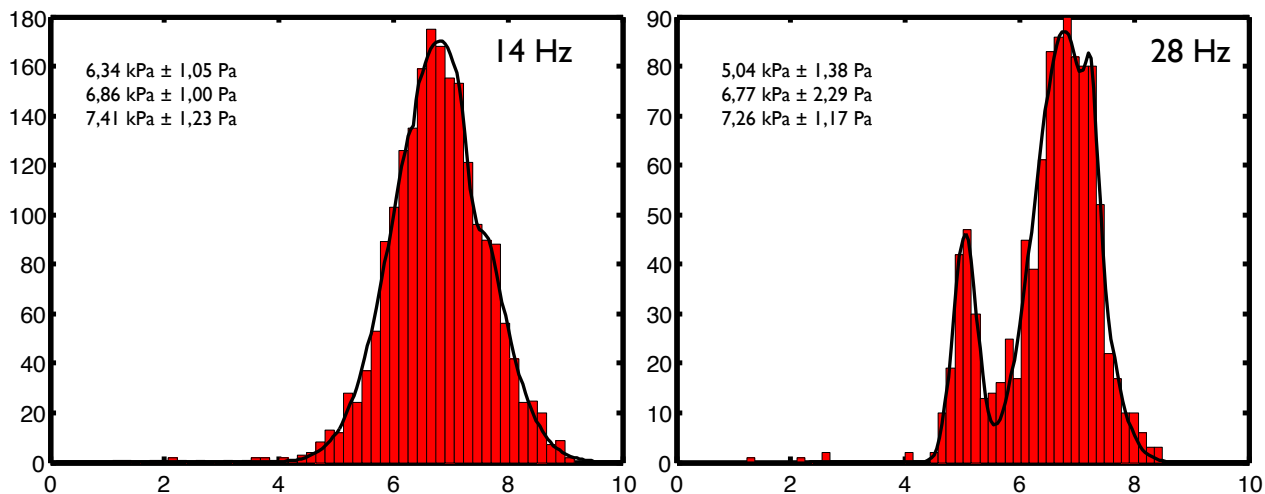


Figura 83: Histograma dos valores de módulo de Young (E) das curvas de retração para o com 4,5% de SBS. Observa-se que existem dois picos, o que indica a existência de duas regiões distintas: ligante e vidro. O módulo elástico também cresce com o aumento da frequência. A escala do eixo y é logarítmica.

