



CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PROPRIEDADES
VISCOELÁSTICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS USANDO A MICROSCOPIA
DE FORÇA ATÔMICA

Tháísa Ferreira Macedo

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Civil, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Civil.

Orientadores: Francisco Thiago Sacramento

Aragão

Renata Antoun Simão

Leni Figueiredo Mathias Leite

Rio de Janeiro

Dezembro de 2018

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PROPRIEDADES
VISCOELÁSTICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS USANDO A MICROSCOPIA
DE FORÇA ATÔMICA

Thaísa Ferreira Macedo

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE)
DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR
EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA CIVIL.

Examinada por:

Prof. Francisco Thiago Sacramento Aragão, Ph.D.

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Eng^a. Leni Figueiredo Mathias Leite, D.Sc.

Prof^a. Laura Maria Goretti da Motta, D.Sc.

Prof^a. Kamilla Vasconcelos Savasini, Ph.D.

Eng. Luis Alberto Herrmann Nascimento, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2018

Macedo, Thaísa Ferreira

Caracterização microestrutural de propriedades viscoelásticas de ligantes asfálticos usando a microscopia de força atômica / Thaísa Ferreira Macedo. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XIX, 144 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Francisco Thiago Sacramento Aragão

Renata Antoun Simão

Leni Figueiredo Mathias Leite

Tese (doutorado) - UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Civil, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 122-137.

1. Ligantes asfálticos. 2. Microestruturas. 3. Propriedades viscoelásticas. I. Aragão, Francisco Thiago Sacramento *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Civil. III. Título.

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Lígia e Renato pelo apoio e amor.

Às minhas avós, Lígia e Margarida, por sempre acreditarem em mim.

Á minha irmã gêmea Renata que sempre me incentivou a buscar meus objetivos.

Ao meu noivo, Gustavo, por estar sempre ao meu lado me apoiando.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me dar a vida e por colocar pessoas maravilhosas que me apoiam, me confortam e me fazem feliz.

Aos meus pais, Lígia e Renato, pelo amor, carinho e apoio em todos os sentidos e à minha irmã gêmea Renata por sempre me incentivar a ir em busca dos meus objetivos.

A Carlos que também entrou para a família e que apoia as minhas escolhas.

Às minhas queridas avós, Lígia e Margarida, que sempre torceram por mim, acreditando em meu sucesso, independentemente de qualquer obstáculo da vida.

Às minhas parentes, tia Laís e prima Adriana, pelo amor, por rezarem por mim, me apoiarem e acreditarem em meu trabalho.

Ao meu noivo Gustavo, que esteve ao meu lado, com todo amor, carinho, compreensão, sabedoria, paciência, ensinamentos como um professor, pelos momentos de tensão em que esteve comigo, cuidados e especial dedicação para que eu pudesse terminar com êxito essa tese e que sem ele não teria conseguido realizar esse sonho.

Ao Prof. Thiago por ter me dado a oportunidade de ser aluna de doutorado da COPPE, como sendo uma das “pupilas”, pelos ensinamentos, por me desafiar com um tema inovador e por acreditar em mim.

Às minhas orientadoras Profa. Renata e Enga. Leni pela orientação, ensinamentos, dedicação, apoio, compreensão, amor a profissão e aos alunos e por sempre estarem disponíveis quando precisava; as admiro profundamente.

À Profa. Laura pelo exemplo de professora, humilde, atenciosa e amorosa a qual me espelho.

Aos membros da banca que aceitaram o meu convite para participar da minha defesa.

À minha amiga Patrícia, por contribuir com a pesquisa, pela amizade e pelos ótimos conselhos que me confortaram nos momentos mais difíceis.

Aos meus colegas e amigos da Pavimentação, Alex, Ana Elza, André, Carine, Caroline, Cristiano, Diego, Fernando, Gustavo, Isadora, Jordana, Larissa, Lorena, Patrícia, Pedro, Ricardo pela amizade e por sempre estarem comigo.

Aos meus amigos de Recife, Ana Karla, Camilla, Diego, Guilherme, Gilmar, Marcos, Maria Angélica, Natacha, Neto, Priscila que sem a amizade deles e a confiança em mim, não teria conseguido alcançar a minha meta.

À Profa. Kalinny, que mesmo à distância, sei que ela estava rezando e torcendo pela minha vitória.

Ao Prof. Alexandre Gusmão, que me indicou ao doutorado da COPPE, confiando e acreditando na minha formação acadêmica sempre.

Ao pessoal do Laboratório de Pavimentos, Allan, Álvaro, Beto, Leandro, Mariluce, Marcos, Washington e Vera por me ajudarem quando precisei e ao técnico Heleno que me ensinou a usar o AFM com toda paciência.

Aos estagiários, Fernanda, Otávio e Víctor por me ajudarem com o tratamento dos dados gerados no AFM, que foram muitos, e com a produção das amostras.

Aos alunos da Profa. Renata que me ajudaram e, assim, me senti acolhida por eles.

Às meninas, Conceição e Lizandra, que me acolheram na casa delas durante a minha estada no Rio, contribuindo para o meu bem-estar e tranquilidade.

À CAPES pela bolsa de estudos para a realização desta pesquisa.

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para que eu realizasse esse sonho.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL DE PROPRIEDADES
VISCOELÁSTICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS USANDO A MICROSCOPIA
DE FORÇA ATÔMICA

Tháísa Ferreira Macedo

Dezembro/2018

Orientadores: Francisco Thiago Sacramento Aragão

Renata Antoun Simão

Leni Figueiredo Mathias Leite

Programa: Engenharia Civil

Esta pesquisa visa avaliar as propriedades mecânicas de cada componente microestrutural de um ligante asfáltico por meio de ensaios de nanoindentação em microscópio de força atômica (AFM). Durante os ensaios de indentação, diferentes magnitudes de carga foram aplicadas a cada constituinte em diferentes condições de envelhecimento para identificar os limites de linearidade do seu comportamento viscoelástico. Duas metodologias de indentação foram avaliadas e a mais otimizada foi selecionada para obter a fluência dos constituintes. Um procedimento de análise estatística foi proposto para superar alguns desafios relacionados à determinação da área de contato representativa entre a ponta do nanoindentador e o ligante. Essas informações foram relevantes para o cálculo da fluência a partir dos históricos de deformação. As propriedades dos componentes viscoelásticos lineares foram utilizadas como parâmetros de entrada em simulações microestruturais numéricas e os resultados foram comparados com ensaios de carga monotônica. A boa correspondência entre os resultados indicam que as propriedades viscoelásticas foram adequadamente obtidas pela metodologia proposta na pesquisa.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MICROSTRUCTURAL CHARACTERIZATION OF VISCOELASTIC PROPERTIES
OF ASPHALT BINDERS USING THE ATOMIC FORCE OF MICROSCOPY

Thaísa Ferreira Macedo

December/2018

Advisors: Francisco Thiago Sacramento Aragão

Renata Antoun Simão

Leni Figueiredo Mathias Leite

Department: Civil Engineering

This research aims to evaluate the mechanical properties of each microstructural asphalt binder component by means of nanoindentation creep compliance tests in an atomic force microscope (AFM). During the indentation tests, different load magnitudes were applied to each binder constituent in different aging conditions to identify the limits of linearity for their viscoelastic behavior. Two indentation methodologies were evaluated and the most optimized was selected to obtain creep compliance of the binder constituents. A statistical analysis procedure was proposed to overcome some challenges related to the determination of representative contact area between the nanoindenter tip and the asphalt binder. This information was relevant for the calculation of the creep compliance from the deformation histories. The linear viscoelastic component properties were used as input parameters in numerical microstructural simulations and the results were compared with monotonically load tests. The good match between the results indicate that the component viscoelastic properties were properly obtained by the methodology proposed in the research.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xii
LISTA DE TABELAS.....	xviii
LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Justificativa do trabalho.....	4
1.2 Objetivos.....	5
1.3 Estrutura do trabalho.....	6
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
2.1 Ligantes asfálticos.....	9
2.1.1 Composição química dos ligantes asfálticos.....	10
2.1.2 Envelhecimento do ligante asfáltico.....	17
2.1.3 Propriedades viscoelásticas.....	18
2.2 Microscopia de força atômica.....	20
2.3 Modos de preparo do ligante antes do uso no AFM.....	23
2.4 Caracterização microestrutural de ligantes asfálticos.....	27
2.4.1 Morfologia dos componentes do ligante com o AFM.....	27
2.4.2 Propriedades mecânicas dos componentes do ligante por AFM.....	34
2.5 Viscoelasticidade usando nanoindentação.....	36
2.5.1 Importância da ponta e sua influência.....	40
2.5.2 Determinação de parâmetros microrreológicos.....	41
2.6 Determinação de propriedades reológicas de ligantes asfálticos.....	43
2.7 Teoria da viscoelasticidade linear.....	46
2.8 Modelagem microestrutural.....	47
2.8.1 Elemento de volume representativo.....	48
2.8.2 Série de Prony.....	49
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	51
3.1 Escolha dos materiais.....	51
3.2 Ensaio de classificação.....	52
3.3 Propriedades reológicas.....	52
3.4 Metodologias de preparação de amostras para o AFM.....	53
3.4.1 Placas de alumínio.....	54

3.4.2 Placas de vidro com o uso do tolueno	55
3.4.3 Placas de teflon.....	56
3.4.4 Procedimento de preparação com placas de Si-wafer	56
3.4.5 Placas de vidro e o <i>spin coater</i>	57
3.5 Programa experimental para o AFM	58
3.5.1 Topografia das imagens	58
3.5.2 Nanoindentação para obtenção das propriedades mecânicas	59
3.5.2.1 Metodologia 1: Forma pontual de obtenção dos dados	59
3.5.2.2 Metodologia 2: Forma contínua de obtenção dos dados	62
3.6 Verificação do regime viscoelástico linear	63
3.7 Análise estatística de dados e influência da ponta	64
3.7.1 Tensão de indentação	66
3.8 Modelagem microestrutural	67
3.9 Ensaio de validação com a MTS.....	70
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
4.1 Classificação do ligante asfáltico.....	73
4.2 Propriedades reológicas do ligante asfáltico.....	74
4.3 Resultados dos diferentes métodos de preparação das amostras para o AFM.....	75
4.4 Resultados de indentação com o uso do AFM de forma pontual – Metodologia 1	80
4.4.1 Imagens das amostras antes e após as nanoindentações	80
4.4.2 Perfil das <i>bees</i> em diferentes amostras.....	83
4.4.3 Deformações com diferentes forças	87
4.4.4 Fluência versus Força.....	89
4.4.5 Fluência versus Tempo.....	92
4.5 Resultados de indentação com o uso do AFM de forma contínua – Metodologia 2	95
4.5.1 Imagens das amostras antes e após as nanoindentações	95
4.5.2 Deformações com diferentes forças e verificação do regime linear	98
4.5.3 Curvas de fluência (<i>creep compliance</i>).....	103
4.6 Modelagem microestrutural	112
4.7 Resultados experimentais e numéricos dos ensaios de compressão axial	114
5. CONCLUSÕES E sugestões para pesquisas futuras	119
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	122

