



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Centro de Ciências

Departamento de Física

**Propriedades Mecânicas de Cimento Asfáltico  
RTFOT e adicionados de PPA e LCC  
por Microscopia de Força Atômica.**

---

**Priscilla Noronha Cavalcante**

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

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

Departamento de Física

**Propriedades Mecânicas de Cimento Asfáltico  
RTFOT e adicionados de PPA e LCC  
por Microscopia de Força Atômica.**

---

**Priscilla Noronha Cavalcante**

Dissertação aprovada no dia 17 de Fevereiro de 2012, em Fortaleza, Estado do Ceará,  
pela banca examinadora constituída pelos doutores:

---

Dr. Josué Mendes Filho  
Orientador, UFC, Brasil

---

Dra. Luciana Magalhães Rebelo Alencar  
Co-Orientadora, UFC, Brasil

---

Dra. Mariana Pelissari M. A. Baroni  
UFSP, Brasil

---

Dra. Sandra Aguiar  
UFC, Brasil

17 de Fevereiro de 2010

*A meu avô materno,  
que me deixou, além da imensa saudade,  
o amor aos livros e ao conhecimento.*

*“Viste o homem diligente na sua obra? Perante reis será posto; não permanecerá entre os de posição inferior.”*  
*Provérbios 22:29.*

# *Agradecimentos*

A Deus primeiramente, criador desse universo e suas leis, as quais me dedico a estudar.

Ao professor Dr. Josué Mendes Filho, por me acompanhar e orientar desde a graduação até aqui, acreditando e investindo em mim.

A Dra. Luciana Magalhães Rabelo Alencar, por sua amizade, seu imenso apoio e contribuição em cada pedaço desse trabalho.

Ao professor Dr. Jeanlex Soares de Souza e a professora Dr. Sandra de Aguiar Soares, por compartilharem seus conhecimentos contribuindo para a construção dessa dissertação.

Ao companheiro de curso Thiago, por sua ajuda nos meus primeiros passos com o AFM.

Aos professores do curso de pós-graduação, por compartilhar seu tempo e conhecimento.

Aos colegas de curso e funcionários do Departamento, que contribuíram direta ou indiretamente no desenvolvimento desse trabalho e na minha formação.

Aos Drs. Paulo Roberto N. Fernandes e Ana Ellen Valentim de Alencar, do Departamento de Química, que cederam as amostras e cederam os dados obtidos com reômetro de cisalhamento dinâmico.

Ao CNPq, pelo auxílio financeiro.

A minha família, pela educação que me deu, pelo sustento, apoio e principalmente, o amor incondicional e constante.

Ao meu amado noivo, Iramilson, pelo companheirismo, apoio e carinho a mim dedicados, estando comigo desde o início da minha vida acadêmica, e por ser o físico que mais amo.

# *Conteúdo*

**Lista de Figuras**

**Lista de Tabelas**

**Resumo**

**Abstract**

<b>1 O Cimento Asfáltico de Petróleo</b>	p. 15
1.1 Origem do CAP . . . . .	p. 17
1.2 Obtenção do CAP . . . . .	p. 18
1.3 Composição Química . . . . .	p. 20
1.3.1 Modelo Sol - Gel . . . . .	p. 22
1.4 Classificação do CAP . . . . .	p. 23
1.5 O CAP Aditivado . . . . .	p. 25
1.6 O CAP Envelhecido . . . . .	p. 27
<b>2 Microscopia de Força Atômica</b>	p. 29
2.1 Espectroscopia de Força . . . . .	p. 29
2.2 Análise da Microestrutura do CAP por Microscopia de Força Atômica: uma Revisão . . . . .	p. 33
<b>3 Propriedades Reológicas dos Materiais</b>	p. 41
3.1 Corpo Elástico Ideal . . . . .	p. 42
3.2 Fluido Viscoso Ideal . . . . .	p. 44

3.3	Viscoelasticidade . . . . .	p. 46
3.4	Medidas Oscilatórias ou Dinâmicas . . . . .	p. 47
3.5	Adesão . . . . .	p. 49
3.6	Atrito . . . . .	p. 50
3.7	Modelo de Hertz . . . . .	p. 52
<b>4</b>	<b>Metodologia</b>	p. 57
4.1	Preparação das Amostras . . . . .	p. 57
4.2	Obtenção das Curvas de Força: Técnica de Volume de Força . . . . .	p. 58
4.3	Cálculo da <i>Slope</i> . . . . .	p. 60
4.4	Microscopia de Força Lateral ( <i>Friction Mode</i> ) . . . . .	p. 61
4.5	Imagens de Fase . . . . .	p. 63
4.6	O Cálculo da Adesão . . . . .	p. 64
4.7	O Cálculo da Viscosidade . . . . .	p. 65
<b>5</b>	<b>Resultados e Discussões</b>	p. 68
5.1	Análise das Imagens Topográficas e de Fase . . . . .	p. 68
5.2	Análise das Imagens e Histogramas de Atrito . . . . .	p. 74
5.3	Análise dos Dados Extraídos das Curvas de Força . . . . .	p. 76
5.3.1	<i>Slope</i> das Curvas de Força . . . . .	p. 76
5.3.2	Módulo de Young e Viscosidade . . . . .	p. 78
5.4	Adesão . . . . .	p. 83
5.5	Análise Reológica via Reômetro de Cisalhamento Dinâmico . . . . .	p. 85
<b>6</b>	<b>Conclusões e Perspectivas</b>	p. 89
	<b>Referências</b>	p. 92
	<b>Apêndice A – Histogramas de Módulo de Young.</b>	p. 99

Apêndice B - Histogramas de Viscosidade e Adesão.

p. 108

Apêndice A - Histogramas de *Slope*.

p. 117

## *Lista de Figuras*

1	<i>Trinidad Lake Asphalt</i> : Depósito natural de asfalto. . . . .	p. 18
2	Esquema de destilação petróleo pesado. . . . .	p. 19
3	Esquema de destilação petróleo intermediário. . . . .	p. 20
4	Esquema de destilação petróleo leve. . . . .	p. 21
5	Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos. . . . .	p. 22
6	Modelo de micelas de Yen. . . . .	p. 23
7	Esquema de representação do ligante asfáltico de comportamento Sol e Gel. . . . .	p. 24
8	Exemplo de equipamento manual de medida de penetração e esquema do ensaio. . . . .	p. 24
9	Defeitos no pavimento. . . . .	p. 26
10	Esquema e exemplo de RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test). . . . .	p. 28
11	Cantileverer (a) retangular e (b) triangular para medida de AFM. . . . .	p. 30
12	Esquema do princípio de funcionamento de um AFM. . . . .	p. 31
13	Diagrama esquemático do potencial de interação entre a ponta de AFM e a superfície da amostra analisada. . . . .	p. 32
14	Relação de forças que atuam entre a agulha e amostra em função da distância que as separa. . . . .	p. 33
15	Diagrama esquemático da curva de deflexão (força) <i>versus</i> indentação durante uma medida de AFM. . . . .	p. 34
16	Diagrama comparativo entre as curvas de força produzidas em amostras com diferentes níveis de indentação. . . . .	p. 35

17	Imagens de modo não contato e mapas de dureza e adesão para amostras de CAP puro. . . . .	p. 36
18	Dureza relativa de amostras de CAP puro. . . . .	p. 37
19	Imagens de microscópio de luz refletida de ligante puro e após a precipitação de asfaltenos. . . . .	p. 38
20	Imagens topográfica e de fase dos ligantes AAK, AAF, PC e AAN . . .	p. 39
21	Relação entre o conteúdo de metais a a fase catana. . . . .	p. 40
22	Deformação de sólidos. . . . .	p. 42
23	Razão de Poisson. . . . .	p. 43
24	Cisalhamento de um fluido viscoso entre duas placas. . . . .	p. 44
25	Modelo de Rouse-Zim: modelo de rolamento-mola. . . . .	p. 46
26	Arranjo de moléculas no modelo de rolamento-mola. . . . .	p. 47
27	Curvas de adesão representando diferença de adesão entre amostras. . .	p. 50
28	Atrito entre duas superfícies. . . . .	p. 51
29	Ação das forças normais e laterais sobre o cantilever. . . . .	p. 52
30	Intervalo de ajuste sobre a região de indentação para o cálculo de $z_0$ . .	p. 56
31	Microscópio de Força Atômica. . . . .	p. 58
32	Preparação das amostras: aquecimento. . . . .	p. 59
33	Lamínulas de vidros preparadas. . . . .	p. 60
34	Curvas de força em um procedimento de FV. . . . .	p. 61
35	Cálculo da <i>Slope</i> . . . . .	p. 62
36	Direção de varredura do cantilever nas medidas de força lateral. . . . .	p. 63
37	Esquema de microscopia de força lateral. . . . .	p. 63
38	Esquema representativo das medidas de imagens de fase. . . . .	p. 64
39	Cálculo da adesão a partir do pico da curva de força na retração. . . . .	p. 65
40	Cálculo da adesão a partir do trabalho das forças adesivas. . . . .	p. 65
41	Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP puro. . . . .	p. 69

42	Esquema simplificado da estrutura coloidal do betumem. . . . .	p. 70
43	Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP adicionado de PPA.	p. 71
44	Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP adicionado de LCC.	p. 72
45	Representação esquemática dos constituintes químicos presentes na composição do LCC. . . . .	p. 73
46	Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP RTFOT. . . . .	p. 74
47	Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP RTFOT. . . . .	p. 75
48	Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP RTFOT. . . . .	p. 76
49	Histogramas de atrito das quatro amostras em estudo. . . . .	p. 77
50	Mapas de atrito das amostras analisadas. . . . .	p. 78
51	Gráfico de <i>slope</i> produzido sobre o vidro em diferentes taxas de varredura.	p. 79
52	Gráfico dos valores de <i>slope</i> produzidos a partir das curvas de aproximação e em diferentes frequências. . . . .	p. 79
53	Mapas de <i>slope</i> das amostras analisadas. . . . .	p. 80
54	Gráfico dos valores de módulo de Young das curvas de aproximação em diferentes frequências. . . . .	p. 81
55	Gráfico dos valores de módulo de Young das curvas de retração em diferentes frequências. . . . .	p. 82
56	Gráfico dos valores de módulo de Young da curva média produzida a partir das curvas de aproximação e retração em diferentes frequências. . . . .	p. 82
57	Gráfico dos valores de viscosidade produzidos a partir das curvas de aproximação e retração em diferentes frequências. . . . .	p. 83
58	Gráfico dos valores de adesão máxima produzidos a partir das curvas de retração em diferentes frequências. . . . .	p. 85
59	Gráfico dos valores de trabalho das forças adesivas produzidos a partir das curvas de retração em diferentes frequências. . . . .	p. 85
60	Curvas de força individuais das amostras. . . . .	p. 86
61	Curva mestra dos valores de $G^*$ , em função da frequência, dos ligantes antes do RTFOT. . . . .	p. 87

62	Curva mestra dos valores de $\tan \delta$ , em função da frequência, dos ligantes antes do RTFOT. . . . .	p.87
----	---	------

## *Lista de Tabelas*

1	Características dos ligantes asfálticos classificados por análise morfológica via AFM. Adaptado de [87, 37]. . . . .	p. 38
2	Fracionamento SARA das amostras analisadas. . . . .	p. 73
3	Tabela dos dados de <i>slope</i> das curvas de aproximação obtidas para as amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA. . . . .	p. 77
4	Tabela dos valores de módulo de Young obtida por meio da análise das curvas de aproximação das amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA. . . . .	p. 80
5	Tabela dos valores de módulo de Young obtida por meio da análise das curvas de retração das amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA. . . . .	p. 81
6	Tabela dos valores de módulo de Young obtida por meio da análise da média das curvas de aproximação e retração das amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA. . . . .	p. 81
7	Tabela dos valores de viscosidade obtida por meio das curvas de força produzidas nas amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA. . . . .	p. 83
8	Tabela dos valores de adesão máxima obtida por meio das curvas de retração produzidas nas amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA. . . . .	p. 84
9	Tabela dos valores de trabalho das forças adesivas obtida por meio das curvas de retração produzidas nas amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA. . . . .	p. 84
10	Valores de $G^*$ , em função da frequência, dos ligantes antes de RTFOT. . . . .	p. 86
11	Valores da $\tan \delta$ em função da frequência dos ligantes antes RTFOT. . . . .	p. 88

# *Resumo*

O estudo reológico do Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) é de fundamental importância para a determinação de seu desempenho na pavimentação de estradas. Usualmente, os parâmetros reológicos deste material são obtidos por meio de ensaios dinâmicos através de um reômetro de cisalhamento. O presente trabalho, tem por objetivo estudar as propriedades microreológicas do CAP através da técnica de espectroscopia de força utilizando um microscópio de força atômica. A Microscopia de Força Atômica (AFM) mostra ser uma ferramenta útil na investigação de propriedades mecânicas de sistemas microscópicos. O princípio básico de atuação do AFM é medir as forças micromecânicas entre a sonda do equipamento e a amostra analisada, podendo-se obter não apenas o mapa topográfico da superfície em análise, mas também informações a respeito de suas propriedades reológicas tais como, elasticidade, viscosidade, adesão, atrito, entre outras, assim como observar regiões onde essas propriedades diferem numa mesma amostra. Amostras de CAP puro 50/70, CAP envelhecido (RTFOT), e aditivado com 2% de LCC e 1% de PPA foram analisadas. A partir dos dados das curvas de força obtidas com o AFM, com base em uma ferramenta computacional desenvolvida para esse tipo de análise, foram obtidos o módulo de Young, a viscosidade, a adesão dos filmes de CAP analisados. Os dados que são gerados com o AFM são analisados com base em alguns modelos teóricos, utilizados na confecção de um software desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Microscopia Avançada (LMA) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará. O cálculo da adesão foi realizado de duas formas: o cálculo da forma máxima de adesão entre a sonda e a amostra e o trabalho total das forças adesivas. Para cada tipo de amostra foram confeccionados 3 lamínulas, as quais seriam usadas para fazer as medidas no AFM, e cada lamínula, analisadas em 3 regiões diferentes de  $50\ \mu\text{m}$  X  $50\ \mu\text{m}$ . As identificações foram realizadas em 4 frequências diferentes: 0,5 hz, 1 hz, 5 hz e 28 hz. Foram obtidos também imagens de fase, imagens topográficas e imagens de atrito para cada tipo de amostra. A análise do CAP através do AFM tem mostrado ser uma nova ferramenta na análise desse material. Além da obtenção das grandezas mecânicas, a microestrutura do ligante é investigada. As imagens observadas podem ajudar a esclarecer a estrutura molecular do ligante, assim como comparar com os modelos utilizados para descrever tais estruturas.

# *Abstract*

The rheological study of asphalt cement (AC) has an fundamental importance for its performance in manufacture of roads. The rheological parameters of this material are usually obtained by means of a dynamic shear rheometer. The present work aims to study microreological properties of asphalt cement by force microscopy using an atomic force microscope (AFM). The atomic force microscope has shown to be a useful tool in investigation of mechanical properties of microscopic systems. The basic principle of AFM is to measure the micromechanical forces between the probe and the analyzed sample. It can be obtained not only topographic maps of the surface, but also information about the rheological properties of material, such as: elasticity, viscosity and adhesion, among others, as well as observing regions which have different properties on the same sample. Samples of pure AC 50/70, aged AC and added with 2% LCC and 1% PPA were analyzed. The data of force curves acquired with the AFM were used in a software developed by research group of the Advanced Microscopy Laboratory (LMA), in the Department of Physics, Universidade Federal do Ceará, written in MATLAB. It was obtained the Young's modulus, viscosity, adhesion and slope of samples. The adhesion was calculated with two methods: calculating the maximum adhesion force between the probe and the sample and the total work of adhesive forces. For each kind of sample were made three coverslips for measurements, and each coverslip was analyzed in three different regions of  $50 \times 50 \mu\text{m}$ . The indentation was performed in four different frequencies: 0,5 Hz, 1 Hz, 5 Hz and 28 Hz. Phase image, topographic and friction image have also been obtained for each kind of sample. The analysis of the AC by AFM has been shown to be a new tool. In addition to mechanical quantities, the microstructure of the AC is investigated. The images may help clarify the molecular structure of the AC and compared to the models used to describe such structures.

# *1 O Cimento Asfáltico de Petróleo*

O estudo reológico do cimento asfáltico de petróleo (CAP) é de fundamental importância na determinação de seu desempenho na pavimentação de estradas. O aumento do volume de tráfego, do peso dos caminhões e da carga por eixo, fez surgir uma demanda na obtenção de um pavimento com revestimento de maior resistência, diminuindo a necessidade de intervenções localizadas nos pavimentos, aumentando, desta forma, a sua vida útil [1]. A susceptibilidade à temperatura e ao tempo de carregamento do CAP é uma variável importante no seu desempenho. Os cimentos asfálticos de petróleo precisam apresentar um bom desempenho reológico numa ampla faixa de temperatura, fornecendo flexibilidade em baixas temperaturas e rigidez a altas temperaturas para evitar trincas por fadiga e deformações permanentes.

Essa necessidade levou ao desenvolvimento de asfaltos modificados. Polímeros, aditivos e rejeitos industriais podem conferir ao CAP melhoria nas suas propriedades mecânicas, garantindo uma maior resistência, menor custo de manutenção, e até mesmo contribuir na redução da poluição, a partir do uso de aditivos que não sejam nocivos ao meio ambiente. Os modificadores de ligantes asfálticos surgem como uma melhor opção no aprimoramento das propriedades térmicas, reológicas e mecânicas dos pavimentos [1, 2].

Entre os aditivos utilizados na melhoria do CAP, estão o PPA (ácido polifosfórico) e o LCC (líquido da casca castanha de caju). O primeiro é um ácido inorgânico e o segundo é um subproduto da indústria de beneficiamento da castanha. A adição do PPA ao ligante traz como vantagem o aumento da resistência à deformação permanente e a trinca por fadiga, além de maior adesividade [3]. A adição do LCC entra no contexto da chamada "Química Verde", sendo considerado vantajoso seu uso por ser um aditivo ecológico e bio-disponível [4]. O LCC diminui a viscosidade do ligante, aumenta a adesão e, quando adicionado com algum polímero, melhora a compatibilização polímeros/ligante [4, 5, 6]. O PPA e o LCC constituem os aditivos utilizados nesse trabalho, onde foram analisadas amostras de CAP puro, CAP com 1% de PPA e CAP com 2% de LCC.

O ligante, como outras substâncias orgânicas, é afetado pela presença do oxigênio e pela radiação ultravioleta. O seu envelhecimento pode ocorrer durante a usinagem, durante a estocagem e durante seu tempo de uso. O envelhecimento do CAP também é um problema para a pavimentação, pois o ligante sofre alterações químicas que refletem nas suas propriedades mecânicas [7]. Com o envelhecimento, ocorre o aumento da viscosidade e o ligante torna-se mais frágil, comprometendo seu comportamento frente aos esforços repetitivos. O processo que simula o envelhecimento do ligante ocorrido durante a usinagem e compactação da mistura asfáltica é o RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*), chamado também de estufa de filme fino rotativo [8]. Esse tipo de ensaio é realizado em amostras de ligante, para o estudo comparativo dessas amostras com amostras de ligante não envelhecido.

Usualmente, os parâmetros reológicos do CAP são obtidos por meio de ensaios dinâmicos através de um reômetro de cisalhamento. O presente trabalho tem por objetivo estudar as propriedades microreológicas do ligante asfáltico através da técnica de microscopia de força atômica. A microscopia de força atômica se tornou uma ferramenta fundamental em vários campos de pesquisa, tais como em análise de superfícies, engenharia de materiais, bioquímica e biologia. Além de ser de grande importância para o estudo das interações superficiais do ponto de vista teórico [9]. O AFM não se limita a obtenção de imagens, mas possui técnicas poderosas que permitem a análise de forças e propriedades em escala nanométrica. O microscópio é composto basicamente por uma ponta ou sonda, que varre a superfície da amostra. O que é registrado é a força de interação entre os átomos da ponta e da amostra, permitindo a construção de uma curva de força. Através dos dados da curva de força várias propriedades mecânicas podem ser analisadas, como a dureza do material, módulo de elasticidade, viscosidade e adesão [10, 11].

Neste trabalho, a microscopia de força atômica foi utilizada com o intuito de verificar as mudanças ocorridas com o ligante puro devido à utilização dos aditivos e seu envelhecimento, e seus resultados foram comparados aos dados obtidos com o reômetro. O uso do AFM possibilita uma visão microscópica das propriedades do CAP, observa-se as diferentes estruturas que compõe o ligante, assim como suas diferentes propriedades químicas e físicas.

## 1.1 Origem do CAP

O CAP é um dos materiais de construção mais antigos utilizados pelo homem. Foi utilizado na Mesopotâmia como aglutinante em trabalhos de alvenaria e em construções de estradas [12]. Seu uso também foi empregado como impermeabilizante em reservatórios de água. Ele é citado nos relatos bíblicos durante a construção da arca de Noé e como material empregado pelos egípcios nos trabalhos de mumificação. São inúmeras as aplicações do asfalto, tais como em pavimentos, impermeabilização, proteção à corrosão, uso elétrico, sendo a pavimentação uma das aplicações mais importante e mais usual [13].

Atualmente, a maioria do CAP produzido é destinado à pavimentação. No Brasil, cerca de 95% é destinado a essa utilização, enquanto que os outros 5% são empregados em aplicações industriais [12]. As funções mais relevantes do asfalto na pavimentação são de aglutinação e impermeabilização. Como um material aglutinante, ele gera uma ligação entre os agregados (areias, pedras e rochas minerais em seu estado natural), garantindo resistência à ação mecânica de desagregação produzida pelas cargas dos veículos. A impermeabilização impede a penetração da água proveniente das chuvas, evitando danos à estrutura do pavimento [12, 14].

A palavra asfalto é comumente usada na literatura para designar a mistura do ligante asfáltico com os agregados e o filler<sup>1</sup> na formação do pavimento. Entretanto, a definição mais correta de asfalto seria de um material sólido ou semi-sólido, que aparece na natureza ou é derivado do petróleo, fundindo-se gradualmente pelo calor. O asfalto é constituído predominantemente de uma mistura de hidrocarbonetos pesados solúvel em bissulfeto de carbono [14], contendo ainda outros materiais como oxigênio, nitrogênio e enxofre [16]. É um material derivado do petróleo ou natural, adesivo, à prova de água, completamente (ou quase que completamente - cerca de 99%) solúvel em tolueno, muito viscoso e praticamente sólido em temperatura ambiente [17].

O asfalto pode ser encontrado naturalmente em jazidas (Fig.1) ou obtido pelo refino do petróleo. Os asfaltos naturais ocorrem em depressões na crosta terrestre, e são produto de depósitos de petróleo que sofrem uma destilação natural pela ação do vento e do sol. Os gases e óleos leves são retirados, restando um resíduo muito duro, que é o asfalto natural [8, 18].

Quanto à sua utilização, o asfalto é classificado como asfalto para a pavimentação e asfalto industrial. É de interesse desse trabalho analisar apenas o primeiro tipo, em

---

<sup>1</sup>Material mineral, pulverizado bem fino, para preenchimento [15].



Pitch Lake - Trinidad: depósito natural de asfalto.

Figura 1: *Trinidad Lake Asphalt* é um dos maiores depósitos naturais de asfalto do mundo. Retirado de [19].

especial, o cimento asfáltico de petróleo (CAP) e sua modificação por aditivos como o LCC (Líquido da Castanha de Caju) e o PPA (Acido Polifosfórico), que são misturados ao asfalto com a finalidade de alterar suas propriedades químicas e reológicas, melhorando-as. Entre os asfaltos de pavimentação, encontram-se ainda os asfaltos diluídos e as emulsões asfálticas [16], que não entram no escopo desse trabalho.

Chamamos de ligante asfáltico ou cimento asfáltico de petróleo (CAP) o asfalto obtido na destilação do petróleo nas refinarias. O ligante asfáltico comporta-se como sólido não-cristalino a baixas temperaturas ou durante a aplicação de uma carga por um tempo muito curto; e como fluido viscoso a altas temperaturas ou quando a aplicação da carga é por um tempo muito longo [20]. É impermeável à água e pouco reativo. Apesar da baixa reatividade química, esse material sofre envelhecimento por oxidação lenta causada pelo contato com o ar, a água e devido a temperatura [7].

## 1.2 Obtenção do CAP

A obtenção do CAP é feita através de refinação do petróleo. A quantidade de asfalto contida pode variar de 10 a 70% [16]. O processo de obtenção do ligante é realizado através da destilação do óleo cru (petróleo bruto). A destilação é um processo físico de separação, baseado na diferença entre os pontos de ebulição dos vários componentes de uma mesma mistura líquida. Os pontos de ebulição dos hidrocarbonetos aumentam com suas massas moleculares, tornando possível a vaporização de componentes leves, intermediários e alguns pesados, com a variação das condições de aquecimento do óleo

cru.

O petróleo, quanto à proporção de asfalto contido nele, pode ser classificado em pesado, leve e intermediário [16]. Para o petróleo pesado, um CAP de consistência adequada para a pavimentação pode ser obtido apenas com um estágio na destilação a vácuo (Fig. 2). Já para o petróleo intermediário são necessários dois estágios no processo de destilação: atmosférica e a vácuo (Fig. 3). Nesse tipo de destilação, o óleo cru é bombeado para a unidade onde é aquecido convenientemente seguindo para a torre de destilação atmosférica, sendo parcialmente vaporizado. As frações mais leves vaporizam e sobem na torre. Essas frações são condensadas ao longo da torre e esses produtos retirados, constituindo a gasolina e o gás liquefeito de petróleo (GLP).



Figura 2: Esquema de destilação de petróleos pesados. Adaptado de [21].

As frações mais pesadas permanecem no estado líquido e depositam-se no fundo, sendo novamente aquecidas e encaminhadas para a torre de funcionamento a vácuo. Nesse estágio, a temperatura e a pressão são controladas de modo a permitirem o ajuste da consistência desse resíduo, obtendo-se assim o asfalto.

Se o petróleo é do tipo leve, a destilação também é efetuada através desses dois estágios, mas inclui-se um processo de extração após o segundo estágio, denominado de desasfaltação (Fig. 4). Esse processo consiste na extração dos resíduos de vácuo com uma mistura de propano/butano a pressão e temperaturas controladas [22, 23]. O produto obtido é rico em asfaltenos e pobre em saturados, sendo necessária diluição para enquadramento nas especificações de CAP [16, 18, 21].

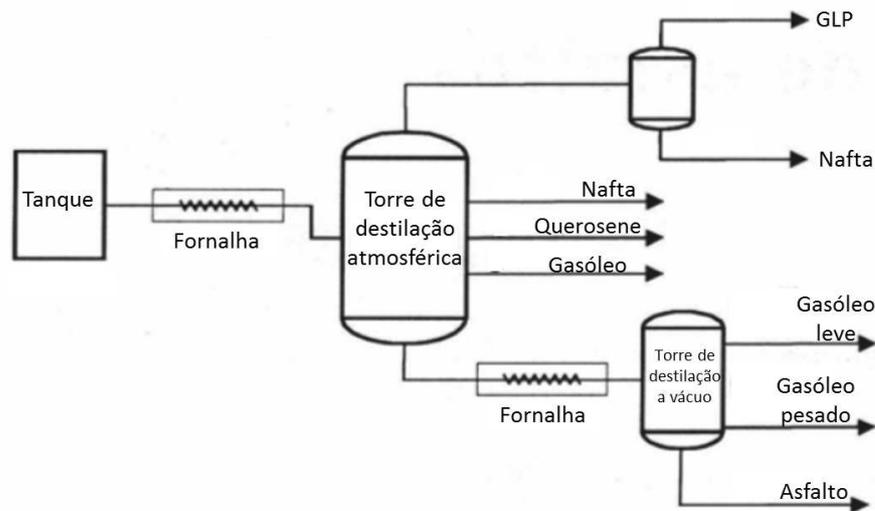


Figura 3: Esquema de destilação petróleo intermediário. Adaptado de [21].

### 1.3 Composição Química

Os ligantes asfálticos são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio), unidos por ligação covalente. Os CAPs provenientes de petróleos brasileiros têm baixo teor de enxofre e de metais, e alto teor de nitrogênio [22].

Os petróleos diferem das suas propriedades físicas e químicas, possuindo composições distintas dependendo da sua fonte de origem. Por consequência, as características e composição do ligante vão depender da fonte do petróleo bruto [16, 24].

A composição do ligante também varia de acordo com o fracionamento a que ele se submete. O método mais moderno atualmente empregado separa o CAP em hidrocarbonetos saturados (S), hidrocarbonetos aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A), sendo conhecido como método de separação SARA.

Os asfaltenos são compostos aromáticos com mais de cinco anéis benzênicos condensados e possuem grande polaridade. São sólidos amorfos pretos ou marrons. Tem maior peso molecular e maior teor de heteroátomos, são solúveis em solventes aromáticos, como o tolueno [16]. A quantidade de asfaltenos tem grande efeito nas características reológicas do CAP: quanto maior o percentual de asfaltenos, mais duro e mais viscoso será o ligante [16, 8]. Em geral os asfaltenos constituem de 5 a 25% do CAP [23].

As resinas são materiais solúveis em n-heptano, sólidos ou semi-sólidos marrom-escuros, sendo de natureza polar e fortemente adesiva. São compostas de hidrogênio

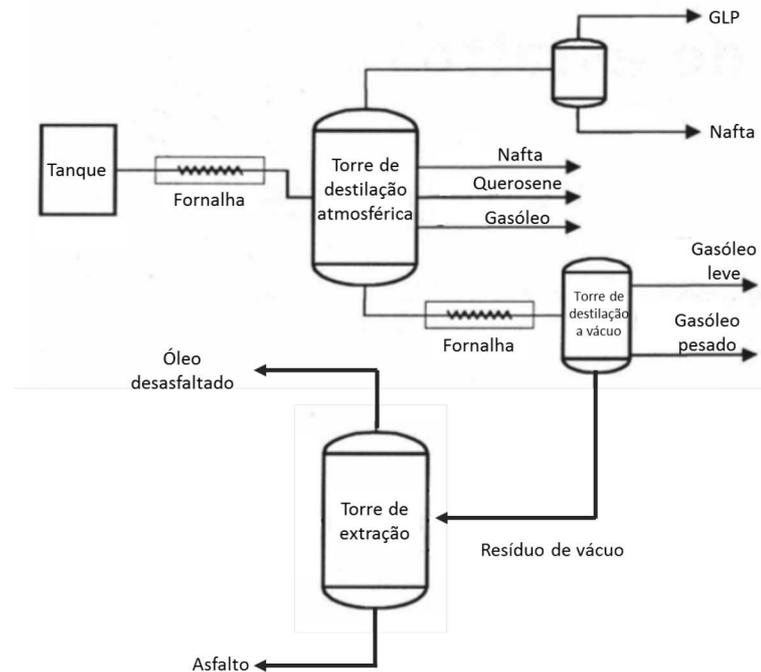


Figura 4: Esquema de destilação petróleo leve. Adaptado de [21].

e carbono, com pequena proporção de oxigênio, enxofre e nitrogênio. As proporções de resinas e asfaltenos governam o comportamento definido como Sol ou como Gel do ligante [8, 16].

De baixa massa molar e em maior proporção no asfalto, os componentes aromáticos formam um líquido viscoso amarelo polar, com cadeias não-saturadas de carbono e constituindo de 40 a 65% do asfalto. Os saturados são cadeias retas e ramificadas de hidrocarbonetos. São óleos viscosos não-polares transparentes, compondo de 5 a 20% dos asfaltos. Evidências experimentais sugerem que os óleos se encontram em um estado contínuo de agregados coloidais, no qual os asfaltenos se agregam e as resinas encontram-se adsorvidas na sua superfície [26, 27, 28, 29].

De acordo com a literatura, os saturados têm influência negativa na suscetibilidade térmica, assim como as resinas, e em maior concentração amolecem o produto. Os aromáticos agem como plastificadores. As resinas contribuem para a melhoria da ductibilidade e a dispersão dos asfaltenos. Os asfaltenos, por sua vez, contribuem para a melhoria da suscetibilidade térmica e aumento da viscosidade [22, 30].

A proporção de cada fração desses componentes nos ligantes asfálticos varia de acordo com o óleo de origem e com o processo de produção, sendo que depois de aplicado nas obras, há variação das proporções de seus compostos ao longo do tempo: o conteúdo

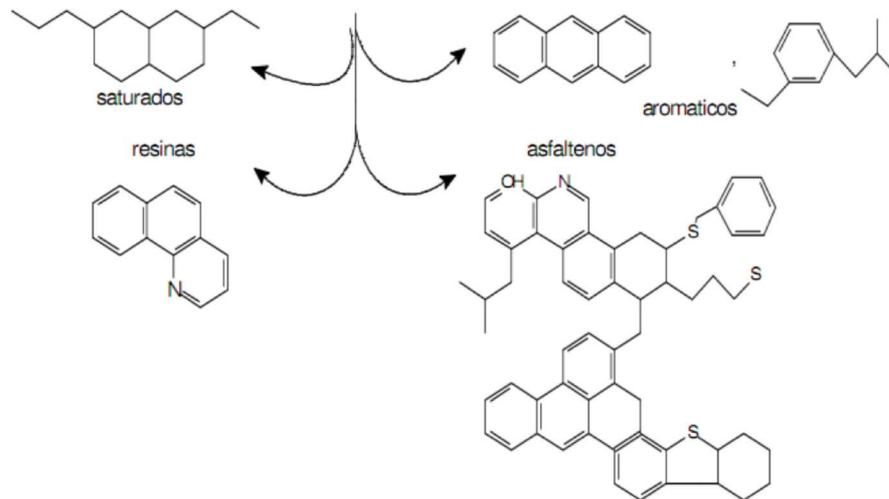


Figura 5: Estruturas representativas das quatro frações betuminosas: saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos [25].

de asfaltenos aumenta proporcionalmente, o de resinas praticamente se mantém, o de aromáticos decresce, e o teor de saturados é pouco variável [16].

Embora a composição química possa ser relacionada com as propriedades físicas dos vários componentes do CAP, nota-se que os asfaltos de composição químicas diferentes podem apresentar características físicas similares, desde que derivados de óleos diferentes. Isso faz com que seja mais difícil definir componentes individuais mínimos em termos químicos para garantir o comportamento adequado de um determinado ligante do ponto de vista de desempenho na pavimentação [30].

### 1.3.1 Modelo Sol - Gel

Em 1920 foi sugerido pela primeira vez por Nellenstyen, que materiais betuminosos formavam uma estrutura coloidal, de acordo com as observações feitas pelo efeito Tyndall em betume <sup>2</sup>. Tal efeito consiste no espalhamento ou dispersão da luz provocada por partículas de uma dispersão coloidal [7, 32].

Um colóide é uma mistura que consiste de grandes moléculas simples, dispersas em uma segunda substância. O CAP é descrito como uma dispersão coloidal de asfaltenos

<sup>2</sup>Observação ultramicroscópica do movimento browniano de asfaltenos em solução, e a não difusão através das membranas [7, 32]

em saturados e aromáticos, conhecidos por maltenos, imersos em resinas, que são como micelas<sup>3</sup> diretas e reversas, ou seja, grupos polares orientados para fora ou para o centro. Esse modelo é conhecido como modelo de Yen ou modelo de micelas [22, 33].

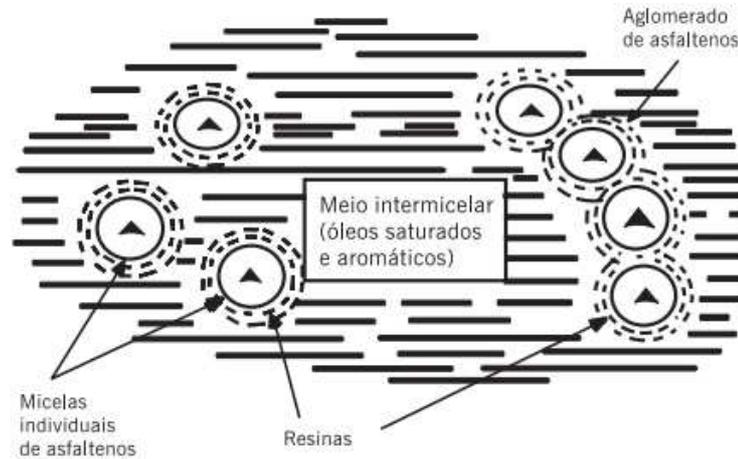


Figura 6: Modelo de micelas de Yen [34].

Quando há quantidade suficiente de resinas e aromáticos, os asfaltenos formam micelas com boa mobilidade e resultam em ligantes conhecidos como Sol [16]. Comportam-se como fluidos Newtonianos, cuja viscosidade é independente da tensão de cisalhamento e não apresentam resposta elástica. Entretanto, se as frações não estiverem bem balanceadas, haverá formação de estruturas de pacotes de micelas com vazios internos e resultarão em ligantes de comportamento conhecido como Gel. Estes apresentam resposta elástica após o estágio inicial de deformação [22, 30, 32]. Tem-se ainda o modelo sol-gel, que corresponde ao modelo viscoelástico.

Todas as propriedades do CAP variam muito com a temperatura, por isso a característica de suscetibilidade térmica de cada ligante torna-se extremamente importante para o comportamento futuro do pavimento [35].

## 1.4 Classificação do CAP

Para caracterizar um determinado asfalto como adequado à pavimentação, ele deve obedecer a certas especificações. Tais especificações são determinadas a partir de medidas simples de características físicas do ligante. As duas principais características utilizadas são a dureza e a resistência ao fluxo. A dureza é medida através da penetração de uma agulha padrão na amostra de ligante, enquanto a resistência ao fluxo, através de ensaios de viscosidade.

<sup>3</sup>Uma micela é um aglomerado de moléculas em uma solução coloidal.