A.3 Histogramas de Adesão

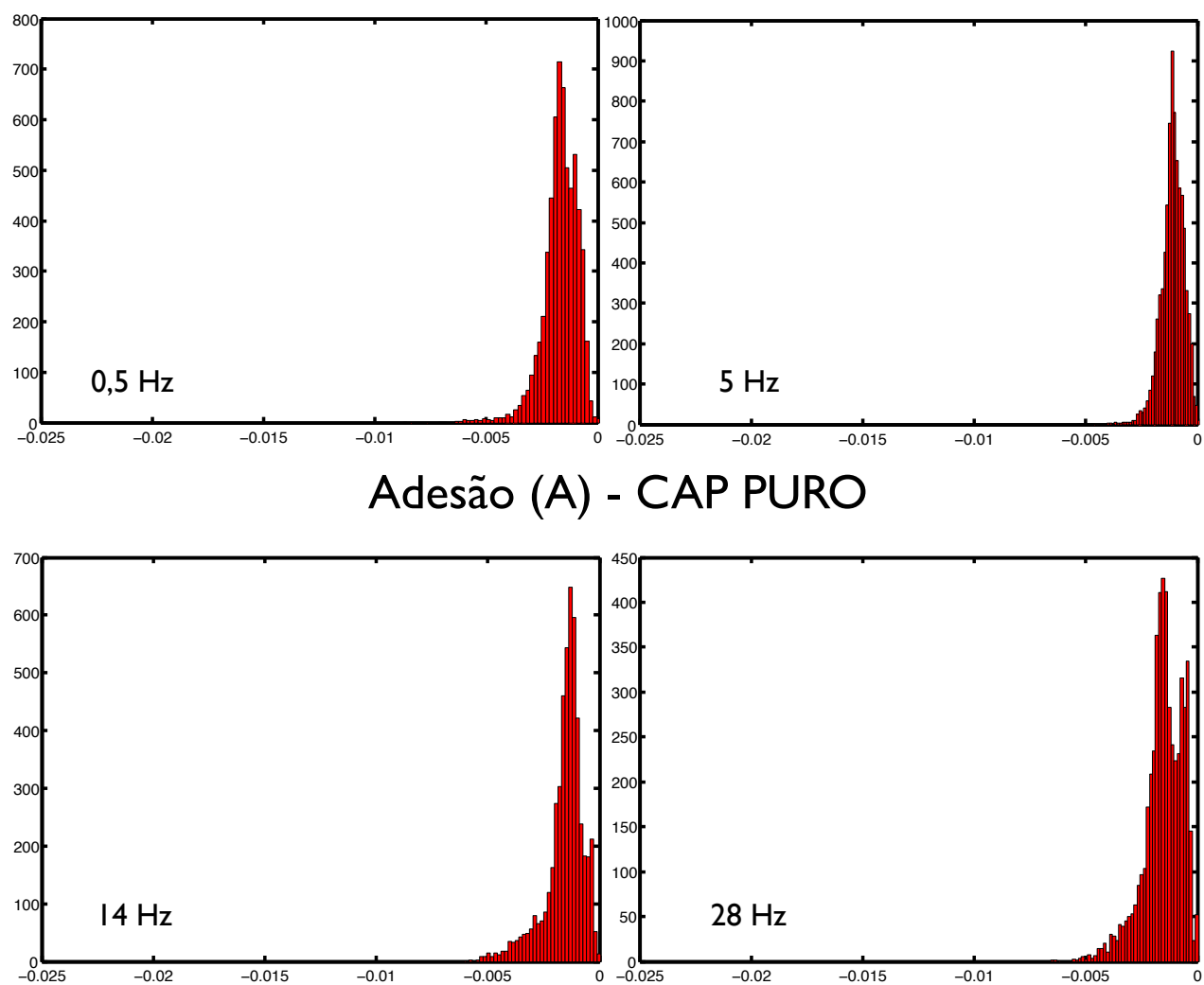
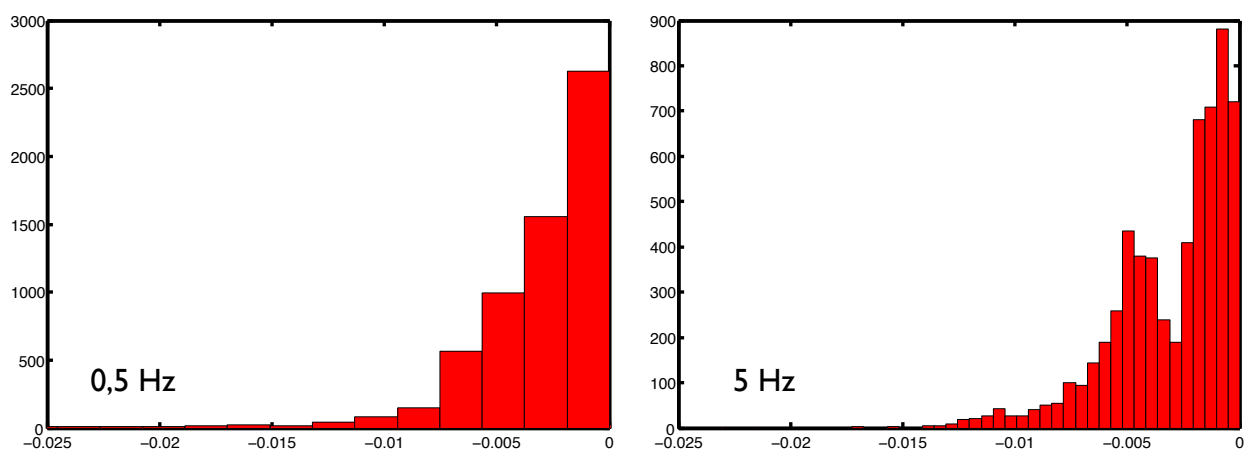


Figura 84: Histograma dos valores de adesão para o ligante puro. As distribuições parecem revelar duas regiões de adesão distintas. Não foi observado o mesmo padrão para o módulo elástico e para a *slope* com a variação de frequência.