ANEXO	138
1. Interconversão entre funções viscoelásticas lineares (Adaptado e traduzido de PARK e SCHAPERLY (1999)).....	138
1.1 Representação das séries de Prony por funções viscoelásticas lineares	138
1.2 Uso da relação entre funções transitórias.....	140
2. Protocolo de ensaio de <i>creep compliance</i> desenvolvido nesta pesquisa com o uso do AFM	142

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema representativo da modelagem multiescala de materiais e misturas asfálticas desenvolvidas pelo grupo de pesquisa de mecânica dos pavimentos da COPPE/UFRJ.	5
Figura 1.2 - Fluxograma dos ensaios realizados nesta pesquisa.	7
Figura 2.1 - Representação do modelo da estrutura coloidal segundo YEN (SILVA, 2005).	12
Figura 2.2 - Esquema da separação química segundo Corbett (SILVA, 2005).	13
Figura 2.3 - Estrutura química dos asfaltenos (READ e WHITEOAK, 2003).	14
Figura 2.4 - Estrutura hipotética dos asfaltenos nos ligantes asfálticos proposto por YEN (1991).	14
Figura 2.5 - Estrutura dos aromáticos (READ e WHITEOAK, 2003).	15
Figura 2.6 - Estrutura dos saturados (READ e WHITEOAK, 2003).	15
Figura 2.7 - Representação esquemática dos ligantes SOL e GEL (BERNUCCI <i>et al.</i> , 2006).	16
Figura 2.8 - Representação da resposta de um material viscoelástico durante o ensaio de fluência (GOMES <i>et al.</i> , 2009).	19
Figura 2.9 - Representação da relaxação de tensão (PAGLIOSE, 2004).	20
Figura 2.10 - Esquema simples do AFM (Adaptado de GONG <i>et al.</i> , 2015).	21
Figura 2.11 - Deflexão da haste do AFM nos diferentes modos de operação. (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo contato intermitente (DOURADO, 2011).	22
Figura 2.12 - Diagrama esquemático das curvas de força de (a) material elástico ideal e (b) material viscoelástico (Adaptado de GONG <i>et al.</i> , 2015).	23
Figura 2.13 - Preparação da amostra: limpeza da placa de vidro (a); aplicação da placa (b) e da solução (ligante + tolueno) sobre o substrato e sistema de <i>spin-coating</i> (c); espalhamento da solução após a rotação (d), (MCCARRON <i>et al.</i> , 2012).	25
Figura 2.14 - Exemplos de amostras criadas em diferentes condições de velocidade de cima para baixo: (a) muito lenta (menos de 300 rpm); (b) intermediária (400-1000 rpm); (c) muito rápido (+1000 rpm), (MACCARRON <i>et al.</i> , 2012).	25
Figura 2.15 - Diferentes fases de uma microestrutura do ligante asfáltico desta pesquisa.	28
Figura 2.16 - Imagens de AFM de um filme de CAP 30/45: (a) topografia, (b) perfil de abelha da imagem topográfica, (c) contraste de fase, (d) perfil do contraste de fase da <i>bee</i> central destacada (PIZZORNO, 2010).	29
Figura 2.17 - Imagem de topografia (10 x 10 μm^2) obtida em 25°C (MORAES <i>et al.</i> , 2009).	30

Figura 2.18 - Imagens de topografia (10 x 10 μm^2) observadas após resfriamento em 56°C (a) e após deixar a amostra nessa temperatura por 44 minutos (b) (MORAES <i>et al.</i> , 2009).	30
Figura 2.19 - Imagens de topografia (10 x 10 μm^2) observadas após deixar a amostra durante 30 minutos em 70°C (a) e 66°C (b), respectivamente (MORAES <i>et al.</i> , 2009).30	
Figura 2.20 - Imagens captadas pelo AFM do CAP 30/45 nas condições (a) virgem, (b) envelhecida, (c) rejuvenescida com AR5, (d) rejuvenescida com WCO, (e) rejuvenescida com MAM (OSMARI <i>et al.</i> , 2017).	32
Figura 2.21 - Imagens de topografia (50 x 50 μm^2) após condicionamento térmico em temperatura ambiente: (a) virgem, (b) com fração de maltenos e (c) com óleo neutro, (PAULI <i>et al.</i> , 2014).	33
Figura 2.22 - Imagens de ligante com asfaltenos (a) e sem asfaltenos (b) (ZHANG <i>et al.</i> , 2011).	34
Figura 2.23 - Imagem de (a) topografia filme CAP 30/45 com spike de n-heptano (b) perfil de abelha da imagem topográfica (c) contraste de fase filme CAP 30/45 com spike de n-heptano (d) perfil do contraste de fase (PIZZORNO, 2010).	35
Figura 2.24 - Imagens de AFM para o Cap Repar puro: (a) Topografia e (b) Mapa de..36 Inclinação. (DOURADO, 2011).	36
Figura 2.25 - Resposta viscoelástica da indentação por fluência dos ligantes asfálticos não envelhecidos: (a) ligante A e (b) ligante B (Adaptado de JAHANGIR <i>et al.</i> , 2015).	38
Figura 2.26 - Fluxograma da metodologia adotada por (Adaptado de JAHANGIR <i>et al.</i> , 2015).	39
Figura 2.27 - <i>Creep compliance</i> x Carregamento máximo (taxa de carregamento de 5000 $\mu\text{N/s}$, 70 s de tempo de carregamento constante) para (a) Ligante PG 70-22 envelhecido e (c) Ligante PG 70-28 SBS envelhecido; (b) curvas de <i>creep compliance</i> x tempo para (a) 100 s usando parâmetros ajustados GPL; (d) curvas de <i>creep compliance</i> tempo x tempo para (c) 100 s usando parâmetros ajustados GPL (Adaptado de VEYTSKIN <i>et al.</i> , 2015).	39
Figura 2.28 - Esquema da nanoindentação: (a) gráfico de força versus profundidade, (b) ponta penetrando na amostra e (c) afundamento residual da superfície após retirada da ponta (Adaptado de TAREFDER <i>et al.</i> , 2010).	41
Figura 2.29 - Modelos viscoelásticos lineares: (a) de Maxwell generalizado e (b) de Voigt generalizado.	42
Figura 2.30 - Modelo viscoelástico de mola e amortecedor de Voigt (JAHANGIR <i>et al.</i> 2015).	43
Figura 2.31 - Curvas mestras de módulo de cisalhamento dinâmico do ligante virgem, envelhecido e rejuvenescido (Adaptado de OSMARI, 2016)	45
Figura 2.32 – Curvas mestras dos ângulos de fase do ligante virgem, envelhecido e rejuvenescido (Adaptado de OSMARI, 2016).	45

Figura 2.33 - Imagem processada de topografia do ligante virgem, utilizada nessa pesquisa.	48
Figura 3.1 - Ponta utilizada no AFM para geração de imagens e nanoindentações dos ligantes asfálticos utilizados na presente pesquisa.	51
Figura 3.2 - DSR utilizado para caracterização de propriedades reológicas.	52
Figura 3.3 - Preparação com solução de tolueno: (a) pipeta para retirar a solução e (b) aplicação das gotas de solução e uso do <i>spin-coater</i>	55
Figura 3.4 - Amostras de ligante em placas de teflon.	56
Figura 3.5 - (a) placa de <i>Si-wafer</i> e (b) balança de precisão usadas na preparação de amostras do ligante.	57
Figura 3.6 - (a) Sistema <i>spin coating</i> e (b) Lâminas de vidro com ligante utilizados nesta pesquisa.	57
Figura 3.7 - Microscópio de Força Atômica do Laboratório de Caracterização de Superfícies do Programa de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ utilizado nesta pesquisa.	59
Figura 3.8 - Imagens de topografia antes (a) e após (b) as nanoindentações nas bees (destacadas em círculos verdes).	60
Figura 3.9 - Ilustração do ensaio de nanoindentação, com carregamento, permanência da carga e descarregamento (ARAGÃO, 2011).	60
Figura 3.10 - Curva de força descontínua obtida com o AFM, pelo programa JPK, utilizada nesta pesquisa.	61
Figura 3.11 - (a) Exemplo de área de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$ de microestrutura parafase a ser indentada (b) a imagem do caminho da ponta na área indentada.	63
Figura 3.12 - Aplicação de um perfil de linha na área de imagem de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$ para a aquisição de dados de deformação.	63
Figura 3.13 - Formas das pontas do AFM: (a) piramidal com área projetada triangular, (b) cônica com área projetada circular. (c) Esquema da indentação numa amostra de meio espaço com os deslocamentos total (h), elástico da superfície da amostra na linha de contato com o penetrador (h_c), profundidade de contato (h_c), raio de contato (r_c) e ângulo do cone (α) do penetrador (Adaptado de SIRGHI e ROSSI, 2006).	64
Figura 3.14 - Modelo implementado para a simulação numérica com uma das microestruturas ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$) utilizadas na presente pesquisa.	69
Figura 3.15 - Molde cilíndrico (a) e dimensões (b) para ensaio de compressão axial. ...	71
Figura 3.16 - Preparação da amostra para o ensaio de compressão axial do ligante.	71
Figura 3.17 - Ensaio de carregamento compressivo monotônico do ligante asfáltico na prensa servo-hidráulica MTS usada na pesquisa.	72
Figura 4.1 - Resultados do MSCR nas diferentes condições do ligante virgem, envelhecido (RTFOT + PAV) e rejuvenescido.	74

Figura 4.2 - Resultados de MSCR com diferentes tensões aplicadas (40 Pa, 80 Pa, 100 Pa e 120 Pa) nos ligantes virgem, envelhecido e rejuvenescido.	75
Figura 4.3 - Imagens de topografia do ligante sobre as placas de alumínio: (a) 330 μm e (b) 383 μm após 24 horas da preparação.	76
Figura 4.4 - Amostras produzidas a partir de solução de tolueno: 6 gotas de solução em área de (a) 50 x 50 μm^2 (topografia); (b) 50 x 50 μm^2 (contraste de fase); (c) 10 x 10 μm^2 (topografia).	77
Figura 4.5 - Imagens de topografia (50 x 50 μm^2): (a) 5 gotas, (b) 4 gotas, (c) 3 gotas e (d) 2 gotas de solução.	79
Figura 4.6 - Imagem das microestruturas do ligante CAP 50-70 virgem 40 x 40 μm^2 obtida no AFM com o ligante que foi aquecido a 140 ^o C e rotacionado no <i>spin coater</i> (OSMARI, 2016).	79
Figura 4.7 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante virgem: (a) e (c) antes das indentações; (b) e (d) após as indentações, respectivamente.	81
Figura 4.8 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante envelhecido: (a) e (c) antes das indentações; (b) e (d) após as indentações, respectivamente.	82
Figura 4.9 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante rejuvenescido: (a) e (c) antes das indentações; (b) e (d) após as indentações, respectivamente.	83
Figura 4.10 - (a) Imagem de topografia (10 x 10 μm^2) do ligante virgem com círculo em vermelho em uma das <i>bees</i> e (b) o perfil da <i>bee</i>	84
Figura 4.11 - (a) Imagem de topografia (10 x 10 μm^2) do ligante envelhecido com círculo em vermelho em uma das <i>bees</i> e (b) o perfil da <i>bee</i>	85
Figura 4.12 - (a) Imagem de topografia (10 x 10 μm^2) do ligante rejuvenescido com círculo em vermelho em uma das <i>bees</i> e (b) o perfil da <i>bee</i>	86
Figura 4.13 - Gráficos de Deformação x Tempo do ligante virgem das diferentes fases: (a) perifase, (b) parafase, (c) <i>bee</i> branca e (d) <i>bee</i> preta.	87
Figura 4.14 - Gráficos de Deformação x Tempo do ligante envelhecido das diferentes fases: (a) perifase, (b) parafase, (c) <i>bee</i> branca e (d) <i>bee</i> preta.	88
Figura 4.15 - Gráficos de Deformação x Tempo do ligante rejuvenescido das diferentes fases: (a) perifase, (b) parafase, (c) <i>bee</i> branca e (d) <i>bee</i> preta.	89
Figura 4.16 - Gráficos de Fluência x Força do ligante virgem das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) <i>bee</i> branca; (d) <i>bee</i> preta.	91
Figura 4.17 - Gráficos de Fluência x Força do ligante envelhecido das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) <i>bee</i> branca; (d) <i>bee</i> preta.	91
Figura 4.18 - Gráficos de Fluência x Força do ligante rejuvenescido das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) <i>bee</i> branca; (d) <i>bee</i> preta.	92
Figura 4.19 - Gráficos de Fluência x Tempo do ligante virgem das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) <i>bee</i> branca; (d) <i>bee</i> preta.	93