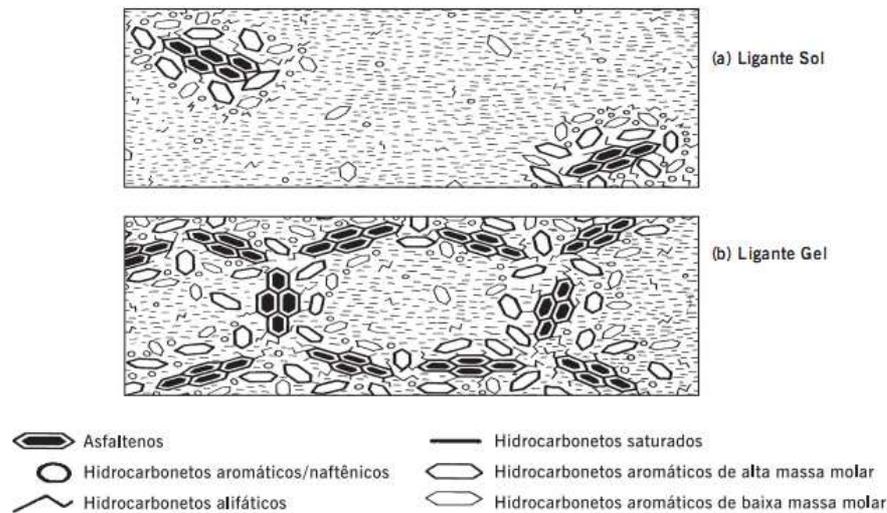


Figura 7: Esquema de representação do ligante asfáltico de comportamento Sol e Gel [23].

Ao longo do tempo, foram acrescentados outros critérios que são associados a ensaios empíricos, que, a princípio, tentam avaliar indiretamente o desempenho futuro do ligante nas obras de pavimentação.

A penetração é a profundidade, em décimos de milímetros, que uma agulha de massa padronizada (100g) penetra numa amostra de volume padronizado de cimento asfáltico, por 5 segundos, à temperatura de 25°C. São realizadas três medidas individuais de penetração em cada ensaio, sendo a média dos três valores 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 Figura 8 mostra o arranjo experimental para as medidas de penetração.

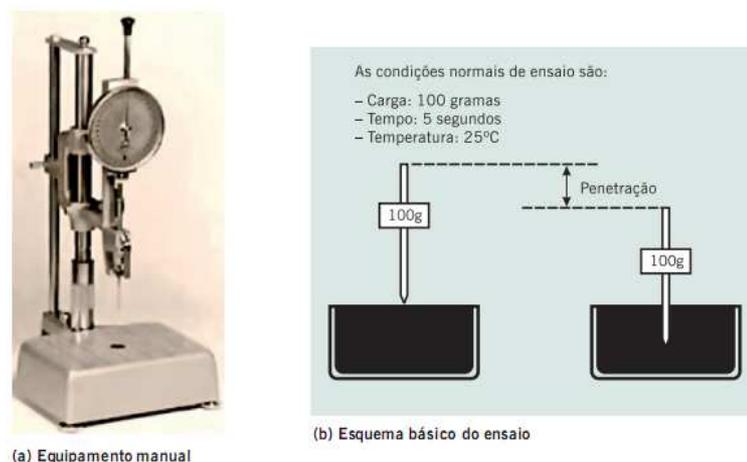


Figura 8: Exemplo de equipamento manual de medida de penetração e esquema do ensaio [16].

Classifica-se como CAP duro quando a penetração está entre  $30$  e  $45 \times 10^{-1}$  mm; CAP médio quando a penetração está entre  $50-70$  e  $85-100 \times 10^{-1}$  mm; e CAP mole para a penetração entre  $150$  e  $200 \times 10^{-1}$  mm. Podem, então, ser observado 4 tipos de CAP:

- CAP 30-40;
- CAP 50-70 (ligante utilizado neste trabalho);
- CAP 85-100;
- CAP 150-200.

A viscosidade é a resistência do fluxo ao escoamento. Essa propriedade é usada também na classificação do cimento asfáltico, por ser importante na determinação da consistência adequada para a aplicação do CAP na pavimentação, como no revestimento adequado dos agregados. O aparelho utilizado para medir viscosidade é chamado viscosímetro.

Outras formas de caracterizar o CAP seriam através de ensaio de ponto de amolecimento, que consiste em medir a temperatura na qual o asfalto amolece quando aquecido sob certas condições e atinge uma determinada condição de escoamento; ensaio de ductilidade, que é a capacidade do material de alongar-se em forma de filamento, avaliando indiretamente a coesão do ligante; ensaio de solubilidade, usado na determinação do grau de pureza do CAP; suscetibilidade térmica, que mede a sensibilidade da consistência do ligante à variação da temperatura; entre outros.

## 1.5 O CAP Aditivado

A busca para melhorar o desempenho dos pavimentos asfálticos levou ao desenvolvimento e uso de asfaltos modificados. Estudos mostram que o uso de aditivos contribui de maneira efetiva para a redução da formação das trilhas de roda, da desagregação do revestimento e do trincamento térmico e por fadiga [2]. A Figura 9 mostra os principais defeitos encontrados no pavimento.

O PPA ou ácido polifosfórico é um ácido inorgânico e sua utilização como aditivo na modificação do ligante asfáltico é uma prática recente [27]. O modificador, quando adicionado ao ligante puro, em muitos casos, é disperso no ligante. Em outros, tal modificador reage com o CAP, sendo esse o caso do PPA. Entretanto, a natureza dessa reação

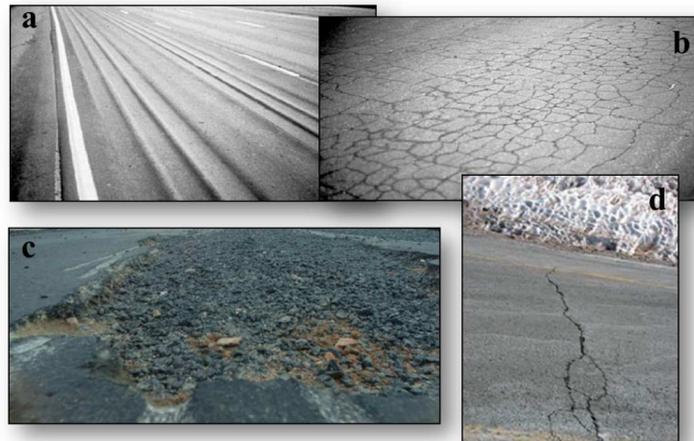


Figura 9: (a) Deformação permanente.(b) Trincamento por fadiga.(c) Desagregação.(d) Trincamento térmico. Adaptado de [16] e [36]

ainda é pouco compreendida [9]. Autores relatam que o asfalto modificado por PPA apresenta melhoras nas propriedades dos ligantes, principalmente nas propriedades reológicas [24, 37].

Estudos também mostram que a adição de PPA ao ligante reduziu a penetração com o acréscimo do teor de ácido, aumentou o ponto de amolecimento, o ligante tornou-se mais viscoso e houve uma melhora, na susceptibilidade térmica [38, 1, 3]. Fillipis *et al.* registrou ainda um aumento da resistência ao envelhecimento [38] e Fernandes *et al.* [3] registrou um aumento do módulo complexo  $G^*$  em baixas frequências (altas temperaturas) e diminuição do valor da tangente de perda (ou ângulo de fase). O módulo complexo ( $G^*$ ) está relacionada à resistência do material em diferentes velocidades de cisalhamento e o ângulo de fase ( $\delta$ ) fornece informações sobre a razão entre a resposta elástica e viscosa durante o processo de cisalhamento. Um alto valor do módulo complexo representará maior rigidez, o que reflete uma maior resistência à formação permanente em temperaturas altas; enquanto que um menor ângulo de fase representará uma maior resposta elástica, indicando que o PPA proporciona mais elasticidade ao ligante.

A literatura sugere que o ácido polifosfórico atua dispersando os asfaltenos [24, 37, 39]. Orange observou em seu trabalho um decréscimo na penetração e acréscimo no ponto de amolecimento, assim como uma melhoria na elasticidade do ligante (decrécimo do ângulo de fase) [39]. Segundo ele, o ácido pode modificar a composição química, aumentando o teor de asfaltenos e de resinas.

O líquido da castanha de caju (LCC) é um subproduto da indústria de beneficiamento da castanha, e tem se tornado uma valiosa matéria-prima para a indústria petroquímica.

Por se tratar de uma matéria prima local e produto do cajueiro, uma planta nativa brasileira, o LCC apresenta uma série de vantagens com relação à degradação do meio ambiente e vantajoso do ponto de vista econômico por ser um produto natural. O cardanol, um de seus principais componentes, vem sendo testado como anti-oxidante para combustíveis e lubrificantes [40]. Além das propriedades anti-oxidantes, o LCC apresenta também características surfactantes que contribuem potencialmente para a compatibilização de ligantes asfálticos modificados, por exemplo, por polímeros [4].

Sua utilização associado aos polímeros têm sido frequentemente estudada. O que se observa em alguns estudos é que a adição de LCC reduz a viscosidade do CAP aditivado, recurso útil para reduzir a viscosidade e assim diminuir os custos de energia com o processamento do asfalto modificado [4, 5, 6]. Outros resultados são o aumento do módulo complexo, a resposta elástica do ligante diminui (quando comparada ao ligante + polímero) e o efeito positivo quanto a estabilidade à estocagem, conferindo a mistura ligante + polímero + LCC uma boa estabilidade coloidal e minimizando a separação de fases dos componentes da mistura [4].

## 1.6 O CAP Envelhecido

O ligante asfáltico possui uma estrutura bastante complexa com uma lenta evolução dependente da temperatura, devido ao seu processo de organização molecular que está longe de ser totalmente compreendido. Suas moléculas podem evoluir irreversivelmente através do envelhecimento químico, que é causado pelas reações de oxidação (principal causa), polimerização e, em menor extensão, a evaporação de componentes mais leves [41, 42, 43]. Como resultado, o envelhecimento químico leva a um endurecimento do material [41, 44], o qual por sua vez aumenta a probabilidade de craqueamento [45]. A susceptibilidade de um dado ligante ao envelhecimento depende da fonte de óleo cru e do processo de manufatura do ligante.

O ligante sofre envelhecimento desde o processo de usinagem. A alta temperatura empregada e a presença do ar durante a usinagem, tornam a oxidação intensa [30]. Para simular o envelhecimento sofrido pelo CAP em condições semelhantes as da usinagem, é realizado o processo de envelhecimento chamado RTFOT [8].

Neste ensaio, são fixados em uma prateleira vertical rotativa, oito recipientes cilíndricos de vidro contendo 35 gramas de ligante. Durante o ensaio, o ligante flui continuamente em volta da superfície interna de cada recipiente, como uma película relativamente fina

com ar pré-aquecido periodicamente, soprado de dentro de cada vidro. A amostra que consiste de um filme fino de material asfáltico é aquecido em um forno por 85 minutos à temperatura de 163 °C com ventilação (Fig. 10).



Figura 10: Esquema e exemplo de RTFOT (*Rolling Thin Film Oven Test*). [16].

O envelhecimento químico também se dá em longo prazo, quando o CAP é exposto à radiação e substâncias que reagem com o ligante, como por exemplo, águas ácidas e sulfatadas, óleos, graxas, lubrificantes e combustíveis de veículos.

O processo de oxidação do ligante produz uma modificação nas frações constituintes do ligante. Ocorre um decréscimo no conteúdo de aromáticos e um subsequente aumento no conteúdo de resina. O que afirma a literatura é que os aromáticos se transformam em resinas que por sua vez se transformam em asfaltenos. O conteúdo de saturados permanece essencialmente o mesmo, o que pode ser explicado pela sua baixa reatividade [41, 44]. Os asfaltenos são mais reativos frente ao oxigênio, seguidos das resinas, aromáticos e saturados. Os grupos polares oxigenados tendem a se associar, formando micelas de alto peso molecular, provocando o aumento da viscosidade. O conteúdo de asfaltenos tem grande importância nas propriedades e desempenho do ligante. Seu excesso (mais de 30%) provoca a perda da elasticidade do ligante, tornando-o frágil. Enquanto sua escassez (menos de 20%) gera uma deformação plástica excessiva, por exemplo, as trilhas de roda.

## 2 *Microscopia de Força Atômica*

O AFM (*Atomic Force Microscope*) foi desenvolvido a partir de uma modificação no STM (*Scanning Tunneling Microscope*) em 1986 por Binnig, Quate e Gerber [46]. Desde então, a microscopia de força atômica surgiu como uma ferramenta útil para o estudo das interações superficiais, uma vez que seu princípio de funcionamento é baseado na interação atômica entre os átomos da ponteira do equipamento, e os átomos da superfície da amostra.

Inicialmente, foi observado que a ponta do STM exercia forças, sobre a superfície da amostra, da ordem das forças interatômicas. A partir desse princípio, o microscópio de tunelamento foi adaptado para utilização como microscópio de força atômica. É por meio das forças entre a ponta e a amostra que o AFM traça um mapa da superfície analisada. O grande interesse no uso do AFM neste trabalho, é que este não apenas fornece imagens em escalas micro e nanométricas, mas, também, a partir das curvas de força *versus* deslocamento que podem ser obtidas com ele, outras propriedades físicas da amostra podem ser obtidas, tais como: potencial de superfície, distribuição de cargas elétricas, magnetismo, atrito, adesividade, viscosidade e elasticidade, entre outras.

### 2.1 *Espectroscopia de Força*

Os elementos sensores do AFM são o cantilever, e a sonda, que fica presa na extremidade livre do mesmo (Fig. 11). A espectroscopia de força consiste em medir a resposta de força de um sistema ao sofrer a aplicação de uma força externa por meio de uma sonda, processo o qual chamamos de indentação. A sonda presa à extremidade do cantilever é comprimida sobre a amostra até que a força aplicada pelo mesmo chega a um valor limite, previamente estabelecido, chamado *setpoint*<sup>1</sup>. A resposta da interação entre a sonda e a amostra é medida pelo aparelho através da deflexão do cantilever causada por tal interação. Para medir a deflexão, um sistema ótico é utilizado (composto por um laser e um

---

<sup>1</sup>É o valor-alvo que um sistema de controle automático alcançará [47].

fotodetector), determinando o quanto o cantilever defletiu durante o processo de varredura. O princípio de funcionamento de um microscópio de força atômica é esquematizado na Fig. 12.

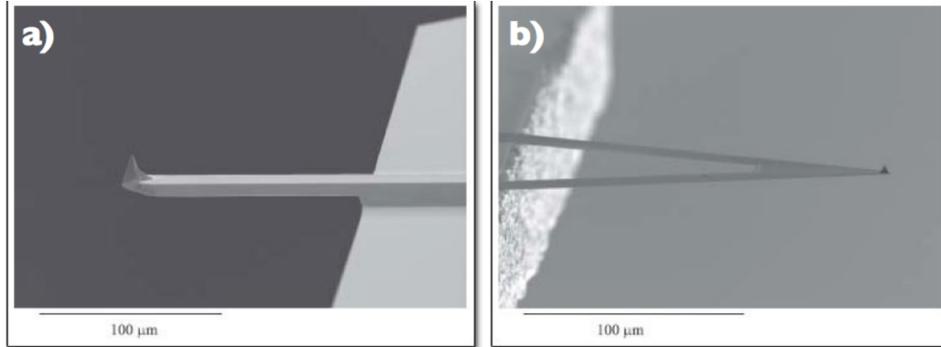


Figura 11: Exemplos de cantileverer (a) retangular e (b) triangular para medida de AFM. Retirado de [48].

Um dos elementos fundamentais na análise dos resultados obtidos com o AFM é a curva de força. As forças que agem em sistemas microscópicos a distâncias muito pequenas podem ser representadas pelo gráfico representado na Fig. 13. Abaixo da linha de força nula, a força é de atração, e acima a força é de repulsão. Existe também a região em que o potencial fica oscilando entre repulsivo e atrativo.

Esse tipo de força (como descrito na Fig. 13) é proveniente do potencial de interação entre dois ou mais átomos (podendo ser do tipo Lennard-Jones), dado pela equação Eq. 2.1:

$$V(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (2.1)$$

Onde  $\epsilon$  é a profundidade do potencial e  $\sigma$  é a distância (finita) na qual o potencial interpartícula é zero. Tal potencial determina os modos de operação do equipamento: modo contato, contato intermitente e não-contato. Também pode ser descrito por qualquer outro potencial de interação entre átomos, com uma dependência em  $r$ . As forças intermoleculares envolvidas nesse potencial podem ser classificadas em três categorias: forças de origem puramente eletrostática, incluindo as forças coulombianas entre cargas, dipolos permanentes ou quadrupolos; forças de polarização, que surgem devido a momentos dipolares induzidos nos átomos e na moléculas por campos elétricos de cargas vizinhas ou dipolos permanentes; e forças de natureza mecânica quântica (Fig. 14) [51].

Durante o processo de medida, a sonda realiza dois movimentos: o de aproximação

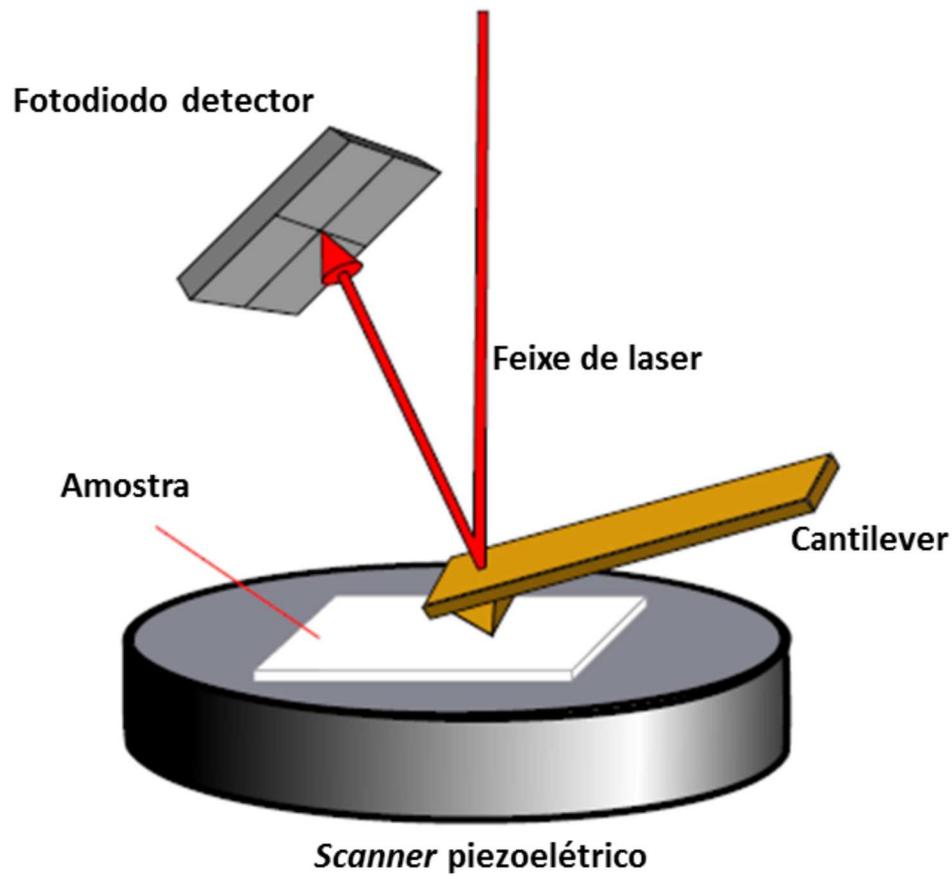


Figura 12: Esquema do princípio de funcionamento de um AFM. Adaptado de [49].

e o de retração. Na Figura 15 temos a representação esquemática de uma curva de força e o movimento relativo da sonda do AFM em cada ponto desta curva. No eixo horizontal temos a distância da sonda em relação a amostra, e no eixo vertical, a deflexão da cantilever. Quando a sonda se aproxima da amostra, ela sofre a ação de forças atrativas e é atraída pela superfície. A mesma parece mergulhar em direção a amostra durante a descida. Este movimento é conhecido como “pulo ao contato”. Esta atração aumenta até que a ponta e a amostra estejam muito próximas, de maneira que seus átomos passam a se repelir. A repulsão eletrostática enfraquece a força atrativa a medida que a distância diminui. A força sobre o cantilever se anula quando a distância entre os átomos é da ordem de ângstroms. A partir daí as forças se tornam positivas, estando os átomos da sonda e da amostra em contato, e neste ponto as forças repulsivas dominam.

A curva de força também pode ser usada para obter informações sobre a elasticidade do material. Quanto mais rígido for o material, maior será a deflexão sofrida pelo cantilever. Se a amostra for macia, a deflexão durante a descida ao contato será menor. A inclinação do segmento 3 da Fig. 15 nos diz se um material é mais rígido ou mais macio. A Fig.

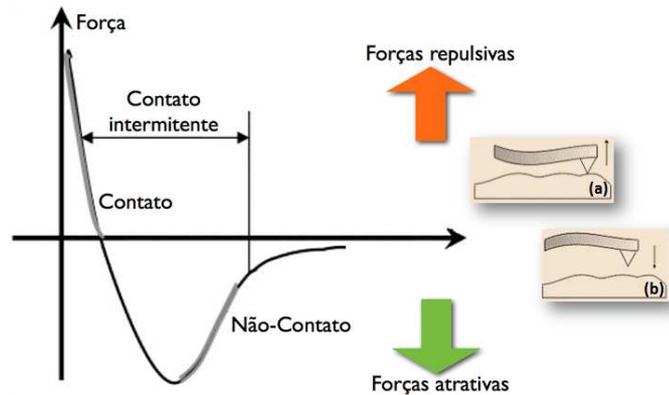


Figura 13: Diagrama esquemático do potencial de interação entre a ponta de AFM e a superfície de uma amostra analisada. (a) modo contato; (b) modo não-contato. Adaptado de [50].

16 exemplifica a diferença na inclinação da curva de força na aproximação para amostras rígidas e macias. Na curva pontilhada (em vermelho), não possui ponto de contato bem definido, sendo não linear, enquanto que a curva de força produzida sobre uma amostra rígida possui dois regimes bem definidos, separados pelo ponto de contato (curva azul).

No segmento 4 da Fig. 15, o cantilever é defletido para baixo, sofrendo a ação das forças adesivas e de capilaridade. O segmento 5 mostra o pulo da sonda para fora da haste quando sua força excede as adesivas. A força nesse ponto é a força de adesão máxima entre a sonda e a superfície da amostra. A quebra aguda no comportamento nesse ponto não é uma resposta para qualquer tipo de amostra. Se a interação na curva de retração é viscosa, a ponteira não consegue deixar a superfície abruptamente, produzindo, portanto, uma resposta mais gradual e arredondada. No segmento 6, a ponta do AFM não está mais em contato com a amostra e ambas estão se afastando.

O AFM opera em modos distintos, fornecendo uma grande variedade de opções para a construção de imagens de diferentes tipos de amostras, gerando, assim, diversos tipos de informações. Quando a sonda do AFM atua na região atrativa, temos o modo não-contato. Neste ponto, as forças de longo alcance é que estarão interagindo, como por exemplo as forças eletrostáticas e de dipolo magnético. A operação na região repulsiva é chamado modo contato, onde a sonda mantém a menor distância possível da amostra, na faixa das distâncias interatômicas. Há ainda o modo contato intermitente ou *Tapping Mode*<sup>TM</sup>, similar ao modo não contato, mas nesse caso, o cantilever é posto para vibrar próximo a sua frequência de ressonância, tocando de forma leve e intermitentemente a amostra.

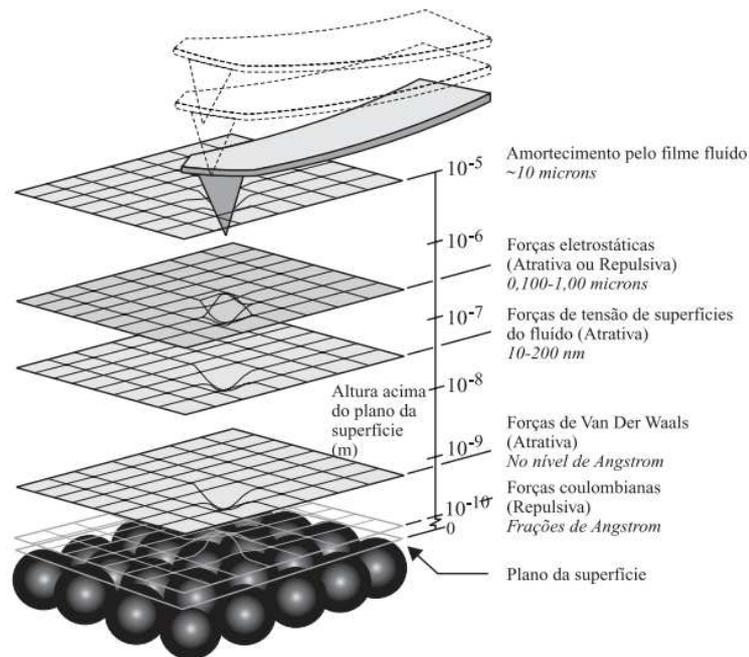


Figura 14: Relação de forças que atuam entre a agulha e amostra em função da distância que as separa. Adaptado de [50].

## 2.2 Análise da Microestrutura do CAP por Microscopia de Força Atômica: uma Revisão

O estudo de ligantes asfálticos por microscopia de força atômica é recente, e ainda há muitos pontos nessa área - como estruturas observadas nos ligantes através desta técnica - que necessitam de estudos mais aprofundados. Devido à grande diversidade na constituição química dos ligantes e à sua vulnerabilidade mecânica (por ser um material viscoelástico à temperatura ambiente por exemplo), 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 desta técnica.

Jäger *et al.* (2004) [54] analisaram cinco amostras de ligante puro, com o propósito de identificar as fases do mesmo utilizando a microscopia de força atômica, objetivando observar domínios sobre a superfície da amostra com propriedades mecânicas diversas. Tais amostras apresentaram microestruturas denominadas “bees”, que já são conhecidas na literatura e caracterizadas por sucessões de linhas escuras e claras (Fig. 17 (a) e (b)). O nome se deve à semelhança dessas estruturas com o dorso de abelhas. Elas costumam ser atribuídas à concentração de asfaltenos na amostra [56, 57]. A superfície do CAP foi dividida inicialmente em duas fases: aquela formada pelas “bees” e a formada pela matriz em volta das mesmas. Dentro da matriz, dois subdomínios foram distinguidos,

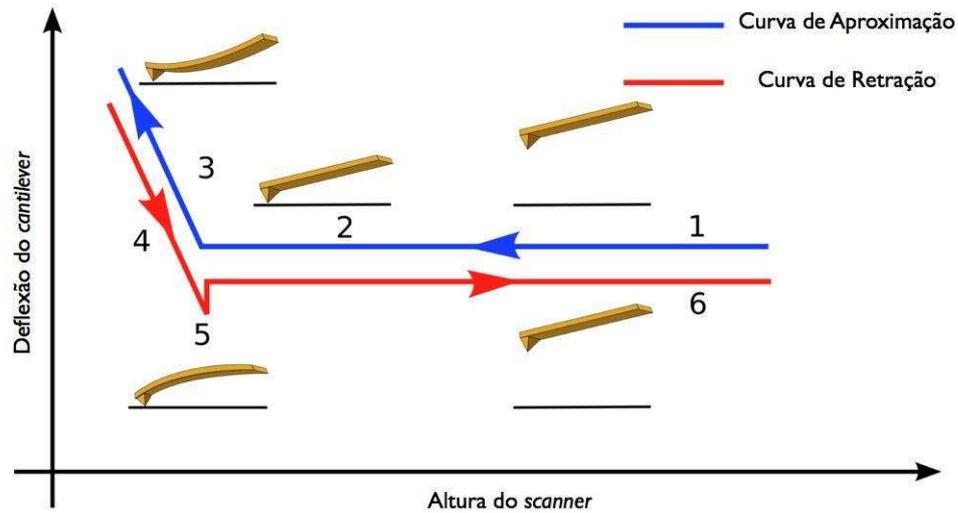


Figura 15: Diagrama esquemático da curva de deflexão (força) *versus* indentação durante uma medida de AFM. Adaptado de [52].

caracterizados por uma diferença de topografia entre elas de 5 nm. Desta forma, quatro fases foram identificadas: partes altas e baixas na matriz e nas “abelhas”.

Foram obtidos também mapas qualitativos indicando áreas com diferenças em sua dureza e adesão (Fig. 17 (c) e (d)). Tais mapas foram produzidos utilizando valores de voltagem, que são obtidos por meio dos sinais que chegam ao fotodetector, durante a aquisição das curvas de aproximação, quando a sonda toca a amostra, e durante o movimento de retração, quando a sonda é retraída até separar-se da amostra. Observa-se que regiões da superfície com dureza maior apresentam um comportamento adesivo menor, e vice-versa (Fig. 18). Isso mostra que a estrutura do CAP apresenta fases com microestruturas e propriedades físicas diversas.

No mesmo trabalho, foi utilizado um microscópio de luz refletida para analisar amostras de ligante comum (Fig. 19 (a) e (b)) e adicionadas de asfaltenos precipitados em n-heptano (Fig. 19 (c)). As primeiras amostras apresentaram as estruturas de “bees”, enquanto que aquelas adicionadas de asfaltenos precipitados, não apresentaram tais estruturas, nem a matriz rígida. Baseado nesses resultados, o autor sugere que a formação das “bees”, assim como da matriz rígida, estaria relacionada à presença dos asfaltenos [54].

Um estudo feito por Masson *et al.* (2006) [37] analisou treze espécies de diferentes ligantes (composição e origem), e propôs uma classificação morfológica das estruturas observadas nas imagens de AFM. Na Tabela 1 são apresentados os ligantes, suas origens e composições.

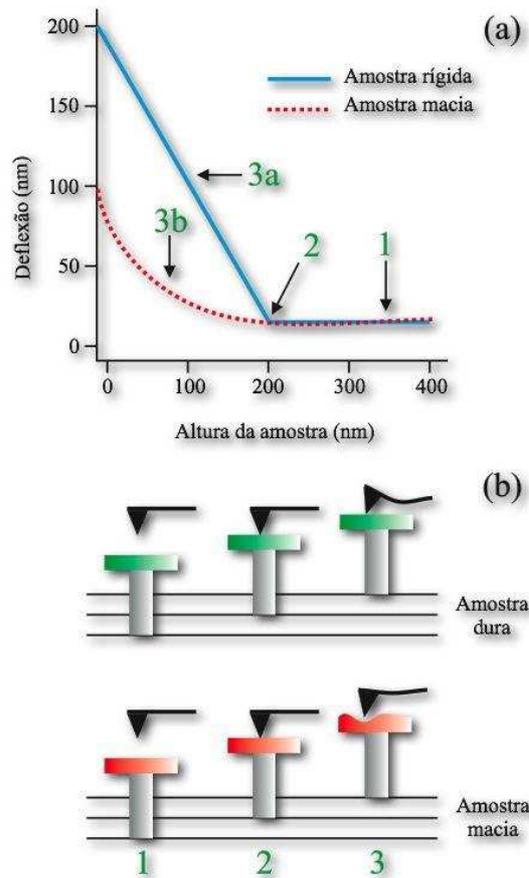


Figura 16: Diagrama comparativo entre as curvas de força produzidas em amostras com diferentes níveis de indentação.

Dos treze ligantes analisados, sete deles apresentaram as “bees”. A Fig. 20 (a) mostra a imagem de topografia com AFM obtida para o ligante AAK, onde mostra um fundo plano e fase dispersa com estruturas “bees”. Essas estruturas foram denominadas de fase catana<sup>2</sup>. O ligante AAF (Fig. 20 (b)) apresenta a fase catana, porém as “bees” surgem interligadas, formando figuras semelhantes a estrelas.

No ligante PC, foram observadas outras fases além da catana (Fig. 20 (c)). Ao redor desta, há uma fase mais escura denominada peri-fase e outra mais clara, referida como para-fase. Pequenos pontos esféricos sobre a para-fase formam a fase-sal. Esta fase está na para-fase do ligante AAN (Fig. 20 (d)) e está ausente nos ligantes AAS e ABA. Alguns ligantes apresentaram uma matriz homogênea, sem a fase catana (AAA, ABF e ABG), outros também sem fase catana, mas sem apresentar uma matriz homogênea, como o caso do ligante AAG. Tais ligantes são classificados como ligantes de boa dispersão. Outros ligantes ainda, não apresentaram nem fase catana nem uma boa dispersão, apresentando uma fase similar a flocos de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de diâmetro.

<sup>2</sup>Catana, do grego *cata* = alto para baixo e *ana* = de baixo para o alto.

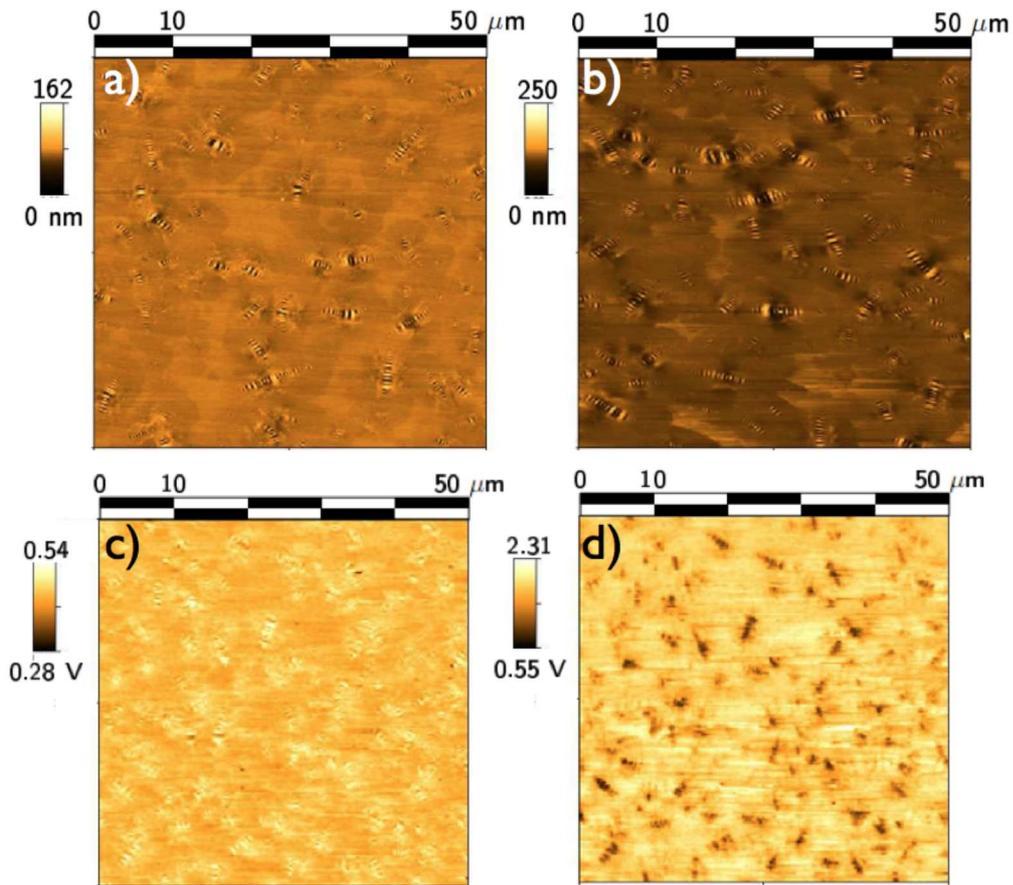


Figura 17: Imagens obtidas no modo não-contato para amostras de CAP 50/70 (a) e CAP 160/220(b). Mapas de dureza (c) e adesão (d) para amostra de CAP 70/100 [54].

Ainda no mesmo trabalho, a partir da morfologia observada, procurou-se associar a mesma com composição química do ligante, em especial, com o fracionamento SARA (quantidade de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos na amostra). Os ligantes AAB e AAF possuem composição química semelhante e apresentam ambas múltiplas fases. Entretanto, os ligantes AAA não apresentaram as mesmas fases, embora tenham composição SARA idênticas as do AAB e AAF. Isso sugere que o modelo de estrutura coloidal, onde temos os asfaltenos estabilizados por aromáticos polares (resinas) num mar de aromáticos naftalenos e compostos saturados [55], não é tão simples, e que a composição química não é determinante no arranjo microscópico das estruturas observadas por AFM. Pauli *et al.* (2001) [56] analisaram um ligante dopado com asfaltenos e observou que a densidade da fase catana do material aumentava. No caso do trabalho anteriormente descrito aqui [54], observamos que para os ligantes que apresentam múltiplas fases, o conteúdo de asfaltenos é de 13-20%, podendo-se relacionar a fase catana com os mesmos. No entanto, os ligantes AAA, ABF e ABG contém 15-16% de asfaltenos e não apresentam a referida

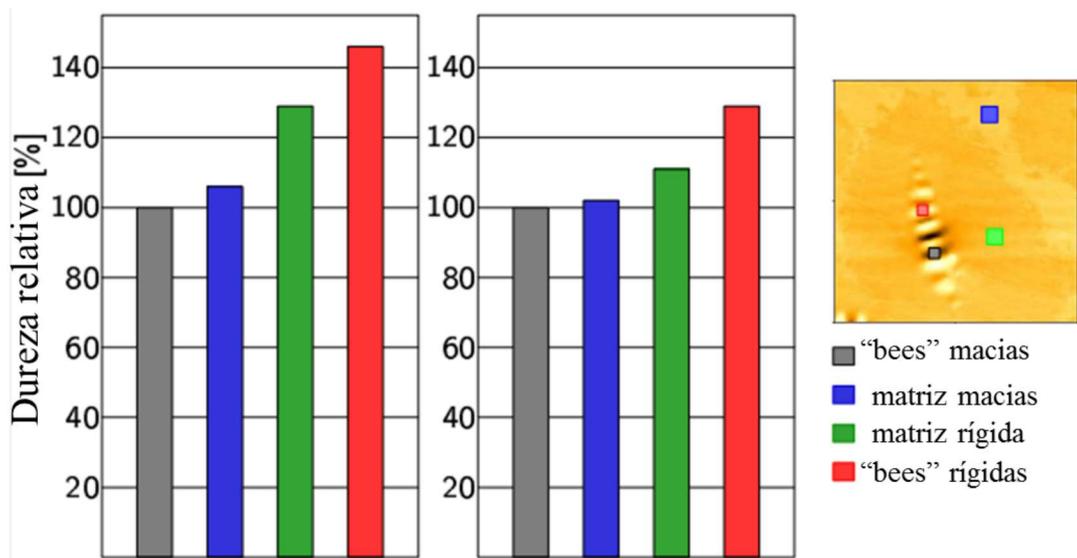


Figura 18: Dureza relativa das 4 fases de ligante 70/100 e 50/70 para amostras de CAP puro [54].

fase, levando-nos a concluir que tal relação (catana com asfaltenos) não é efetiva.