Adesão (A) - CAP com 4% de EVA

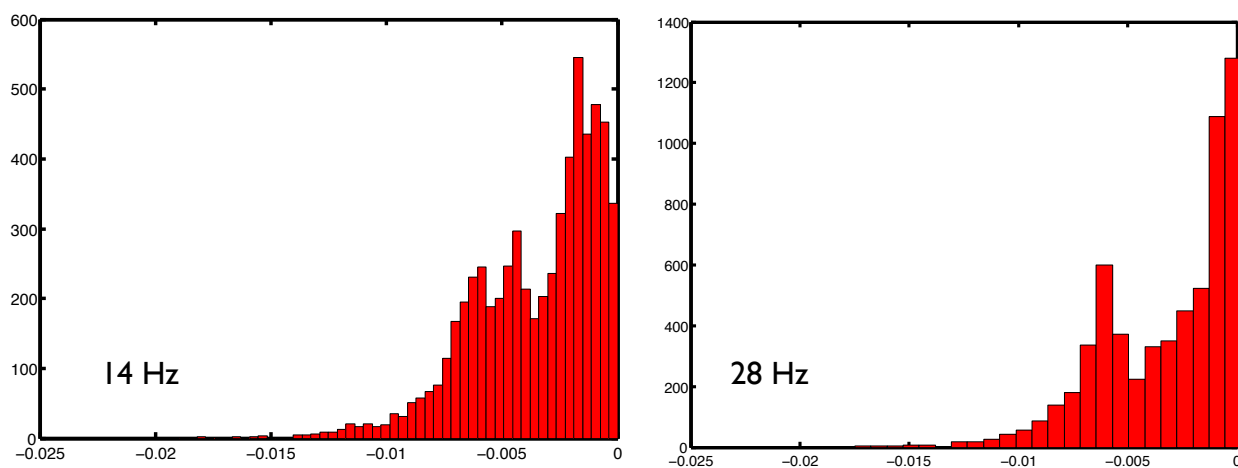
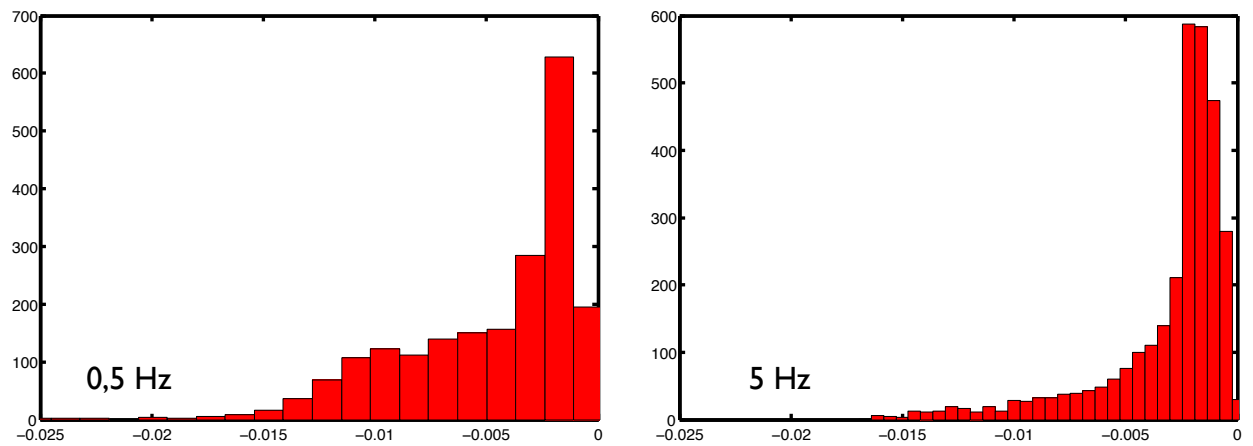