Figura 4.20 - Gráficos de Fluência x Tempo do ligante envelhecido das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) <i>bee</i> branca; (d) <i>bee</i> preta.	94
Figura 4.21 - Gráficos de Fluência x Tempo do ligante rejuvenescido das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) <i>bee</i> branca; (d) <i>bee</i> preta.	95
Figura 4.22 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante virgem: (a) e (b) antes das indentações, (c) e (d) após as indentações, respectivamente.	96
Figura 4.23 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante envelhecido: (a) e (b) antes das indentações, (c) e (d) após as indentações, respectivamente.	97
Figura 4.24 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante rejuvenescido: (a) e (b) antes da endentação, (c) e (d) após a endentação, respectivamente.	98
Figura 4.25 - Gráficos de deformação x tempo: (a) superposição e (b) homogeneidade, para avaliar o comportamento viscoelástico linear dos constituintes do ligante virgem.	101
Figura 4.26 - Gráficos de deformação x tempo: (a) superposição e (b) homogeneidade, para avaliar o comportamento viscoelástico linear dos constituintes do ligante envelhecido.	102
Figura 4.27 - Gráficos de deformação x tempo: (a) superposição e (b) homogeneidade, para avaliar o comportamento viscoelástico linear dos constituintes do ligante rejuvenescido.	103
Figura 4.28 - <i>Creep compliance</i> (1/kPa) x tempo do ligante virgem das diferentes fases, de acordo com diversos h_c 's avaliados.	105
Figura 4.29 - <i>Creep compliance</i> (1/kPa) x tempo do ligante envelhecido das diferentes fases, de acordo com diversos h_c 's avaliados.	105
Figura 4.30 - <i>Creep compliance</i> (1/kPa) x tempo do ligante rejuvenescido das diferentes fases, de acordo com diversos h_c 's avaliados.	106
Figura 4.31 - (a) e (b) Desvio padrão para o cálculo de h_c na perifase, <i>bee</i> branca, <i>bee</i> preta e parafase, considerando diferentes percentis e diferentes respostas de h_c máximo; (c) e (d) raiz quadrada do erro normalizado para h_c medido nas diferentes fases do ligante virgem.	108
Figura 4.32 - (a) e (b) Desvio padrão para o cálculo de h_c na perifase, <i>bee</i> branca, <i>bee</i> preta e parafase, considerando diferentes percentis e diferentes respostas de h_c máximo; (c) e (d) raiz quadrada do erro normalizado para h_c medido nas diferentes fases do ligante envelhecido.	109
Figura 4.33 - (a) e (b) Desvio padrão para o cálculo de h_c na perifase, <i>bee</i> branca, <i>bee</i> preta e parafase, considerando diferentes percentis e diferentes respostas de h_c máximo; (c) e (d) raiz quadrada do erro normalizado para h_c medido nas diferentes fases do ligante rejuvenescido.	110
Figura 4.34 - Funções de fluência (<i>creep compliance</i>) dos componentes microestruturais dos ligantes: (a) virgem e (b) rejuvenescido, considerando o 10º percentil de h_c	111

Figura 4.35 - Funções de fluência (creep compliance) dos componentes microestruturais do ligante envelhecido: (a) com escala menor e (b) com escala maior, considerando o 10º percentil de h_c	112
Figura 4.36 - Imagens das microestruturas dos ligantes: envelhecido (a), rejuvenescido (b) virgem (c).....	113
Figura 4.37 - Imagens das distribuições de tensões (Von Mises) das microestruturas dos ligantes: envelhecido (a), rejuvenescido (b) e virgem (c).	114
Figura 4.38 - Imagens representantes dos deslocamentos verticais das microestruturas dos ligantes: envelhecido (a), rejuvenescido (b) virgem (c).	114
Figura 4.39 - Gráficos de tensão x deformação numéricos e experimentais das diferentes condições do ligante.	115
Figura 4.40 - Gráficos de deformação x tempo numéricos e experimentais das diferentes condições do ligante.	115
Figura 4.41 - Gráficos de tensão x tempo (a) e de deformação x tempo (b) correspondentes às simulações numéricas, nas diferentes condições do ligante.....	117
Figura 4.42 - Gráficos de tensão x tempo (a) e de deformação x tempo (b) correspondentes aos ensaios experimentais na MTS, nas diferentes condições do ligante.....	118

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens de cada modo de preparação de amostras para serem avaliadas no AFM.	27
Tabela 2.2 - Frações de área dos constituintes do CAP 50/70 nas diferentes condições avaliadas (OSMARI, 2016).	33
Tabela 2.3 - Resultados obtidos da análise do mapa de inclinação para o CAP convencional (DOURADO, 2011).	35
Tabela 2.4 - Análise da indentação por fluência com o uso do AFM para as diferentes fases dos ligantes A e B (JAHANGIR <i>et al.</i> , 2015).	38
Tabela 3.1 - Dados referentes ao uso de diferentes placas e metodologias adotadas.	54
Tabela 3.2 - Dados referentes às amostras nas placas de alumínio.	54
Tabela 3.3 - Resultados obtidos das diferentes discretizações consideradas.	69
Tabela 3.4 - Dimensões do molde de aço cilíndrico.	70
Tabela 4.1 - Classificação pela metodologia <i>Superpave</i> do CAP 50/70 (OSMARI, 2016).	73
Tabela 4.2 - Valores de “x” e de “y” correspondentes as <i>bees</i> nas diferentes condições de envelhecimento do ligante: virgem, envelhecido e rejuvenescido.	86
Tabela 4.3 - Média das espessuras das amostras e desvios padrões dos ligantes nas diferentes condições.	99

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

AFM - *Atomic Force of Microscopy*

AASHTO - *American Association of State Highway and Transportation Officials*

ASCE - *American Society of Civil Engineers*

ASTM - *American Society for Testing and Materials*

BBR - *Bending Beam Rheometer*

CAP - *Cimento Asfáltico de Petróleo*

DNIT - *Departamento Nacional de Infraestrutura de Transportes*

GPL - *Generalized Power Law*

DSR - *Dynamic Shear Rheometer*

MAF - *Mistura Asfáltica de Agregados Finos*

MEF - *Método dos Elementos Finitos*

MSCR - *Multiple Stress Creep Recovery*

PAV - *Pressure Aging Vessel - Vaso Pressurizado de Envelhecimento*

SHRP - *Strategic Highway Research Program*

Superpave - *Superior Performing Asphalt Pavements*

RPM - *Rotações por Minuto*

RTFOT - *Rolling Thin Film Oven Test*

1. INTRODUÇÃO

O ligante asfáltico é um material versátil e bastante empregado na construção civil. No Brasil, cerca de 97% das rodovias pavimentadas são de revestimento asfáltico, sendo o ligante, o componente principal das camadas de rolamento (CERATTI e REIS, 2011).

O ligante asfáltico é um material impermeabilizante, durável e resistente à ação dos ácidos, dos álcalis e dos sais, podendo ser utilizado de diferentes formas: aquecido, diluído em solventes de petróleo ou emulsionado em água, em diferentes combinações do esqueleto mineral (CERATTI e REIS, 2011). A função principal do ligante é unir as partículas de agregados das misturas asfálticas, assim como contribuir com a manutenção da estabilidade estrutural dessas misturas.

O ligante asfáltico é proveniente da destilação do petróleo, com propriedades adesivas, termoplásticas, viscoelásticas, sendo impermeável à água e pouco reativo. Apesar dessa pouca reatividade química a muitos agentes, com o passar do tempo e com a exposição ao ambiente, esse material é submetido a processos de envelhecimento que resultam na alteração das suas propriedades.

Diversos estudos foram realizados para investigar a composição química complexa e o comportamento reológico de ligantes asfálticos. Estes materiais são compostos predominantemente por hidrocarbonetos com grupos funcionais formados por enxofre, nitrogênio e oxigênio. Esta composição varia em função da origem do petróleo, do processo utilizado em seu refino, das condições de exposição durante as etapas de produção da mistura asfáltica e da vida de serviço do pavimento (CERATTI e REIS, 2011).

Por meio da caracterização reológica, é possível analisar as características viscoelásticas do ligante, que são influenciadas por diversos fatores, entre os quais destacam-se a temperatura de serviço e a velocidade, o tempo e a intensidade do carregamento.

Além de estudos sobre a composição química e sobre características reológicas de ligantes, análises microestruturais utilizando o Microscópio de Força Atômica (AFM) também se tornaram mais frequentes nos últimos anos (LOEBER *et al.*, 1998; JÄGER *et al.*, 2004a; DOURADO *et al.*, 2012; ALLEN *et al.*, 2012; ALLEN *et al.*, 2013; ALLEN *et al.*, 2014; DAS *et al.*, 2015; DAVIS e CASTORENA, 2015; OSMARI *et al.*, 2017). Ensaio utilizando o AFM permitem a identificação de diferentes constituintes aglutinantes em nanoescala: a catanafase (também denominada de *bee*), a perifase e a

parafase (DAVIS e CASTORENA, 2015; MENAPACE *et al.*, 2015; VEYTSKIN *et al.*, 2015). Uma quarta fase, a salfase, também foi observada por alguns autores. Técnicas adicionais de análise de imagens também foram desenvolvidas recentemente para avaliar os efeitos específicos de fenômenos como o envelhecimento nas características microestruturais desses constituintes e suas correlações com a composição química e o comportamento reológico dos ligantes (LOEBER *et al.*, 1998; ALLEN *et al.*, 2014; 7; DAVIS e CASTORENA, 2015; OSMARI *et al.*, 2017).