Entretanto, nesse mesmo trabalho, uma alta correlação entre a fase catana e a quantidade de metais foi encontrada. O trabalho sugere que a fase catana consistiria de aromáticos empilhados através de cátions de níquel e vanádio. O gráfico apresentado na Figura 21 mostra a relação encontrada.

H. Zhang *et al.* relaciona a formação da estrutura tipo *bees* aos asfaltenos, no entanto, atribuindo tal formação a cristalização das parafinas contidas nos asfaltenos [58].

A análise dos ligantes estudados nesta dissertação (RTFOT, CAP + 2% LCC, e CAP + 1% de PPA) baseiam-se na junção das imagens obtidas com a microscopia de força atômica (topografia, fase e atrito), às informações mecânicas fornecidas por ensaios de DRS (Dynamic Shear Rheometer), e a análise de mapas elásticos, de viscosidade e adesão obtidos por nanoindentação com o AFM. A proposta é que estas três técnicas juntas contribuam com a possibilidade de estabelecer ligações entre o comportamento mecânico dos ligantes asfálticos e sua estrutura microscópica.

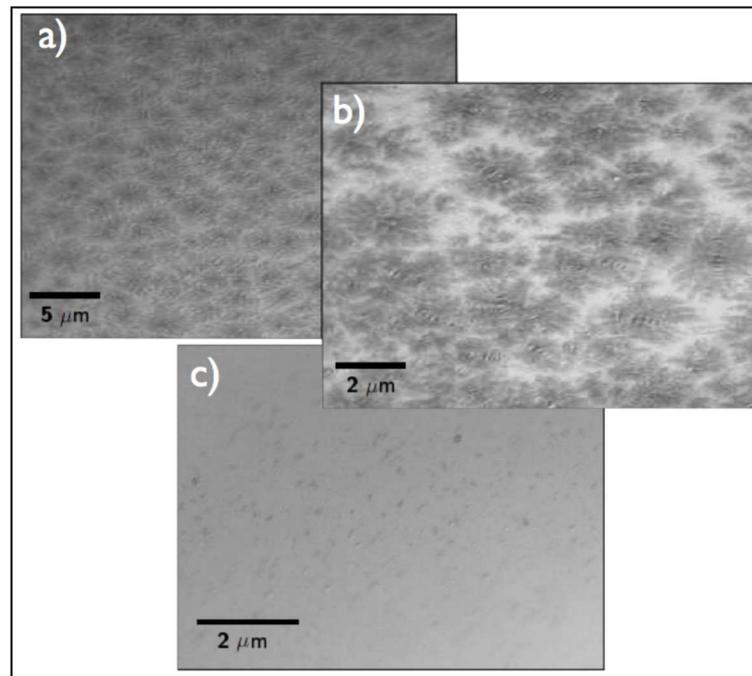


Figura 19: Imagens de microscópio de luz refletida da superfície de ligante asfáltico puro ((a) e (b)) e após precipitação dos asfaltenos [54].

Tabela 1: Características dos ligantes asfálticos classificados por análise morfológica via AFM. Adaptado de [87, 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	—

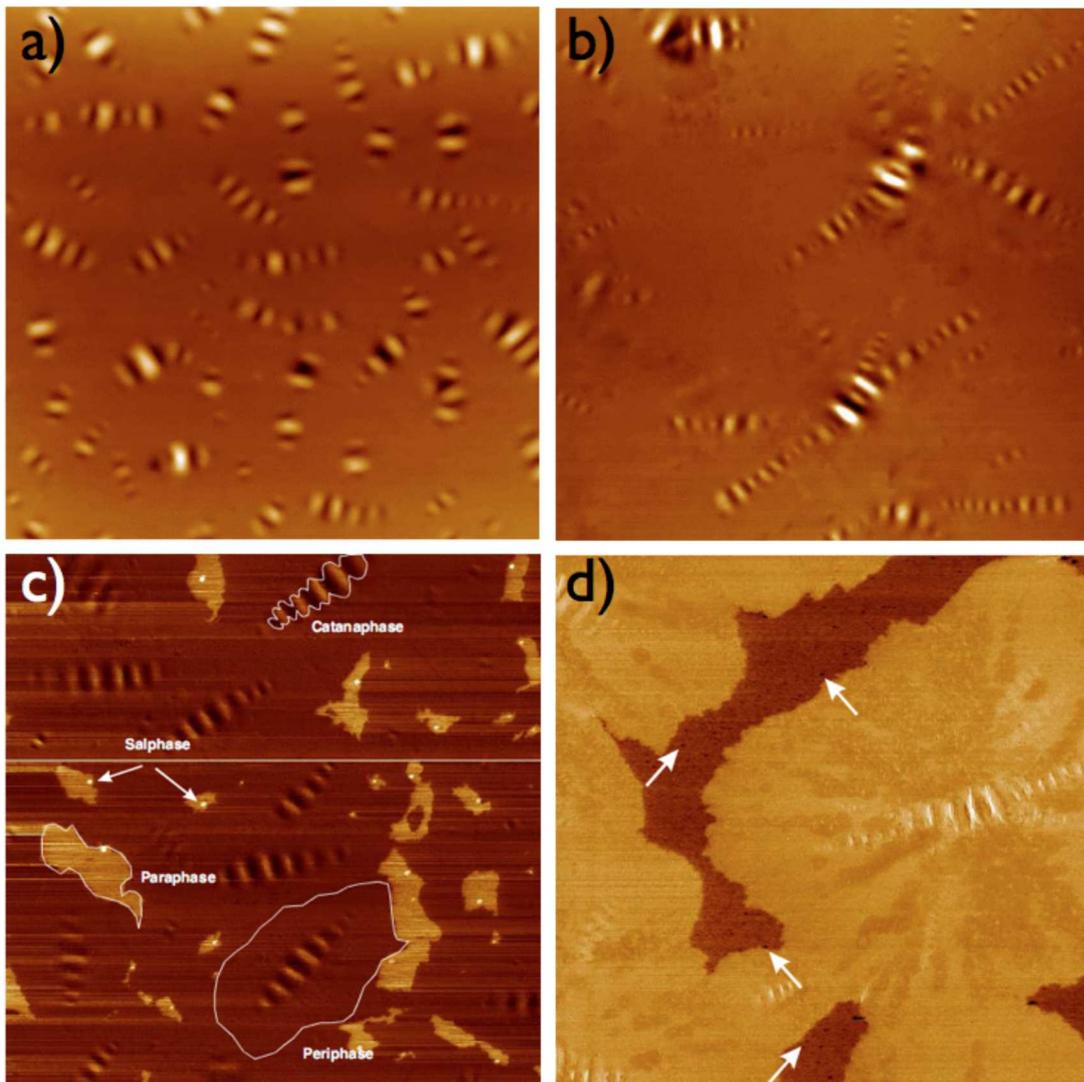


Figura 20: (a) Imagem topográfica do ligante AAK. (b) Imagem topográfica do ligante AAF. (c) Imagem de fase do ligante PC. (d) Imagem de fase do ligante AAN, as setas indicam a sal-fase. [37].

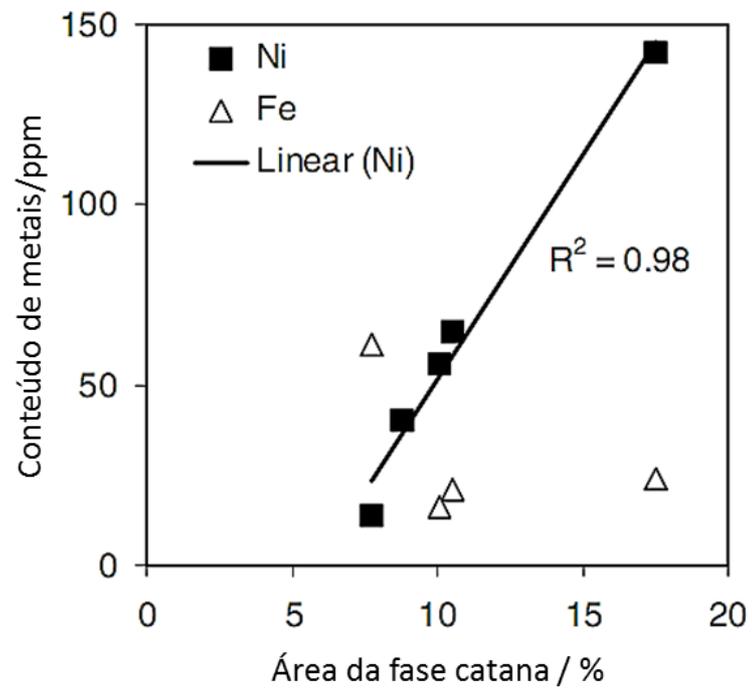


Figura 21: Relação entre o conteúdo de metais (níquel e ferro) e a área da fase catana. [37].

### 3 *Propriedades Reológicas dos Materiais*

A origem da palavra reologia vem de *rheo* = deformação e *logia* = estudo. É a ciência que estuda como a matéria se deforma ou escoou, quando está submetida a esforços originados por forças externas.

A deformação de um corpo pode ser classificada em dois tipos:

- Deformação espontânea e reversível, conhecida também como elasticidade;
- Deformação irreversível, conhecida como fluxo ou escoamento.

Em reologia, a classificação entre um material sólido, líquido ou gasoso é determinada pelo número de Débora, dado pela equação ( $D_e$ ) Eq. 3.1.

$$D_e = \frac{\lambda_r}{t}, \quad (3.1)$$

Este número estabelece a relação entre tempo de relaxação do material,  $\lambda_r$  e o tempo  $t$  a duração de uma deformação ou tensão.  $D_e$  (número de Deborah) é a relação entre as forças elásticas e viscosas que atuam no material;  $\lambda_r$  (tempo de relaxação) é o tempo necessário para ocorrer algum movimento molecular; e  $t$  (tempo de experimento) é o tempo de aplicação da tensão de deformação.

Os sólidos elásticos apresentam  $D_e \rightarrow \infty$ , e os fluidos viscosos possuem  $D_e \rightarrow 0$ . Um material pode ser caracterizado como sólido por duas razões: seu  $\lambda_r \rightarrow \infty$ ; ou seu tempo do processo de deformação é muito rápido ( $t \rightarrow 0$ ), e portanto o material não terá tempo suficiente para realizar movimentos moleculares. Quando líquidos com valores de  $\lambda_r$  são submetidos a processos de deformações muito rápidos, podem comportar-se como sólidos pois  $t \ll \lambda_r$ .

### 3.1 Corpo Elástico Ideal

Um corpo elástico ideal é aquele que se deforma reversivelmente quando um esforço é aplicado, recuperando seu volume e forma original imediatamente após a remoção da carga (Fig. 22). Esse tipo de material, quando submetido a uma tensão, reage através de deformação espontânea e reversível, conhecida como deformação elástica. A energia do sistema é recuperada integralmente após a retirada das forças aplicadas [59].

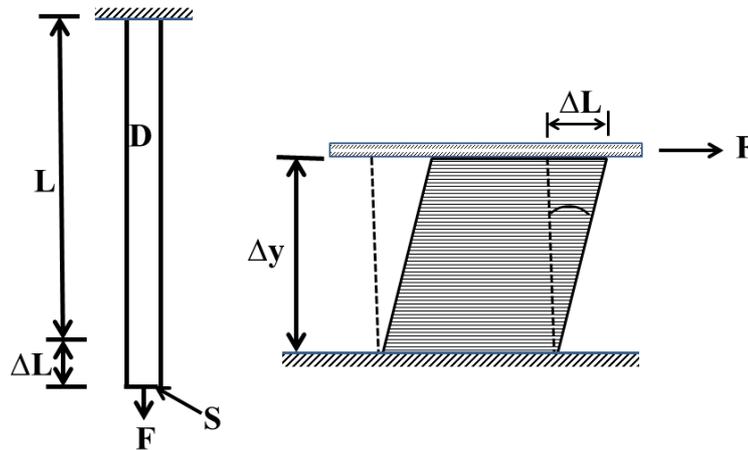


Figura 22: Esquema de deformação de um corpo sólido ideal. Adaptado de [59].

Dois parâmetros importantes na descrição do comportamento reológico de um material é o módulo de elasticidade ou módulo de Young ( $E$ ) e a razão de Poisson ( $\nu$ ).

O módulo de Young, que é a medida da elasticidade do sólido, é definido como a razão entre a tensão aplicada e a deformação sofrida pelo sólido. Sua unidade é o Pascal (Pa), dado em  $N/m^2$  e é dado pela Eq. 3.2:

$$\sigma = \epsilon \cdot E. \quad (3.2)$$

onde  $\sigma$  é a tensão,  $\epsilon$  a deformação e  $E$  é o módulo de elasticidade ou módulo de Young.

A equação 3.2 nos mostra que um sólido ideal responde a aplicação de uma tensão através de uma deformação linearmente proporcional à força aplicada, que permanece enquanto a tensão é mantida. Quando a tensão é retirada, o corpo retorna a sua forma original, antes da tensão de deformação ser aplicada novamente.

O módulo de Young é uma característica do corpo sólido que está relacionada, principalmente, com a sua natureza físico-química, ou seja, com a magnitude das ligações

interatômicas ou intermoleculares. Quando o sólido é submetido a uma tensão, seus átomos são deslocados de suas posições de equilíbrio, retornando à posição original em relação a seus vizinhos. Quando cessa-se a tensão o material recupera sua dimensão original. Essa grandeza determina a resistência do sólido contra a deformação.

A razão de Poisson ( $\nu$ ) é uma constante definida como a relação entre a contração lateral e a variação de comprimento sofrida pelo mesmo sob tensão. Quando um corpo é estirado, a área da seção reta varia, assim como seu comprimento. O corpo é contraído lateralmente e perpendicular à extensão longitudinal da tensão. Isso acontece na tentativa do material de manter o volume constante. A razão de Poisson é definida por:

$$\nu = \frac{\Delta A/A}{\Delta L/L}, \quad (3.3)$$

onde  $\Delta A/A$  é a variação na largura por unidade de largura, e  $\Delta L/L$  é a variação no comprimento por unidade de comprimento. A figura 23 mostra um sólido que sob um contração lateral, sofre uma variação no seu comprimento.

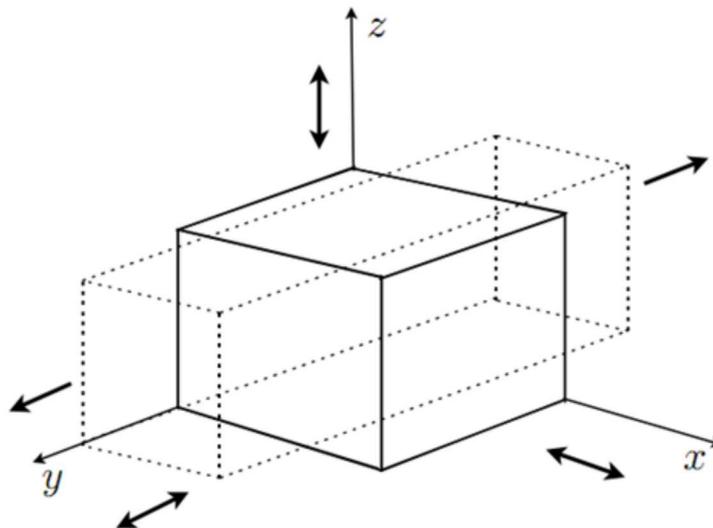


Figura 23: Sólido sob uma contração lateral

Para o sólido que mantém seu volume constante quando estirado, a razão de Poisson é igual a 0,5. Geralmente os materiais aumentam de volume quando submetidos à tensão, sendo a razão de Poisson menor que 0,5 . Para a maioria dos materiais,  $0,2 < \nu < 0,5$  [60].

## 3.2 Fluido Viscoso Ideal

Nos fluidos ocorrem deformações semelhantes aos que ocorrem nos sólidos. A diferença entre eles está na resposta ou comportamento quando submetidos a um esforço. Os fluidos ideais se deformam de maneira contínua e irreversível sob a ação de forças, sendo esta deformação conhecida como escoamento. Um corpo viscoso ideal não sustenta uma tensão, sendo esta aliviada por intermédio do escoamento. A energia de deformação é dissipada pelo fluido na forma de calor, e não é recuperada quando a tensão é retirada. Dessa forma, um fluido para manter-se em regime de escoamento deve receber energia de maneira contínua.

A deformação viscosa é expressa em função da taxa de cisalhamento, que é a relação entre a variação da velocidade de escoamento e a distância entre camadas ou partículas discretas do fluido. O cisalhamento, outra definição importante em reologia, pode ser visualizado como um processo de deslizamento relativo entre placas planas, infinitas e paralelas, semelhante a um pacote de folhas finas de papel empilhadas. A Fig. 24 mostra um fluido viscoso entre duas placas, cisalhado por uma força aplicada na placa superior. A placa inferior está fixa, enquanto a superior se desloca com velocidade constante. Esse deslocamento provoca a variação de velocidade no interior do fluido.

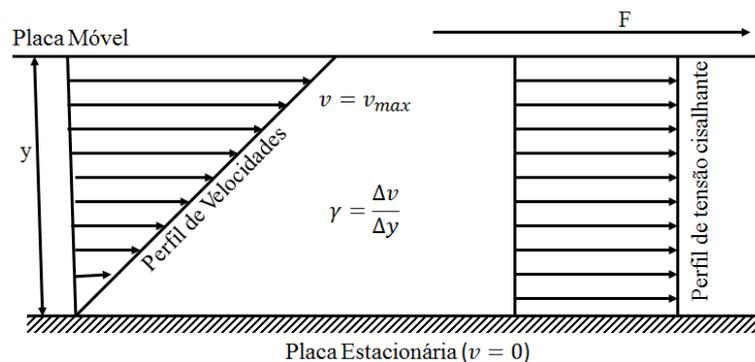


Figura 24: Cisalhamento de um fluido viscoso entre duas placas. Adaptado de [59].

Para os fluidos (como o CAP por exemplo), um parâmetro importante na sua descrição é a viscosidade. Essa grandeza pode ser definida como a resistência ao movimento de fluir de um material. Quando comparamos com a resposta de um sólido elástico com a de um fluido viscoso ideal, quanto ao trabalho usado na deformação, vemos que a elasticidade corresponde à energia mecanicamente recuperável, e a viscosidade, por sua vez, à energia mecânica convertida em calor, ou seja, a energia que é dissipada e não pode ser recuperada quando a tensão aplicada cessa.

Definimos tensão de cisalhamento como força por unidade de área cisalhante, necessária para manter o escoamento do fluido, sendo dada por:

$$\tau = \frac{F}{S}, \quad (3.4)$$

onde  $\tau$  é a tensão de cisalhante,  $F$  é a força aplicada na direção do escoamento e  $S$ , a área da superfície exposta ao cisalhamento.

A taxa de cisalhamento é o deslocamento relativo das partículas ou planos do fluido. Esta é denominada também como grau de deformação ou gradiente de velocidade. À medida que a placa móvel se desloca, gera-se um gradiente de velocidade do fluido que vai desde zero (na interface da placa fixa) até o valor máximo (interface da placa móvel).

A taxa de cisalhamento é definida matematicamente por uma equação que relaciona a diferença de velocidade entre duas partículas ou planos vizinhos com a distância entre eles:

$$\gamma = \frac{\Delta v}{\Delta y} = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad (3.5)$$

onde  $\Delta v$  é a diferença de velocidade entre duas camadas de fluido adjacentes e  $\Delta y$  é a distância entre elas.

No caso dos fluidos ideais, a tensão de cisalhamento é proporcional à taxa de cisalhamento, onde a constante de proporcionalidade é, por definição, a viscosidade do fluido, dada por:

$$\tau = \eta \frac{\partial v}{\partial y} = \eta \gamma, \quad (3.6)$$

onde  $\eta$  é a viscosidade, cuja unidade é expressa em  $kg/m \cdot s$  ou  $Pa \cdot s$ .

Para aumentarmos o grau de deformação de certo fluido, é necessário aumentarmos a força aplicada. Comparando fluidos diferentes, sob a mesma força de cisalhamento e mesmas condições, podemos verificar que aquele com maior viscosidade apresentará menor grau de deformação.

### 3.3 Viscoelasticidade

Um material pode apresentar ao mesmo tempo características tanto de materiais sólidos como de fluidos viscosos. Chama-se viscoelasticidade a propriedade que caracteriza materiais que apresentam simultaneamente características viscosas e elásticas. Um material viscoelástico pode ter uma resposta elástica ou viscosa dependendo do tempo de carga aplicado sobre o material.

Vários modelos moleculares foram propostos para explicar o comportamento viscoelásticos dos fluidos. Entre eles, o modelo de Rouse-Zim, ou modelo de rolamento/mola, onde os rolamentos representam a componente viscosa (os sítios de fricção do fluido), enquanto as molas conectam os rolamentos e representam o comportamento elástico molecular (Fig. 25). Quando esticado, o conjunto é capaz de absorver e armazenar parte da energia da deformação sofrida [59].

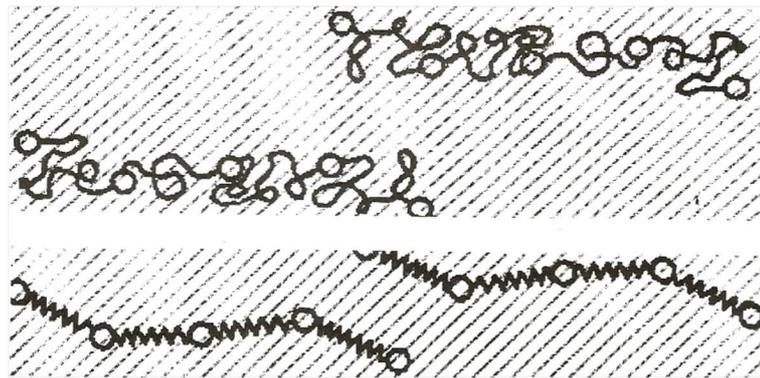


Figura 25: Modelo de Rouse-Zim: modelo de rolamento-mola. Adaptado de [59].

Numa dispersão de macromoléculas ou de polímeros, as longas cadeias se interligam, emaranham-se e enovelam-se, produzindo interações físicas e químicas. Junções temporárias formam pontos de emaranhamento que compoem uma grande rede tridimensional. Quando o sistema é exposto a uma tensão cisalhante, o fluido inicialmente mostra uma resistência similar a de um sólido, sendo deformado dentro dos limites da rede. Depois, os segmentos conectados são esticados elasticamente e, finalmente, as moléculas tendem a se desemaranhar, orientando-se e escoando irreversivelmente na direção da força cisalhante. Esse modelo propõe uma visão mais compreensível para a resposta elástica e viscosa de materiais viscoelásticos, introduzindo um conceito de tempo de resposta dependente inicialmente, mais da elasticidade do que da viscosidade e, posteriormente, mais desta última.

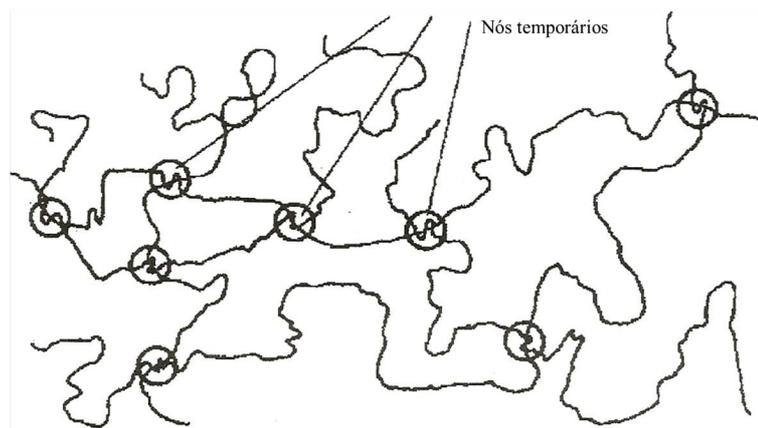


Figura 26: Arranjo entre emaranhado de moléculas de cadeias longas. Mostrando a formação dos nós temporários. Adaptado de [59].

### 3.4 Medidas Oscilatórias ou Dinâmicas

Para realizar medidas reológicas em sistemas viscoelásticos, convém aplicar tensões ou deformações oscilatórias ao invés de tensões ou deformações constantes, que conduzem a um estado permanente de cisalhamento. Um dos equipamentos mais completos que permitem tanto investigar o comportamento reológico, sob condição de fluxo pleno, quanto determinar o comportamento viscoelástico de um certo fluido, é denominado reômetro. A tensão aplicada é uma função senoidal do tempo, dada por:

$$\tau = \tau_{max} \text{sen} \omega t. \quad (3.7)$$

Medidas com tensões oscilatórias são também denominados de medidas dinâmicas. Os testes dinâmicos efetuados nos reômetros fornecem dados sobre viscosidade e elasticidade, relacionados com seus tempos de resposta, que por sua vez, relacionam velocidade angular ( $\omega$ ) ou frequência imposta com a tensão ou deformação oscilatória resultante. As medidas são, geralmente, realizadas em um grande intervalo de velocidade ou de frequência, sendo que as amostras não são perturbadas mecanicamente, nem suas estruturas internas são rompidas. Alguns parâmetros importantes obtidos com essas medidas são definidos nesta seção.

Definimos módulo complexo  $G^*$  como (Eq. 3.8):

$$G^* = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}}, \quad (3.8)$$

onde  $G^*$  representa a resistência total de um material a uma deformação aplicada, e  $\tau_{max}$  e  $\gamma_{max}$  são a tensão e a taxa de cisalhamento máximas respectivamente.

Podemos ainda escrever as componentes viscosa e elástica através de uma única expressão, usando a teoria dos números complexos. Dessa forma, reescrevemos  $G^*$ , considerando uma parte real ( $G'$ ) e uma parte imaginária ( $iG''$ ), englobando as suas componentes viscosa e elástica:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}}. \quad (3.9)$$

Temos agora dois parâmetros viscoelásticos importantes: o módulo de armazenamento ou rigidez dinâmica,  $G'$ ; e o módulo de cisalhamento ou de perda,  $G''$ . O primeiro indica a parcela equivalente de energia proveniente da tensão aplicada, que é temporariamente armazenada durante o ensaio, mas que pode ser recuperada, posteriormente. O segundo,  $G''$  é definido por:

$$G' = G^* \cos(\delta) = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} \cos(\delta). \quad (3.10)$$

O segundo parâmetro da Eq. 3.9,  $G''$ , indica a parcela da energia que foi utilizada para iniciar o escoamento e transferida irreversivelmente para a forma de calor, e é definido por:

$$G'' = G^* \sin\delta = \frac{\tau_{max}}{\gamma_{max}} \sin(\delta). \quad (3.11)$$

Outro parâmetro importante é o ângulo de fase ( $\delta$ ), também denominado de ângulo de perda, que sempre está presente nas equações senoidais da deformação elástica. Quando uma substância é puramente viscosa, seu ângulo de mudança de fase é  $90^\circ$  e, consequentemente, seu módulo de armazenamento é zero ( $G' = 0$ ), e o módulo complexo é igual ao módulo de perda ( $G^* = G''$ ). Para substâncias puramente elásticas, como não há atraso entre a tensão cisalhante aplicada e deformação cisalhante obtida, o ângulo de fase é zero. Assim como seu módulo de perda ( $G'' = 0$ ), consequentemente, o módulo complexo é igual ao módulo de armazenamento,  $G^* = G'$ . O ângulo de fase de materiais viscoelásticos se situam entre  $0 < \delta < 90^\circ$ . Podemos considerar  $\delta$  como a medida do balanço viscoelástico

do comportamento do material. Seu resultado é registrado pela  $\tan(\delta)$ , que é a razão entre a energia dissipada e a energia potencial armazenada por ciclo, também chamada de fricção interna ou amortecimento, e é definido por:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'}. \quad (3.12)$$

Os resultados experimentais de  $G^*$  e  $\delta$ , dentro de um intervalo de frequência, fornecem curvas reológicas que informam a respeito da viscoelasticidade do material. Se ocorre um declínio na curva de ângulo de perda *versus* a frequência, por exemplo, dentro do intervalo  $0 < \delta < 90^\circ$ , indica um decréscimo da viscosidade e aumento no comportamento elástico do material testado.

### 3.5 Adesão

A adesão pode ser definida como o estado no qual duas superfícies são postas em contato por forças de valência ou forças de ligação interna, ou por ambas. No caso do estudo da adesividade em ligantes asfálticos, uma boa adesão entre tais ligantes e os agregados é de grande importância na performance do pavimento. Os primeiros construtores de estradas não testavam apenas a consistência, mas também a aderência do ligante, mastigando para observar se aderiam aos dentes. A literatura sugere que pesquisas relacionadas a adesão do ligante asfálticos tenham dado início já na década de 1920. Um dos problemas mais comuns é a perda da adesão devido à infiltração de água entre o agregado e o ligante [61]. Na década de 30 os mecanismos da adesão entre ligante e agregado já eram conhecidos, e os estudos promovidos eram no sentido de identificar compostos químicos que promovessem uma melhoria na adesão [62].

No estado sólido, átomos e moléculas num sólido estão submetidos a um campo de força uniforme devido à interação com os átomos das células unitárias vizinhas. Entretanto, quando o sólido é dividido, os átomos na superfície passam a sofrer a ação de forças não uniformes. Devido às interações perdidas, a energia livre do sistema aumenta. Este aumento de energia é denominado de “energia livre de superfície”, ou mais precisamente “excesso de energia livre de superfície” [63]. Para restaurar o equilíbrio, átomos e moléculas experimentam uma atração no sentido do interior do material, normal à superfície, com uma tensão resultante ao longo da superfície, conhecida como tensão superficial.

Técnicas como a microscopia de força atômica podem ser úteis na determinação da adesão de diferentes tipos de ligantes, por meio da análise de suas curvas de força sobre este material, visando a extração dos valores de adesividade entre a ponta do equipamento e a superfície da amostra. A figura 27 exemplifica gráficos obtidos em amostras com adesões diferentes. Uma adesão grande implica em uma força máxima de adesão entre sonda e amostra grande, onde no gráfico é identificado através do pico da curva de retração. O gráfico da amostra de maior adesão possui também maior área na curva de retração, indicando que foi maior o trabalho realizado pelas forças adesivas nessa amostra.

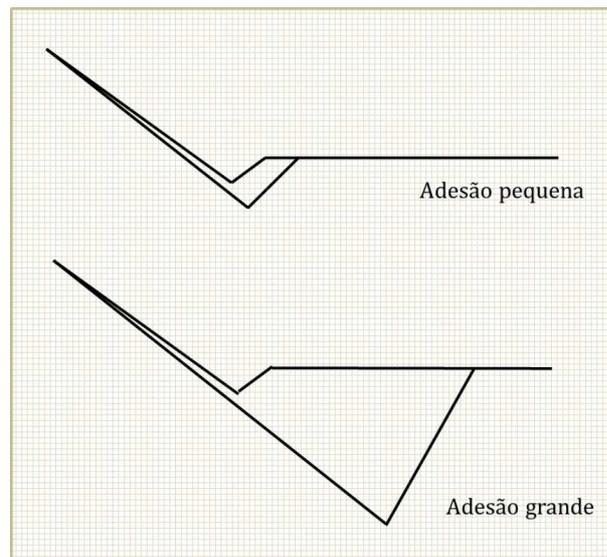


Figura 27: Curvas de adesão representando diferença de adesão entre amostras.

### 3.6 Atrito

O atrito é o mecanismo pelo qual se desenvolvem forças de resistência superficiais ao deslizamento de dois corpos em contato. Leonardo da Vinci foi o primeiro a realizar estudos sistemáticos sobre o atrito em nível macroscópico [74]. Séculos depois, com o desenvolvimento da teoria atômica, foi possível atribuí-lo a interações de origem eletromagnética. As rugosidades nas superfícies de dois corpos, por mais polidos que estejam do ponto de vista macroscópicos, criam dificuldades no deslizamento de uma superfície sobre a outra. A deformação plástica dessas rugosidades gera o desgaste do material durante o contato dessas superfícies. Nesse contato, surge uma força devido à adesão e outra devida à atração entre os materiais, mesmo sem movimento, que é chamado de atrito estático. Durante o movimento relativo entre os corpos surge o atrito cinético (Fig. 3.13).

O atrito entre duas superfícies não depende apenas do material do qual são feitas

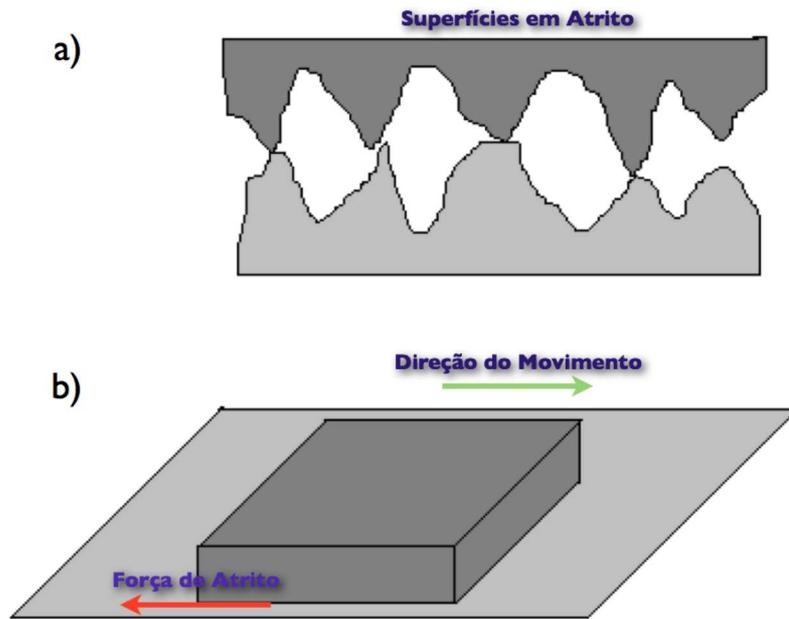


Figura 28: A força de atrito entre duas superfícies é sempre no sentido oposto ao movimento.

as superfícies, mas de diversos fatores como o tempo de contato, a velocidade relativa entre as superfícies, a temperatura e a umidade do ambiente. As leis empíricas do atrito dizem que a força de atrito  $F_{at}$  é proporcional à força de carga  $F_c$  e independente da área aparente de contato. Logo, podemos descrever a força de atrito como:

$$F_{at} = \mu F_c, \quad (3.13)$$

onde  $\mu$  é o coeficiente de atrito.

A partir da utilização do microscópio de força atômica é possível realizar medidas de atrito e construir imagens de *friction*, ou seja, mapas que mostram qualitativamente regiões com diferentes coeficientes de atrito [64]. A interação da ponta do AFM com a amostra faz surgir uma força normal à superfície da amostra, e as medidas são feitas a partir da detecção da deflexão do cantilever nesta direção. Mas é possível medir também as forças laterais ou de atrito, que causa a torção do cantilever durante a varredura. Tais medidas são chamadas de microscopia de força lateral. E foram usadas nesse estudo para criar mapas de *friction* das amostras analisadas (Fig. 29).

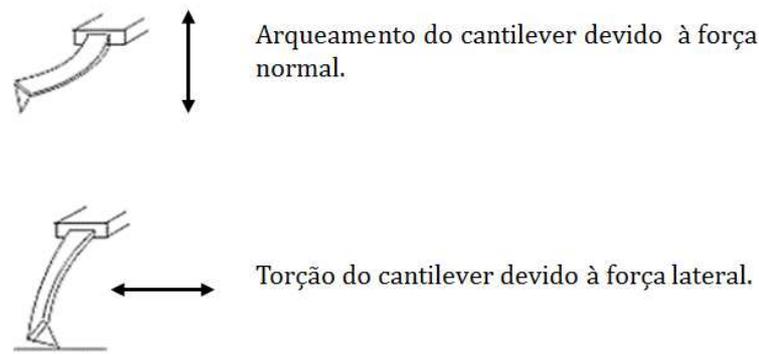


Figura 29: Ação das forças normais e laterais sobre o cantilever.

### 3.7 Modelo de Hertz

As propriedades reológicas medidas com o AFM são obtidas a partir da análise das curvas de força geradas no experimento. Os dados que são gerados com o AFM são analisados com base em alguns modelos teóricos, utilizados na confecção de um software desenvolvido pelo grupo de pesquisa do Laboratório de Microscopia Avançada (LMA) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará, escritos em MATLAB. O modelo utilizado para o cálculo do módulo de elasticidade das amostras é o modelo de Hertz.

Hertz, considerou duas superfícies em contato e fez algumas hipóteses a fim de facilitar a análise: (i) o material dos corpos em contato é isotrópico e homogêneo; (ii) a força aplicada é estática (o que permite que dissipação de energia sísmica – vibrações ou ondas sonoras – durante o contato dos corpos seja desprezado); (iii) o material é linearmente elástico; (iv) a lei de Hooke descreve o comportamento do material, (v) o raio de curvatura dos corpos em contato é muito grande em comparação ao raio 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); (vii) o contato entre os corpos é suave (o efeito do atrito gerado durante o contato das superfícies é desprezado) e (viii) a deformação é muito pequena (consequentemente, não linearidades na geometria devido a largas deformações não são consideradas).

O modelo de Hertz tem sido utilizado no estudo de matérias viscoelásticos, como por exemplo células humanas e ligante asfáltico [10, 11]. No entanto, é necessário desconsiderar algumas 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, de maneira a evitar que as amostras sejam completamente trespassadas pela sonda durante a indentação. O uso de pontas piramidais comuns, cujos tamanhos-padrão são sub-micrométricos, gera a perda de controle da área de contato, aumentando-se enormemente a força por unidade de área no ponto de contato, já que a área do AFM é muito pequena, podendo induzir respostas não-lineares na deformação do material.

O modelo de Hertz supõe pequenas deformações. Esta condição pode facilmente ser violada com as pontas comuns de AFM (pontas piramidais finas). Um estudo feito por Dimitriadis [65] mostrou que o uso de pontas de nitreto de silício comuns (raio efetivo da ordem de 100 nm) pode 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 [66]. Esse é considerado o limite a partir do qual efeitos não-lineares surgem, invalidando a aproximação linear elástica.

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

A curva de força, como já foi visto anteriormente, é o elemento fundamental obtido com as medidas de AFM. A partir dela, podemos extrair grandezas como elasticidade, adesão e viscosidade. Porém, as curvas de forças obtidas não podem ser comparadas a nenhum gráfico de potencial de mesma natureza, já que outros fatores devem ser levados em conta, como, por exemplo, a deflexão do cantilever devido a forças intermoleculares entre a sonda e as moléculas da superfície indentada, assim como características ligadas ao tipo de rigidez da amostra (que pode ser pouco indentável).