Figura 85: Histograma dos valores de adesão para o ligante com 4,5% de EVA. As distribuições parecem revelar duas regiões de adesão distintas. Não foi observado o mesmo padrão para o módulo elástico e para a *slope* com a variação de frequência.



Adesão (A) - CAP com 4,5% de SBS

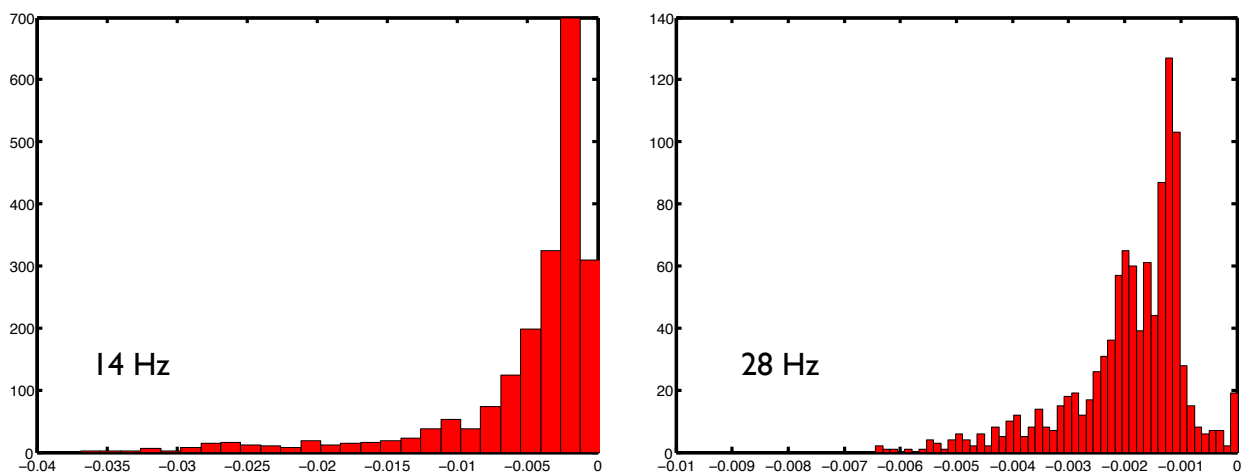


Figura 86: Histograma dos valores de adesão para o ligante com 4,5% de SBS. As distribuições parecem revelar duas regiões de adesão distintas. Não foi observado o mesmo padrão para o módulo elástico e para a *slope* com a variação de frequência.