A técnica de nanoindentação instrumentada permite realizar a penetração com a medida simultânea da força aplicada e da profundidade de penetração em função do tempo, possibilitando a avaliação da resposta do material, ou seja, suas propriedades mecânicas nas regiões de superfície. A partir desta técnica, é possível avaliar a evolução temporal da resposta em diferentes regimes de carregamento, numa mesma amostra, sem a necessidade de preparo de vários corpos de prova (FISCHER-CRIPPS, 2002¹ apud AZEVEDO *et al.*, 2009).

A caracterização da microestrutura do cimento asfáltico de petróleo é importante para entender seu comportamento quando submetido à exposição e à solicitação no campo, bem como os efeitos promovidos na microestrutura pela modificação e envelhecimento a curto e longo prazos. Neste sentido, o AFM pode ser utilizado para a obtenção de características geométricas microestruturais dos constituintes de ligantes em diferentes condições de envelhecimento, mas também permite a determinação de propriedades mecânicas com o uso de um cantilever e sua ponta anexa que penetra no filme fino de asfalto (JÄGER *et al.*, 2004a; ALLEN *et al.*, 2013; TAREFDER *et al.*, 2010). O equipamento permite a aplicação de diferentes cargas e a aquisição dos dados de deformação da superfície que podem ser usados para determinar a rigidez (JÄGER *et al.*, 2004a), o módulo de relaxação (ALLEN *et al.*, 2013; JELAGIN e LARSON, 2013) e a fluência (ALLEN *et al.*, 2012; VEYTSKIN *et al.*, 2014; TAREFDER *et al.*, 2010; VEYTSKIN *et al.*, 2016).

Embora diferentes estudos tenham sido recentemente conduzidos para avaliar essas propriedades, tais esforços são geralmente baseados em caracterizações globais dos ligantes. Apenas alguns estudos caracterizaram as propriedades mecânicas de cada fase individualmente, propondo o uso de Equações para calcular indiretamente as

¹ FISCHER-CRIPPS, A. C. “Nanoindentation”, SpringerVerlag, New York, 2002.

propriedades do material a partir das medidas de ensaios no AFM (ALLEN *et al.*, 2013; JAHANGIR *et al.*, 2015). Assim, estudos adicionais que visam determinar as propriedades viscoelásticas lineares constituintes de ligantes individuais diretamente das medições dos ensaios no AFM são necessários para avançar o estado da arte desta importante área do conhecimento.

LOEBER *et al.* (1996, 1998) foram os primeiros a escrever sobre a estrutura *bee* e reportaram que houve um aumento dessas estruturas com o aumento do teor de asfaltenos. JÄGER *et al.* (2004a) analisaram a estrutura *bee* de um ligante asfáltico por meio de microscopia de força pulsante e observaram que a *bee* era formada por regiões claras e escuras alternadas, correspondentes a diferentes espessuras e que apresentavam propriedades mecânicas com valores diferentes de rigidez, devido à presença de asfaltenos e resinas em sua composição. MORAES *et al.* (2009) propuseram uma relação entre as estruturas *bee* e a cristalização da cera parafínica. As imagens por AFM de amostras termicamente condicionadas mostraram que a estrutura *bee* se desagrega e se agrega em função da temperatura, e que estas temperaturas coincidem com a fusão e recristalização das ceras do asfalto.

TAREFDER *et al.* (2010) usaram a nanoindentação para medir a dureza e o módulo de Young de dois ligantes de classificações distintas, com o uso de pontas de formatos diferentes e usando o método Oliver e Pharr para realizar as análises. Além disso, usaram o AFM para comparar as imagens de topografia antes e após a nanoindentação, mostrando que houve uma recuperação parcial de 30% da deformação, após 30 minutos da nanoindentação.

ALLEN *et al.* (2012) relataram um aumento na formação das estruturas *bees* com o envelhecimento do ligante asfáltico. Eles usaram a técnica da indentação, com o uso do AFM, para determinar as propriedades viscoelásticas por fluência para as diferentes fases identificáveis (perifase e parafase) dentro do ligante, comparando as propriedades do material virgem com o material envelhecido. Os autores verificaram as medidas de *creep* com unidades de volts (V) em um período de 4s.

PAULI *et al.* (2011) e ALLEN *et al.* (2013) discutiram que a formação das *bees* não pode ser atribuída a apenas um fator, mas sim a uma combinação de fatores e muito possivelmente pode ser o resultado de incompatibilidade de diferentes espécies moleculares interagindo entre si. DAS *et al.* (2015) referiram este processo como a separação de fases e descreveram que a mobilidade das diferentes fases encontradas no

ligante correlacionou-se bem com os resultados da calorimetria diferencial. Tais pesquisadores concluíram que a separação de fases ocorreu dentro de uma variação de temperatura de cristalização para cada amostra de ligante ensaiada, parecendo que a separação de fases está relacionada às frações cristalizáveis.

Embora existam vários estudos a respeito da formação microestrutural da superfície do ligante, poucas pesquisas têm dado ênfase às propriedades mecânicas das diferentes fases do material correlacionadas com o seu comportamento macroestrutural. Considerando isto, este trabalho busca avaliar as alterações nas características microestruturais do ligante asfáltico por meio da determinação de propriedades mecânicas de seus constituintes quando estes são submetidos ao carregamento externo em ensaios de nanoindentação, no equipamento microscópio de força atômica (AFM), em diferentes estados de envelhecimento (amostra virgem, envelhecida e rejuvenescida), seguindo dois procedimentos de obtenção de dados. Adicionalmente, para avaliar a validade das propriedades fundamentais obtidas a partir dos ensaios de nanoindentação, simulações numéricas de ensaios de laboratório com o ligante avaliado foram realizadas.

1.1 Justificativa do trabalho

Um desafio para a comunidade acadêmica é prever o comportamento do ligante asfáltico, visto que este apresenta características muito particulares e complexas. O entendimento das alterações microestruturais do ligante nas diferentes condições de envelhecimento, assim como a obtenção das propriedades mecânicas de cada fase desse material, torna a pesquisa relevante, visto que permite o esclarecimento de vários aspectos relacionados às interações físico-mecânicas em uma escala nanométrica. Portanto, esses desafios tornam-se motivadores para o uso da técnica da nanoindentação no AFM, focando nas propriedades da microestrutura do ligante.

O uso do AFM para gerar imagens e obter as propriedades microestruturais por meio da técnica da nanoindentação também é essencial, pois permite a incorporação destas características dos materiais em modelos de multiescala de previsão do comportamento global de compósitos a partir de tais informações dos seus constituintes. Deste modo, esta pesquisa contribui para melhorar a compreensão da atuação do ligante em diferentes escalas e em condições de envelhecimento distintas. Fornecerá suporte para o desenvolvimento de modelos em multiescala, como mostra a Figura 1.1, e para previsão do comportamento viscoelástico de misturas asfálticas em pesquisas futuras.

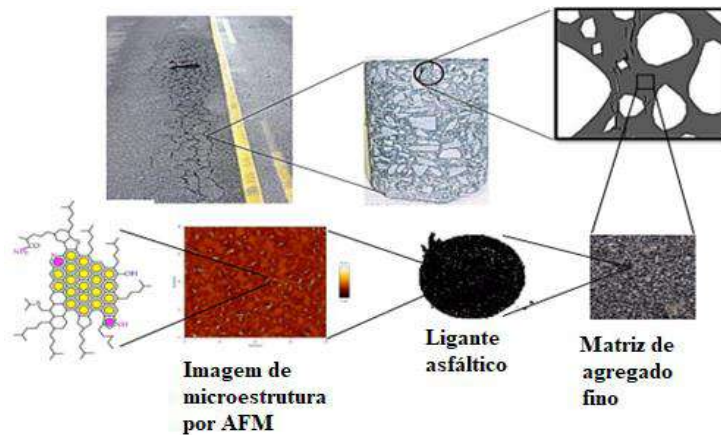


Figura 1.1 - Esquema representativo da modelagem multiescala de materiais e misturas asfálticas desenvolvidas pelo grupo de pesquisa de mecânica dos pavimentos da COPPE/UFRJ.

1.2 Objetivos

O objetivo principal desta pesquisa foi correlacionar o comportamento global do ligante virgem, envelhecido e rejuvenescido com suas propriedades analisadas na microestrutura em escala local. Para isto, foi necessário caracterizar e avaliar o comportamento mecânico das diferentes fases pertencentes à microestrutura do ligante asfáltico, em escala nanométrica, pelo uso do microscópio de força atômica (AFM). Os objetivos específicos desta pesquisa foram os seguintes:

- Identificar a metodologia mais apropriada para a preparação de amostras de ligantes asfálticos para geração de imagens e ensaios no AFM;
- Desenvolver metodologias para determinar as deformações e propriedades mecânicas de fluência (ou *creep compliance*, em inglês) das diferentes fases da microestrutura do ligante (catanafase, perifase e parafase) nas diferentes condições de envelhecimento, por meio de imagens de AFM e de curvas de nanoindentação para a obtenção de dados de deformação de cada fase do ligante;
- Propor um método baseado em parâmetros estatísticos para a definição da área da ponta que penetrou no ligante durante o ensaio de fluência com o AFM usada para calcular a tensão e a fluência;
- Investigar as características elásticas e/ou inelásticas das diferentes fases do ligante virgem, envelhecido e rejuvenescido, para determinar propriedades mecânicas;

- Verificar tendências de comportamento dos resultados microestruturais, com o uso do AFM, de forma local e comparar com resultados de ensaios do ligante realizados de forma global;
- Avaliar a validade das propriedades dos constituintes obtidas a partir da metodologia proposta nesta tese por meio de comparações de resultados de simulações numéricas microestruturais e experimentais de um ensaio mecânico realizado em laboratório com o ligante estudado;
- Contribuir para o avanço do conhecimento sobre o comportamento micro-nano estrutural de ligantes asfálticos dentro do contexto de modelos em multiescala de previsão do comportamento destes materiais.

1.3 Estrutura do trabalho

Esta tese está dividida em seis capítulos. A Figura 1.2 apresenta o fluxograma do material utilizado nesta pesquisa assim como os métodos desenvolvidos e ensaios realizados. O primeiro consiste nesta Introdução, na qual se apresentam o tema, a justificativa, os objetivos estabelecidos para o desenvolvimento da pesquisa e a sua organização.

O segundo capítulo apresenta a Revisão Bibliográfica, em que se aborda o tema de ligantes asfálticos, técnicas experimentais utilizadas na literatura, com ênfase na microscopia de força atômica e suas aplicações e modelagem microestrutural.

O terceiro capítulo trata dos Materiais e Métodos utilizados para realizar o trabalho, bem como a caracterização do material (ligante utilizado nas diferentes condições de envelhecimento) e procedimentos experimentais para a obtenção dos dados.

O quarto capítulo, de Resultados e Discussões, apresenta os resultados dos ensaios com as discussões sobre os mesmos para as amostras de ligante virgem (CAP 50/70 Reduc), envelhecido e rejuvenescido.

O sexto capítulo, das Conclusões e Sugestões para Trabalhos Futuros para trabalhos futuros, apresenta as conclusões referentes aos resultados obtidos durante a pesquisa e sugestões para outras pesquisas.