O cantilever funciona basicamente como uma mola, a força aplicada ou experimentada por ele obedece a lei de Hooke (Eq. 3.14):

$$F = k \cdot d. \quad (3.14)$$

Sendo  $k$  a constante elástica do material de que é feito o cantilever e  $d$  a deflexão sofrida pelo mesmo.

Para interpretar as medidas de AFM, as curvas de força devem ser analisadas em um dado intervalo da força aplicada a amostra. Para isso, primeiramente, converte-se os valores de deflexão em valores de força através da lei de Hooke. Experimentalmente,

a deflexão não é necessariamente nula quando o cantilever está fora de contato com a amostra. Isso pode ocorrer devido a vibrações ou estresses no cantilever, que se deformará sem a atuação de forças externas. É realizado um ajuste nos valores de deflexão, quando o cantilever está fora da amostra, e este é subtraído dos valores totais de deflexão. Esse ajuste é obtido a partir do cálculo da média da deflexão do cantilever livre da amostra. Em princípio, deveríamos encontrar um único valor de deflexão, porém, devido ao ruído, o ajuste é melhor realizado por uma média. A equação da lei de Hooke fica torna-se:

$$F = k_c(d - d_0). \quad (3.15)$$

Onde  $d_0$  é a deflexão sofrida pelo cantilever fora da amostra.

O processo de indentação é iniciado após a sonda tocar a amostra. Para amostras duras, na região indentada, a diferença entre a deflexão do cantilever  $d$  e a altura  $z$  é nula. Neste caso, a curva de força assemelha-se a um reta. Já para amostras macias, observa-se uma defasagem entre a altura  $z$  e a deflexão  $d$ . Chamamos de indentação a esta diferença, simbolizada por  $\delta$ , assim:

$$\delta = z - d. \quad (3.16)$$

Novos ajustes devem ser considerados para indentação (assim como foi feito para a lei de Hooke), de modo que temos:

$$\delta = (z - z_0) - (d - d_0) = z - z_0 - d + d_0, \quad (3.17)$$

onde  $z_0$  é a posição na altura do piezo na qual a sonda tocou a amostra pela primeira vez.

No modelo de Hertz, tem-se a descrição da resposta elástica de uma amostra infinitamente macia quando comparada ao indentador, que no caso das sondas de AFM, possui formato cônico ou parabólico. As equações a seguir descrevem a força aplicada pelo indentador de acordo com a geometria [67].

$$F_{cone} = \frac{2}{\pi} \cdot \frac{E}{(1 - \nu^2)} \delta^2 \tan \alpha \quad (3.18)$$

e

$$F_{parabola} = \frac{4}{3} \cdot \frac{E}{(1 - \nu^2)} \delta^{\frac{3}{5}} \sqrt{R}, \quad (3.19)$$

onde  $F_{cone}$  e  $F_{parabola}$  são as forças necessárias pra deformar uma amostra elástica com um indentador cônico e parabólico, respectivamente; Os parâmetros são os seguintes:  $\delta$  é a indentação,  $E$  é o módulo de Young da amostra,  $\nu$  é a razão de Poisson também da amostra,  $\alpha$  é o ângulo de abertura do cone e  $R$  é o raio de curvatura da parábola. No nosso caso, ou seja, sondas com geometria cônica, a partir das equações 3.15 e 3.18 e obtemos:

$$k(d - d_0) = \delta^2 \frac{2}{\pi} \cdot \frac{E}{(1 - \nu^2)} \tan \alpha. \quad (3.20)$$

A partir daí, podemos calcular a indentação e substituir o resultado na Eq. 3.17. Reescrendo a Eq. 3.20 temos:

$$z - z_0 = d - d_0 + \sqrt{\frac{k(d - d_0)}{\frac{2}{\pi} \frac{E \tan \alpha}{(1 - \nu^2)}}}. \quad (3.21)$$

O termo acima fornece o módulo de Young ( $E$ ), que é a grandeza almejada no modelo de Hertz, para uma dada curva de força ajustada. Esse cálculo é feito para várias curvas de força distribuídas uniformemente na superfície da amostra.

A maioria dos parâmetros na Eq. 3.21 é conhecida ou obtida experimentalmente. A constante de mola  $k$  e o ângulo de abertura  $\alpha$  são fornecidos pelo fabricante da sonda ou podem ser determinados por experimento [66]. A deflexão  $d$  e a altura  $z$  são extraídas das curvas de força obtidas com as medidas de AFM. O valor  $d_0$  é dado pelo valor médio da deflexão  $d$  no primeiro um terço da curva [68]. Para as amostras de CAP, consideramos que esse material é virtualmente incompressível e o valor da razão de Poisson utilizado será 0,5 [69].

Um intervalo de análise deve ser escolhido com a definição de valores máximos e mínimos de deflexão ( $d_1$  e  $d_2$ ), que correspondem a um intervalo de forças,  $F_1 = k \cdot d_1$  e  $F_2 = k \cdot d_2$  [10]. Com isso, define-se também um intervalo de análise em termos da

altura  $z$ , correspondentes a  $z_1$  e  $z_2$  (Fig. 30). A escolha usual é  $d_1 = 0.25(d_{max} - d_0)$  e  $d_2 = 0.75(d_{max} - d_0)$ .

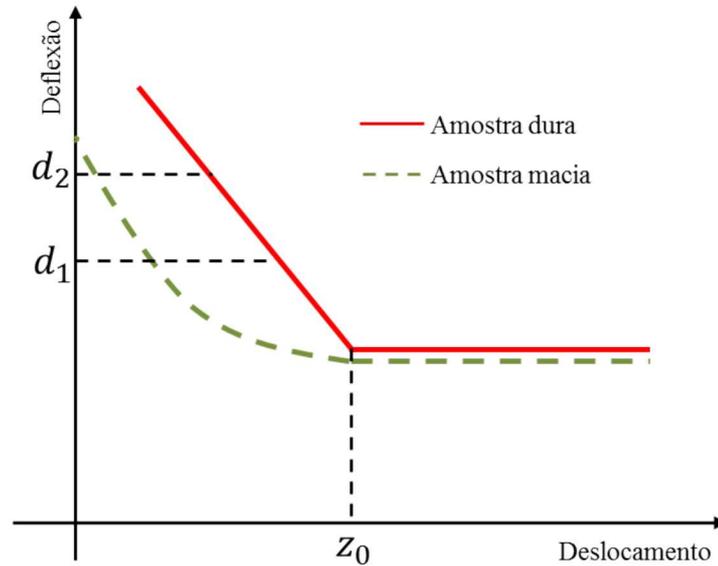


Figura 30: Intervalo de ajuste sobre a região de indentação para o cálculo de  $z_0$ . Adaptado de [10]

As duas principais vantagens nesse processo são:

- como o ponto de contato é obtido pelo ajuste de um intervalo de dados, as possíveis contribuições negativas do ruído serão eliminadas;
- 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 com a região em que se encontra fora da amostra.

## 4 Metodologia

Neste capítulo são descritos os métodos utilizados na preparação e análise das amostras. Com o microscópio de força atômica, foram feitas imagens topográficas, de fase e de atrito (*friction*), e extraídos dados para a análise reológica a partir da técnica de volume de força (*Force Volume*). Para compor esse trabalho, também foram obtidos dados da análise reológica com um Reômetro de Cisalhamento Dinâmico (DSR).

### 4.1 Preparação das Amostras

Foram analisados neste trabalho 4 tipos diferentes de amostras: i) CAP 50/70 puro; ii) CAP 50/70 adicionado de 2% de LCC; iii) CAP 50/70 adicionado de 1% de PPA; iv) CAP 50/70 RTFOT.

A amostra de CAP 50/70 RTFOT não foi analisada pela técnica de *Force Volume*, portanto, não foram obtidos dados para uma análise reológica dessa amostra com o AFM. Para esta amostra, foram obtidas imagens topográficas, de fase e de *friction*. A Figura 31 mostra o microscópio utilizado nas medidas.

Na preparação para análise com AFM, cada amostra foi submetida a um aquecimento (Fig. 32) até uma temperatura de aproximadamente 150 °C (170 °C para o CAP com PPA, pois possui ponto de amolecimento mais alto). Devido à propensão do ligante aditivado à separação de fases, as amostras foram homogeneizadas com um bastão de vidro. Com o aquecimento e o CAP mais fluido, foram feitos filmes de CAP (por meio de um esfregaço utilizando uma lâmina de vidro comum) sobre lamínulas de vidro de 13 mm de diâmetro (Fig. 33), e as amostras foram deixadas de repouso, em temperatura ambiente, por aproximadamente 24 horas, até que o filme de CAP esteja novamente rígido. As lamínulas são fixadas no porta-amostra do equipamento, para então serem analisadas.

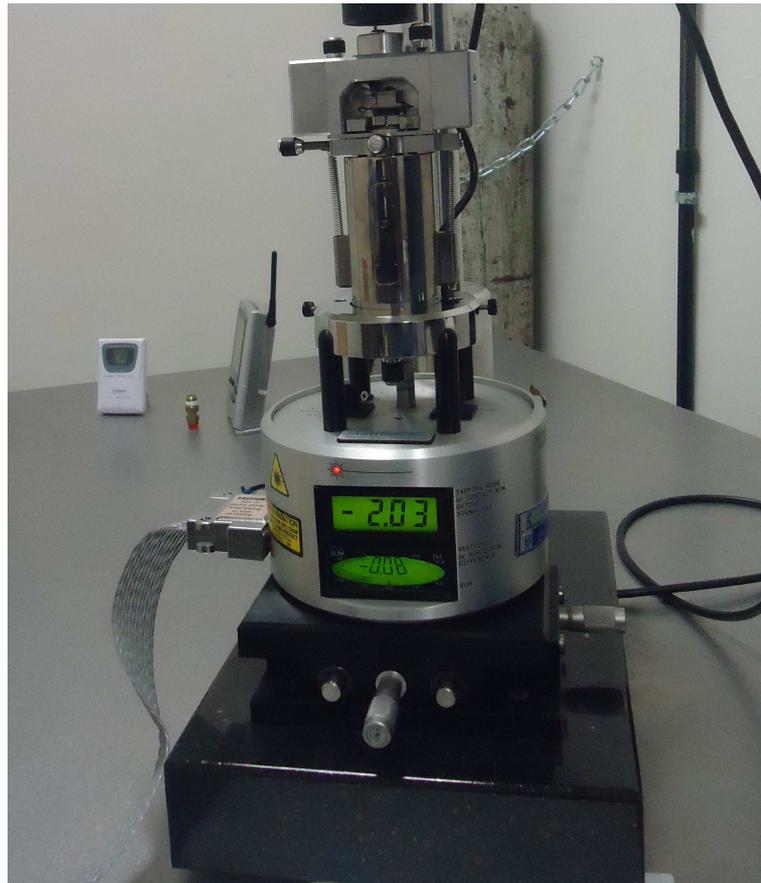


Figura 31: Microscópio de força atômica Nanoscope Multimode IIIA, no qual foram realizados os ensaios.

## 4.2 Obtenção das Curvas de Força: Técnica de Volume de Força

É através da curva de força, como já dito anteriormente, que obtemos os dados reológicos (com AFM) de interesse nesse trabalho. Para tal análise, não seria suficiente apenas uma curva de força. A grande maioria das superfícies analisadas não é homogênea, e portanto, faz-se necessário coletar um grande número de curvas de força sobre elas, de maneira a obter uma análise completa da quantidade de força que atua em cada ponto.

A técnica conhecida como Volume de Força (*Force Volume*) possibilita a aquisição de diversas curvas de força sobre uma superfície. Uma curva de força simples é obtida pela aproximação e retração da sonda do AFM em um único ponto sobre a superfície. O volume de força (FV) consiste de curvas de força dispostas sobre uma área inteira da amostra, ou seja, cada curva é medida em uma determinada posição  $(x, y)$  da amostra. Juntamente com o deslocamento em  $z$  da sonda, esse conjunto de dados combinados em um arranjo tridimensional constitui um “volume” de força. O valor de um ponto  $(x, y, z)$



Figura 32: As amostras foram aquecidas para a homogeneização e evitar a separação de fases devido à não estabilidade total a estocagem do CAP.

no volume de força representa a deflexão do cantilever num ponto determinado sobre a superfície da amostra. A Figura 34 exemplifica esta técnica.

Para as medidas realizadas nesse trabalho, foram tomadas três lamínulas de cada amostra, e em cada lamínula foram feitos mapas de volume de força, de  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ , em três regiões diferentes do filme de CAP. Cada mapa de FV foi produzido em quatro frequências de varredura distintas: 0,5 Hz, 1 Hz, 5 Hz e 28 Hz. O grande número de dados adquiridos garantem uma boa estatística dos resultados. O cantilever utilizado em todas as medidas de FV, assim como nas imagens topográficas e de *friction*, possui constante de mola nominal de 0,57 N/m. Antes e depois de cada ensaio de FV foi obtida uma imagem topográfica de cada região analisada. As imagens topográficas foram realizadas no modo contato, com tamanho lateral de  $50\mu\text{m}$  e taxa de varredura de 1 Hz.

Para as curvas de força realizadas durante a aquisição dos mapas de FV, o valor do *trigger*<sup>1</sup> foi ajustado para 50 nm. Antes de iniciar cada mapa, a *sensitivity* do escaner foi ajustada. A *sensitivity* é a razão entre a resposta do cantilever e a ação no eixo  $z$ . Inicialmente essa razão é dada em voltagem, ou seja, seria a razão entre o sinal de deflexão do cantilever pela voltagem aplicada ao piezo na direção  $z$ . A *sensitivity* é calibrada e a deflexão da ponta pode ser lida em nanômetros. Cada mapa de FV é gerado com uma

<sup>1</sup>Valor máximo de deflexão do cantilever de AFM que controla a penetração do filme de CAP.

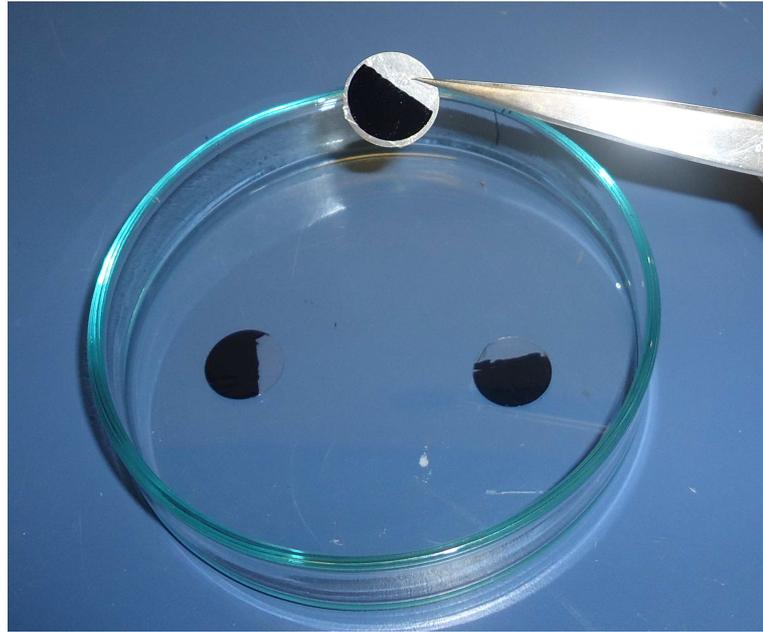


Figura 33: Lamínulas de vidros preparadas e no porta-amostra.

resolução de 32 x 32 curvas de força igualmente distribuídas sobre a área de varredura selecionada (resultando um total de 1024 curvas de força em cada mapa). Em cada curva de força obtemos 512 dados de altura e deflexão.

### 4.3 Cálculo da *Slope*

Pela observação da curva de força, podemos concluir que um material é duro, macio ou fazer comparações entre materiais diferentes em relação a sua dureza ou elasticidade. Essa comparação se dá através da inclinação da curva de força durante a aproximação, depois que a sonda toca a superfície da amostra. Quanto mais inclinada for a curva nessa região, mais dura será a amostra, ou seja, mais força será necessário aplicar para causar uma determinada deformação. No caso do cantilever, pressioná-lo contra uma superfície rígida causará nele uma grande deflexão.

Oliver e Pharr [71] elaboraram um modelo onde definiram uma grandeza chamada de dureza da superfície, que é definida por (Eq. 4.1):

$$S = \frac{dF}{dh}, \quad (4.1)$$

que é a derivada da força  $F$  aplicada à superfície em relação à distância  $h$  percorrida pela

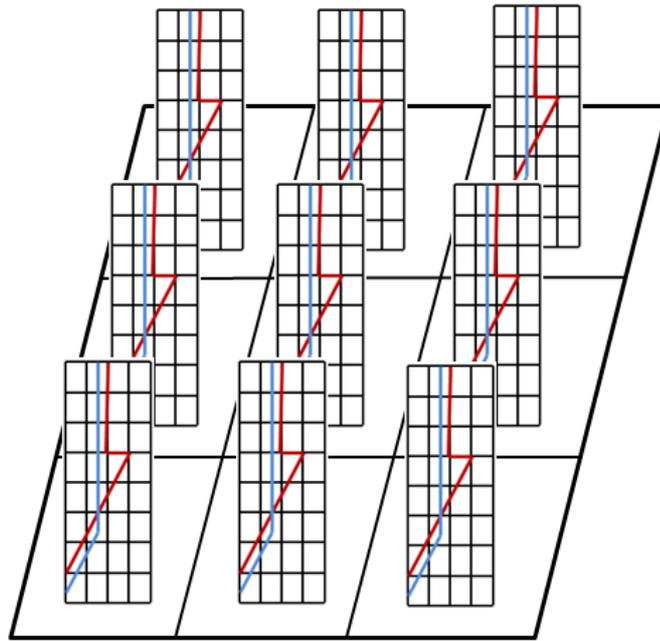


Figura 34: Curvas de força em um procedimento de FV. Adaptado de [70].

sonda durante a aproximação. Esse cálculo leva em conta a inclinação da curva de força na região de contato.

O valor de *Slope* obtida com o AFM é uma grandeza adimensional, pois tomamos os valores obtidos de um gráfico que relaciona a deflexão do cantilever X altura do *scanner*, como na Figura 15.

#### 4.4 Microscopia de Força Lateral (*Friction Mode*)

Desde a invenção do microscópio de força atômica, tem-se procurado focar a atenção no uso das técnicas do AFM, na tentativa de medir as forças de atrito em escala nanométrica, partindo de observações do atrito e do comportamento “cola-desliza” em escala atômica [73]. O AFM é capaz de medir forças de atrito sobre a superfície de amostras utilizando o modo de força lateral, que é uma modificação de modo contato, para construir imagens a partir da medição das forças laterais que o atrito com a superfície varrida provoca no cantilever. O nome deriva da maneira como o cantilever efetua a varredura durante a medida. Na microscopia de força lateral, o cantilever varre a amostra lateralmente, ou seja, na direção do eixo perpendicular ao seu comprimento, sendo torcionado. Em regiões de maior atrito, as torções sofridas pelo cantilever são maiores, já as regiões de menor atrito tendem a torcionar menos o cantilever. A medida relativa das forças laterais encontradas ao longo da superfície permite gerar um mapa, identificando sítios de alto e

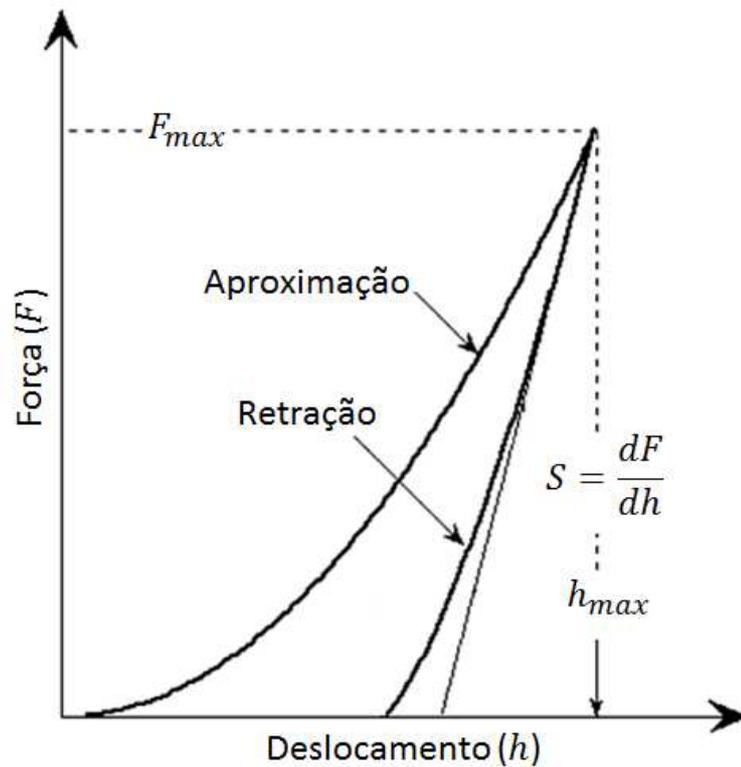


Figura 35: Ilustração das curvas de retração e aproximação para o cálculo de *Slope*. Adaptado de [72].

baixo atrito.

O cantilever é muito susceptível aos efeitos do atrito quando a direção de varredura é perpendicular ao eixo maior do cantilever. Portanto, durante as medidas de força lateral, o cantilever varre a amostra nessa direção, como indica a Figura 36.

As imagens da força lateral são produzidas a partir das variações detectadas na corrente do fotodetector. As imagens topográficas por sua vez, são obtidas utilizando uma força constante e a voltagem para manter a distância sonda-amostra constante. Isto é feito medindo a diferença de saída das metades superior e inferior do fotodetector, formado por quatro setores. Quando o cantilever é “entortado” no eixo  $z$ , as quantidades relativas de luz que batem nas metades superior e inferior mudam, e obtemos a informação para a geração da topografia da amostra [74].

Já os dados de força lateral são obtidos com o monitoramento da diferença de sinal dos lados direito e esquerdo do fotodetector. Quando o cantilever sofre torção ao redor do seu eixo principal, devido a variações na força lateral sobre a sonda de AFM, a quantidade relativa de luz que chega a essas metades muda e fornece os dados para a construção das imagens nesse modo. Como os dados de saída dos quatro setores do fotodetector podem

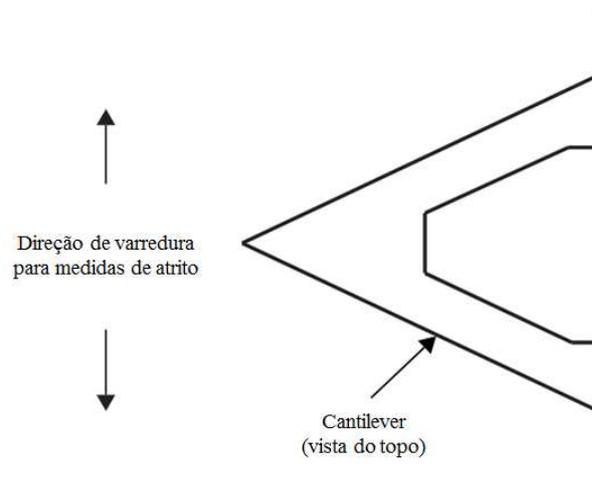


Figura 36: Direção de varredura do cantilever nas medidas de força lateral. Adaptado de [64].

ser medidos simultânea e separadamente, as imagens topográficas e de *friction* podem ser obtidas ao mesmo tempo durante a varredura (Fig. 37).

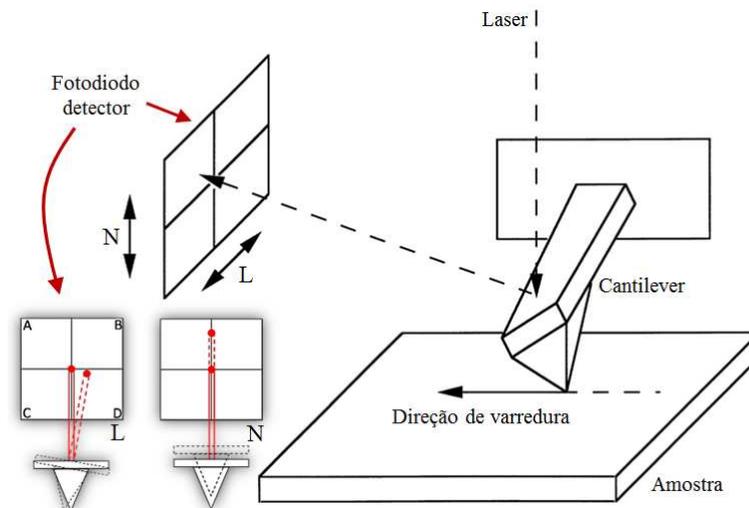


Figura 37: Esquema de microscopia de força lateral.

## 4.5 Imagens de Fase

A imagem de fase é uma poderosa extensão do modo *Tapping* (ou intermitente), que fornece informações em escala nanométrica da estrutura da superfície analisada, e sobre o seu comportamento mecânico. Essa ferramenta do AFM vai além de um simples mapeamento topográfico, pois os mapas gerados dependem não somente da topografia da amostra, mas de propriedades como a viscoelasticidade e a adesão do material.

Nas medidas de imagem de fase, a sonda do AFM vibra sobre a superfície da amostra em sua frequência natural de ressonância, aplicada por um cristal piezoelétrico, tocando-a periodicamente. Durante uma varredura, as variações na interação sonda-amostra, causam mudanças na frequência, amplitude e fase da vibração da sonda. O sistema de leitura do posicionamento da sonda detecta a resposta da sonda com relação à excitação do cristal. A diferença de fase  $\delta$  entre os dois sinais é a informação base para a geração da imagem (Fig. 38).

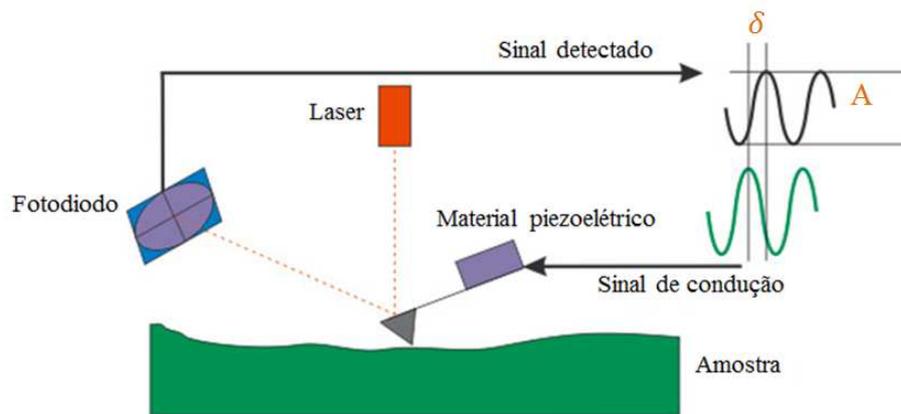


Figura 38: Esquema representativo das medidas de imagens de fase.

Uma relação entre o ângulo de fase das imagens obtidas com o AFM e o ângulo de fase obtido nas medidas reológicas foi proposto por Ferry (1980) [75]. O ângulo de fase em reologia é a razão entre o módulo de perda, que está associado à viscosidade do material, e o módulo de armazenamento, associado à elasticidade do mesmo. Ângulos de fase pequenos indicam superfícies cujo módulo de armazenamento é dominante, ou seja, possui comportamento elástico dominante. Enquanto ângulos de fase maiores indicam o favorecimento do módulo de perda, portanto, comportamento viscoso dominante. Com essa linha de raciocínio, a resposta da diferença de fase nas medidas de AFM, nos permite observar nas imagens de fase regiões com valores diferentes de módulo de armazenamento e de perda.

## 4.6 O Cálculo da Adesão

Os dados de adesão obtidos com o AFM são extraídos a partir da curva de força. Foi analisada a adesão partindo de duas características da curva de força. Durante a retração, quando a sonda do AFM sobe, ela sofre a ação de forças atrativas caracterizando a adesão entre a ponta e a amostra. O cantilever sofre deflexão durante a subida, até que sua força supera as forças de adesão, perdendo contato com a amostra. O gráfico da curva é descrito

na Figura 39, onde o ponto em que a força de adesão entre a sonda e a amostra é máxima corresponde ao ponto mínimo da função que a curva descreve durante a retração, ou seja, o ponto que tem derivada da função nula. A adesão nesse trabalho foi calculada de dois modos: i) a força máxima de adesão entre a sonda e a amostra; e ii) o trabalho das força de adesão. O trabalho pode ser encontrado calculando a área do gráfico na retração cuja deflexão é negativa, ou seja, a porção que corresponde às forças de adesão (Fig. 40).

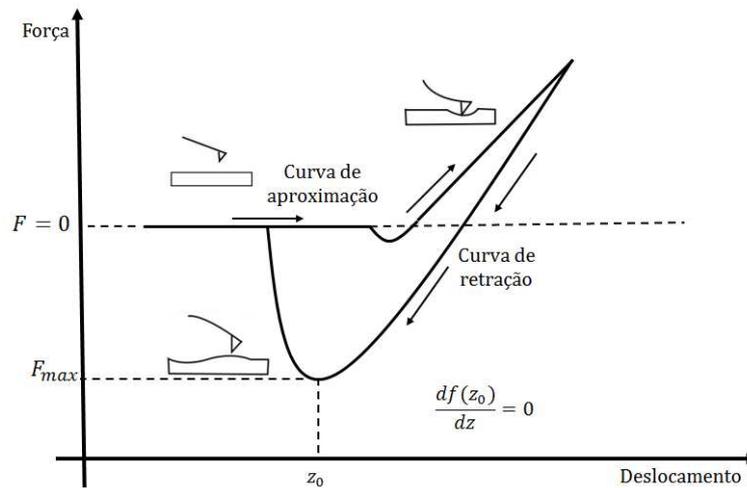


Figura 39: Cálculo da adesão a partir do pico da curva de força na retração.

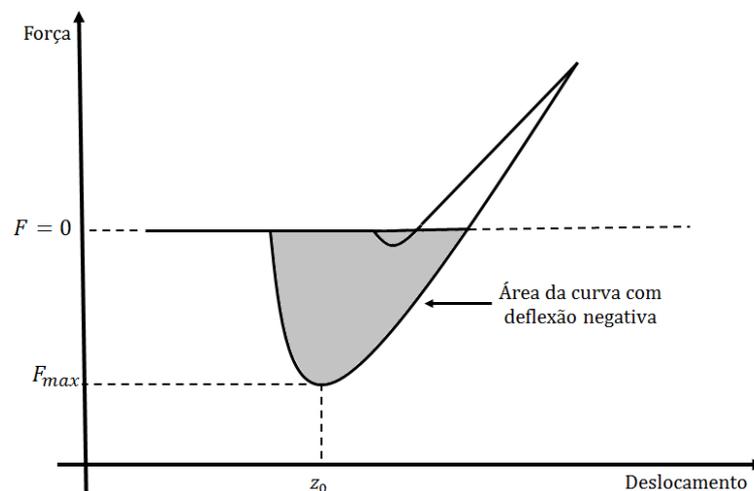


Figura 40: Cálculo da adesão a partir do trabalho das forças adesivas.

## 4.7 O Cálculo da Viscosidade

Já discutimos anteriormente o que seria a viscosidade. Aqui, apresentamos o modelo teórico utilizado para calcular os valores de viscosidade do CAP com os dados obtidos a partir das curvas de força obtidas com o AFM.

Amostras perfeitamente elásticas recuperam sua forma original instantaneamente após a carga aplicada ter sido removida. O trabalho realizado pelo cantilever durante a carga é armazenado na forma de energia elástica na deflexão do cantilever e na indentação produzida sobre a amostra. Quando a carga é removida, a energia é usada na restauração de ambos, o cantilever e a amostra, para o formato que tinham inicialmente. Portanto, o trabalho realizado pela força elástica é igual durante a aproximação e retração do cantilever. Entretanto, se efeitos de viscosidade estão presentes, a resposta da amostra à força do cantilever sobre ela é composta de uma componente elástica e uma viscosa ( $F_T = F_{el} + F_v$ ), tal que o trabalho realizado pelo cantilever é parcialmente perdido por atrito interno, gerando uma histerese no ciclo aproximação-retração da curva de força. A diferença de trabalho entre a aproximação e a retração ( $\Delta W_T = \Delta W_{el} + \Delta W_v = W^{(approx)} - W^{(ret)}$ ) pode ser calculada diretamente através das curvas de força:

$$\Delta W_T = k_c \int_{z_1}^{z_2} [d^{approx.} - d^{retrac.}] dz. \quad (4.2)$$

Sendo  $\Delta W_{el} = 0$ ,  $\Delta W_T = \Delta W_v$ , e  $\Delta W_v$  será numericamente igual a energia perdida através do atrito e pode ser intuitivamente calculado por:

$$\Delta W_v = \int_{z_1}^{z_2} [F_v^{approx.} - F_v^{retrac.}] dz. \quad (4.3)$$

Inspirado no fato de que  $F_{el}$  está relacionada a área de contato entre o indentador e a amostra, assumimos que a componente viscosa também deve estar relacionada a área de contato através de  $F_v = \eta dA/dt$ , onde  $A = \pi \delta^2 \tan^2 \theta$  é a área de contato entre o indentador cônico e a amostra, e  $\eta$  é a viscosidade aparente. A área muda com o tempo devido a relaxação da amostra e do movimento do cantilever com relação à mesma. Assumindo que a principal contribuição é devido a este último, temos:

$$\frac{dA}{dt} = \frac{dA}{dz} \frac{dz}{dt} = v_z \frac{dA}{dz}. \quad (4.4)$$

Que leva a seguinte simplificação na integral de  $F_v$ :

$$\int_{z_1}^{z_2} F_v dz = \pi v_z \eta \tan^2 \theta \int_{\delta_1}^{\delta_2} d\delta^2. \quad (4.5)$$

A Eq. 4.3 torna-se:

$$\Delta W_v = \pi v_z \eta \tan^2 \theta [(\delta_2^2) - (\delta_1^2)^{(approx.)} - [(\delta_2^2) - (\delta_1^2)^{(retrac.)}]]. \quad (4.6)$$

Comparando as Eqs. 4.2 e 4.6, obtemos:

$$\eta = \left( \frac{k_c}{\pi \tan^2 \theta v_z} \right) \frac{\int_{z_1}^{z_2} [d^{(app)} - d^{(ret)}] dz}{[(\delta_2^2 - \delta_1^2)^{(app)} - (\delta_2^2 - \delta_1^2)^{(ret)]}. \quad (4.7)$$

Na equação acima,  $v_z$  é a velocidade de movimento do cantilever, que pode ser aproximado por  $v_z = 2z_{range}f_z$ , onde  $z_{range}$  é o *ramp size* do deslocamento do cantilever, e  $f_z$  é a frequência de varredura. É por meio desta equação que calculamos os valores de viscosidade, a partir das curvas de AFM, para cada uma das amostras analisadas.

## 5 *Resultados e Discussões*

Neste capítulo, apresentamos os resultados obtidos com o microscópio de força atômica, tais como: imagens topográficas, de fase, de atrito, além das análises das propriedades mecânicas por meio das curvas de força *versus* deflexão obtidas com este equipamento. Também é mostrado aqui os dados obtidos com o reômetro de cisalhamento dinâmico. Tais resultados são expostos na seguinte ordem:

1. Análise das imagens topográficas e de fase.
2. Análise das imagens e histogramas de atrito.
3. Análise dos dados extraídos das curvas de força:
  - (a) *Slope* das curvas de força;
  - (b) Módulo de Young;
  - (c) Viscosidade;
  - (d) Adesão.
4. Resultados obtidos com o reômetro de cisalhamento dinâmico.

As análises das propriedades mecânicas não foram obtidas com o AFM para a amostra de CAP RTFOT, apenas para as amostras de CAP puro, CAP adicionado de 2% de LCC e CAP com 1% de PPA. Nas amostras de CAP RTFOT foram feitos ensaios de topografia, fase e atrito com o AFM.

### 5.1 Análise das Imagens Topográficas e de Fase

Na Figura 41 apresentamos as imagens topográficas e de fase do CAP puro, para regiões com dimensões de  $50 \mu m^2$  (Figuras 41a e 41b) e de  $10 \mu m^2$  (Figuras 41c e 41d). As imagens do lado esquerdo correspondem à topografia do filme de ligante puro, enquanto

as do lado direito, são as imagens de fase correspondentes. Como pode ser observado, as imagens de fase apresentam estruturas diferentes das respectivas imagens topográficas. Como já elucidado, as imagens de fase estão relacionadas à mecânica da amostra, ou seja, observamos regiões com comportamento mecânico diferente, ainda que a imagem de topografia apresente alguma homogeneidade. As imagens (a) e (b) possuem tamanho lateral de  $50 \mu m^2$ , enquanto as imagens (c) e (d) tamanho de  $10 \mu m^2$ . Note que as setas brancas nas imagens de fase indicam a presença de micelas provavelmente relacionadas com a agregação de asfaltenos. Pontos mais claros são observados no interior dessas micelas (para-fase), a já mencionada sal-fase, que também pode ser observada na imagem de altura, como indicam as setas brancas nessas imagens. A seta em verde aponta para a fase conhecida como peri-fase.

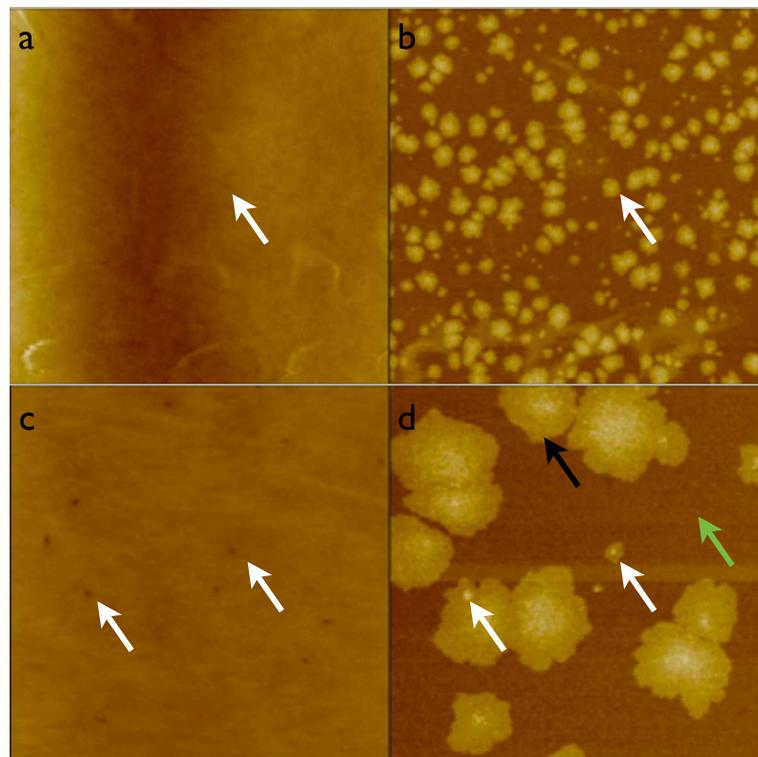


Figura 41: Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP puro.