Referências

- [1] Rebelo, L. M., Estudo Morfológico e das Propriedades Elásticas de Plaquetas Humanas por Microscopia de Força Atômica. Dissertação apresentada no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará - UFC, Fev. - 2007.
- [2] Adaptado de <http://silver.neep.wisc.edu/lakes/VENotes.html>. Acessado em Junho de 2009.
- [3] M. Garcia Morales, P. Partal, F.J. Navarro, F. Martínez-Boza, and C. Gallegos, Linear Viscoelasticity of Recycled EVA-Modified Bitumens, *Energy and Fuels*, 18:357-364, 2004.
- [4] Rebelo, L. M., Estudo da Viscoelasticidade de Células de Câncer Renal por Microscopia de Força Atômica Tese de doutorado apresentada no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará - UFC, Dez. - 2010.
- [5] Hertz, H., Ueber die Beruehrung fester elastischer Koerper (On the contact of elastic solids, *J. Reine Angew. Math.*, 92:156–171, 1881.
- [6] A-Hassan, E., Heinz, W. F., Antonik, M. D., D’Costa, N. P., Nageswaran, S., Schoenenberger, C. e Hoh, J. H., Relative Microelastic Mapping of Living Cells by Atomic Force Microscopy, *Biophys. J.*, 74:1564-1578, 1998.
- [7] Marco P. E. Wenger, Laurent Bozec, Michael A. Horton and Patrick Mesquida, Mechanical Properties of Collagen Fibrils, *Biophys. J.*, 93:1255-1263, 2007.
- [8] IA - *Instituto do Asfalto, versão em português*, (2001).
- [9] Bernucci, L. B., Motta, L. M. G., Ceratti, J. A. P., Pavimentação Asfáltica - Formação básica para engenheiros. Rio de Janeiro- 3ª Reimpressão - 2008.
- [10] Prego, A. A. S., A memória da pavimentação no Brasil. Rio de Janeiro, ABPv, 1999.β
- [11] SHELL. The Shell bitumen handbook. 5. ed. Cambridge, 2003.
- [12] PINTO, S. Estudo do comportamento à fadiga de misturas betuminosas e aplicação na avaliação estrutural de pavimentos. 1991. 478 f. Tese (Doutorado) – Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1991.
- [13] LEITE, L.F.M. Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros. 1999. 266 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros) – Instituto de Macromoléculas Professora Eloísa Mano, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 1999.

- [14] P. Claudy, J.M. Letoffe, G.N. King, B. Brule, J.P. Planche, Bull. Liaison Lab. Ponts. Ch. 165 (1990) 85.
- [15] YEN, T.F. Asphaltene/resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes. In: WORKSHOP THE CHEMICAL COMPONENTS AND STRUCTURE OF ASPHALTIC MATERIALS, 1991, Rome, Italy. Proceedings...1991
- [16] HUNTER, R.N. Asphalts in road construction. London: Thomas Telford Ed., 2000.
- [17] RAMOS, C.R.; GUARÇONI, D.; GUERREIRO, F. Curso de ligantes asfálticos. Rio de Janeiro: IBP, 1995.
- [18] TONIAL, I.A.; BASTOS, A.C.R. Rotas de produção de asfalto. Relatório Interno Petrobras, 1995.
- [19] TONIAL, I.A. Influência do envelhecimento do revestimento asfáltico na vida de fadiga de pavimentos. 2001. 244 f. Dissertação (Mestrado) – Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2001.
- [20] Burak S, Giray I, Evaluation of the properties and microstructure of SBS and EVA polymer modified bitumen, Construction and Building Materials 22, (2008), 1897-1905.
- [21] O. Gonzalez, M.E. Munoz, A. Santamaria, M. Garcia-Morales, F.J. Navarro, P. Partal, Eur. Polym. J. 40 (10) (2004) 2365.
- [22] M. Garcia-Morales, P. Partal, F.J. Navarro, F. Martinez-Boza, C. Gallegos, Energy Fuels 18 (2) (2004) 357.
- [23] A. Pérez-Lepe, F.J. Martínez-Boza, C. Gallegos, Munõz, A. Santamaría, Fuel 82 (2003) 1339.
- [24] Airey GD. Styrene butadiene styrene polymer modification of road bitumens. J Mater Sci 2004;99:951–99.
- [25] Becker Y, Mendez MP, Rodriguez Y. Polymer modified asphalt. Wisconsin Technology 1999;9(1):39–50.
- [26] Isacson U, Lu X. Testing and appraisal of polymer modified road bitumens: State of the art. Mater Struct 1995;28:139–59.
- [27] Cavaliere MG, Diani E, Dia MD. Dynamic mechanical characterization of binder and asphalt concrete. In: Proceedings of Euroasphalt and Eurobitume congress, 1996.
- [28] Mahabir P, Mazumdar M. Engineering properties of EVA modified bitumen binder for paving mixes. J Mater Civil Eng 1999;11:131–5.
- [29] Gonzales O, Munoz ME, Santamaria A. Rheology and stability of bitumen/EVA blends. Eur Polymer J 2004;40:2365–72.