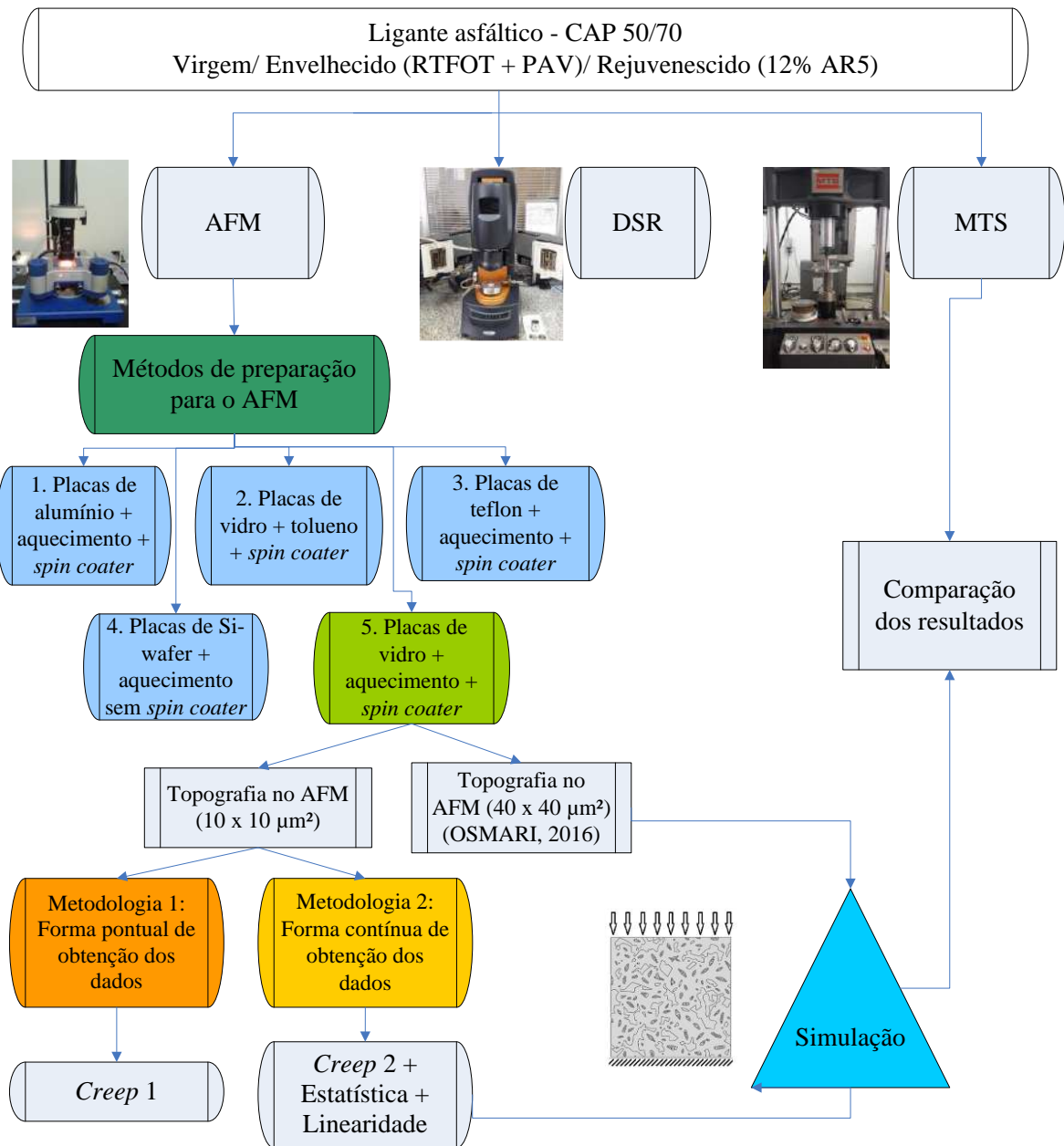


Figura 1.2 - Fluxograma dos ensaios realizados nesta pesquisa.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

As estradas e rodovias têm importância econômica para o país devido ao transporte de pessoas, alimentos, bens de consumo, entre outros. Além disso, as condições de uso dos pavimentos devem ser garantidas, para que estes mantenham a trafegabilidade em qualquer época do ano, sob diferentes condições climáticas e proporcionando aos usuários conforto ao rolamento e segurança.

No Brasil, existe um alto custo relacionado à construção e manutenção das rodovias, visto que há uma quantidade significativa de passageiros e cargas que são transportados diariamente entre as várias regiões do país. A malha rodoviária brasileira é composta aproximadamente de 1,7 milhões de quilômetros de rodovias, das quais 79,5% são estradas não pavimentadas, 13% representam as estradas pavimentadas e 7,5% são estradas planejadas (DNIT, 2014). As estradas planejadas representam as que ainda serão executadas. Portanto, é necessário um investimento na construção de novos pavimentos e na manutenção dos já existentes.

Cerca de 95% das estradas brasileiras pavimentadas são de revestimento asfáltico, muitas delas se deterioram precocemente, acarretando prejuízos aos cofres públicos na sua recuperação. Algumas das razões em utilizar o ligante asfáltico em pavimentação são: unir os elementos utilizados na camada de revestimento, permitindo flexibilidade a este; ser impermeabilizante e durável, resistindo à ação da maioria de substâncias químicas; poder ser usado com e sem aditivos (BERNUCCI *et al.*, 2006).

Sobre a manutenção dos revestimentos asfálticos, deve ser realizada com mais frequência, necessitando de mais investimentos durante a vida de serviço do pavimento, em virtude de vários motivos: aumento do volume de tráfego; uso inadequado pelos usuários que utilizam cargas acima do permitido e associado a tais aspectos, o clima da região também pode contribuir para uma deterioração prematura, formação de trincas, deformações permanentes e/ou deterioração das camadas do pavimento.

Diante de tais aspectos, estudos vêm sendo desenvolvidos com o intuito de melhorar a qualidade dos materiais asfálticos e entender a interação entre estes durante a vida de serviço, visando a redução dos custos, a durabilidade e o desempenho satisfatório do pavimento.

Considerando que o ligante asfáltico é um material essencial para a construção do revestimento de rodovias e ruas, estudar a composição das fases constituintes, assim como suas propriedades mecânicas é interessante, visto que pode fornecer informações

relevantes e facilitar o entendimento da durabilidade e do desempenho destes revestimentos.

Com o avanço da tecnologia, pesquisas interdisciplinares vêm sendo desenvolvidas com o objetivo de conhecer e entender o comportamento complexo de ligantes asfálticos em diferentes escalas. Entre as técnicas envolvidas nestas caracterizações, destacam-se ensaios químicos, de morfologia superficial e reológicos, além de modelagens computacionais.

A presente pesquisa visa entender o comportamento do ligante, em escala local, com o uso do AFM, como uma ferramenta para verificar as propriedades mecânicas do material e as possíveis alterações provenientes da aplicação das cargas de diferentes magnitudes. Para isto, torna-se fundamental o desenvolvimento da técnica para a identificação das propriedades, visando contribuir para o entendimento sobre o comportamento global do material a partir de informações individuais de seus constituintes, o que pode permitir a produção e/ou seleção de ligantes mais resistentes às ações do tráfego e de agentes ambientais.

Assim, esta revisão bibliográfica busca apresentar: definição de misturas asfálticas e mostrar onde o ligante se encontra neste contexto; definição de ligantes asfálticos, sua composição química, natureza e propriedades viscoelásticas; abordar a microscopia de força atômica; o modo de preparação de ligantes antes do uso no AFM; a caracterização microestrutural e os aspectos relacionados à morfologia e às propriedades mecânicas dos componentes; teoria da viscoelasticidade linear; viscoelasticidade usando nanoindentação; e uma breve revisão sobre modelagem microestrutural, inserida no contexto de multiescala experimental de materiais asfálticos.

2.1 Ligantes asfálticos

No Brasil, utiliza-se a sigla CAP - cimento asfáltico de petróleo - para designar ligantes semissólidos a temperaturas baixas e líquidos a altas temperaturas, e que se enquadram em limites de consistência para determinadas temperaturas estabelecidas nas especificações brasileiras da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, utilizando as normas da ABNT NBR (Associação Brasileira de Normas Técnicas – Normas Brasileiras). Como exemplo, o CAP 50/70 tem penetração mínima de 50 dmm e máxima de 70 dmm em um ensaio em que uma agulha é inserida no ligante (BERNUCCI *et al.*, 2008), além de atender a uma série de outros requisitos.

Os ligantes são compostos basicamente por hidrocarbonetos de fórmulas variadas, desde os mais simples até os mais complexos, provenientes do processo de refino do petróleo, e sua composição depende da origem do petróleo. É também conhecido no meio técnico como material betuminoso.

Uma pequena parcela da mistura asfáltica (em peso) é constituída pelo ligante asfáltico, sendo sua presença essencial para a camada superficial do pavimento, transferindo às misturas uma série de propriedades que trarão benefícios ao pavimento. A interação do ligante com os outros componentes da mistura favorece a transferência e a distribuição de cargas para as camadas inferiores do pavimento, propiciando um comportamento satisfatório ao sistema de camadas quando solicitado pela ação do tráfego. Logo, a escolha correta dos materiais, a dosagem adequada da mistura e a observação das boas práticas construtivas dos pavimentos são fundamentais para garantir a sua durabilidade e fornecer segurança ao usuário durante a vida útil de serviço.

Com tal entendimento, torna-se necessário um estudo individual dos ligantes asfálticos, para compreender mais precisamente suas propriedades mecânicas, microscopicamente, permitindo a escolha criteriosa de materiais e garantindo maior qualidade como um todo ao revestimento.

Alguns estudos têm se destacado no desenvolvimento de pesquisas relacionadas ao comportamento dos materiais, focadas em propriedades microscópicas de ligantes asfálticos (DOURADO, 2011; JAHANGIR *et al.*, 2015), assim como no estudo em multiescala do seu comportamento, com o intuito de prever as respostas globais dos materiais a partir de características de seus constituintes (JÄGER *et al.*, 2004a; NAZZAL *et al.*, 2015).

2.1.1 Composição química dos ligantes asfálticos

A complexidade da composição química dos ligantes asfálticos deve-se à presença de 20 a 120 átomos de carbono por molécula, além das diversas ligações existentes entre eles, ao fato de ser dependente da origem do petróleo e do processo de refino utilizado e, posteriormente, das alterações que irão ocorrer ao longo da vida de serviço no próprio pavimento. Portanto, essas alterações na composição do asfalto irão influenciar na quantidade e tipo de produtos gerados após o envelhecimento oxidativo, nas reações químicas e nas propriedades mecânicas (IQBAL *et al.*, 2006).

De acordo com ROBERTS *et al.* (1996), o alinhamento dos átomos de carbono se dá em cadeias de diferentes formas:

- Cadeias lineares, chamadas de alifáticas ou parafínicas;
- Anéis saturados, chamados de naftênicos;
- Anéis de seis átomos de carbono, insaturados, chamados de aromáticos.

Contudo, as moléculas presentes no ligante, em geral, são formadas por diferentes cadeias, podendo ter suas estruturas compostas por cadeias lineares ou saturadas associadas aos compostos aromáticos e/ou naftênicos (CRAVO, 2016).