Nas imagens de CAP puro, observamos uma fase mais clara aproximadamente esférica, que podemos classificar como sendo a para-fase, já descrita neste trabalho. No centro desta fase observamos pontos claros (Figuras 39b e 39d), que possuem correspondência na imagem de altura (pontos escuros). Tal fase é conhecida como sal-fase. Ao redor da para-fase, encontramos outra fase, mais escura, a peri-fase. A imagem de fase é compatível com o modelo de micelas já proposto na literatura (Fig. 42), que descreve o asfalto como uma estrutura coloidal, composta por micelas de asfaltenos dispersas em um meio oleoso chamada de maltenos [7]. O tamanho das micelas variam de acordo a capacidade dos

asfaltenos de formar agregados no betume. É por esse motivo que observamos micelas de tamanhos variados. O tamanho médio das micelas (para-fase) no CAP puro é de  $2,40 \mu m$ . Nenhum dos ligantes estudados nesse trabalho apresentaram a fase catana.

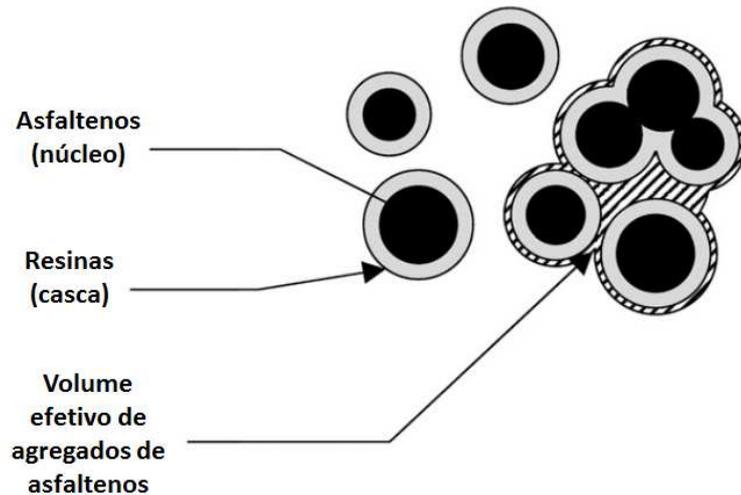


Figura 42: Esquema simplificado da estrutura coloidal do betumem. Adaptado de [7].

Nas Figuras 43 e 44, apresentamos as imagens de topografia e fase para as amostras de CAP com 1% de PPA e CAP com 2% de LCC, respectivamente. Para os dados obtidos nessas duas amostras, também verificamos a presença da para-fase e da peri-fase. As imagens (a) e (b) da Figura 43 possuem tamanho lateral de  $50 \mu m^2$ , enquanto as imagens (c) e (d) tamanho de  $10 \mu m^2$ . Note que as setas amarelas correspondem à pontos escuros no interior das micelas (indicada pela seta branca). A seta negra aponta para a fase conhecida como peri-fase. A presença de estruturas de micelas assemelhando-se a uma flor na imagem do CAP com 1% de PPA é provavelmente devido a desagregação das micelas provocada pelo PPA. Nota-se também a presença de estruturas nas imagens de altura (Figs. 43a e 43c), que estão relacionadas com as micelas na imagem de fase. O PPA, de acordo com a literatura, desagrega as micelas no ligante. O tamanho médio dessas micelas no CAP com 1% de PPA é de  $2,27 \mu m$ .

Na Figura 44, as imagens (a) e (b) possuem tamanho lateral de  $50 \mu m^2$ , enquanto as imagens (c) e (d) tamanho de  $10 \mu m^2$ . A seta branca indica uma micela, enquanto que a seta negra aponta para a fase conhecida como peri-fase. Para as análises realizadas no CAP com 2% de LCC, além das estruturas comuns a todas as amostras, nas imagens de fase desse material foram observadas estruturas aparentemente lineares, assemelhando-se a “riscos” (destacada por um círculo branco na imagem), que podem ser vistos tanto nas regiões de  $10 \mu m^2$  quanto nas de  $50 \mu m^2$  (Fig. 44). Tais “riscos” possuem o comprimento variando entre  $681,57 \text{ nm}$  a  $2,22 \mu m$  e podem ser explicados considerando-se a estrutura

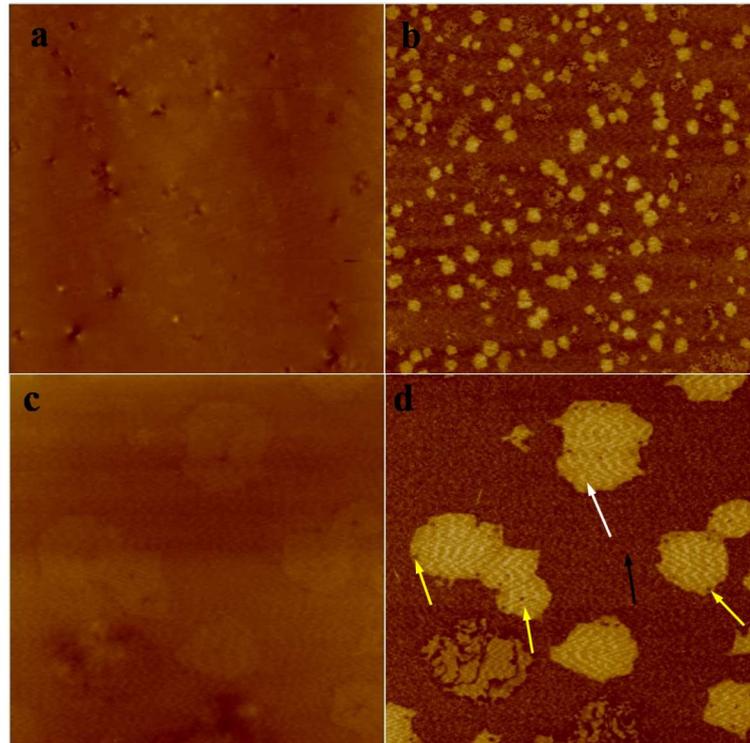


Figura 43: Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP adicionado de PPA.

do LCC. Os principais componentes do LCC são: ácido anacárdico, cardol, cardanol e traços de 2-metil-cardol [88]. Esses compostos são formados por anéis benzênicos com uma longa cadeia de carbono, como mostrado na Figura 45. Essas estruturas tracejadas estariam relacionadas com essa cadeia carbônica, que pode estar polimerizada, uma vez que essas longas cadeias são observadas principalmente nas amostras de CAP + LCC, e nunca para as de CAP puro. As micelas do CAP com 2% de LCC possuem o diâmetro médio de  $1,88 \mu\text{m}$ , ou seja, o LCC diminui as micelas quando adicionado ao CAP puro.

A aquisição das imagens topográficas e de fase também foi realizada para o CAP RTFOT. Para esta amostra, observam-se estruturas bem interessantes e diferentes do que já foi observado nas demais amostras. Na Figura 46, apresentamos uma imagem topográfica (Fig. 46a) e de fase (Fig. 46b) do ligante envelhecido, para uma região com dimensão de  $10 \mu\text{m}^2$ . Note que para ambas as imagens, observamos o que parece ser o processo de formação de agregados de asfaltenos, que tendem a formar uma estrutura gel com o envelhecimento. É interessante notar a semelhança de imagem 46 com o modelo Gel descrito no Capítulo 1 e que durante o processo de envelhecimento, aromáticos são transformados em resinas, que por sua vez são transformadas em asfaltenos.

Na Fig. 47(a, b, c e d), têm-se imagens de fase do CAP RTFOT para dimensões de 50, 25, 10 e  $5 \mu\text{m}^2$  respectivamente. Aqui, além de observarmos as fases já descritas (peri-

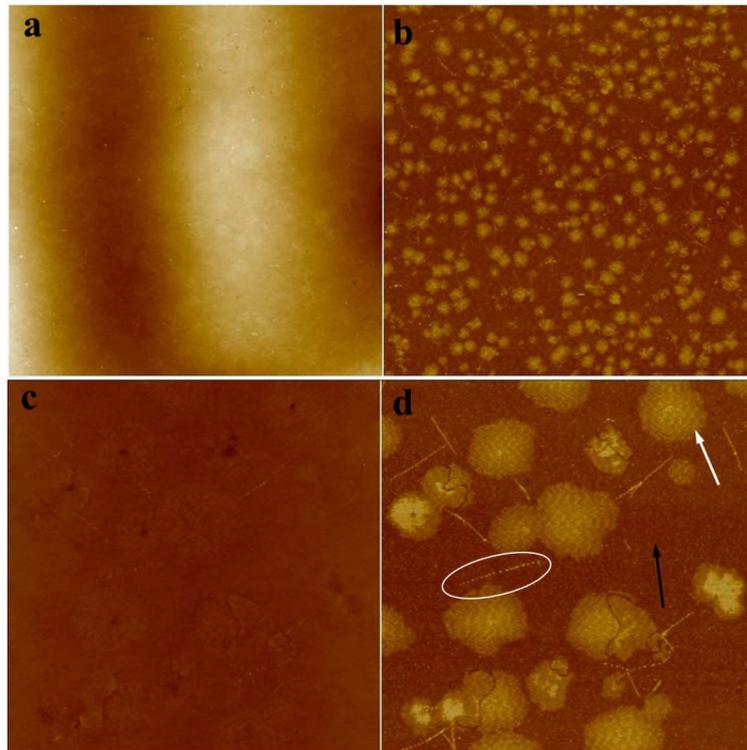


Figura 44: Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP adicionado de LCC.

fase e para-fase), observamos também estruturas que se assemelham a fractais, algumas vezes "englobando" as micelas (Fig. 47a, b, c), algumas vezes isoladas dos agregados (Fig. 47d), formando uma interface entre estes e os fractais. Podemos observar também "ramificações" (como uma "espinha dorsal") que passam entre essas estruturas de aspecto fractal.

A literatura relata que os asfaltenos, durante o fenômeno de agregação, sofre precipitação, tendo os seus agregados aparência na forma fractal [76, 77, 78, 79]. Essa característica corrobora o modelo coloidal para a descrição dos asfaltenos solubilizados, já que colóides, quando floculam, apresentam estruturas com aspecto de fractal [77]. Outros estudos feitos com espalhamento de raios-X em baixos ângulos (SAXS), sugerem que o estado agregado de asfaltenos em solventes tipo tolueno [80, 81] e no próprio ligante [82], é consistente com o estado de agregados fractais de dimensão fractal 2. Outros estudos também mostram que a quantidade de asfaltenos no CAP aumenta com o processo de envelhecimento [83]. Desta forma, a quantidade de micelas pode diminuir (como observado para os nossos resultados), ocorrendo a agregação em micelas maiores [84]. Partindo dessa linha de raciocínio, pode-se explicar a estrutura observada no CAP RTFOT, atribuindo-a aos asfaltenos, que têm seu teor no ligante aumentado com o processo de envelhecimento, aglomerando-se e dando origem a uma estrutura fractal.

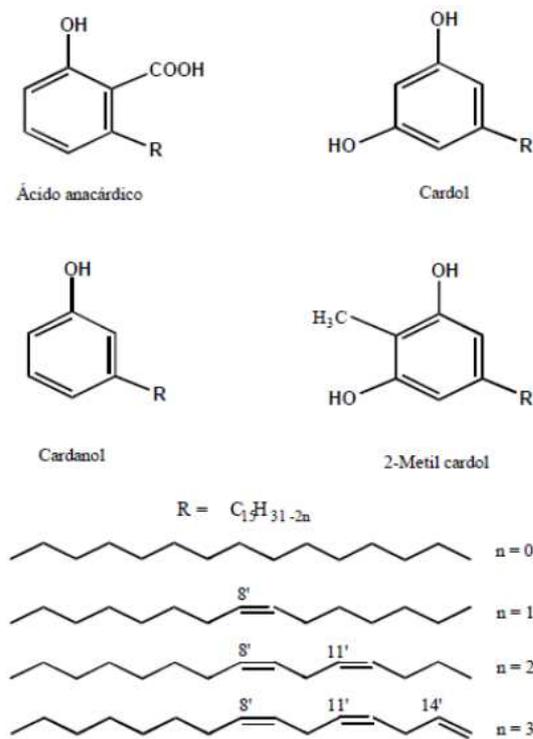


Figura 45: Representação esquemática dos constituintes químicos presentes na composição do LCC. Adaptado de [88].

Na Fig. 48 (a e b), ambas imagens de fase, possuem  $10 \mu m^2$  e  $50 \mu m^2$  respectivamente. Cada imagem obtida para o CAP RTFOT apresenta estágios diferentes na formação das micelas para esse tipo e amostra. Nesse estágio, as micelas apresentam-se diferente do que foi observado na Figura 46, já não assemelhando-se tanto com o observado para o modelo Gel. As imagens podem sugerir um estágio de formação, caracterizando o envelhecimento do ligante, ou seja, a passagem da estrutura Sol para uma estrutura Gel.

Na Tabela 2, é apresentada a composição química dos ligantes antes e após RTFOT analisados aqui. O CAP envelhecido apresenta aumento no teor de asfaltenos, como já era esperado e relatado na literatura.

Tabela 2: Fracionamento SARA das amostras analisadas.

Amostra	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)
CAP	$15,6 \pm 0,2$	$25,7 \pm 0,1$	$32,8 \pm 0,2$	$25,9 \pm 0,2$
CAP RTFOT	$15,5 \pm 0,1$	$24,9 \pm 0,2$	$33,1 \pm 0,2$	$26,5 \pm 0,3$
CAP + 1,0% PPA	$16,0 \pm 0,2$	$23,5 \pm 0,3$	$33,5 \pm 0,3$	$27,4 \pm 0,1$
CAP + 2,0% LCC	$15,3 \pm 0,1$	$31,8 \pm 0,2$	$28,1 \pm 0,3$	$24,8 \pm 0,4$

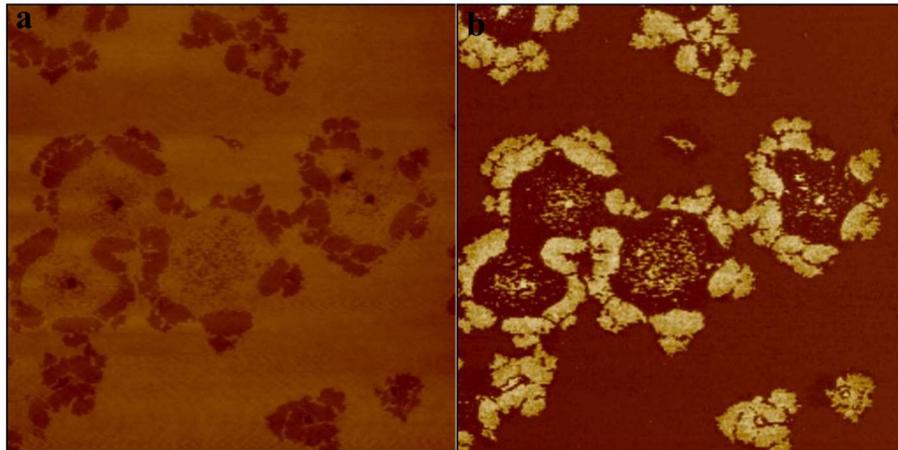


Figura 46: Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP RTFOT.

## 5.2 Análise das Imagens e Histogramas de Atrito

Para as quatro amostras em análise foram feitas imagens de atrito, e histogramas qualitativos com os valores extraídos a partir das medidas de AFM. Os histogramas são confeccionados a partir dos valores de voltagem, que correspondem à leitura feita pelo fotodetector da torção sofrida pelo cantilever devido à ação das forças laterais. Os histogramas para as quatro amostras são apresentados a seguir (Fig. 49).

Observamos para esses resultados que temos, em geral, dois picos nos histogramas de atrito: um a esquerda, mais próximo de zero e outro, a direita. Os valores das voltagens estão numa faixa de valores positivos a negativos, que correspondem aos valores de torção que são registrados pelo fotodetector em seus quadrantes esquerdos e direitos. Cada pico corresponde ao sinal que chega em cada um dos lados do fotodetector. Quanto mais afastado do zero, mas torcionado foi o cantilever, e maior o atrito na região correspondente.

Os valores apresentados nos histogramas não são dados quantitativos de coeficientes de atrito ou forças de atrito, mas dados qualitativos, que nos permitem estimar qual a amostra teria maior coeficiente de atrito. Partindo deste princípio, é possível analisar os histogramas obtidos para todas as amostras. Para as amostras de CAP puro e aditivado, observamos que o primeiro pico está próximo de 0,01 (pico a esquerda), enquanto o segundo pico, para as amostras aditivadas, está mais distante do zero (após o valor de 0,1 - pico a direita). Os dados de *friction* para a amostra de CAP RTFOT possuem os valores mais próximos de zero para os dois picos, que parecem se “fundir”. Note que, por observarmos mais de um pico nos histogramas de atrito qualitativo, provavelmente, temos duas regiões efetivas contribuindo para essa diferença. Isso nos mostra uma vantagem das

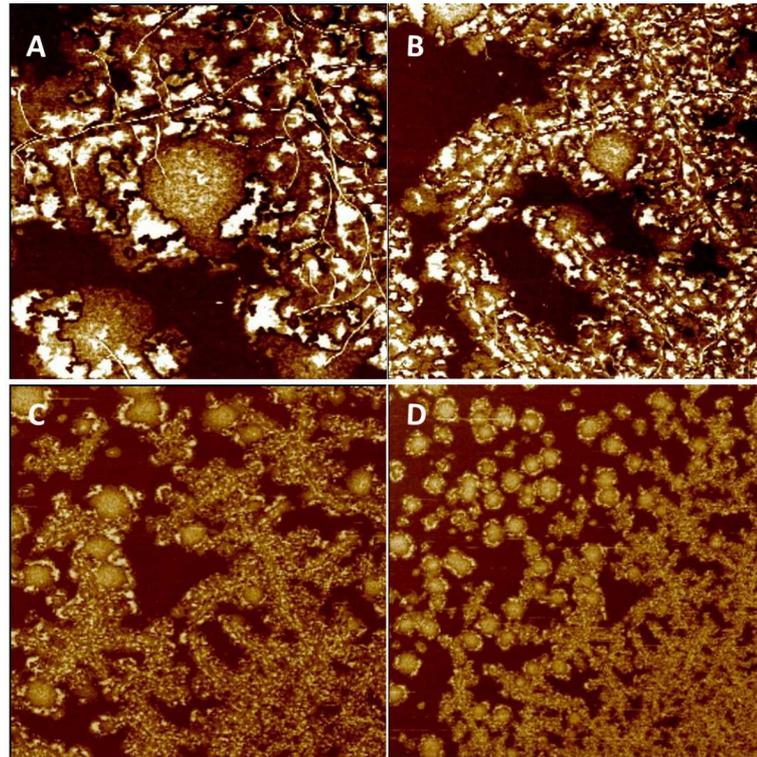


Figura 47: [Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP RTFOT. Nas imagens (a), (b), (c) e (d) têm-se imagens de fase do CAP RTFOT para dimensões de 5, 10, 25 e 50  $\mu\text{m}^2$  respectivamente.

medidas de AFM, já que podemos correlacionar tais histogramas com "mapas" qualitativos de atrito, mostrando visíveis estruturas com diferenças de atrito na superfície dos filmes analisados.

A partir desse resultado, podemos concluir que  $F_{at}^{CAP-RTFOT} < F_{at}^{CAPpuro} < F_{at}^{CAP+PPA} < F_{at}^{CAP+LCC}$ .

A Figura 50 apresenta os mapas de atrito correspondentes aos histogramas expostos acima. Note que as imagens de atrito são bem semelhantes às de fase, apresentando as estruturas em forma de micelas, mais claras, circundadas por uma região mais escura (correspondente ao mar de saturados e aromáticos). Isso confirma que mesmo as imagens topográficas apresentando certa homogeneidade, a superfície do CAP apresenta estruturas com propriedades mecânicas diferentes. Essas estruturas são alteradas com a adição de aditivos e com o processo de envelhecimento. A Figura 50(a) corresponde ao CAP puro, as Figuras 50(b) e (c) são, respectivamente, CAP com 2% de LCC e CAP com 1% de PPA, e por fim, a imagem 50(d) corresponde à amostra de RTFOT. Pode-se observar que as imagens com maior contraste, possuindo as micelas mais claras, correspondem às imagens do CAP aditivado. Quanto maior for o contraste entre regiões claras e escuras,

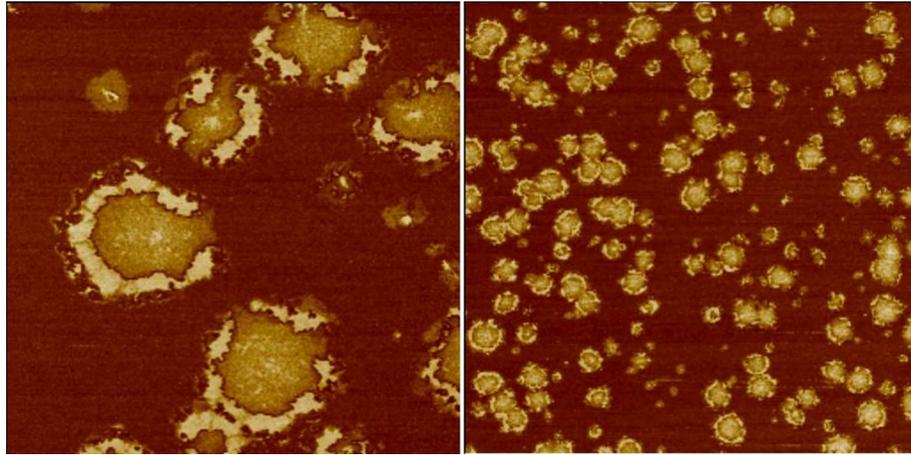


Figura 48: Imagens topográficas e de fase da amostra de CAP RTFOT. Nas imagens (*a* e *b*), ambas imagens de fase, possuem  $10 \mu m^2$  e  $50 \mu m^2$  respectivamente.

maior é o atrito correspondente. Todas os mapas foram obtidos com uma frequência de varredura de 5 Hz.

## 5.3 Análise dos Dados Extraídos das Curvas de Força

Os resultados apresentados nesta seção foram obtidos utilizando a técnica de volume de força. Para cada frequência e tipo diferente de amostra foram coletados 9 mapas com 1024 curvas de força cada, o que é um número representativo, conferindo confiabilidade aos resultados.

### 5.3.1 *Slope* das Curvas de Força

A *slope*, definida no Capítulo 4, é uma grandeza adimensional que nos fornece informações quantitativas a cerca da natureza mecânica da amostra, nesse caso, se a amostra é muito ou pouco indentável. Este método possui a vantagem de ser bastante sensível às diferenças de indentação da amostra. Os histogramas das curvas de aproximação são apresentados no Apêndice C. Tais histogramas mostram, no geral, dois picos em suas distribuições. Um pico (abaixo de 1) corresponde aos valores de *slope* sobre a superfície dos ligantes, e o outro no vidro (pico em 1), utilizado para calibração, cujo valor é aproximadamente 1 (correspondente à uma superfície infinitamente rígida).

Foi calculado o valor médio dos centros das distribuições gaussianas, sobre o ligante, em diferentes frequências, com a finalidade de encontrar um valor representativo caracterizando cada uma das amostras analisadas. Tais valores são apresentados na Tabela

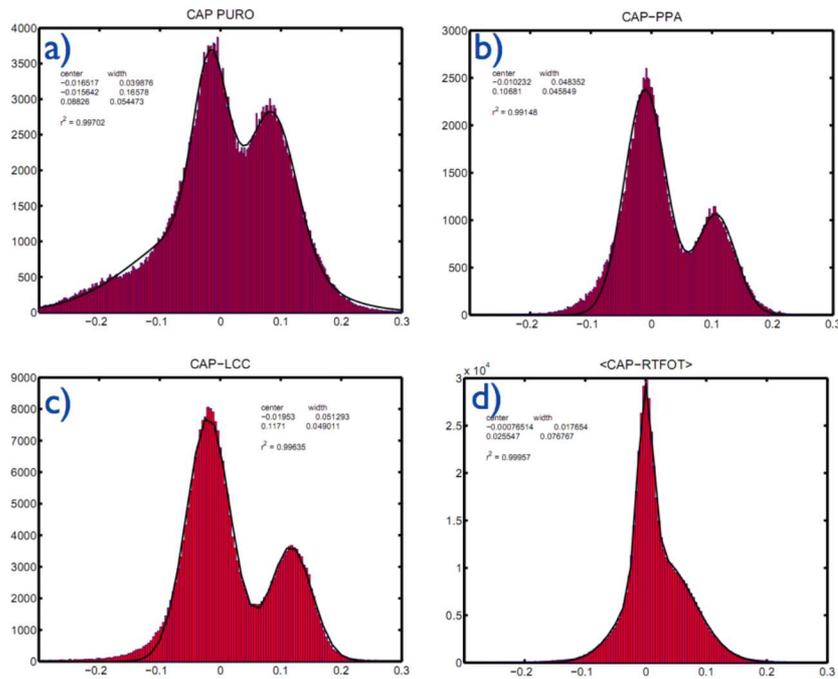


Figura 49: Histogramas de atrito das quatro amostras em estudo.

3.

Tabela 3: Tabela dos dados de *slope* das curvas de aproximação obtidas para as amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA.

Slope Aproximação a 25 °C			
Frequência (Hz)	CAP Puro	CAP + PPA 1%	CAP + LCC 2%
0,5	0,58 ± 0,13	0,57 ± 0,12	0,58 ± 0,13
1	0,63 ± 0,08	0,67 ± 0,12	0,65 ± 0,22
5	0,71 ± 0,09	0,74 ± 0,13	0,68 ± 0,15
28	0,77 ± 0,14	0,77 ± 0,13	0,65 ± 0,11

Com a finalidade de testar a calibração do equipamento, produzimos curvas de força sobre uma superfície considerada infinitamente rígida (vidro), e observamos a variação de *slope* sobre essa superfície com o acréscimo da taxa de varredura (Fig. 51). A inclinação da curva de força permanece constante para quaisquer valores de frequência. Isso é esperado, uma vez que uma superfície não indentável não aumentará sua dureza independentemente da velocidade com que a penetração está sendo produzida.

Quanto aos valores de *slope* para o CAP, note que há um acréscimo dos valores de *slope* com o aumento da frequência, que concorda com o fato de que, a dureza aparente do material aumenta à proporção em que a velocidade da penetração da sonda na amostra também aumenta. O gráfico apresentado na Figura 52 mostra uma visualização do comportamento da *slope* das curvas de força das amostras analisadas nas

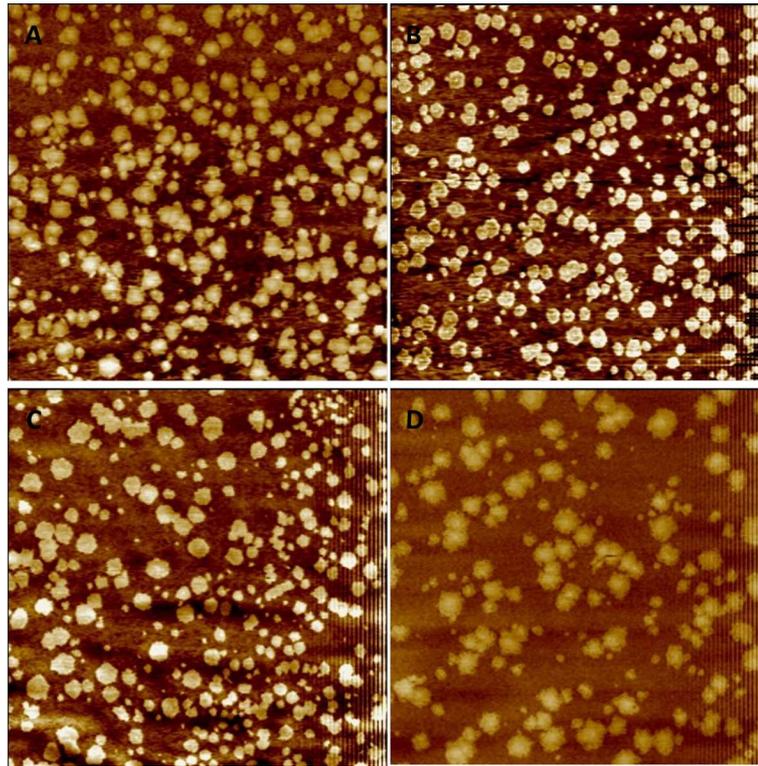


Figura 50: Mapas de atrito das amostras de CAP puro (a), CAP com LCC (b), CAP com PPA (c) e CAP RTFOT (d).

frequências de 0,5 Hz, 1 Hz, 5 Hz e 28 Hz. De acordo com os valores obtidos de inclinação da curva de aproximação, a dureza das amostras segue a seguinte tendência:  $Slope_{CAP+PPA} > Slope_{CAPpuro} > Slope_{CAP+LCC}$ .

Uma das grandes habilidades do AFM é a capacidade de produzir "mapas" que reproduzem a superfície da amostra em estudo. Baseado neste fato, por meio da técnica de volume de força, produzimos mapas de *slope* que nos permite visualizar os valores de dureza específicos para cada ponto da amostra. Tais mapas são apresentados na Figura 53.

### 5.3.2 Módulo de Young e Viscosidade

Foram calculados os módulos de elasticidade para as curvas de aproximação e retração obtidas em todas as amostras em estudo (exceto CAP RTFOT). Além disso, foram confeccionadas curvas médias (entre a aproximação e a retração). A partir delas obtemos valores médios de  $E$  das amostras. Nas Tabelas 4, 5 e 6 encontram-se os valores  $E$  para as curvas de aproximação, para as de retração e para médias. Esses valores correspondem à todos os dados obtidos, ou seja, 1024 curvas de força por mapa, três mapas por cada

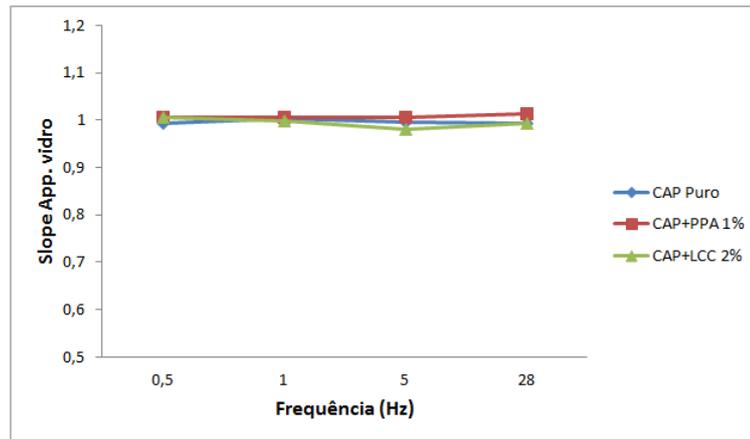


Figura 51: Gráfico de *slope* produzido sobre o vidro em diferentes taxas de varredura. Note que praticamente não há alteração no valor da *slope* nesse caso, mostrando a correta calibração do experimento.

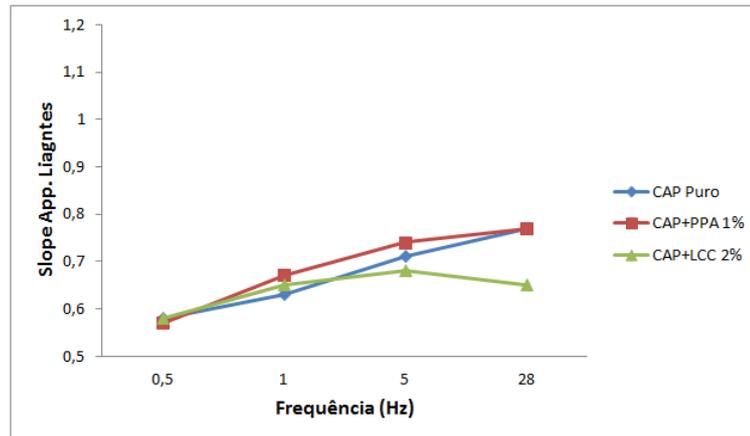


Figura 52: Gráfico dos valores de *slope* produzidos a partir das curvas de aproximação e em diferentes frequências.

lamínula (em quatro diferentes frequências), três lamínulas por cada amostra, num total de três amostras analisadas por esse método. O grande volume de dados adquiridos e analisados garantem uma confiabilidade estatística dos resultados apresentados. Os gráficos dos valores gerais de  $E$  versus a frequência de aquisição dos dados, para cada amostra, são apresentados em seguida.

Uma histerese<sup>1</sup> entre as curvas de força de aproximação e retração foram observadas durante a aquisição dos dados. Tal comportamento reflete o caráter viscoelástico da superfície dos filmes de CAP. Quando submetido às 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

<sup>1</sup>Dissipação de energia do material durante um ciclo de aproximação/retração.

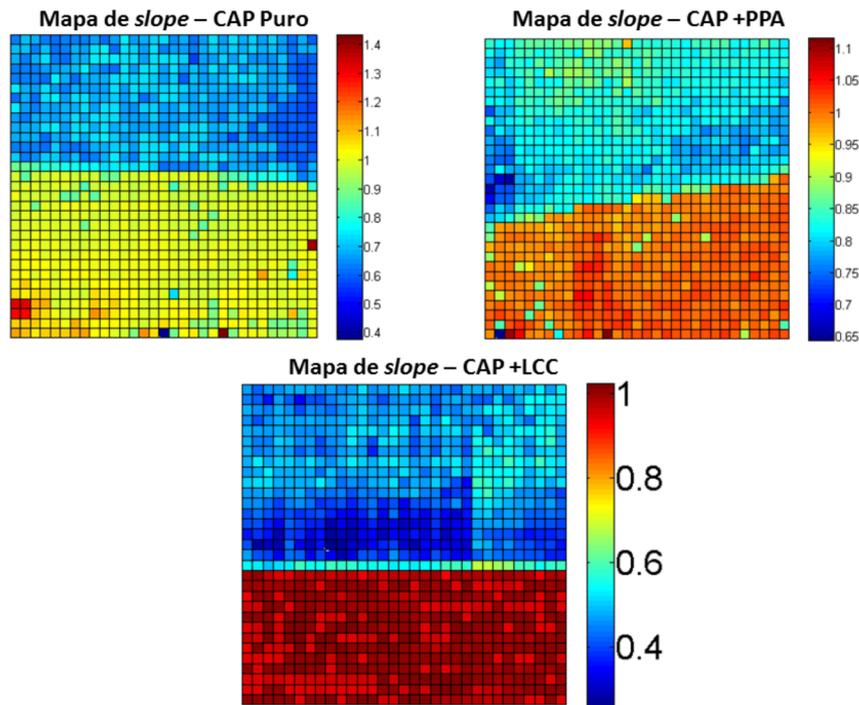


Figura 53: Mapas de *slope* das amostras de CAP puro (a), CAP com LCC (b) e CAP com PPA (c). Obtidos com uma frequência de varredura de 5 Hz.

Tabela 4: Tabela dos valores de módulo de Young obtida por meio da análise das curvas de aproximação das amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA.

Módulo de Young Aproximação $\text{Log}_{10} E$ (Pa) a 25 °C			
Frequência (Hz)	CAP Puro	CAP + PPA 1%	CAP + LCC 2%
0,5	$6,7509 \pm 0,9525$	$6,5924 \pm 0,9391$	$6,5193 \pm 0,7340$
1	$6,9739 \pm 1,2166$	$7,1450 \pm 1,5190$	$6,7600 \pm 0,7780$
5	$7,1754 \pm 0,8272$	$7,5690 \pm 0,8850$	$7,1790 \pm 0,6310$
28	$7,9145 \pm 0,8697$	$8,0258 \pm 1,3283$	$7,6973 \pm 0,9953$

relaxação, não é observada nenhuma diferença entre as curvas. Desta forma, o módulo de Young aparente será aproximadamente igual para o par de curvas.

Entretanto, se o tempo de relaxação é menor que o ciclo de aproximação-retração, as curvas de força exibirão uma histerese durante o ciclo. Quanto menor for o tempo de relaxação, maior é a diferença entre as curvas de aproximação e retração, e maior será o módulo de Young aparente da última. Isso é observado nos gráficos e nos valores das tabelas para os valores de  $E$  da aproximação e da retração, sendo maior para a última, o valor é (na maioria dos casos) maior.

Note que, a partir dos dados mostrados nos gráficos apresentados nas Figura 54, 55 e 56, o módulo de Young para as curvas de aproximação é maior para o  $E_{aprox}^{CAPPuro}$  e

Tabela 5: Tabela dos valores de módulo de Young obtida por meio da análise das curvas de retração das amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA.

Módulo de Young Retração $\text{Log}_{10} E$ (Pa) a 25 °C			
Frequência (Hz)	CAP Puro	CAP + PPA 1%	CAP + LCC 2%
0,5	$7,9800 \pm 1,3661$	$8,4647 \pm 1,5517$	$8,6721 \pm 1,3653$
1	$8,1730 \pm 0,5680$	$8,8977 \pm 1,2600$	$8,7567 \pm 1,6550$
5	$9,2000 \pm 1,8734$	$9,2188 \pm 1,3283$	$9,3610 \pm 1,5051$
28	$8,6082 \pm 1,8159$	$9,1722 \pm 1,6084$	$9,4923 \pm 1,0946$

Tabela 6: Tabela dos valores de módulo de Young obtida por meio da análise da média das curvas de aproximação e das curvas de retração das amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA.