- [30] British Petrol, BP Polymer modified bitumen-PMB facts. Report on PMB, 1997.
- [31] SILVA, P.B. Estudo em laboratório e em campo de misturas asfálticas SMA 0/8S. 2005. 132 f. Dissertação (Mestrado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005.
- [32] Whiteoak D, Read JM. The Shell bitumen handbook. London: Thomas Telford Services Ltd.; 2003.
- [33] Lu X, Isacsson U. Characterization of SBS polymer modified bitumen – Comparison of conventional methods and DMA. *J Testing Evaluat* 1997:383–90.
- [34] Rugar, D., Hansma, P. K., Atomic Force Microscopy, *Physics Today*, 43:23-30, 1990.
- [35] MASSON, J, F, LEBLOND. V., MARGESON. J., 2005, “Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy”. Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario, Canada.
- [36] Branthaver, J. F., Catalano, M. W., Petersen, J. C. (1992) Ion exchange chromatography separation of SHRP asphalts. *Fuel Sci. Technol. Int.* 10, 855-885.
- [37] Masson, J-F., Price, T., Collins, P. (2001) Dynamics of bitumen fractions by thin-layer chromatography/flame ionization detection. *Energy Fuels* 15, 955-960
- [38] Pauli, A. T., Branthaver, J. F., Robertson, R. E., Grimes, W. (2001) Atomic force microscopy investigation of SHRP asphalts. Symposium on Heavy Oil and Resid Compatibility and Stability, Petroleum Chemistry Division, American Chemical Society, San Diego, California, USA.
- [39] Loeber, L., Sutton, O., Morel, J., Valleton, J.-M., Muller, G. (1996) New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *J. Microsc.* 182, 32-39.
- [40] Pfeffer, J. P.H., Saal, R. N. J. (1940) Asphaltic bitumen as a colloid system. *J. Phys. Chem.* 44, 139-149.
- [41] Klaus Stangl, Andreas Jager e Roman Lackner, The Effect of Styrene-Butadiene-Styrene Modification on the Characteristics and Performance of Bitumen, *Monatshefte für Chemie* 138, 301–307 (2007);
- [42] Fung, Y.C. *Foundations of Solid Mechanics*. Prentice-Hall, 1965.
- [43] Rong Luo, and Robert L. Lytton, P.E., F.ASCE, Self-Consistent Micromechanics Models of an Asphalt Mixture, *JOURNAL OF MATERIALS IN CIVIL ENGINEERING* © ASCE / JANUARY 2011 / 49.
- [44] Packham, D.E. (1992). *Handbook of adhesion*. Essex, England: Longman Group UK Ltd.
- [45] Myers, D., (2002). Some general concepts about interfaces. *Interfaces and colloids (Part 1)*, encontrado em <http://www.cheresources.com/interfaces2.shtml>T.