Os ligantes asfálticos são constituídos de 90 a 95% de hidrocarbonetos e de 5 a 10% de heteroátomos, tais como oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais como vanádio, níquel, ferro, magnésio e cálcio, unidos por ligações covalentes.

Com o intuito de analisar e verificar cada fase ou componente do ligante separadamente foi desenvolvida uma metodologia de ensaio, baseada no princípio da solubilidade em solventes específicos, reatividade química e adsorção, que é conhecida como SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos). A origem do petróleo e o processo de produção para extração do ligante asfáltico são essenciais e determinantes nas proporções e frações de cada componente (BERNUCCI *et al.*, 2006). Tais características irão influenciar nas propriedades dos ligantes e, conseqüentemente, nas misturas asfálticas.

Segundo FERNANDES (2007), os componentes aromáticos contribuem para a melhoria das propriedades físicas do ligante. Na presença de quantidades suficientes de resinas e aromáticos, os CAPs exibem características de fluido Newtoniano, ou seja, seriam CAPs “mais moles”. Se a razão aromáticos/resinas não é suficiente para peptizar as micelas, os asfaltenos podem associar-se e, assim sendo, os CAPs seriam “mais duros”.

A composição do ligante asfáltico pode ser considerada como uma dispersão coloidal de partículas de asfaltenos em um meio oleoso denominado maltenos, constituído por saturados e aromáticos imersos em resinas, conhecido como meio intermicelar (BERNUCCI *et al.*, 2006). Os compostos aromáticos contribuem para a melhoria das propriedades físicas do ligante; os saturados influenciam negativamente a susceptibilidade térmica; as resinas melhoram a ductibilidade; e os asfaltenos contribuem para o aumento da viscosidade, tornando os asfaltos menos susceptíveis às variações de temperatura (MORALES *et al.*, 2004).

A Figura 2.1 apresenta o modelo de YEN para a estrutura coloidal do ligante segundo SILVA (2005). Tal modelo é o mais conhecido, para indicar a organização das frações químicas SARA (saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos) na estrutura coloidal dos componentes do ligante. Esse modelo foi proposto após a visualização das moléculas de asfaltenos por difusão de Raios X (SILVA, 2005).

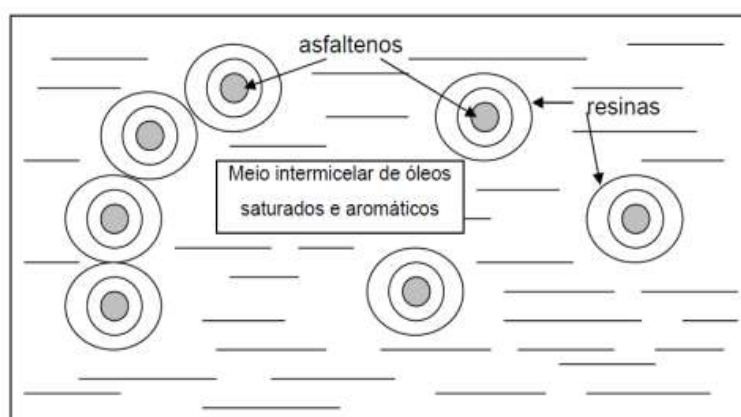


Figura 2.1 - Representação do modelo da estrutura coloidal segundo YEN (SILVA, 2005).

O SARA é um ensaio de fracionamento químico por cromatografia de camada fina que é utilizado para separar as frações químicas de ligante asfáltico e quantificar cada fração BERNUCCI *et al.*, 2006).

A porção maltênica, composta por saturados, aromáticos e resinas, é solúvel em n-heptano, e a porção asfáltica é insolúvel em n-heptano. Conforme SILVA (2005), o esquema da Figura 2.2 mostra a separação química das frações do ligante segundo Corbett.

Os asfaltenos são compostos polares e polarizáveis, que apresentam grande facilidade em se combinar ou se associar a outros elementos formando conglomerados. São hidrocarbonetos de alto peso molecular contendo um grande número de heteroátomos (nitrogênio, enxofre, oxigênio, vanádio, níquel e ferro), apresentando alta viscosidade e rigidez. Tais características promovem resistência às deformações permanentes, quando se encontram em maior quantidade, entretanto, apresentam maior susceptibilidade ao dano por fadiga, mostrando ser um material quebradiço.

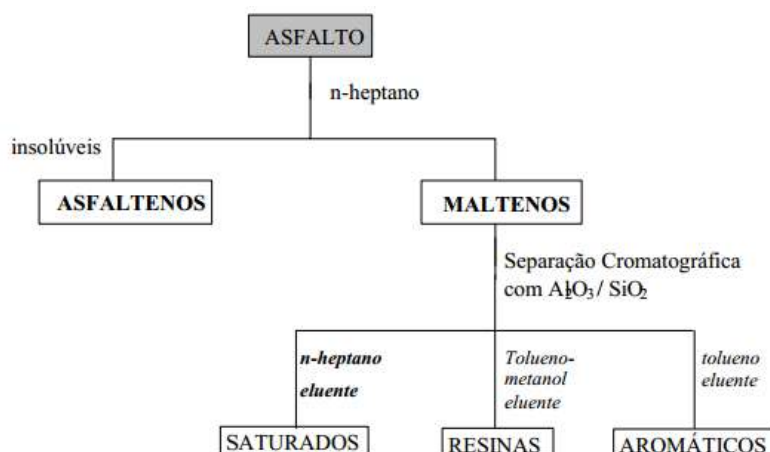


Figura 2.2 - Esquema da separação química segundo Corbett (SILVA, 2005).

A fração de asfaltenos se apresenta nos tons preto ou marrom e, quando isolados, na forma sólida. A Figura 2.3 apresenta uma representação da molécula hipotética dos asfaltenos (READ e WHITEOAK, 2003). Sua concentração no ligante influencia as características reológicas (READ e WHITEOAK, 2003; DANTAS, 2015; CRAVO, 2016; OSMARI, 2016), que causam um aumento na sua consistência (TONIAL, 2001). Esse aumento de consistência se deve também à alteração no comportamento físico do ligante asfáltico, deixando-o mais duro e, conseqüentemente, mais quebradiço, menos dúctil e menos elástico (MORILHA, 2004).

A maioria dos testes indica que os asfaltenos apresentam massa molar que pode variar de 1.000 g/mol a 100.000 g/mol, com tamanho das partículas variando de 5 nm a 30 nm. Além disso, os asfaltenos contribuem nas características reológicas do ligante, mesmo que sua proporção varie de 5 a 25% do ligante (READ e WHITEOAK, 2003). A Figura 2.4 mostra a estrutura hipotética dos asfaltenos nos ligantes asfálticos proposto por YEN (1991).

Os maltenos também são hidrocarbonetos, porém de menor peso molecular, podendo ser separados em diferentes componentes, tais como resinas, óleos saturados e óleos aromáticos. Possuem menor viscosidade quando comparados aos asfaltenos e são suscetíveis à oxidação (DANTAS, 2015).

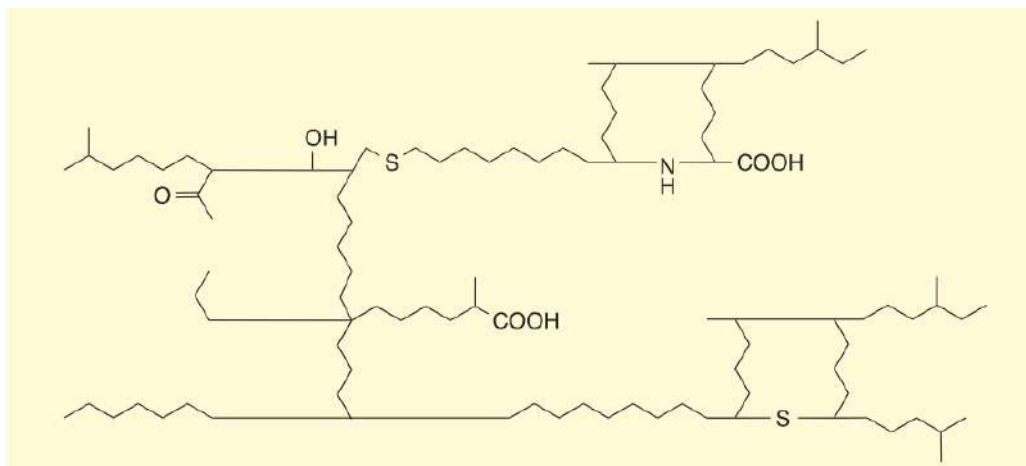


Figura 2.3 - Estrutura química dos asfaltenos (READ e WHITEOAK, 2003).

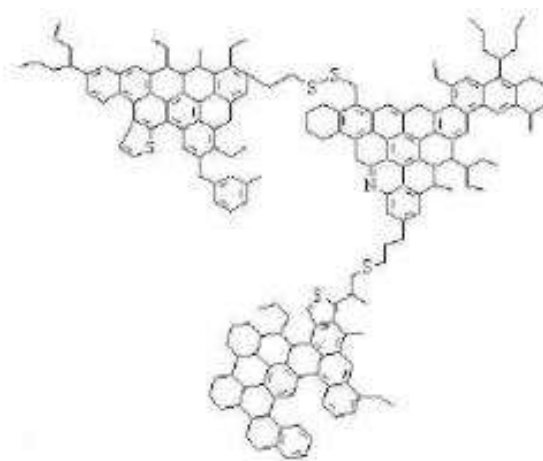


Figura 2.4 - Estrutura hipotética dos asfaltenos nos ligantes asfálticos proposto por YEN (1991).

Os óleos aromáticos são constituídos de moléculas de carbono não polares em que os anéis insaturados são predominantes. Esta fração do ligante encontra-se no estado líquido viscoso em tons amarelos e marrons escuros com grande capacidade de serem dissolvidos por hidrocarbonetos de alto peso molecular (READ e WHITEOAK, 2003). Além disso, os aromáticos têm viscosidade maior do que os saturados e representam de 50 a 70% da composição do asfalto, proporcionando elasticidade ao material (CRAVO, 2016). A Figura 2.5 mostra a estrutura dos aromáticos.

Os saturados são constituídos por óleos viscosos não polares, geralmente incolores ou ligeiramente amarelados, formados por cadeias de hidrocarbonetos alifáticos. À medida que a fração dos saturados no petróleo decresce, há um aumento da massa molar

das outras frações, desta forma, as frações com maiores teores de saturados são as frações mais leves do petróleo (CRAVO, 2016). Além disso, os saturados correspondem a aproximadamente 10% do asfalto, e compreendendo, junto aos aromáticos uma massa molar que varia de 300 g/mol a 2000 g/mol. A Figura 2.6 apresenta o formato da estrutura dos saturados.