Módulo de Young Average $\text{Log}_{10} E$ (Pa) a 25 °C			
Frequência (Hz)	CAP Puro	CAP + PPA 1%	CAP + LCC 2%
0,5	$7,4220 \pm 0,8647$	$7,5779 \pm 0,8226$	$7,5185 \pm 0,5606$
1	$7,5036 \pm 0,7201$	$7,8063 \pm 0,9570$	$7,6250 \pm 0,7045$
5	$8,0332 \pm 0,7877$	$8,2561 \pm 0,3510$	$8,0680 \pm 0,6453$
28	$8,3597 \pm 1,1746$	$8,6018 \pm 0,8863$	$8,4670 \pm 0,7486$

$E_{aprox}^{CAP+PPA}$  sendo menor para o  $E_{aprox}^{CAP+LCC}$ ; para as curvas de retração, o valor é menor para o  $E_{ret}^{CAP+Puro}$  do que para  $E_{ret}^{CAP+LCC}$  e  $E_{ret}^{CAP+PPA}$ ; e no caso da curva média entre a aproximação e a retração novamente temos o CAP puro menor que os demais e  $E_{media}^{CAP+PPA} \approx E_{media}^{CAP+LCC}$ .

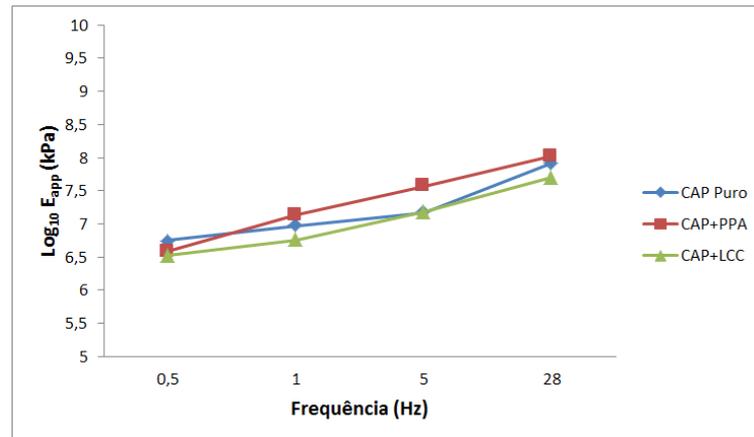


Figura 54: Gráfico dos valores de módulo de Young das curvas de aproximação em diferentes frequências.

Os dados de elasticidade obtidos com o AFM corroboram com àqueles apresentados na literatura para essa amostra. Tais dados são aqueles obtidos com reômetro de cisalhamento [86]. Note que os dados de  $E_{aprox}$  corroboram com essa tendência previamente observada. No entanto, para os resultados de  $E_{ret}$  e  $E_{media}$  observamos uma inversão

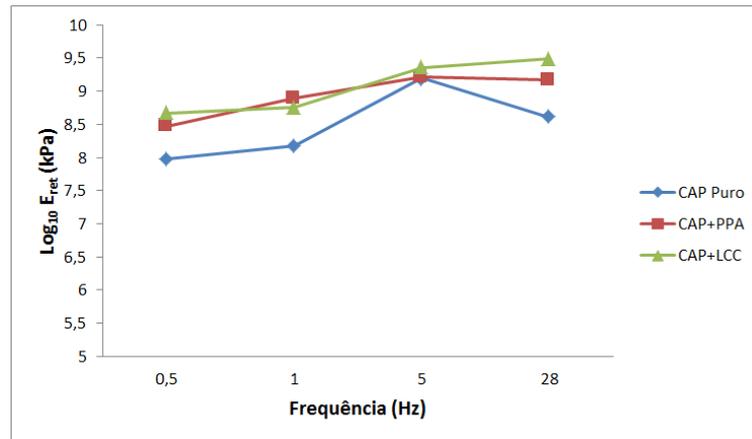


Figura 55: Gráfico dos valores de módulo de Young das curvas de retração em diferentes frequências.

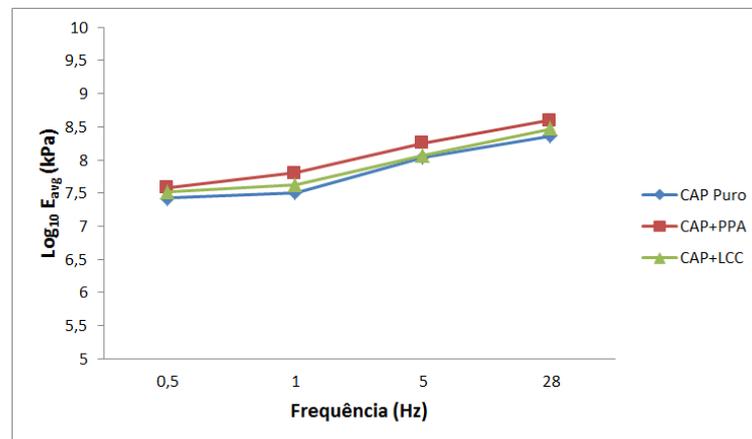


Figura 56: Gráfico dos valores de módulo de Young da curva média produzida a partir das curvas de aproximação e retração em diferentes frequências.

para o CAP com LCC. Isso provavelmente se deve à contribuição das forças dissipativas, que exercem deslocamento da curva de retração, gerando uma dureza aparente do material nesse ciclo. Essa dureza pode estar relacionada com o seguinte aspecto: o LCC, quando submetido a um processo de aquecimento contínuo, sofre um processo de envelhecimento, promovendo reações de polimerização nos constituintes insaturados [85]. Tal polimerização causa o aumento na viscosidade do LCC, como mostrado nos dados, e, conseqüentemente, da dureza aparente do material durante o ciclo de retração.

A viscosidade foi calculada utilizando o modelo descrito no capítulo anterior. Observamos que a adição do PPA e do LCC provoca o aumento da viscosidade do material. A Tabela 7 e o gráfico da Figura 57 apresentam os valores de viscosidades obtidos para as amostras de CAP puro, adicionado de LCC e PPA, em quatro diferentes frequências. Note que houve um aumento da viscosidade devido à adição do PPA, como era esperado,

estando de acordo com o que já é encontrado na literatura. Para o CAP com 2% de LCC no entanto, houve também um aumento na viscosidade, diferentemente do que era esperado. Isso também pode estar relacionado com a polimerização desta última amostra devido ao aquecimento repetitivo da mesma, que ocasiona envelhecimento prematuro da amostra. Desta forma, os valores de viscosidade dos materiais obedecem à seguinte tendência:  $\eta_{CAP+PPA} > \eta_{CAP+LCC} > \eta_{CAP\text{Puro}}$ .

Tabela 7: Tabela dos valores de viscosidade obtida por meio das curvas de força produzidas nas amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA.

Viscosidade $\text{Log}_{10} \eta (\text{Pa}\cdot\text{s})$ a 25 °C			
Frequência (Hz)	CAP Puro	CAP + PPA 1%	CAP + LCC 2%
0,5	$5,0333 \pm 0,7944$	$5,0545 \pm 0,2999$	$4,9872 \pm 0,2426$
1	$4,5974 \pm 0,2576$	$4,6681 \pm 0,3500$	$4,7311 \pm 0,2737$
5	$4,0567 \pm 0,5707$	$4,0539 \pm 0,5177$	$4,0309 \pm 0,2934$
28	$3,0607 \pm 0,5647$	$3,5220 \pm 0,5869$	$3,2803 \pm 0,3017$

O gráfico apresentado na Figura 57 mostra uma visualização do comportamento da viscosidade das amostras analisadas nas frequências de 0,5 Hz, 1 Hz, 5 Hz e 28 Hz.

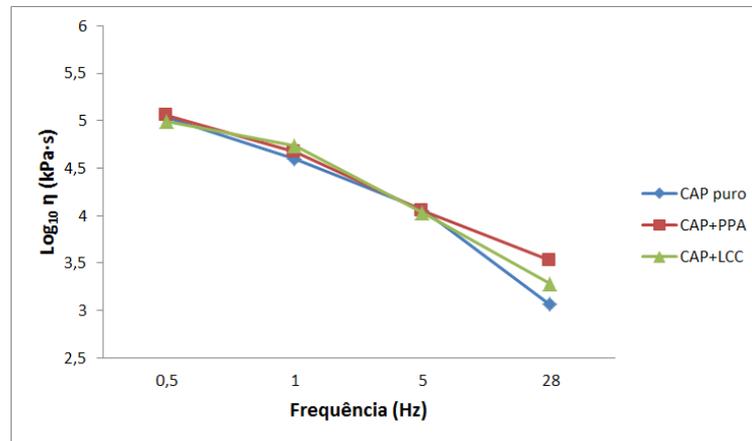


Figura 57: Gráfico dos valores de viscosidade produzidos a partir das curvas de aproximação e retração em diferentes frequências.

## 5.4 Adesão

A adesão foi calculada de acordo com a descrição feita no Capítulo 4. O que calculamos, de fato, foi a força máxima de adesão entre o par sonda-mostra, que corresponde ao mínimo da função que descreve a curva de força da interação entre esse par, e o trabalho realizado pelo cantilever durante seu afastamento da amostra, somente na região negativa da curva (com valores de deflexão negativos), onde atuam as forças de adesão.

As Tabelas 8 e 9, apresentam os valores de força adesiva máxima e trabalho das forças adesivas, respectivamente, e os gráficos são apresentados em seguida (Figs. 58 e 59). Foi observado que a adesão, nos dois casos calculados, aumenta quando são adicionados o PPA e o LCC ao ligante. A adesão é maior, em geral, para a amostra de CAP com 2% de LCC. Pode-se afirmar tal fato tomando-se como base os resultados para o trabalho das forças adesivas. Tal resultado leva em consideração toda a região em que as forças adesivas atuam na curva de força. Apesar da força máxima de adesão ser maior para o PPA na maioria das frequências, o trabalho total das forças de adesão (que leva em conta todo o trabalho adesivo) são maiores no CAP com 2% de LCC.

Esse resultado indica que a adição de PPA e LCC pode levar à uma maior adesividade do ligante com os agregados (como brita por exemplo), melhorando e aumentando a durabilidade do pavimento, a sonda do AFM e o agregado possam ser de materiais diferentes. A Figura 60 apresenta curvas de força das três amostras para uma mesma frequência. É evidente a diferença da adesão entre amostras. Para o CAP puro temos o menor pico na curva de força, seguindo do CAP com 1% de PPA que já mostra um efeito bastante significativo. O pico maior corresponde a CAP com 2% de LCC.

Tabela 8: Tabela dos valores de adesão máxima obtida por meio das curvas de retração produzidas nas amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA.

<b>Adesão: Força máxima (nN) a 25 °C</b>			
<b>Frequência (Hz)</b>	<b>CAP Puro</b>	<b>CAP + PPA 1%</b>	<b>CAP + LCC 2%</b>
0,5	25,85	28,02	28,22
1	26,79	37,12	27,17
5	36,52	47,47	39,53
28	37,26	44,26	45,76

Tabela 9: Tabela dos valores de trabalho das forças adesivas obtida por meio das curvas de retração produzidas nas amostras de CAP puro, CAP + LCC e CAP + PPA.

<b>Adesão: Trabalho (pJ) a 25 °C</b>			
<b>Frequência (Hz)</b>	<b>CAP Puro</b>	<b>CAP + PPA 1%</b>	<b>CAP + LCC 2%</b>
0,5	33,45	30,52	53,41
1	27,46	37,31	39,42
5	32,78	44,42	39,79
28	27,44	32,87	44,87

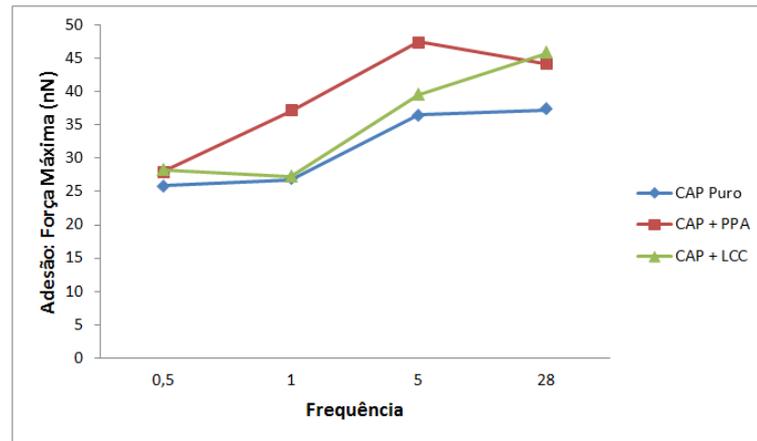


Figura 58: Gráfico dos valores de dos valores de adesão máxima produzidos a partir das curvas de retração em diferentes frequências.

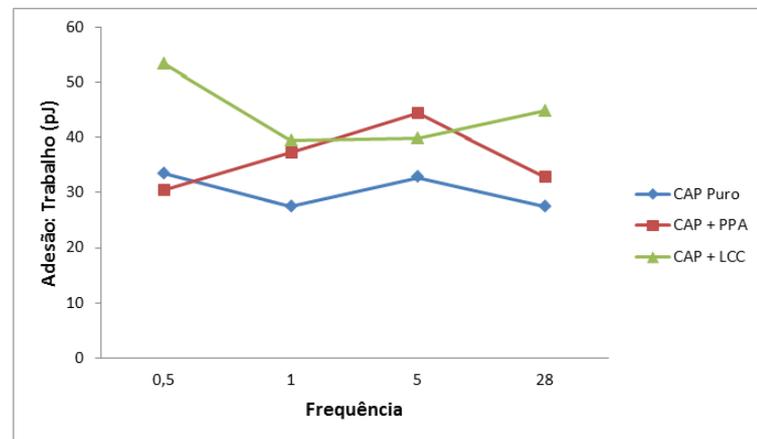


Figura 59: Gráfico dos valores de trabalho das forças adesivas produzidos a partir das curvas de retração em diferentes frequências.

## 5.5 Análise Reológica via Reômetro de Cisalhamento Dinâmico

Foram realizados ensaios reológicos nas amostras de CAP puro, CAP com 2% de LCC, CAP com 1% de PPA e CAP RTFOT, utilizando um reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR). Os dados do reômetro foram cedidos pelo Dr. Paulo Roberto Nunes Fernandes [86],

Na Fig. 61 mostra um gráfico onde são apresentadas as curvas mestras, que correspondem ao gráfico de  $G^*$  em função da frequência. O reômetro possibilita trabalhar num intervalo de frequência bem maior que o AFM. Para comparação como, cletamos os valores de frequência de uma faixa próxima a empregada nas medidas de AFM. A Tabela 10 apresenta os valores para  $G^*$  em temperatura de 25 °C (temperatura ambiente).

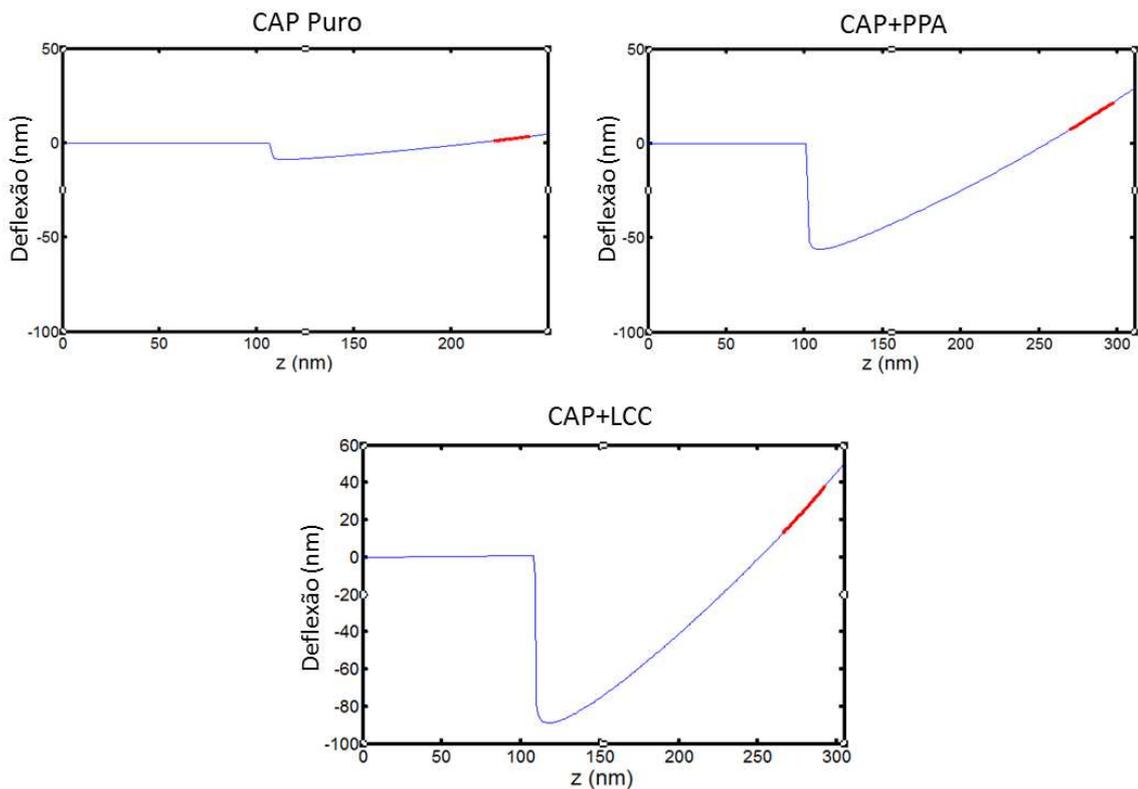


Figura 60: Curvas de força individuais retiradas para uma mesma frequência, evidenciando a diferença entre cada amostra quanto à adesão.

Para os ligantes asfálticos modificados há um aumento no módulo complexo  $G^*$  em baixas frequências. O aumento é maior para as amostra de CAP com 1% de PPA. O CAP com 2% de LCC também apresentou aumento, o que não era esperado, entretanto, pode ser explicado devido a uma provável polimerização sofrida pelo LCC em altas temperaturas. O aumento do módulo complexo está associado ao aumento da rigidez do ligante, ou seja, maior resistência à deformação permanente em altas temperaturas.

Tabela 10: Valores de  $G^*$ , em função da frequência, dos ligantes antes de RTFOT.

$G^*$ a 25 °C (Pa)			
Frequência (Hz)	CAP Puro	CAP com 1% de PPA	CAP com 2% de LCC
$10^{-3}$	$2,5 \times 10^3$	$1,5 \times 10^4$	$2,6 \times 10^3$
$10^{-2}$	$1,6 \times 10^4$	$6,2 \times 10^4$	$2,0 \times 10^4$
$10^{-1}$	$1,0 \times 10^5$	$2,1 \times 10^5$	$1,2 \times 10^5$
$10^0$	$5,7 \times 10^5$	$1,2 \times 10^6$	$6,1 \times 10^5$
$10^1$	$2,8 \times 10^6$	$3,7 \times 10^6$	$3,2 \times 10^6$
$10^2$	$1,1 \times 10^7$	$1,0 \times 10^7$	$1,2 \times 10^7$
$10^3$	$2,3 \times 10^7$	$2,1 \times 10^7$	$2,3 \times 10^7$

O resultado para a  $\tan \delta$  é apresentado na Figura 62 e os valores correspondentes a este gráfico encontram-se na Tabela 11. O ligante com os aditivos apresenta valores menores

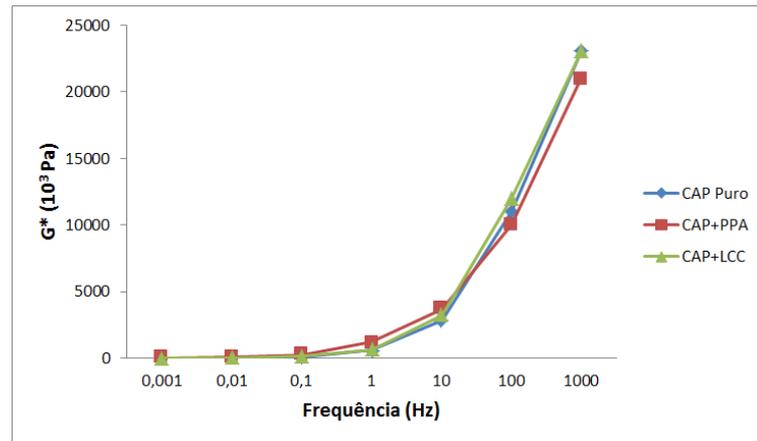


Figura 61: Curva mestra dos valores de  $G^*$ , em função da frequência, dos ligantes antes do RTFOT.

para a  $\tan \delta$ , o que indica maior elasticidade para os ligantes modificados. Comparando com os dados obtidos por meio das medidas de AFM, tem-se que o ligante com LCC apresenta menor módulo de Young. Entretanto, o módulo de Young médio apresenta aumento. Sendo ele uma média entre os módulos de elasticidade na aproximação e na retração, possui contribuição não apenas elástica, mas também viscosa, assim como  $G^*$ , que pode ser separado em duas componentes, o módulo de armazenamento ou rigidez dinâmica,  $G'$  e o módulo de cisalhamento ou de perda,  $G''$ .

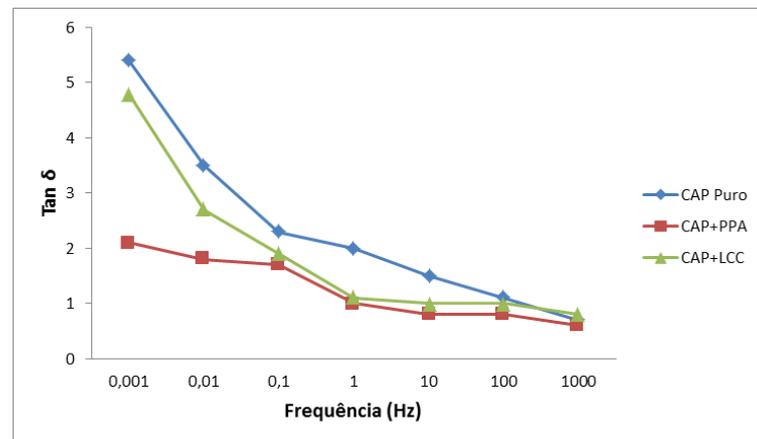


Figura 62: Curva mestra dos valores de  $\tan \delta$ , em função da frequência, dos ligantes antes do RTFOT.

Tabela 11: Valores da  $\tan \delta$  em função da frequência dos ligantes antes RTFOT.

Tan $\delta$ a 25 °C			
Frequência (Hz)	CAP Puro	CAP com 1% de PPA	CAP com 2% de LCC
$10^{-3}$	5,4	2,1	4,8
$10^{-2}$	3,5	1,8	2,7
$10^{-1}$	2,3	1,7	1,9
$10^0$	2,0	1,0	1,1
$10^1$	1,5	0,8	1,0
$10^2$	1,1	0,8	1,0
$10^3$	0,7	0,6	0,8

## 6 *Conclusões e Perspectivas*

Este trabalho demonstrou o grande potencial da microscopia de força atômica no estudo de cimento asfáltico de petróleo (CAP) em nível microscópico. As ferramentas do AFM permitiram a observação de diferentes fases na superfície do ligante asfáltico e o cálculo de parâmetros reológicos das diferentes amostras.

A partir das imagens de fase, foi possível obter muitas informações acerca das estruturas observadas sobre um filme de CAP e as modificações causadas pelos aditivos ao ligante, e por seu envelhecimento. Imagens de fase fornecem informações qualitativas sobre a diferença de fase entre o sinal oscilatório produzido pela ponta de AFM e a resposta defasada devolvida pela amostra. A amostra de CAP + LCC apresentou diminuição do tamanho das micelas, o que pode indicar uma diminuição no teor e agregação de asfaltenos, concordando com o fracionamento SARA e o modelo de micelas. A amostra de CAP + PPA também apresentou diminuição no tamanho das micelas, concordando com o que já foi relatado na literatura quanto ao seu efeito no ligante de desagregação das micelas de asfaltenos. Para esta amostra, observamos um aumento dos agregados de asfaltenos e maior concentração deles. O CAP RTFOT apresentou uma estrutura com aspecto fractal, além de micelas semelhantes ao modelo Gel encontrado na literatura. Sugere-se que a estrutura encontrada no CAP RTFOT seja explicada baseada no modelo coloidal e na agregação das micelas de asfaltenos, causada pelo envelhecimento do ligante.

As já conhecidas e comuns “bees” não foram observadas. Essa estrutura é relacionada aos asfaltenos por vários autores. Contudo, no estudo apresentado nessa dissertação, encontra uma pobre relação entre o aparecimento da fase catana, como é chamada, e o teor de asfaltenos numa amostra.

O AFM também possibilita a aquisição de informações relacionadas a diferenças de atrito entre as superfícies das amostras. Com as medidas de atrito, foi observado que o ligante aditivado, tanto com LCC e PPA, possui maior atrito na superfície. O CAP envelhecido teve o menor resultado para esta análise. Os mapas de atrito revelam uma

diminuição do número de miscelas (provavelmente as mesmas observadas nas imagens de fase) para a amostra de CAP RTFOT. Tal redução no número de agregados pode estar relacionada com a formação das estruturas fractais. Observa-se também para os mapas de atrito que, quanto maior é o contraste entre as micelas e o substrato que as contém (como observado nas amostras contendo LCC e PPA), maior é o atrito observado. Isso indica que as estruturas miscelares são as principais responsáveis pela alteração do atrito nas amostras.

A adesividade do ligante asfáltico aditivado também apresentou melhoras. O revestimento do pavimento é composto pelo ligante juntamente com os agregados que são, por exemplo, britas, pedras, pedriscos e areia. O ligante asfáltico deve recobrir o agregado como uma película, a qual deve resistir à ação da água, sem se romper. O CAP RTFOT não foi investigado quanto as suas propriedades reológicas ( $E$ ,  $\eta$  e adesão). Para esta amostra foram realizadas imagens topográficas, de fase e medidas de atrito.

O módulo de Young também foi obtido, tanto na aproximação quanto na retração, além do módulo de Young da curva média entre a aproximação e a retração. Durante o ciclo de aproximação, predomina a componente elástica, entretanto, durante a retração, atuam também as forças viscosas. A dureza aparente do material para este último ciclo aumenta e, portanto, o valor do módulo de elasticidade no ciclo de retração é maior que na aproximação. O módulo de elasticidade diminui suavemente para o CAP com 2% de LCC, e é maior em algumas frequências para o PPA, quando comparamos ambos com a amostra de CAP puro. A diminuição elevada da elasticidade do ligante não é uma vantagem. O CAP mais elástico é mais rígido e mais resistente às deformações permanentes.

Nos resultados também foram apresentados os valores para a inclinação (ou *slope*) das curvas de força. Tal inclinação corresponde à dureza do material e é dada pela derivada da força em função da distância penetrada na amostra. Quanto mais inclinadas forem as curvas de força na região do contato com a amostra, menos indentável é tal amostra. A *slope* das curvas de aproximação é maior para o ligante com PPA, concordando com o resultado de módulo de Young, pois maior elasticidade corresponde à maior rigidez, ou seja, maior resistência à deformação.

A viscosidade também foi obtida a partir dos dados das curvas de força. O resultado obtido foi que o CAP aditivado possui maior viscosidade que o CAP puro. Para o CAP com 1% de PPA esse resultado era esperado, mas para o CAP com 2% de LCC, os resultados relatados na literatura, mostram que o LCC provoca a diminuição da viscosidade do ligante. Essa divergência nos resultados pode ser explicada levando em conta o fato de

que o LCC pode sofrer uma polimerização com o aquecimento e aumentar sua viscosidade. A elevação da viscosidade não é desejável, pois aumenta os custos no processamento dos ligantes, aumenta a temperatura de usinagem e compactação e o índice de envelhecimento.

Os dados do reômetro mostram que o ligante com os aditivos, numa faixa de frequência baixa, compatível com a faixa de frequência do AFM, possuem um aumento da sua elasticidade e rigidez. O módulo complexo aumentou e a  $\tan \delta$  diminuiu, indicando que ocorre aumento da elasticidade do ligante. Essa mudança é benéfica, já que proporciona ao ligante maior resistência à deformação permanente. A  $\tan \delta$  é a razão entre a energia dissipada e a armazenada por ciclo. Se ela diminui, indica que a energia armazenada é maior, portanto, a componente elástica é maior nessa amostra. O resultado também foi o mesmo para as duas amostras aditivadas, mas não é um resultado esperado para o LCC, o que sugere, como já citado, sua polimerização com o aquecimento.

As amostras adicionadas de PPA e LCC apresentaram ambas vantagens e desvantagens. A utilização de um ou outro aditivo depende de qual característica é melhor em determinado tipo de pavimento.

Os dados do AFM apresentaram boa concordância com os dados do reômetro, instrumento de medida que é geralmente usado para investigar as propriedades reológicas do CAP. A análise microscópica concorda com a macroscópica, demonstrando a eficiência e confiabilidade das medidas de microscopia de força atômica. Além disto, uma vantagem desta técnica é correlacionar a tribologia do material analisado com a sua morfologia, utilizando as imagens geradas com o mapeamento da superfície analisada.

O CAP envelhecido ainda necessita ser mais estudado. Nenhuma análise reológica foi feita utilizando o AFM, no entanto, pode-se observar que houve alterações na estrutura do ligante (observadas nas imagens de fase e atrito), que provavelmente, causam alterações em suas propriedades mecânicas. Tais alterações, com o auxílio do AFM, podem ser observadas em nível microscópico. A técnica de volume de força deve ser empregada ao ligante envelhecido, bem como sua estrutura deve ser observada, por meio das imagens de fase, com a finalidade de melhor compreender a formação da rede fractal nessas amostras.

O uso de aditivos no cimento asfáltico proporciona grandes melhorias. Polímeros, por exemplo, representam uma opção já empregada e os ligantes poliméricos bastante estudados por outras técnicas. As técnicas de AFM só tem a contribuir nessa área, não apenas com imagens, mas com dados relacionados a resposta mecânica das amostras analisadas.

## *Referências*

- [1] Leite, L. F. M.; Bitterncourt, C. P.; Nascimento, L. A. H. (2004) Efeito do ácido polifosfórico no desempenho dos ligantes rodoviários. In: XVIII Congresso de Pesquisa e Ensino em Transporte, Florianópolis, SC.
- [2] Yildirim, Y. Polymer modified asphalt bindres. *Construction and Building Materials*, v. 21, p. 66-72, 2007.
- [3] Rodrigues, F. O.; Alencar, A. E. V.; Costa, F. M. L. L.; Soares, J. B.; Soares, S. A.; Morais, H. R. M. D. (2010) Avaliação de ligante asfáltico brasileiro processado na unidade de negócios da petrobrás- Lubnor puro e modificado com ácido polifosfórico. In: V Congresso Norte-Nordeste de Pesquisa e Inovação, Maceio, AL.
- [4] Rodrigues, F. O.; Costa, M. L. L. F.; Soares, J. B.; Soares, S. A. (2009b) Efeito Reológico do SBS e LCC em Ligantes Asfálticos. In: XV Congresso Ibero-Americano de Asfalto (XV CILA).
- [5] Alencar, A. E. V.; Nascimento, D. R.; Soares, S. de A.; Araújo Jr, P. C. A. (2008). Efeito da Adição do Líquido da Castanha de Caju (lcc) nas Propriedades de Ligantes Asfálticos Modificados com Eva. In: 39.<sup>a</sup> RAPv/13.<sup>o</sup> ENACOR. 39.<sup>a</sup> RAPv/13.<sup>o</sup> ENACOR, Recife, Pe.
- [6] Rodrigues, F. O.; Alencar, A. E. V.; Costa, F. M. L. L.; Soares, J. B.; Soares, S. A. (2009<sup>a</sup>) Investigação das Propriedades de Ligante Asfáltico Modificado por SBS e EVA com Adição de LCC. In: IV Simpósio Internacional de Avaliação de Pavimntos e Projetos de Reforço, Fortaleza, CE.
- [7] Lesueur, D. The colloidal structure of bitumen: consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances on Colloid and Interface Science*, vol. 145, p. 42-82, 2009.
- [8] Monthé, M. G. Estudo do Comportamento de Ligantes Asfálticos por Reologia e Análise Térmica. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2009.
- [9] Capella, B.; Dieter, G. Force-distance curves by atomic force microscopy. *Surface Science Reports* 34, 1999, 1-104.
- [10] 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, 2010.
- [11] Costa, E. F. Estudo das propriedades de misturas asfálticas por microscopia de força atômica. Tese de doutorado apresentada no Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará – UFC, 2011.

- [12] HIDROPAV. Disponível em: <<http://www.hidropav.com.br/br2/pavimentacao.php>>. Acesso em: 13 setembro 2011.
- [13] Lucena, M. C. C. Caracterização Química e Reológica de Asfaltos Modificados por Polímeros. 2005. Tese de Doutorado em Química Inorgânica – Instituto de Química, Universidade Federal do Ceará.
- [14] Nunes Franklim, T. Avaliação da adesividade ligante-agregado e misturas asfálticas por técnicas de análise de superfícies. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2007.
- [15] Misturas Asfálticas a Quente. Disponível em <<http://www.transportes.ufba.br/Arquivos/ENG2>>. Acesso em: 20 abril 2011.
- [16] Bernucci, L. B.; Motta, L. M. G.; Ceratti, J. A. P., Pavimentação Asfáltica – Formação Básica para engenheiros. Rio de Janeiro – 3<sup>a</sup> Reimpressão – 2008.
- [17] European Committee for Standardization. EN 12597: Bitumen and bituminous binders – Terminology. Brussels: European Committee for Standardization; 2000.
- [18] Materiais Asfálticos. Disponível em: <<http://www.ufjf.br/pavimentacao/files/2009/03/cap6.pdf>>. Acesso em: 6 maio 2011.
- [19] TecnoViciado. <<http://www.tecnoviciado.com.ar/2011/07/pitch-lake-lago-do-mundo-maior-asfalto.html>>. Acesso em: 26 outubro 2011.
- [20] Morilha, A. J. Estudo sobre a ação de Modificadores no envelhecimento dos Ligan-tes Asfálticos e nas Propriedades Mecânicas e de Fadiga das Misturas Asfálticas. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2004.
- [21] Almeida, J. A.; Tomé, J. R. 1999, Informações básicas sobre materiais asfálticos, Instituto Brasileiro de Petróleo, 6 ed.
- [22] Leite, L. F. M. Estudos de preparo e caracterização de asfaltos modificados por polímeros. Tese de doutorado em Ciência e tecnologia de polímeros. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 1999.
- [23] Shell. The Shell bitumen handbook. 5. Ed. Cambridge, 2003
- [24] Masson, J. F., Brief review of the chemistry of polyphosphoric acid (PPA) and bitu-men. Energy & Fuels 2008, 22, 2637 – 2640.
- [25] Masson, J. F.; Pelletier, L.; Collins, P. Rapid FTIR method for quantification of styrene-butadiene type copolymers in bitumen. Journal of Applied Polymer Science., vol. 79, p. 1034-1041, 2001.
- [26] Li, M.; Xu, M.; Ma, Y.; Wu, Z.; Christy, A. A. The Effect of Molecular Parameters on the Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions Studied by IR and UV Spectroscopy. Colloids and Surfaces A, vol. 197, p. 193-201, 2002.
- [27] Wilt, B. K.; Welch, W. T.; Rankin, J. G. Determination of Asphaltenes in Petroleum Crude oils by Fourier Transform Infrared Spectroscopy. Energy & Fuels, vol. 12, p. 1008-1012, 1998.

- [28] Mohamed, R. A.; Bailey, A. I.; Luckham, P. F.; Taylor, S. E. The Effect of Demulsifiers on the Interfacial Rheology and Emulsion Stability of Water-in-Crude Oil Emulsions. *Coloids and Surfacies*, vol. 91, p. 129-139, 1994.
- [29] Acevedo, S.; Mendéz, B.; Rojas, A.; Layrisse, I.; H. Asphaltenes and Resins from the Orinoco Basin. *Fuel*, vol. 64, p. 1741-1747, 1985.
- [30] Whiteoak, D. The SHELL Bitumen Handbook. 1<sup>a</sup> ed. Reprinted, Inglaterra, SHELL, 1991.
- [31] Programa Asfalto na Universidade. Disponível em: <<http://dc200.4shared.com/doc/1bMIpVuU/preview009.png>>. Acesso em: 7 maio 2011.
- [32] Bonemazzi, F.; Giavarni, C. Shifting the bitumen structure from sol to gel. *Journal of Petroleum science & Engineering*, vol. 22, p. 17-24, 1999.
- [33] Hunter, R. N. *Asphalts in road consyruction*. London: Thomas telford Ed., 2000.
- [34] Yen, T. F. Asphaltene/resin plus oil interconvension: an investigation into colloidal model of asphaltenes. In: *Workshop the chemical components and structure of asphaltic materials*, 1991, rome, Italy. *Proceesdings*, 1991.
- [35] Ramos, C. R.; Guarçoni, D.; Gerreiro, F. *Curso de ligantes asfálticos*. Rio de Janeiro: IBP, 1995.
- [36] Programa Asfalto na Universidade. Disponível em: <<http://dc200.4shared.com/doc/1bMIpVuU/preview009.png>>. Acesso em: 7 maio 2011.
- [37] Masson, J. F.; Leblond, V.; Margeson, J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. *Jornal of Microscopy*, vol. 221, pt. 1, pp. 17-29, 2006
- [38] Fillipis, D.; Giavarini, C.; Scarsella, M. Satbilization and partial desasphalting of termal residues by chemical treatement. *Energy & Fuels*, vol. 78, n.1, p. 141-146, 1994.
- [39] Orange, G.; Dupuis, D.; Martin, J. V. (2004) Chemical modification of bitumen throught polyphosphoric acid: properties-microstructure relationship. In: *Eurasphalt & Eurobitume Congress*, p. 733-745, Viena.
- [40] Dantas, T, N. C.; Dantas, M. S. G.; Dantas Neto, A. A.; D'Ornellas, C. V e Queiroz, L. R. Novel antioxidants from cashew nut liquid applied to gasoline stabilization. *Fuel*, vol. 82, p. 1465-1469, 2003.
- [41] Read J, Whiteoak D. *The Shell Bitumen Handbook*, 5<sup>a</sup> ed. London; Thomas Telford Publishing, 2003.
- [42] Traxler, R. N. Relation between asphalt composition and hardening by volatilization and oxidation. *Proc Assoc Asphalt Paving Techn*, vol. 30, p. 359-72, 1961.
- [43] Bell C. *Summary Rep3ort on Aging of Asphalt-Aggregate Systems*. SHRP Report A-305. Washington D. C.: National Research Council; 1989.