- [46] Nicholson, V. (1932). Adhesion tension in asphalt pavements, its significance and methods applicable in its determination. *Proceedings of the Association of Paving Technologists*, 3, 28 -48.
- [47] Saville, V.B., and Axon, E.O. (1937). Adhesion of asphaltic binders to mineral aggregates. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 9, 86-101.
- [48] <http://comp.uark.edu/~jchakhal/AFM%20scans.htm>, acessado em 03/02/2011.
- [49] Allen, D. A., Zacharski, L. R., Wdirstky, Rosenstein, R., Zaitlin, L. M. and Burgess, D. R., Transformation and motolity on human platelets, *J. Cell Biol.*, 83: 126-142, 1979.
- [50] Loeber, L., Sutton, O., Morel, J., Valleton, J.-M., Muller, G. (1996) New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *J. Microsc.* 182, 32-39.
- [51] <http://www.freesbi.ch/fr/figures>, acessado em 04/05 de 2011;
- [52] Stark, M., Guckenberger, R. (1999) Fast low-cost phase detection setup for tapping-mode atomic force microscopy. *Rev. Sci. Instruments* 70, 3614-3619.
- [53] Zhong, Q., Inniss, D., Kjoller K., Elings, V.B. (1993) Fractured polymer/ silica fiber surface studied by tapping mode atomic force microscopy. *Surf. Sci. Lett.* 290, L688-L692.
- [54] Ferry, J. D. (1980) *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley Sons, New York.
- [55] Wrinkler, R. G., Spatz, J. P., Sheiko, S., Möller, M., Reineker, P., Marti, O. (1996) Imaging material properties by resonant tapping-force microscopy: A model investigation. *Phys. Rev. B* 54, 8908-8912.
- [56] Anczykowski, A., Krüger, D., Fuchs H. (1996) Cantilever dynamics in quasinoncontact force microscopy: Spectroscopic aspects. *Phys. Rev. B* 53, 15485-15488.
- [57] <http://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=2095>
- [58] Digital Instruments VMG. Force Imaging. Support Note No. 228, Rev. E. Santa Barbara: Digital Instruments, Veeco Metrology. 1999.
- [59] Manfred Radmacher. *Methods in Cell Biology. Cell Mechanics*, v. 83, Elsevier, 2007.
- [60] H. J. Hertz. Ueber die Beru?hrung Fester Elastischer Ko?rper. *J. Reine Angew. Math.*, v. 92, p. 155-171, 1881.
- [61] E. K. Dimitriadis, F. Horkay, J. Maresca, B. Kachar, R. S. Chadwick. Determination of elastic moduli of thin layers of soft material using the atomic force microscope. *Biophys. J.*, v. 82, n. 5, p. 2798-2810, 2002.
- [62] Jena, B. P. e Horber, J. K., *Atomic Force Microscopy in Cell Biology*, Academic Press, An imprint of Elsevier Science , USA, 2002.

- [63] Radmacher, M., Fritz, M., Kacher, C. M., Cleveland, J. P., Hansma, P. K., Measuring the visco-elastic properties of human platelets with the atomic force microscope, *Biophys. J.*, 70:556-567, 1996.
- [64] A-Hassan, E., Heinz, W. F., Antonik, M. D., D'Costa, N. P., Nageswaran, S., Schoenberger, C. e Hoh, J. H., Relative Microelastic Mapping of Living Cells by Atomic Force Microscopy, *Biophys. J.*, 74:1564-1578, 1998.
- [65] C. Rotsch, K. Jacobson, M. Radmacher. Dimensional and mechanical dynamics of active and stable edges in motile fibroblasts investigated by using atomic force microscopy. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, v. 96, n. 3, p. 921-926, 1999.
- [66] Rafiqul A. Tarefder, M.ASCE; Arif M. Zaman; and Waheed Uddin, M.ASCE, Determining Hardness and Elastic Modulus of Asphalt by Nanoindentation, *INTERNATIONAL JOURNAL OF GEOMECHANICS ASCE / MAY/JUNE 2010*.
- [67] Anan Ellen Valentim de Alencar, Avaliação do uso de polímero EVA, resíduo da indústria de calçados (EVAR) e aditivos no desempenho reológico de ligantes asfálticos de petróleo, Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, Fortaleza 2009.
- [68] Maria da Conceição Cavalcante Lucena, Sandra de Aguiar Soares, Jorge Barbosa Soares, Leni Figueiredo Mathias Leite, REOLOGIA DE ASFALTOS BRASILEIROS PUROS E MODIFICADOS POR SBS, XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes, 15-27.
- [69] Oliver, W. C., and G. M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, *J. Mater. Res.* 19:3-20, 2004.
- [70] Marco P. E. Wenger, Laurent Bozec, Michael A. Horton and Patrick Mesquida, Mechanical Properties of Collagen Fibrils, *Biophys. J.*, 93:1255-1263, 2007.
- [71] Mathworks. Matlab. Disponível em: <http://www.mathworks.com/products/matlab>. Acesso em 07/11/2010.