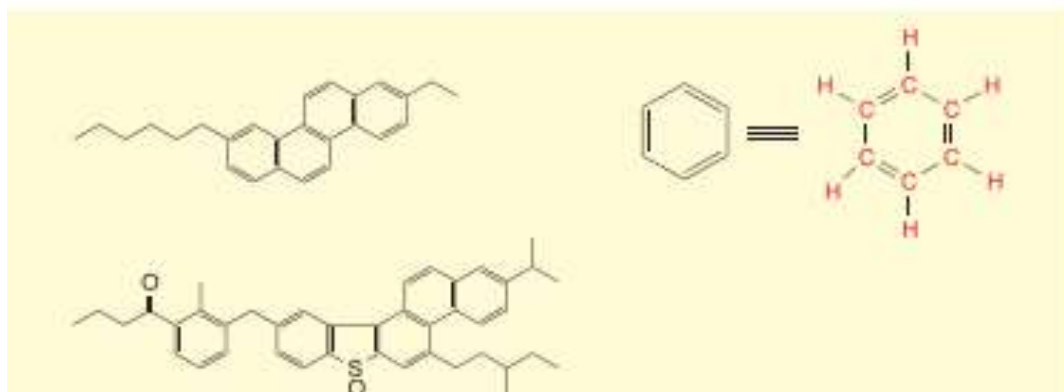


Figura 2.5 - Estrutura dos aromáticos (READ e WHITEOAK, 2003).

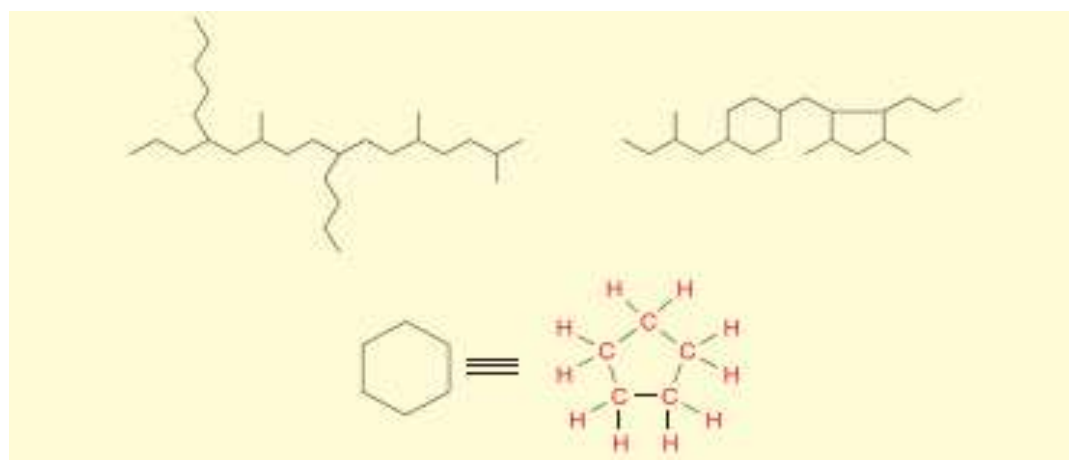


Figura 2.6 - Estrutura dos saturados (READ e WHITEOAK, 2003).

Assim como a estrutura dos asfaltenos, as resinas são compostas principalmente por carbono e hidrogênio com pequenas quantidades de oxigênio, enxofre e nitrogênio, porém com menor massa molar (menor que 1000 g/mol). As resinas são semissólidas ou sólidas, de cores marrom-escuras, natureza polar e com grande adesividade. Nos óleos intermicelares, as resinas atuam como agentes dispersantes de asfaltenos, resultando em um meio líquido homogêneo. A proporção de resinas e asfaltenos governa o tipo de comportamento do ligante asfáltico, como solução (SOL) ou gelatina (GEL)

(BERNUCCI *et al.*, 2006). O peso molecular das resinas varia de 500 a 50.000 g/mol e o tamanho das partículas estão entre 1 e 5 nm (READ e WHITEOAK, 2003).

Segundo RAMOS *et al.* (1995) os ligantes do tipo SOL são mais susceptíveis termicamente por possuírem em sua composição óleos intermicelares muito aromáticos, tornando-os mais moles, com menor resistência à aplicação direta das cargas, mas com maior capacidade para retornar à posição original após cessada a sollicitação da carga. Contudo, os ligantes do tipo GEL apresentam mais resistência à aplicação das cargas e menos susceptibilidade ao retorno, ou seja, têm mais facilidade ao trincamento. A Figura 2.7 mostra uma representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento SOL e GEL (READ e WHITEOAK, 2003).

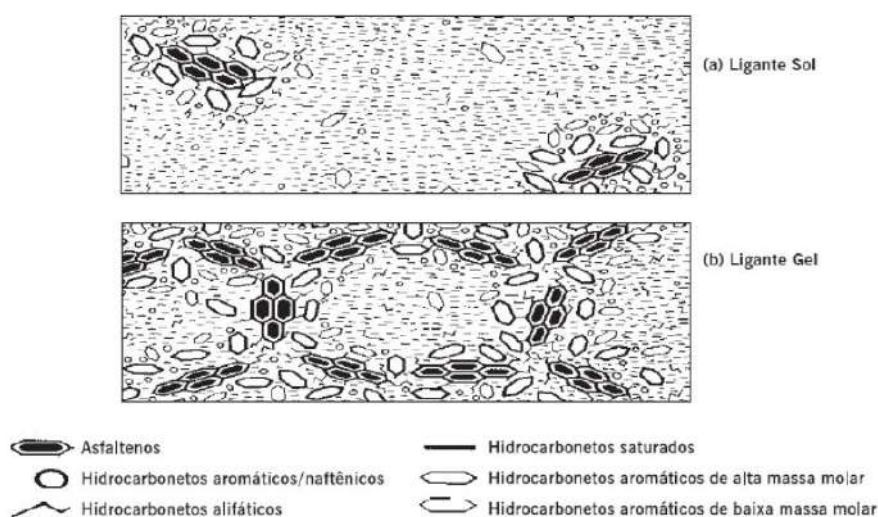


Figura 2.7 - Representação esquemática dos ligantes SOL e GEL (BERNUCCI *et al.*, 2006).

GAESTEL *et al.* (1971) propuseram um Índice de Instabilidade Coloidal (I_c) que representa o equilíbrio coloidal entre as fases do ligante. Esse índice corresponde a soma dos saturados e asfaltenos dividido pela soma das resinas e aromáticos, representando o nível de estabilidade do ligante asfáltico. Quando o valor de I_c é alto, isso mostra que há uma maior instabilidade coloidal, dificultando a incorporação de agentes modificadores (SILVA, 2005).

Uma forma de quantificar e identificar os grupos funcionais do ligante asfáltico e de outros compostos é pela técnica de FTIR, que é a espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier. Por meio desta, o ligante asfáltico recebe uma radiação infravermelha em que parte desta é absorvida e outra é transmitida pela amostra. Muitos

pesquisadores têm usado esta técnica por ser versátil e não poluente e os resultados são obtidos rapidamente (PIZZORNO, 2010; DOURADO, 2011; OSMARI, 2016).

2.1.2 Envelhecimento do ligante asfáltico

Existem alguns mecanismos que podem explicar o envelhecimento do ligante asfáltico: a oxidação, o endurecimento exsudativo e físico e a perda de voláteis, por exemplo. O fator principal é a oxidação, pois esta acontece durante a produção e a aplicação do material como revestimento asfáltico, que continua envelhecendo durante sua vida de serviço. O endurecimento exsudativo é proveniente da migração de componentes oleosos do ligante para o agregado mineral. Já o endurecimento físico acontece à temperatura ambiente e resulta de uma reordenação de moléculas e da cristalização de parafinas da fração saturada do ligante asfáltico (PIZZORNO, 2010).

O envelhecimento de um ligante asfáltico proporciona um aumento na viscosidade associado à uma redução da penetração e aumento do ponto de amolecimento, com perda de suas características aglutinantes (WHITEOAK, 1990; PINTO, 1991). Além disso, pode desenvolver e/ou acelerar vários tipos de problemas, tais como trincamento e fratura por fadiga, trinca térmica e deterioração devido ao desgaste e à umidade, podendo levar à falência da estrutura do pavimento. Porém, o envelhecimento do ligante, resulta em um aumento da rigidez deste ligante e, por conseguinte, da mistura asfáltica. Tal efeito tende a aumentar a resistência à formação de afundamento de trilha de roda em mistura asfáltica, implicando em um efeito vantajoso ao pavimento (BELL *et al.*, 1994; MIRZA e WITCZAK, 1995).

Os ensaios de envelhecimento comuns nas especificações submetem o ligante asfáltico a processos de aquecimento que tentam simular os efeitos da temperatura e do ar, modificando suas características. Estes procedimentos geralmente utilizam medições em geral simples de parâmetros físicos do material comparados aos da amostra virgem, tais como penetração de uma agulha, viscosidade, ductilidade, entre outros.

O equipamento RTFO (*rolling thin film oven*, do inglês) simula o envelhecimento de curto prazo (conforme a ASTM D 2872 - American Society for Testing and Materials), ou seja, aquele que ocorre durante a usinagem, o transporte e o espalhamento na pista. Já o equipamento PAV (*pressure aging vessel*, do inglês) simula o envelhecimento em longo prazo, isto é, ao longo do tempo de serviço (norma ASTM D6521, 2008), no qual a mistura asfáltica está implantada.

Os testes de envelhecimento são térmicos, não consideram o efeito da radiação UV presente no envelhecimento em serviço de um pavimento. Tal efeito é um fator importante no envelhecimento do ligante asfáltico, atingindo a superfície do pavimento e desencadeando reações *in situ*, contribuindo para formação de aldeídos, cetonas e ácidos carboxílicos na superfície do ligante (CAMPBELL e WROGHT, 1964; CRAVO, 2016).

2.1.3 Propriedades viscoelásticas

As propriedades mecânicas de materiais poliméricos são verificadas, geralmente, por ensaios convencionais de tração e apresentadas na forma padrão de gráficos de tensão-deformação, representando o comportamento do material por apenas um curto intervalo de tempo, não sendo adequadas para prever o comportamento a longo prazo (PAGLIOSE, 2004). O mesmo ocorre para materiais como ligantes asfálticos, que apresentam características semelhantes aos polímeros, exibindo um comportamento viscoelástico, ou seja, um comportamento mecânico dependente do tempo e da temperatura.

Com isto, é necessário desenvolver um modelo viscoelástico de comportamento e determinar seus parâmetros a partir de dados experimentais que se obtêm geralmente de ensaios mecânicos com carregamentos do tipo degrau, tais como os de fluência e de relaxação de tensão, ou com carregamentos cíclicos. PAGLIOSE (2004) afirma que, quando uma amostra é submetida a uma tensão constante, o material apresenta uma deformação dependente do tempo, caracterizando o ensaio de fluência. Já a relaxação de tensão, acontece quando um material é submetido a uma deformação constante, dependente do tempo.

O ensaio de fluência (ou *creep*) e recuperação (ou *recovery*) consiste em duas etapas. Na primeira, uma tensão pré-determinada é aplicada à amostra e a deformação resultante é registrada em função do tempo. Na segunda etapa, a tensão é retirada e mede-se a deformação recuperável, ou seja, o retorno de uma parcela da deformação é resultante da resposta elástica do material (GOMES *et al.*, 2009). A Figura 2.8 ilustra este comportamento em um gráfico de deformação versus tempo de um material viscoelástico.