- [44] Wright JR, Weathering: theoretical and practical aspects of asphalt durability. In: Hoi-berg AJ, editor. Bituminous Materials: Asphalts, Tars and Pitches. New York: Interscience Publishers, vol. 2, p. 249-306, part 1, 1965.
- [45] Isacson, Zeng H. Cracking of asphalt at low temperature as related to bitumen rheology. *J Mater Sci*, vol. 33: p. 2165-70, 2003.
- [46] Binnig, G.; Quate, C. F.; Gerber, C. Atomic force microscope. *Phys. Rev. Lett.*, v. 56, n. 9, p. 930-933, 1986.
- [47] Setpoint. Disponível em <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Setpoint>>. Acesso em; 1 dezembro 2012.
- [48] *Building atomic force microscope probes*. Disponível em <[http://open.jorum.ac.uk/xmlui/bitstream/handle/123456789/1022/Items/T356\\_1\\_section12](http://open.jorum.ac.uk/xmlui/bitstream/handle/123456789/1022/Items/T356_1_section12)>. Acesso em: 1 de fevereiro 2012.
- [49] *AFM schema*. Disponível em <<http://www.freesbi.ch/en/figures>>. Acesso em: 1 fevereiro 2012.
- [50] Nader Jalili, Karthik Laxminarayana, A review of atomic force microscopy imaging systems: application to molecular metrology and biological sciences, *Mechatronics* Vol. 14, Issue 8, p. 907- 945, 2004
- [51] *Microscopia de Força Atômica*. Disponível em: <<http://www.biomaterial.com.br/capitulo7part02.pdf>> Acesso em: 10 fevereiro 2011.
- [52] *The force curve*. Disponível em <<http://www.freesbi.ch/en/figures>>. Acesso em: 1 fevereiro 2012.
- [53] Suzuki K, Kitamura S, Tanaka S, Kobayashi K, Yamada H. Development of high-resolution imaging of solid-liquid interface by frequency modulation atomic force microscopy. *Jpn J Appl Phys*, vol. 49:08LB12-1-08LB12-3, 2010
- [54] 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.
- [55] Pfeiffer, J. P. H.; Saal, R. R. J. Asphaltic bitumen as a colloid system. *J. Phys. Chem*, vol. 44, p. 139-149, 1940.
- [56] Pauli, A. T., Branthaver, J. F., Robertson, R. E., Grimes, W. 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, 2001
- [57] Loeber, L., Sutton, O., Morel, J., Valleton, J.-M., Muller, G. New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *J. Microsc.* vol. 182, p. 32-39, 1996.

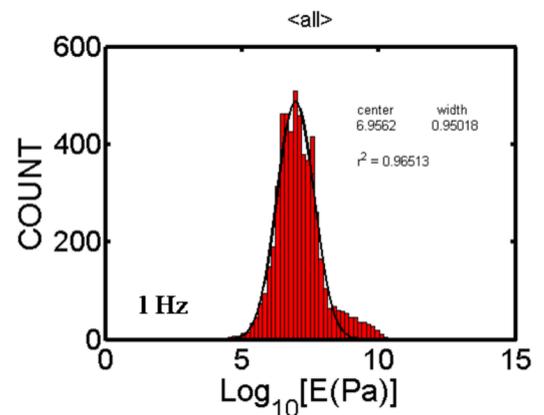
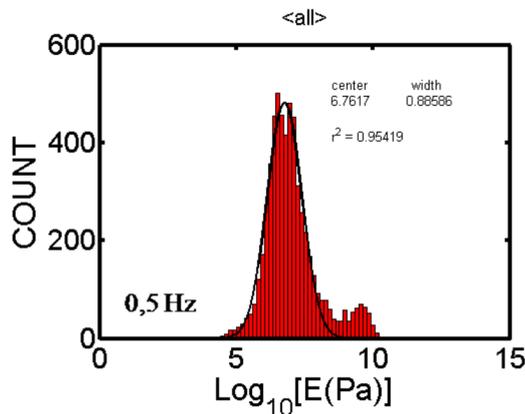
- [58] Zhang, H.; Yu, J.; Wang, H.; Xue, L. Investigation of microstructures and ultra-violet aging properties of organo-montmorillonite/SBS modified bitumen. *Material Chemistry and Physics*, vol. 129, p. 769-776, 2011.
- [59] Machado, J. C. V. *Reologia e escoamento de fluidos, ênfase na indústria do petróleo*. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2002.
- [60] Apostila de Processos 4. Parte 1: Fundamentos de Reologia de Materiais Poliméricos. Disponível em: <MaterAemc5744.barra.prof.ufsc.br/Reologia%20parte%201.pdf>. Acesso em: 16 março 2011.
- [61] Nilcholson, V. Adhesion tension in asphalt pavements, its significance and methods applicable in its determination. *Proceedings of the Association of Paving Technologists*, vol. 3, p. 28 -48, 1932.
- [62] Saville, V. B., and Axon, E. O. Adhesion of asphaltic binders to mineral aggregates. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, vol. 9, p. 86-101, 1937.
- [63] Myers, D. Some general concepts about interfaces. *Interfaces and colloids (Part 1)*, 2002. Disponível em <<http://www.cheresources.com/interfaces2.shtml>>. Acesso em: 21 abril 2012.
- [64] Multimode SPM Instruction Manual, Nanoscope software version 5, Veeco Instruments Inc., 2004.
- [65] 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.*, vol. 82, n. 5, p. 2798-2810, 2002.
- [66] L. Hutter and J. bechhoefer, Calibration of atomica force microscope tips. *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 64, n. 7, p. 1868-1873, 1993.
- [67] Jena, B. P., Horber, J. K. *Atomic Force Microscopy in Cell Biology*, Academic Press, An imprint of Elsevier Science, USA, 2002.
- [68] 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.*, vol. 70, p. 556-567, 1996.
- [69] L. R. Treloar. *The Physics of Rubber Elasticity*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [70] Hoh J. H., Heinz W. F., A-Hassan E. Force Volume. Support Note No. 240. Digital Instruments, 1997.
- [71] W. C. Oliver and G. M. Pharr. Measurement of hardness and elastic modulus by instrument indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J. Mater. Res.*, Vol. 19, n. 1, Jan 2004.
- [72] W.C. Oliver and G.M. Pharr, *J. Mater. Res.* vol 7, p. 1564, 1992.
- [73] Mate, C. M., McClelland, G. M., Erlandsson, R., Chiang, S. *Phys. Rev. Lett.* vol. 59, p. 1942, 1987.

- [74] Funcionamento de um Microscópio de Força Atômica. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/nanos/Apostila/index.html>>. Acesso em: 10 outubro 2011.
- [75] Ferry, J. D. Viscoelastic properties of polymers. Jonh Wiley Sons, New York, 1980.
- [76] Sirota, E. B. Physical structure of asphaltenes, *Energy & Fuel*, v. 19, p. 1290 – 1296, 2005
- [77] Garreto, M. S. E.; Influência do Prâmetro de Solubilidade Sobre a Estabilidade de Asfaltenos no Petróleo. 2011. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Polímeros). Universidade Federal do rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- [78] Rahmani, N. H. G.; Dabros, T.; Masliyah, J. H. Fractal struture of asphaltene aggregates. *Journal of Colloid and Interface Science*, v 285, p. 599-608, 2005.
- [79] Henriques, C. B.; Winter, A.; Koroish, E. T.; Filho, R. M.; Bueno, M. I. M. S. Estudo da influência dos particulados no fenômeno de agregação dos asfaltenos por espectroscopia de varredura óptica. *Química Nova*, v. 34, nº 3, p. 424-429, 2011.
- [80] Roux, J. N; Broseta, D.; Demésans, B. Study os asphaltene aggregation: concentration and solvent quality effects. *Langmuir*, 17, 5085-92, 2001.
- [81] Fenisteins, D.; Barré, L.; Broseta, D.; Espinat D., Livet, A., Roux, J. N. Viscosimetric and nêutron scattering study of asphaltene aggregates in mixed toluene/heptane solvents. *Langmuir*, 14, 1013-20, 1998.
- [82] Espinat, D.; Rosenberg, E.; Scarsella, M.; Barre, L.; Fenisteuin, D.; Broseta, D. Colloidal struture evolution from stable to flocculated state of aspkatene solutions and heavy crudes. In: Mullins, O; Sheu, E. Y., editors. *Structures and dynamics of asphaltenes*. Nova York: Plenum Press, 1998, p. 145-201.
- [83] Le Guern, M.; Chailleux, E.; Farcas, F.; Dreesen, S.; Mabile, I. Physico-chemical analysis of five hard bitumens: identification os chemical species and molecular organization before and after artificial aging. *Fuel*, v. 89, p. 3330-3339, 2010.
- [84] Wu, S.; Pang, L.; Mo, L.; Chen, Y.; Zhu, G. Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen. *Construction and Building Materials*, v. 23, p. 1009-1010, 2009.
- [85] Mazzetto, S. E.; Lomoco, D.; Mele, Giuseppe. Óleo das castanha de caju: oportunidades e desafios no contexto do desenvolvimento e sustentabilidade industrial. *Química Nova*, vol. 32, p. 732-741, 2009.
- [86] Fernandes, P. R. N. Avaliação do desempenho de ligante asfáltico modificado por poli(ácido fosfórico (PPA) e efeitos da adição do líquido da castanha de caju (LCC). Tese de Doutorado, Departamento de Química Orgânica e Inorgânica. Universidade Federal do Ceará. 2011.
- [87] Branthaver, J. F., Catalfomo, M. W., Petersen, J. C. Ion exchange chromatography separation of SHRP asphalts. *Fuel Sci. Technol. Int.* vol.10,p. 855-885, 1992.

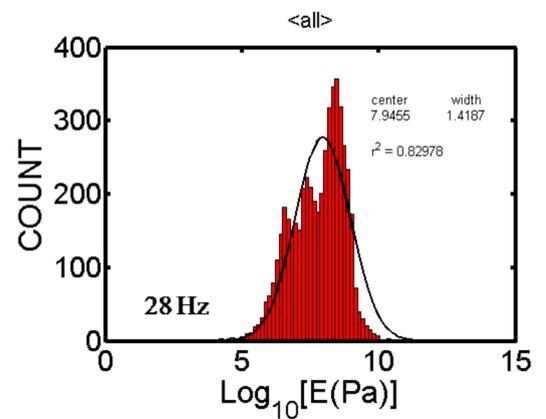
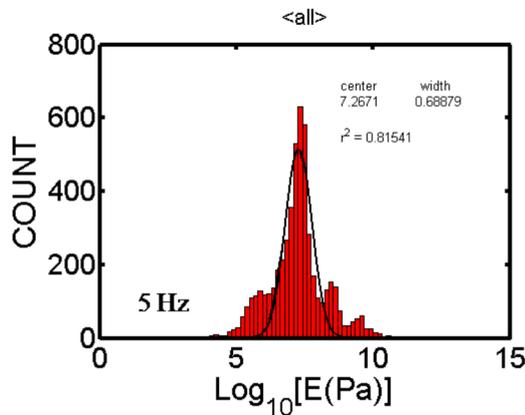
- [88] Attanasi, O. A., Burati, S.; Filippone, P. Cardanol: a versatile natural fine chemically available today. *La Chimica e l'Industria*, v. 78, 1996
- [89] H. J. Hertz. Ueber die Berührung Fester elastischer Körper. *J. Reine Angew. Math.*, vol. 92, p. 155-171, 1881.

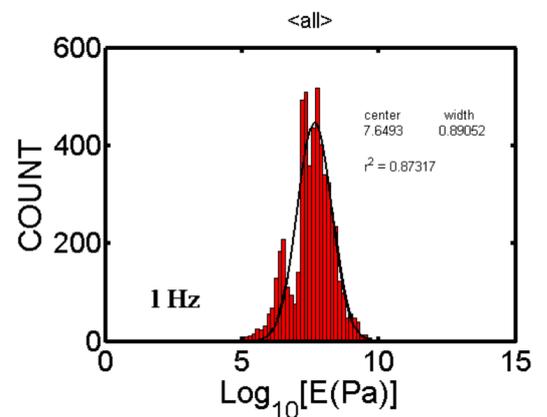
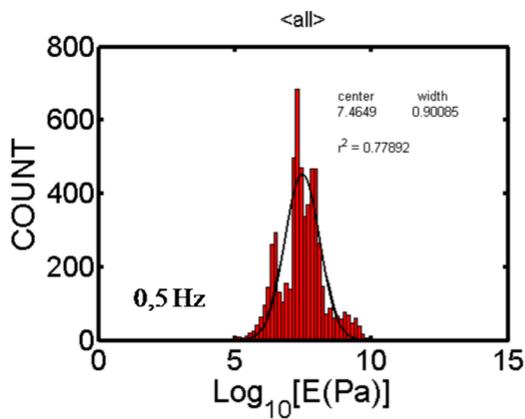
## *APÊNDICE A – Histogramas de Módulo de Young.*

Neste apêndice apresentamos os histogramas de módulo de Young das curvas de aproximação, retração e a médias delas, para as amostras de CAP puro, adicionado de LCC e PPA. Os resultados do ajuste gaussiano destes histogramas foram utilizados para confecção das tabelas de módulo de Young apresentadas no capítulo de resultados.

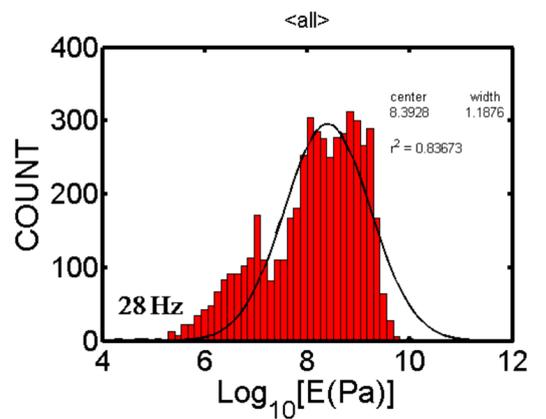
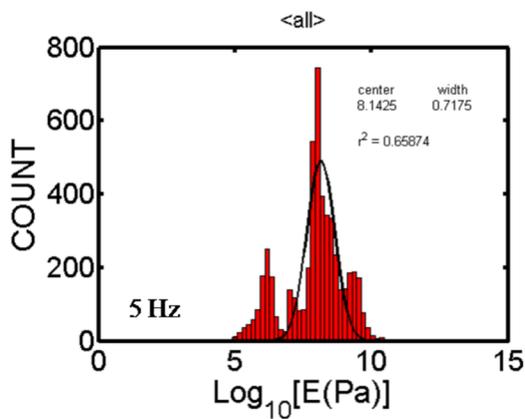


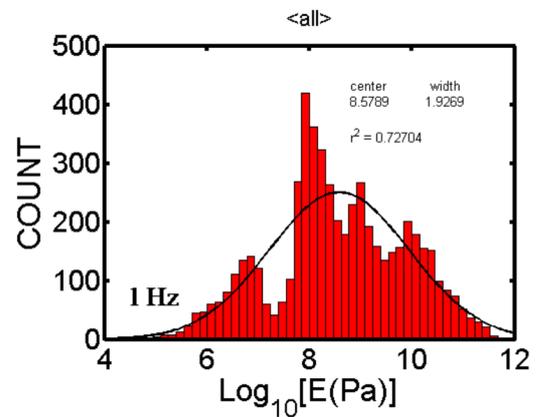
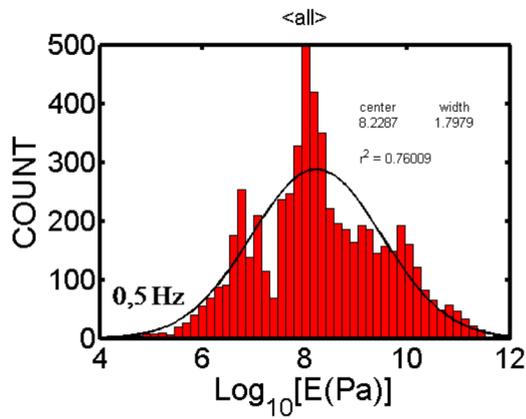
### **CAP Puro - Módulo de Young Aproximação**



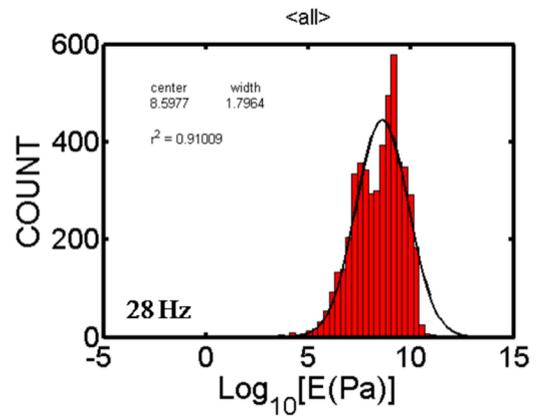
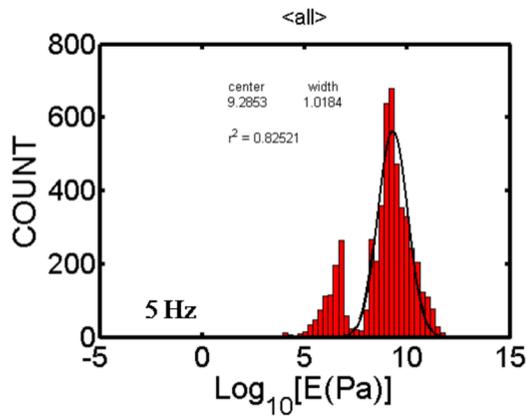


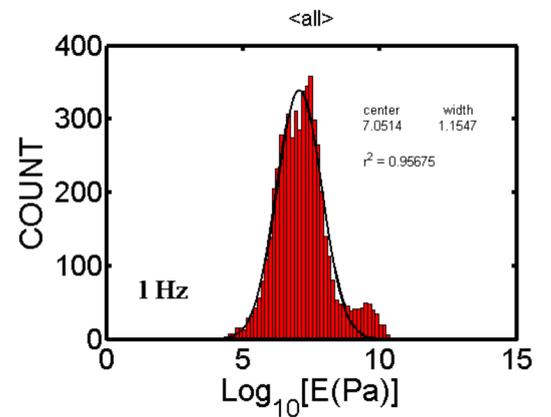
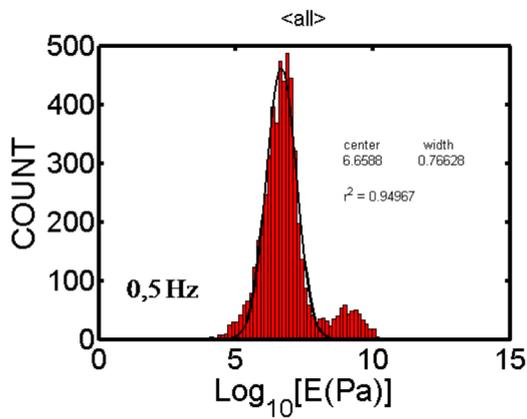
### CAP Puro - Módulo de Young Médio



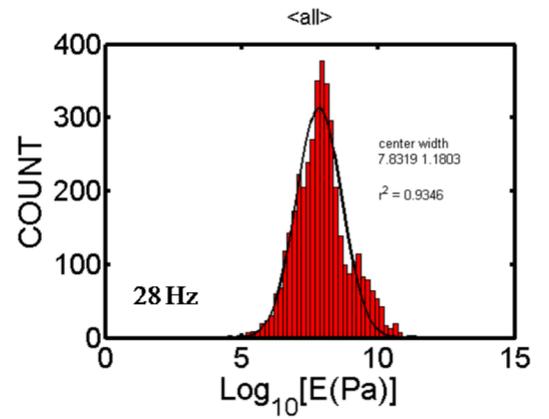
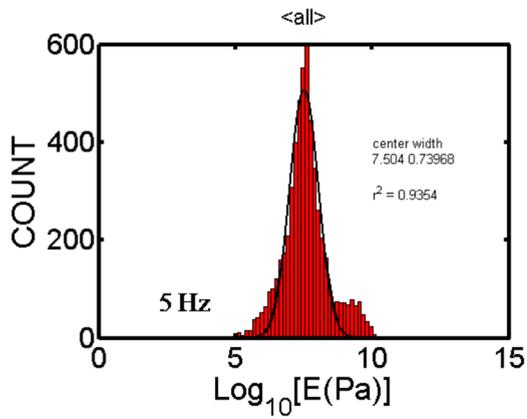


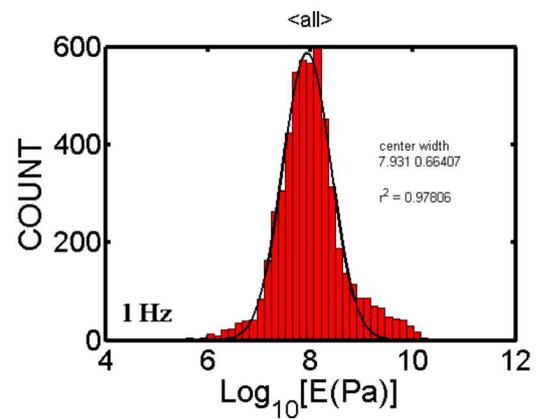
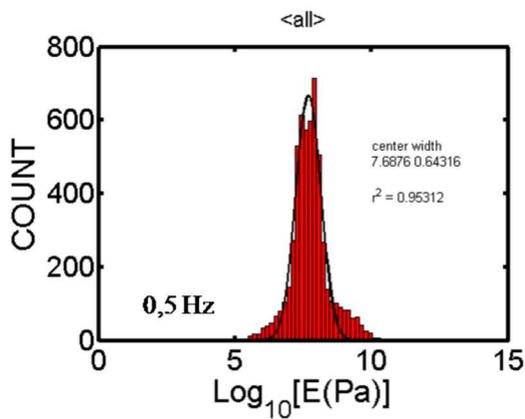
### CAP Puro - Módulo de Young Retração



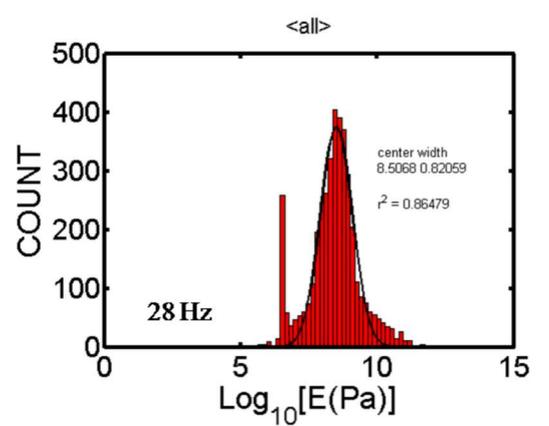
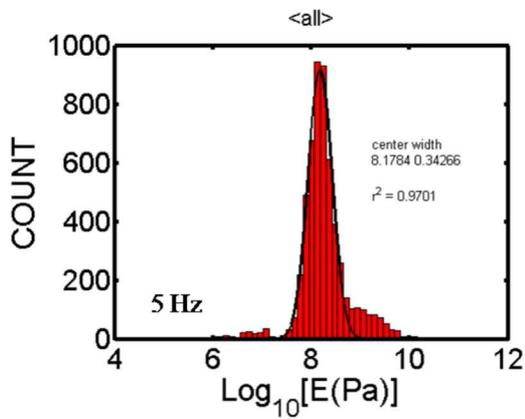


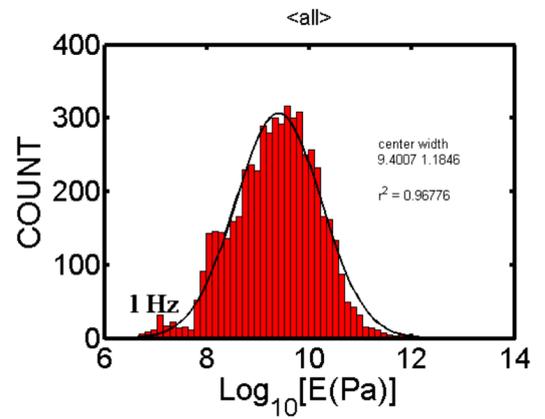
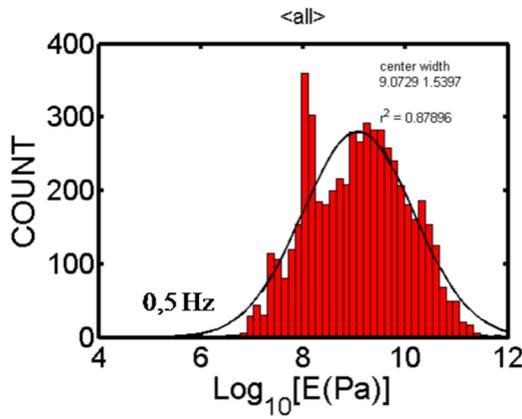
### CAP + PPA 1% - Módulo de Young Aproximação



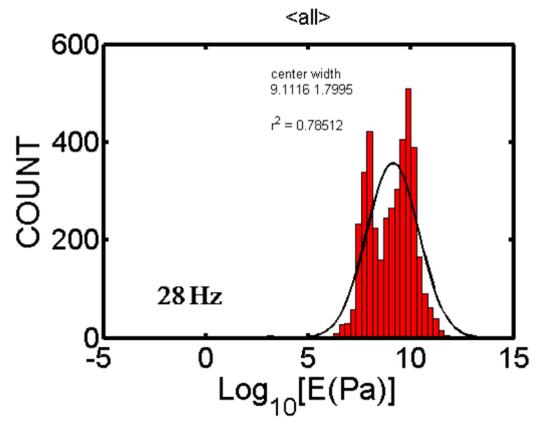
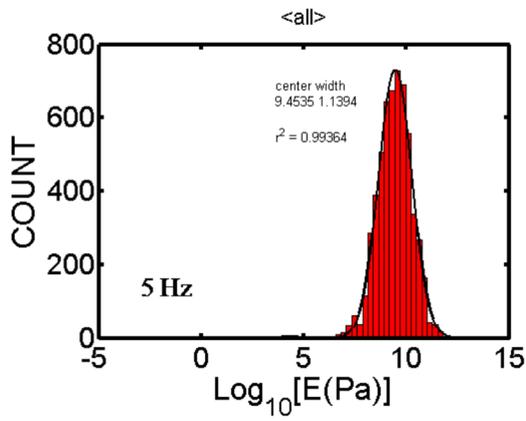


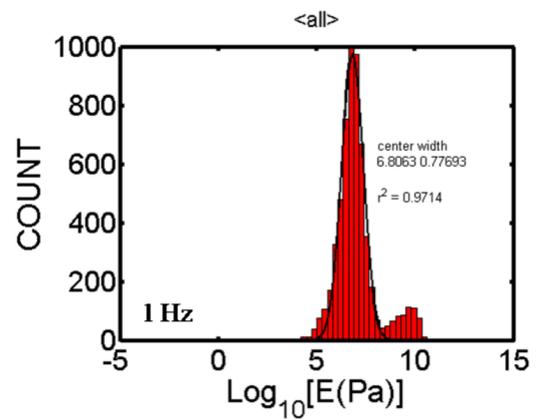
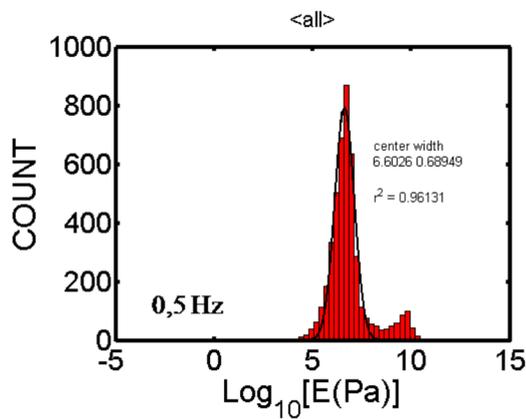
### CAP + PPA 1% - Módulo de Young Médio



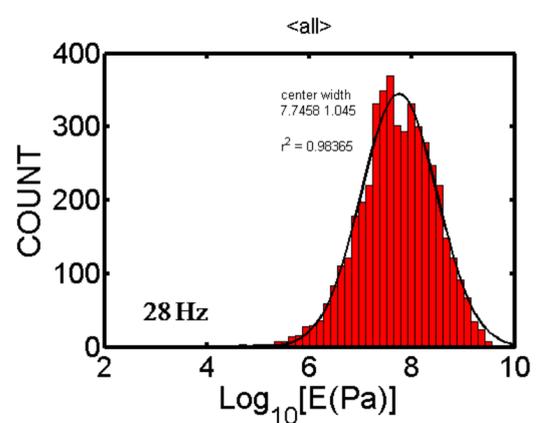
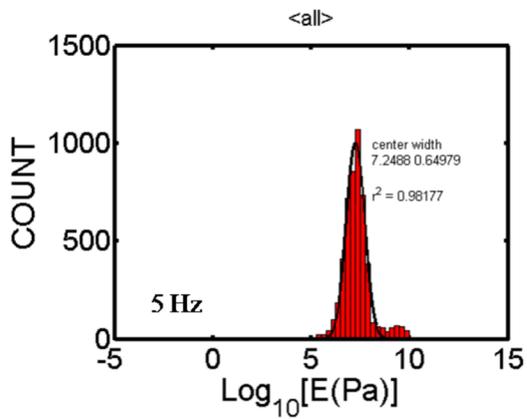


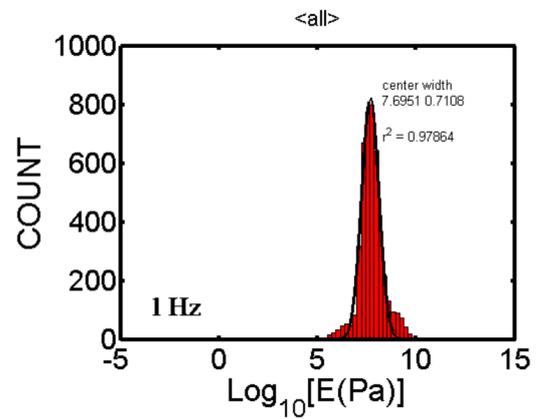
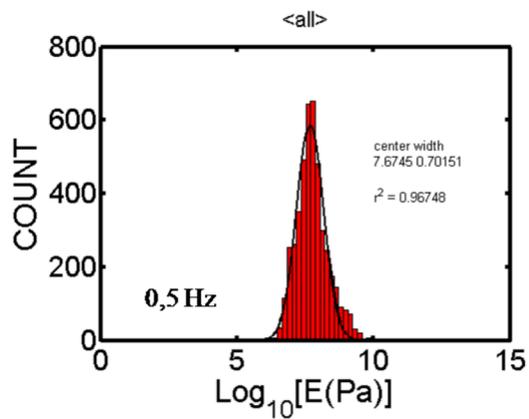
**CAP + PPA 1% - Módulo de Young Retração**



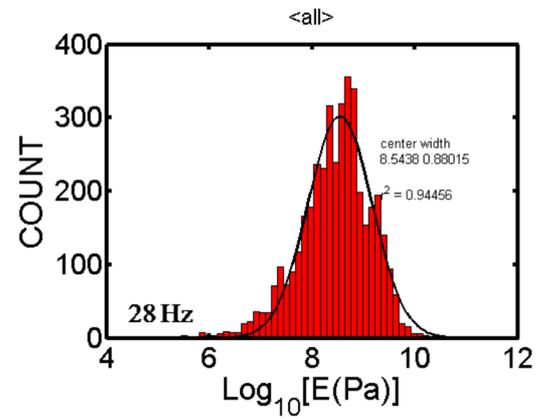
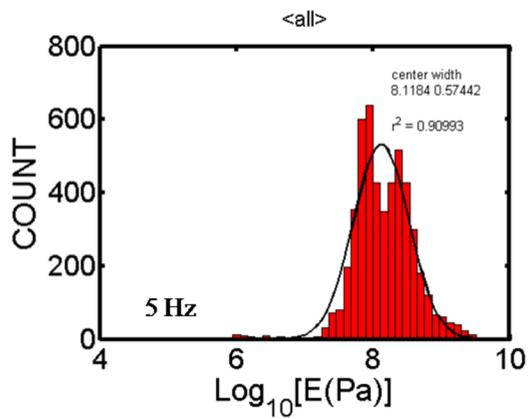


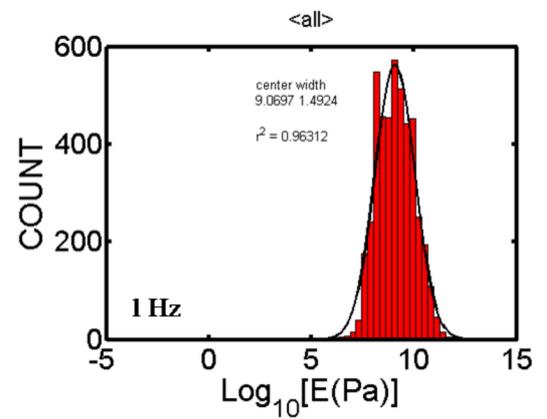
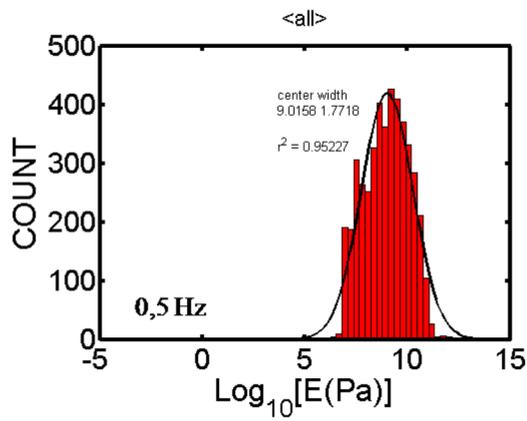
### CAP + LCC 2% - Módulo de Young Aproximação



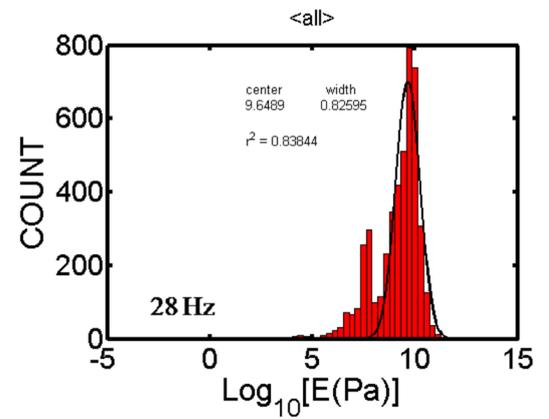
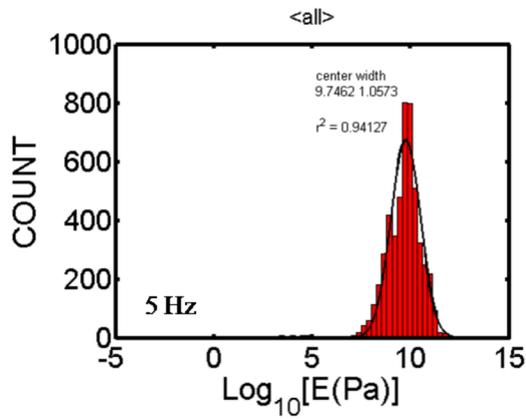


### CAP + LCC 2% - Módulo de Young Médio



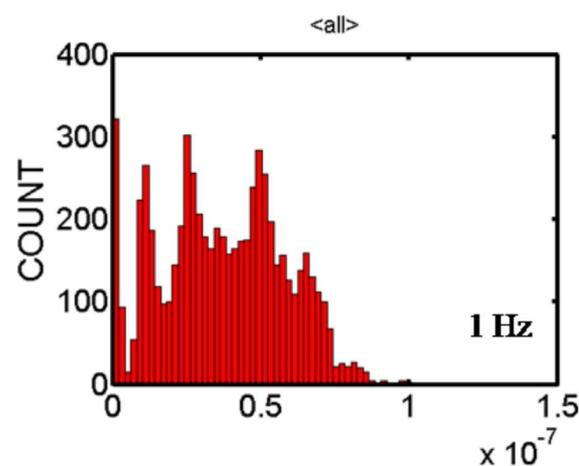
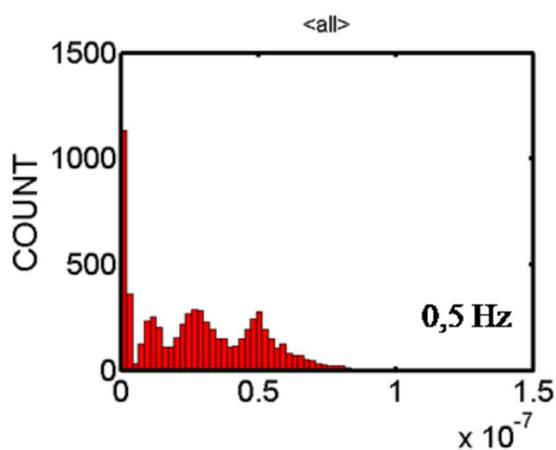


### CAP + LCC 2% - Módulo de Young Retração

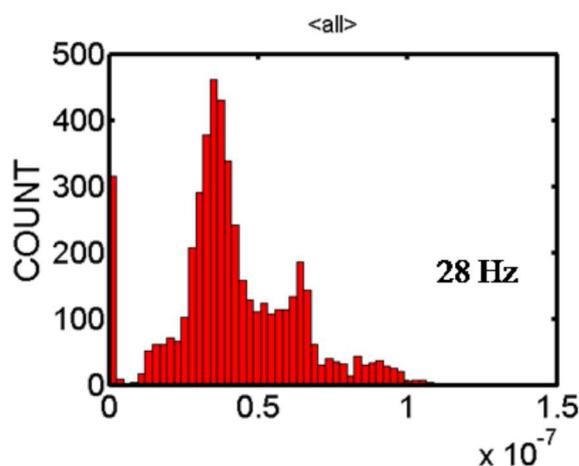
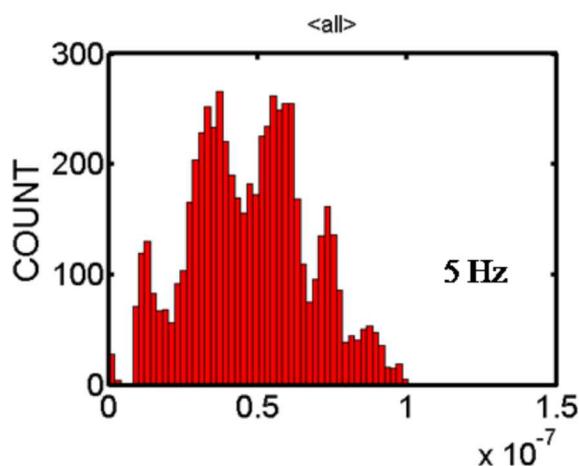


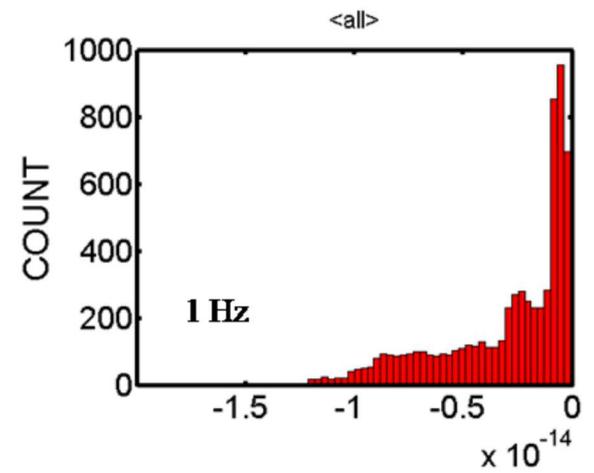
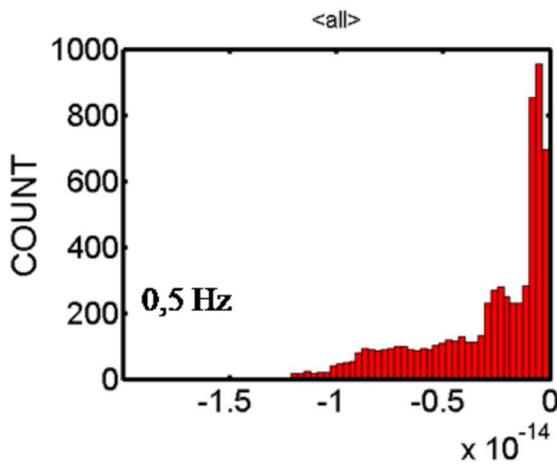
## *APÊNDICE B - Histogramas de Viscosidade e Adesão.*

Neste apêndice apresentamos os histogramas de viscosidade e adesão das amostras de CAP puro, adicionado de LCC e PPA. Os resultados do ajuste gaussiano e média ponderada destes histogramas foram utilizados para confecção das tabelas de viscosidade e adesão apresentadas no capítulo de resultados.

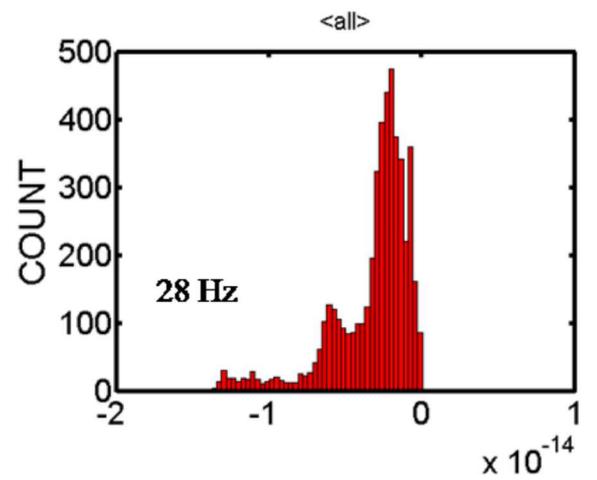
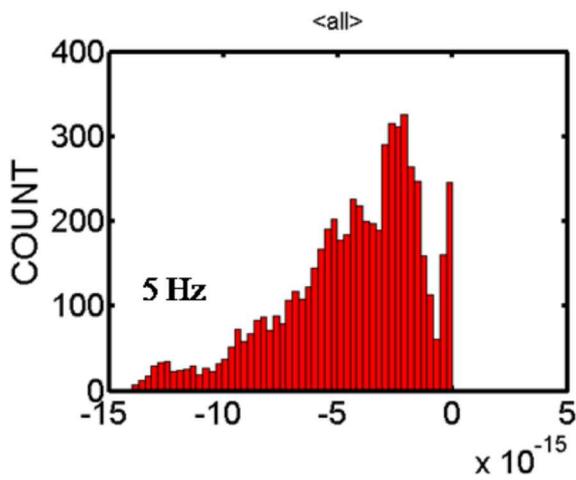


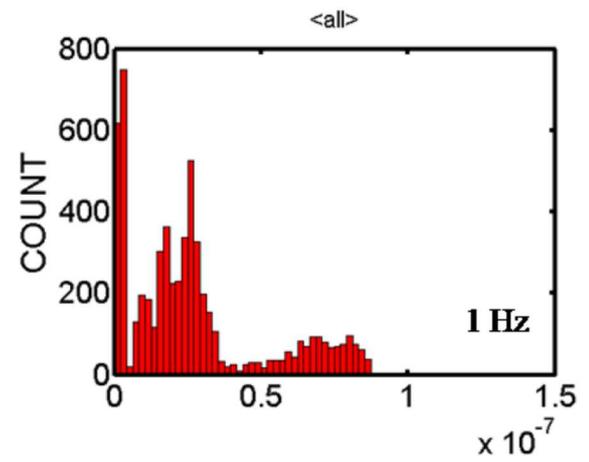
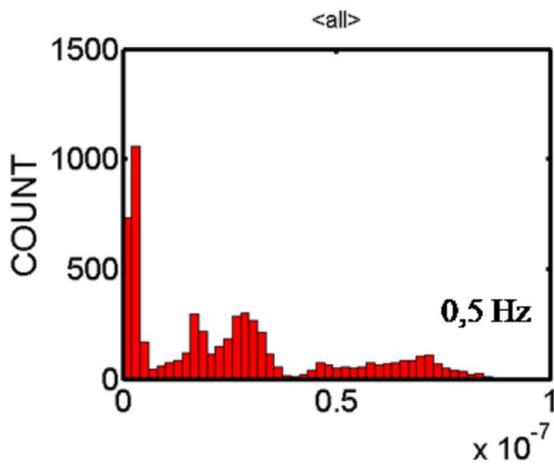
### **CAP + PPA 1% – Adesão: Força Máxima**



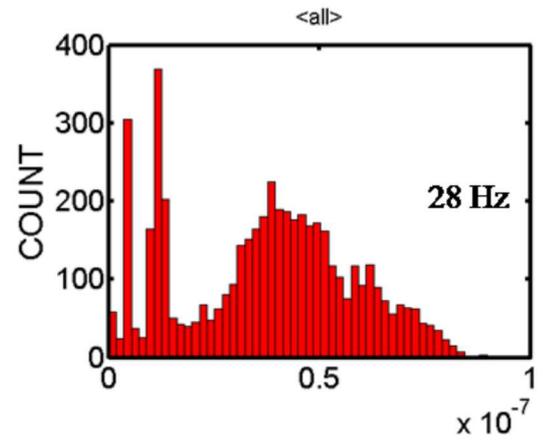
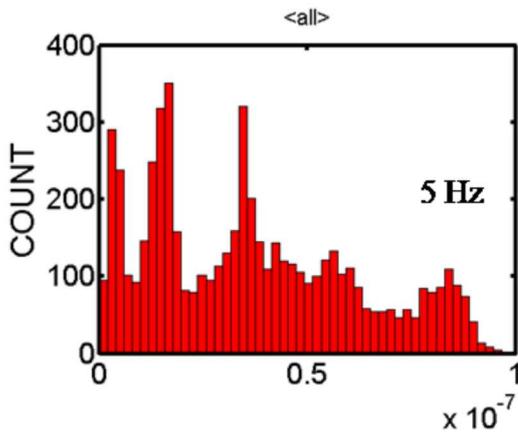


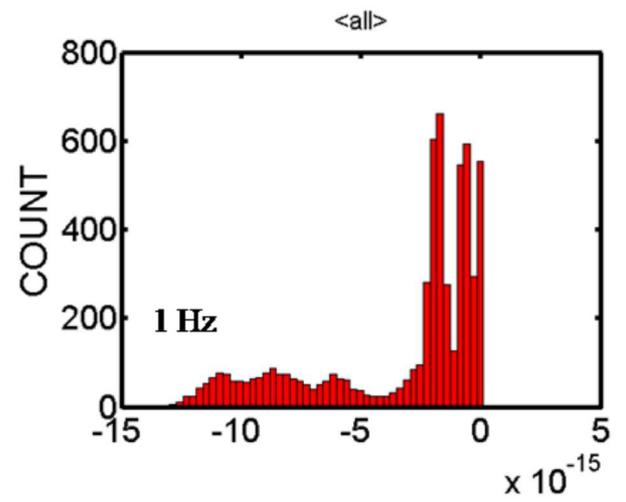
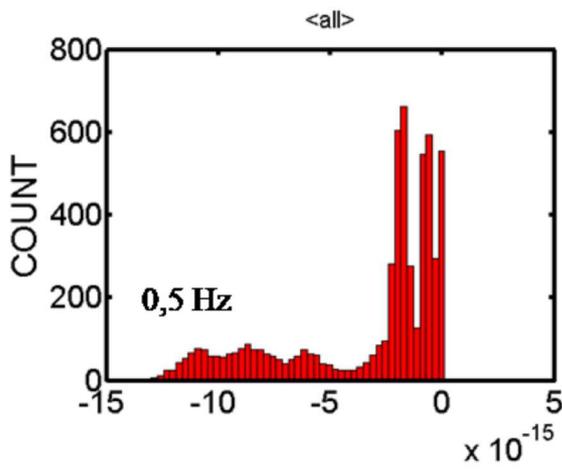
### CAP + PPA 1% – Adesão: Trabalho



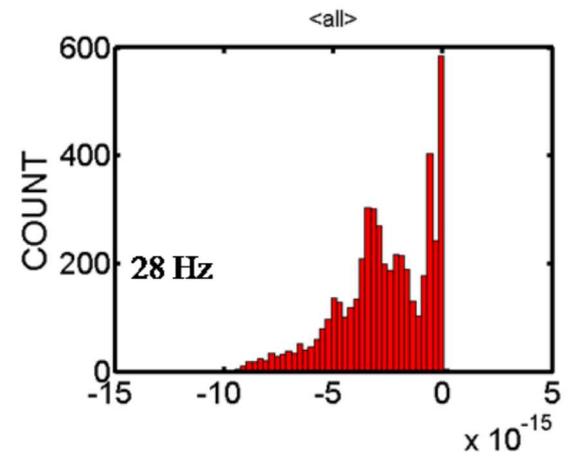
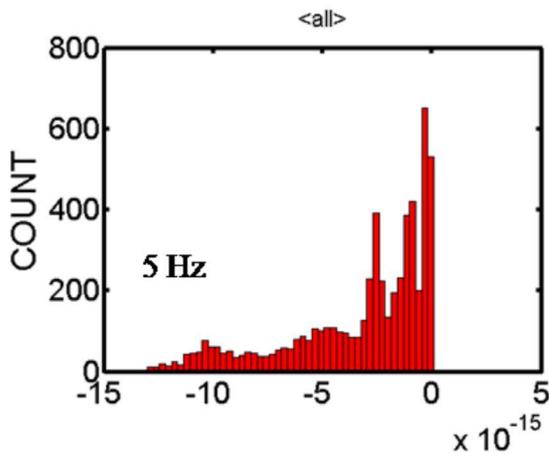


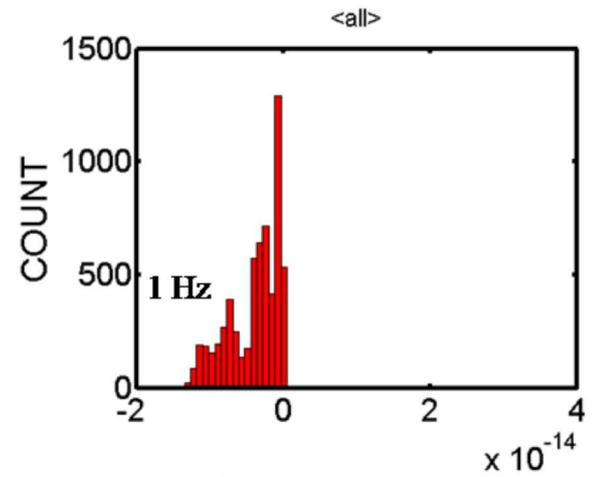
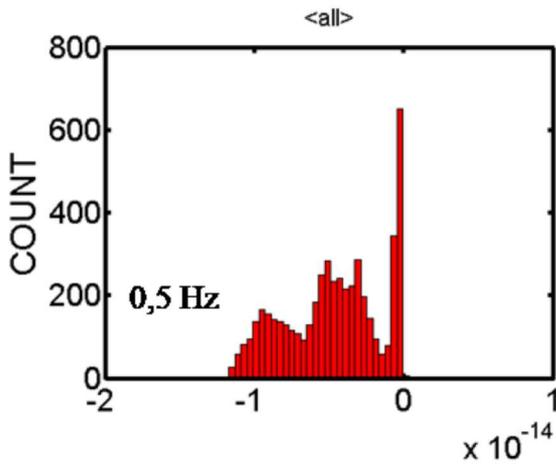
### CAP Puro – Adesão: Força Máxima



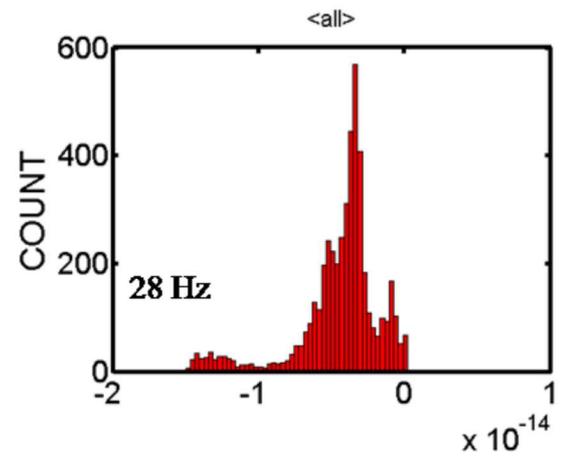
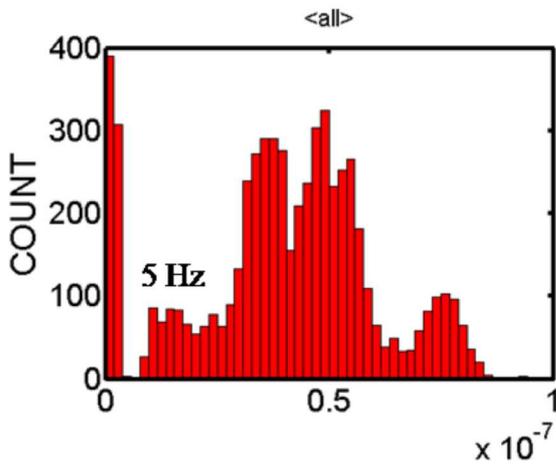


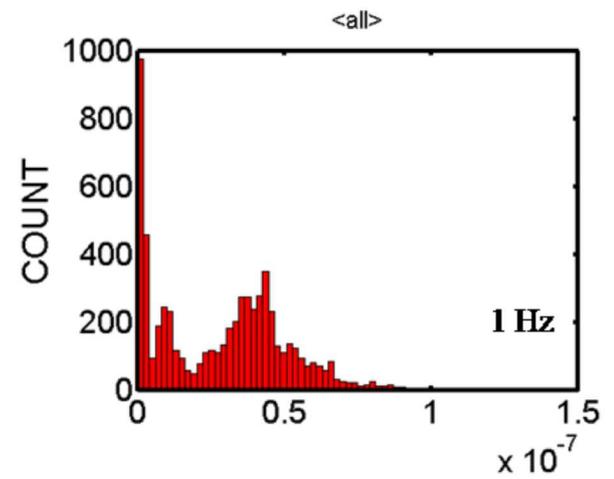
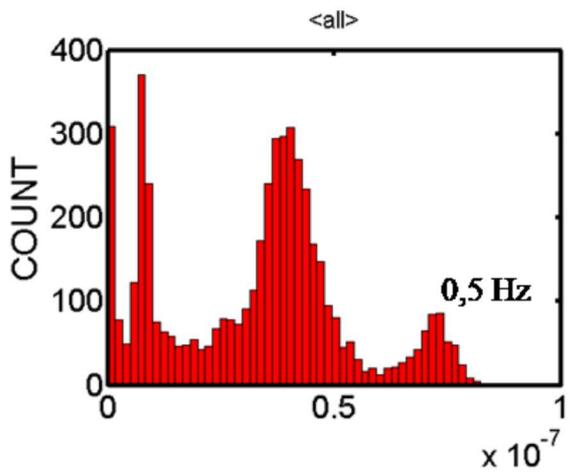
### CAP Puro – Adesão: Trabalho



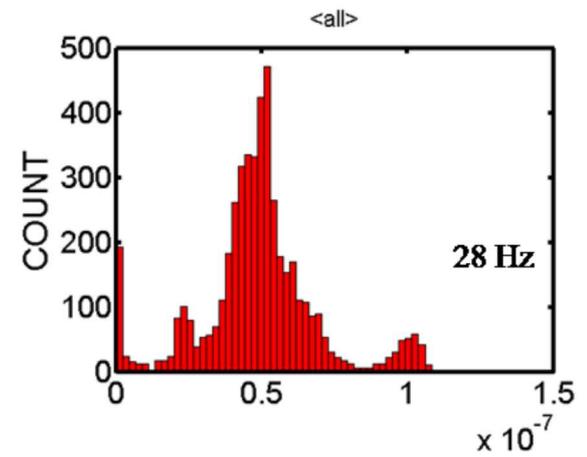
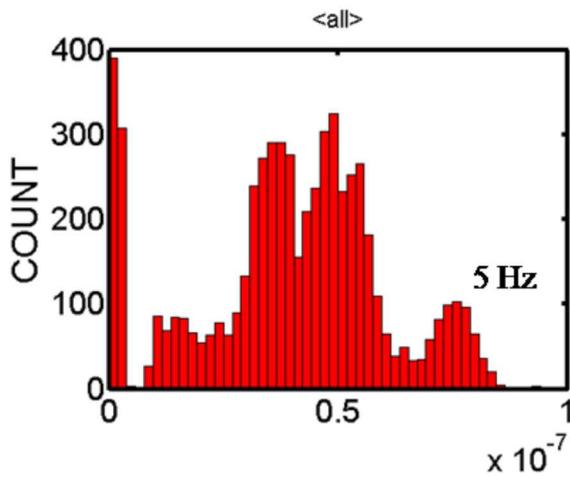


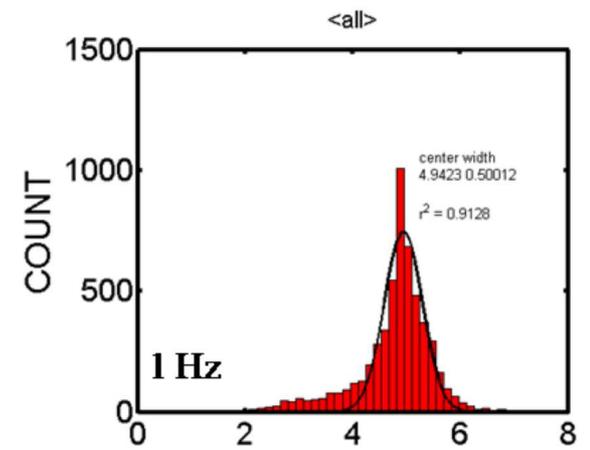
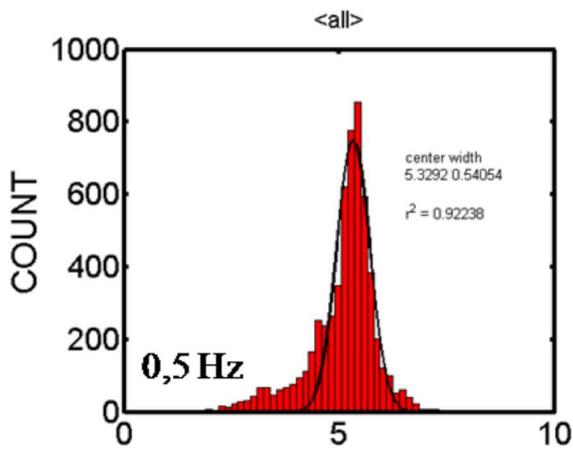
**CAP + LCC 2% – Adesão: Trabalho**



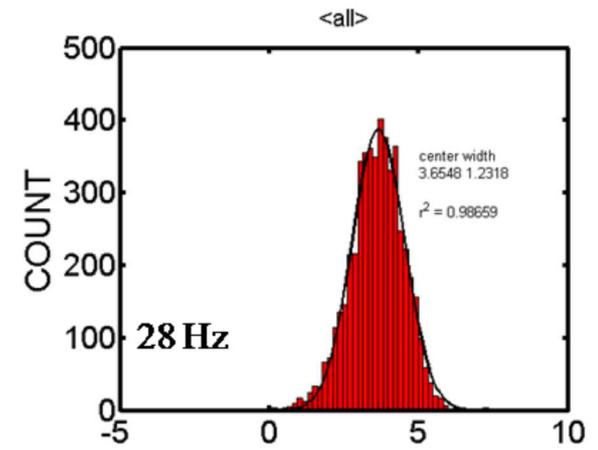
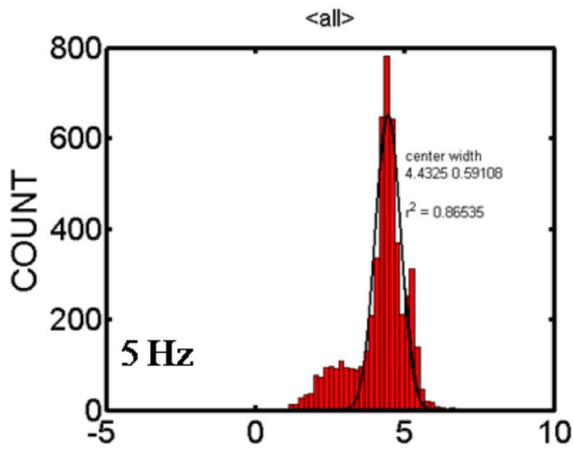


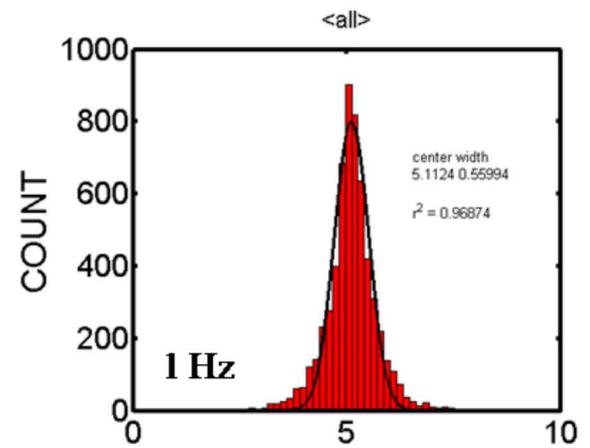
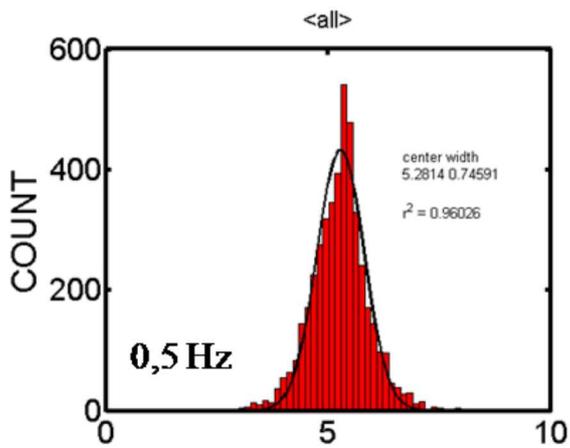
### CAP + LCC 2% – Adesão: Força Máxima



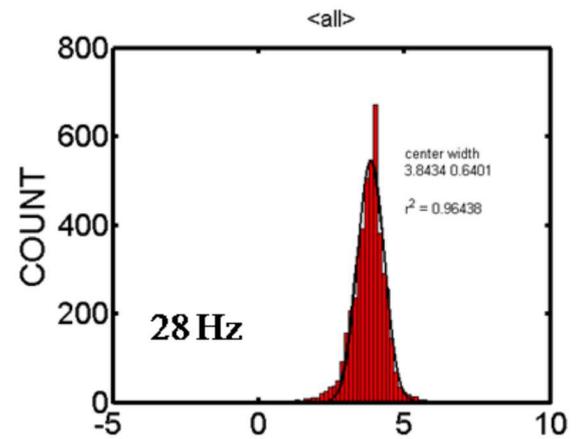
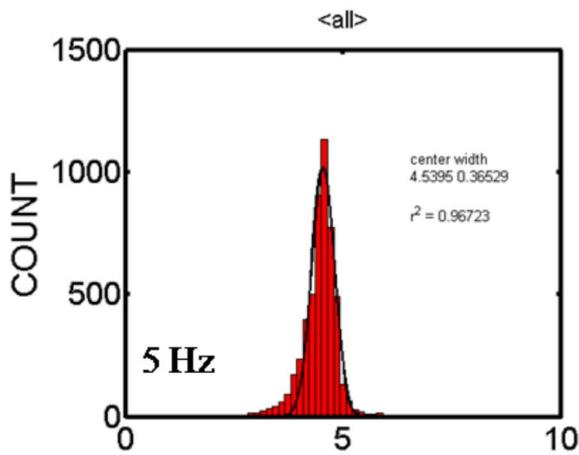


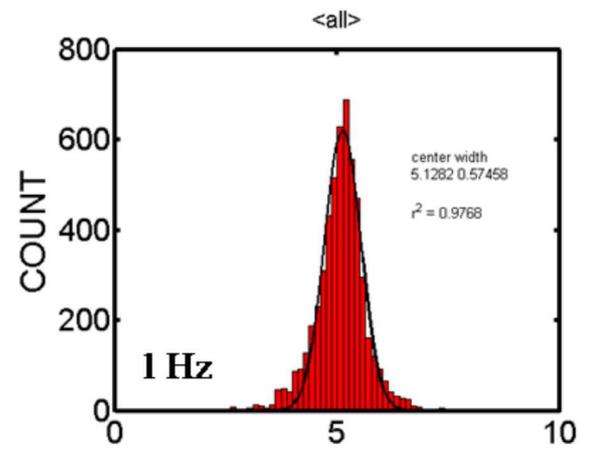
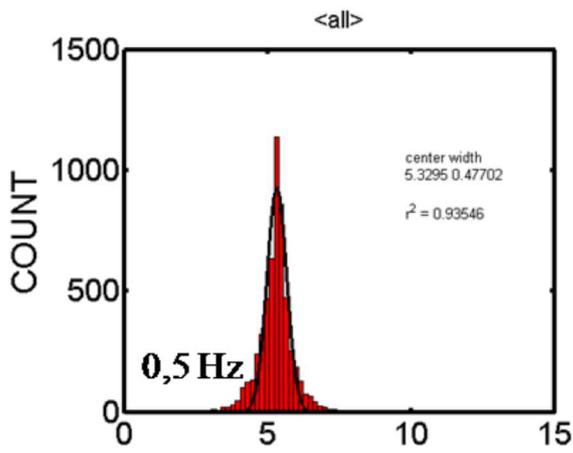
## CAP Puro – Viscosidade



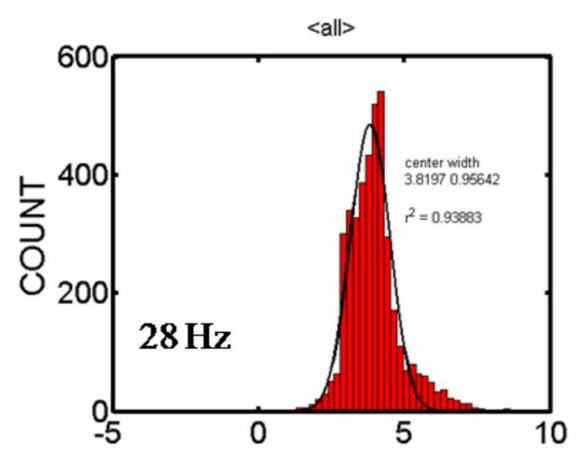
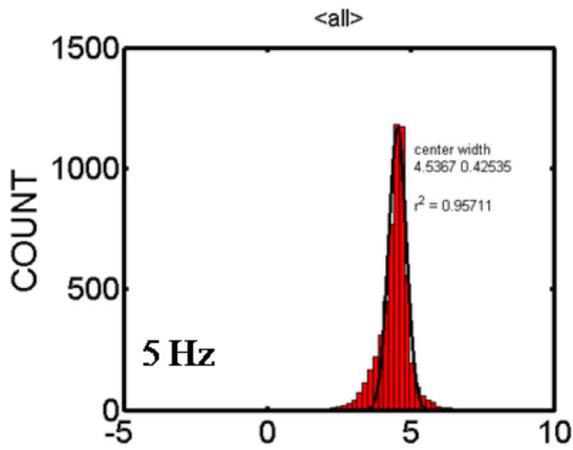


## CAP + LCC 2% – Viscosidade



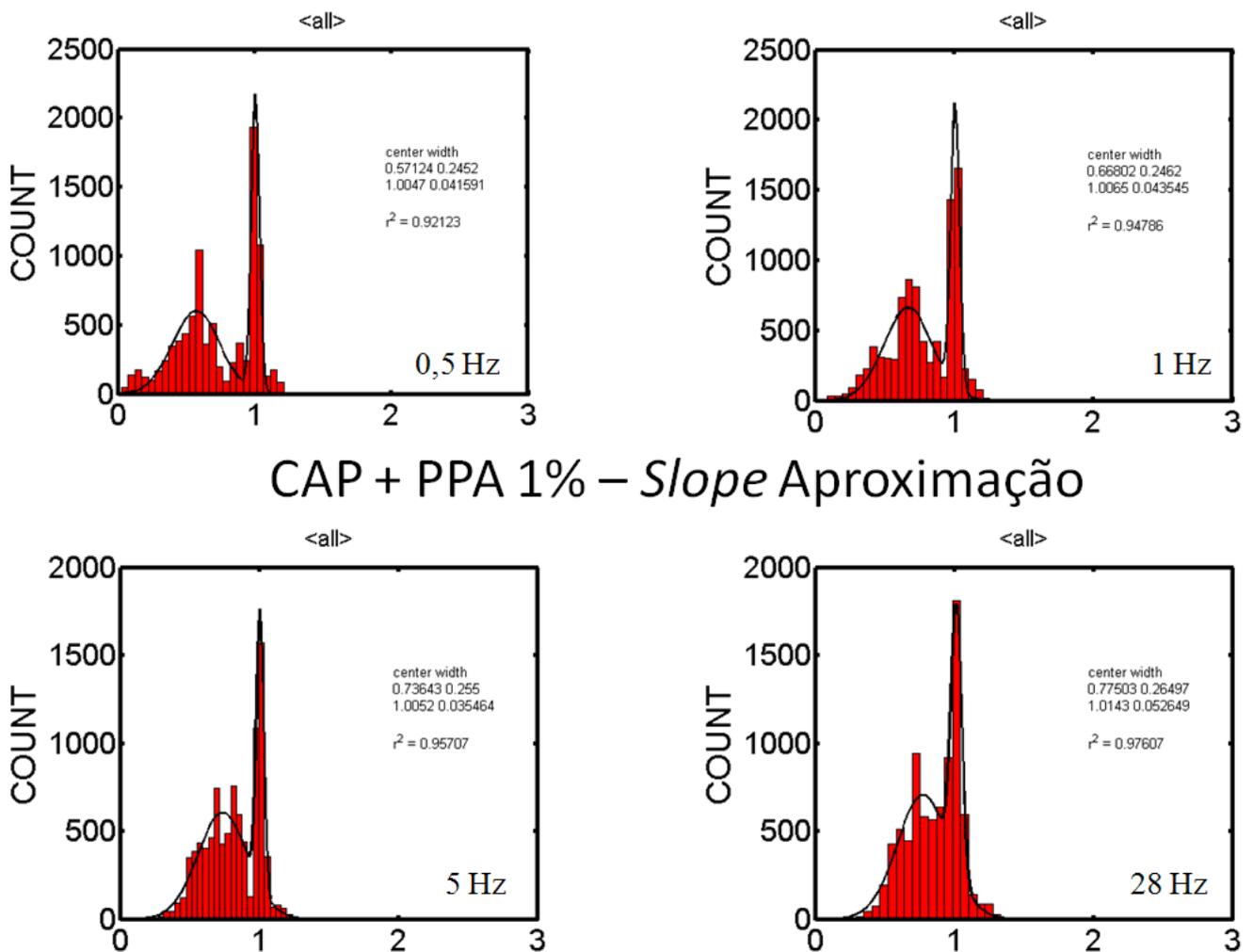


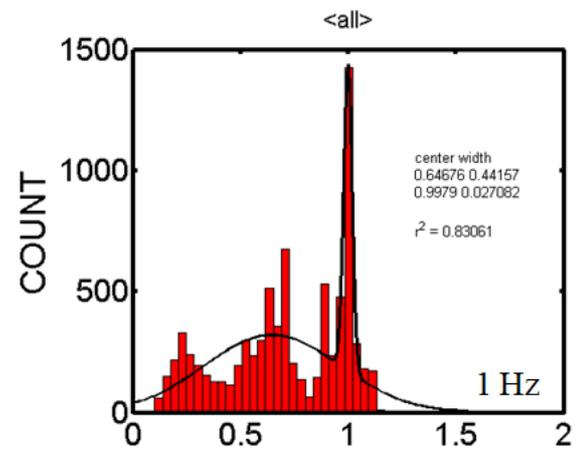
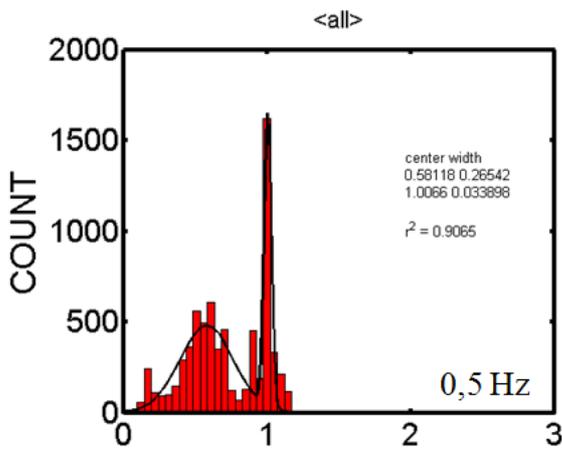
### CAP + PPA 1% – Viscosidade



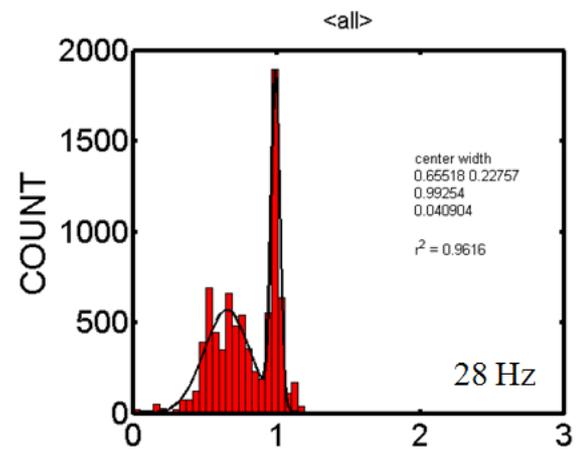
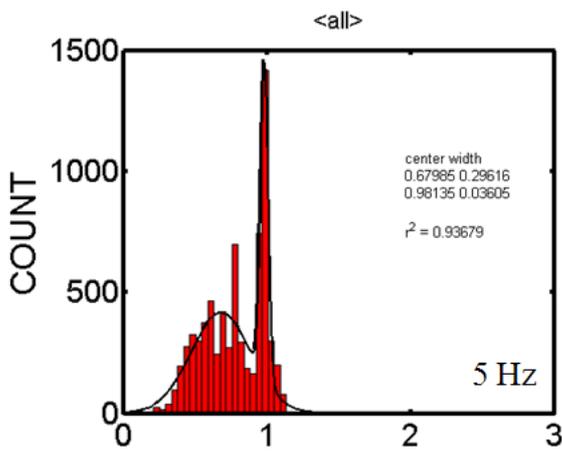
## APÊNDICE A – Histogramas de Slope.

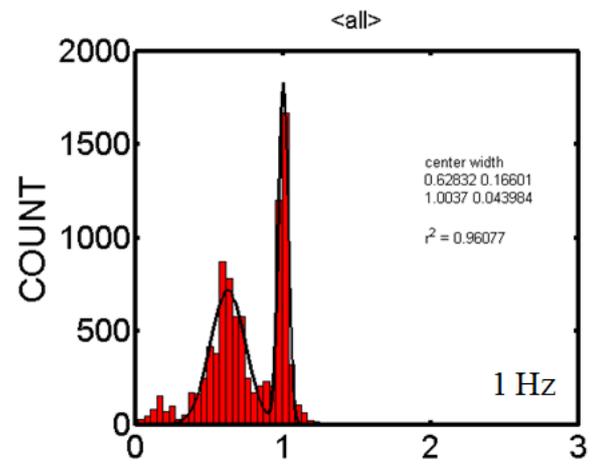
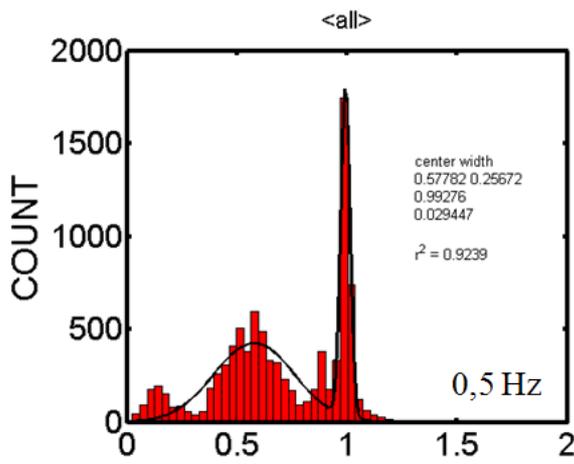
Neste apêndice apresentamos os histogramas *deslope* das curvas de aproximação para as amostras de CAP puro, adicionado de LCC e PPA. Os resultados do ajuste gaussiano destes histogramas foram utilizados para confecção da tabela de *slope* apresentada no capítulo de resultados.





CAP + LCC 2% – *Slope Aproximação*





CAP Puro – *Slope Aproximação*