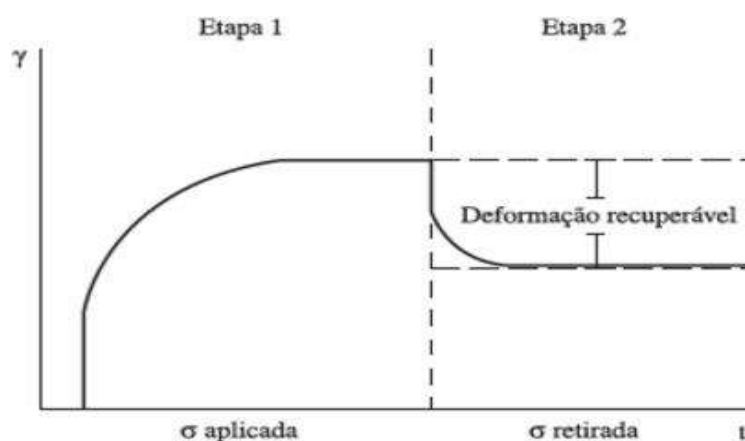


Figura 2.8 - Representação da resposta de um material viscoelástico durante o ensaio de fluência (GOMES *et al.*, 2009).

O processo de relaxação de tensão, por sua vez, envolve a aplicação instantânea de deformação, que é então mantida constante, enquanto observa-se a variação da tensão no material em relação ao tempo. Sob estas condições, a tensão aumenta instantaneamente e então decresce lentamente devido à relaxação no material, como apresentado na Figura 2.9 (PAGLIOSE, 2004).

Segundo KIM *et al.* (2002), as propriedades viscoelásticas que podem ser obtidas ao modelar o concreto asfáltico são a fluência, o módulo de relaxação e o módulo complexo (definido a partir do ângulo de fase e do módulo dinâmico). No entanto, os autores afirmaram que a fluência e o módulo complexo podem ser facilmente obtidos a partir de ensaios, enquanto que o módulo de relaxação, que é essencial para o cálculo das pseudo-deformações, (WEN, 2001) não pode ser facilmente obtido através do ensaio por causa da alta carga inicial proveniente da parte descontínua inicial do carregamento. Porém, os autores sugeriram que essas três propriedades do material estão interrelacionadas e podem ser obtidas analiticamente a partir das outras.

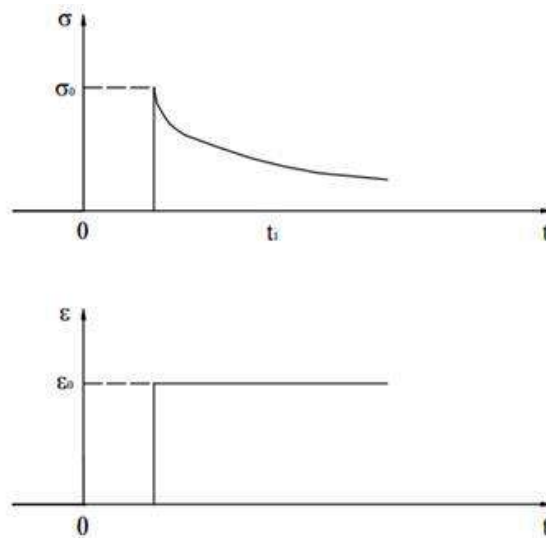


Figura 2.9 - Representação da relaxação de tensão (PAGLIOSE, 2004).

2.2 Microscopia de força atômica

O microscópio de Força Atômica (AFM) é um equipamento que gera imagens topográficas com alta resolução, possibilitando o estudo de superfícies condutoras ou isolantes, em escala nanométrica, por meio de varredura por sonda ou ponta de prova (PINTO *et al.*, 2013). Dependendo do modo de operação, é possível obter informações de propriedades mecânicas em escala nanométrica, incluindo força adesiva, módulo de Young e fluência. Além disso, o AFM pode ser operado de diversos modos, sendo seu princípio fundamental a medição das deflexões de uma haste.

Na extremidade livre da haste, está localizada uma ponta de prova ou sonda capaz de varrer a superfície da amostra e detectar mudanças em seu relevo. Durante a varredura, a força de interação entre os átomos da ponta e da superfície do material, medida indiretamente a partir das deflexões sofridas pela haste, é convertida em imagens representadas por uma escala de cores. A varredura da sonda sobre a superfície só é possível devido à presença das cerâmicas piezoelétricas, pois estas controlam os movimentos em distâncias pequenas, a nível subnanométrico com alta precisão (DANTAS, 2015). A Figura 2.10 mostra um esquema simples do AFM.

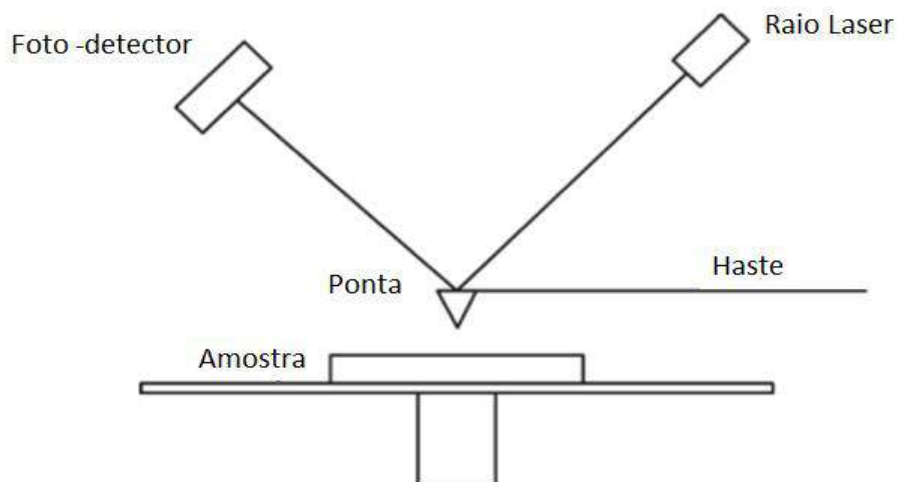


Figura 2.10 - Esquema simples do AFM (Adaptado de GONG *et al.*, 2015).

A Figura 2.11 mostra os diferentes modos de operação da haste do AFM: modo contato, modo não-contato e modo contato intermitente. A escolha do modo apropriado depende das forças entre a ponta e a amostra e da aplicação específica que se pretende utilizar. Essas forças de interação dependem de diversos fatores: dos materiais que compõem a amostra e a ponta, da distância entre elas, da geometria da ponta e de qualquer tipo de contaminação que houver sobre a superfície da amostra. Para o modo não-contato ser utilizado, é necessário que o AFM opere na região de forças atrativas, ou seja, a haste do AFM se enverga na direção da amostra (Figura 2.11b). No modo contato, a deflexão da haste é na direção oposta, afastando-se da amostra, e o AFM atua no regime de forças repulsivas (Figura 2.11a). Em contato intermitente (Figura 2.11c), a ponta do AFM vibra em sua frequência de ressonância e as forças podem variar entre atrativas e repulsivas em cada ciclo.

LOEBER *et al.* (1996, 1998) estão entre os primeiros a utilizar a técnica do AFM para analisar o ligante asfáltico. Estes reproduziram imagens com filmes finos sobre substrato de aço inoxidável com o uso do AFM. Observaram estruturas pequenas, alongadas e onduladas e que estas estavam em maior número no ligante asfáltico tipo gel. Os autores nomearam estas estruturas de *bees* (abelhas), pelo formato composto de linhas claras e escuras alternadas.

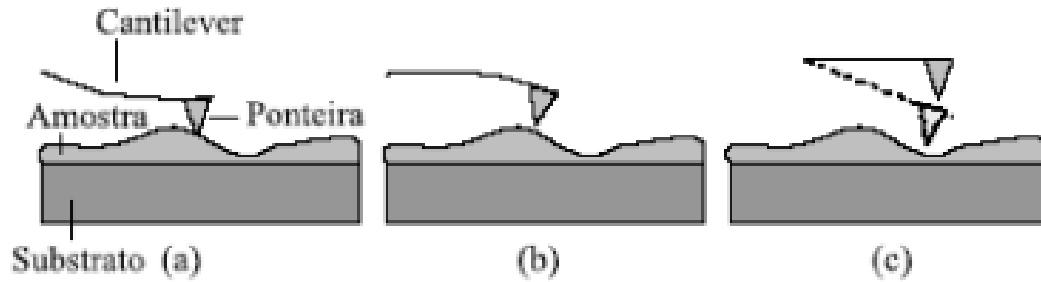


Figura 2.11 - Deflexão da haste do AFM nos diferentes modos de operação. (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo contato intermitente (DOURADO, 2011).

A técnica de microscopia de força atômica tem sido empregada para a avaliação qualitativa de variações nas proporções dos diferentes constituintes dos ligantes em decorrência do envelhecimento (ZHANG *et al.*, 2012; DANTAS *et al.*, 2014; REBELO *et al.*, 2014).

DOURADO (2011) utilizou a microscopia de força atômica (AFM) para obter imagens da topografia e de contraste de fase da superfície das amostras aquecidas até 70 °C e na temperatura ambiente, verificando a evolução da estrutura da superfície com as diferentes temperaturas. Além disso, o autor também analisou o comportamento mecânico da superfície das amostras, após aplicação de uma carga usando a ponta do microscópio de força atômica (AFM), visando obter as propriedades mecânicas locais (dureza e rigidez).

Para a obtenção da curva de força, a ponta se aproxima, entra em contato com a superfície da amostra e se retrai em um ciclo. As informações coletadas são apresentadas em um computador por meio de um gráfico de força versus distância, como mostra a Figura 2.12. Esta Figura apresenta curvas de força de materiais de diferentes categorias: de um material durante sua deformação em regime elástico ideal (Figura 2.12a) e de um material viscoelástico (Figura 2.12b). Logo, cada curva de força terá um formato característico com relação ao tipo do material. O comportamento de recuperação de deformação independente do tempo para material elástico e material viscoelástico é responsável pelas diferenças entre as duas curvas (PITTENGER *et al.*, 2010).

Na Figura 2.12, a linha contínua e a linha tracejada representam curvas no processo de aproximação e retração, respectivamente. No ponto A, a ponta ainda encontra-se distante da superfície da amostra, tanto que não existe nenhuma força de interação atuando. No ponto B, a ponta está muito próxima da superfície da amostra, onde existe

um salto para o contato, atribuído à força de van der Waals de atração entre a amostra e a ponta. Quanto maior for o valor desta força e menos rígida for a ponta, mais perceptível será este fenômeno. Do ponto B ao ponto C, a ponta começa a entrar em contato com a amostra. A deflexão da haste diminuirá para próximo de zero, primeiramente, e depois aumentará com a indentação da ponta para dentro da superfície da amostra. Durante o processo, a força entre a ponta e a amostra mudará da força de tração para a força de compressão (GONG *et al.*, 2015).

Quando a deflexão atinge a força máxima, a haste será afastada da amostra e a ponta saltará da amostra (C-D-A na Figura 2.12). A força adesiva, representada pela letra “F” na Figura 2.12, pode ser extraída do ciclo A-B-C-D-A e seu valor corresponde à distância vertical do ponto D à linha AB (GONG *et al.*, 2015).

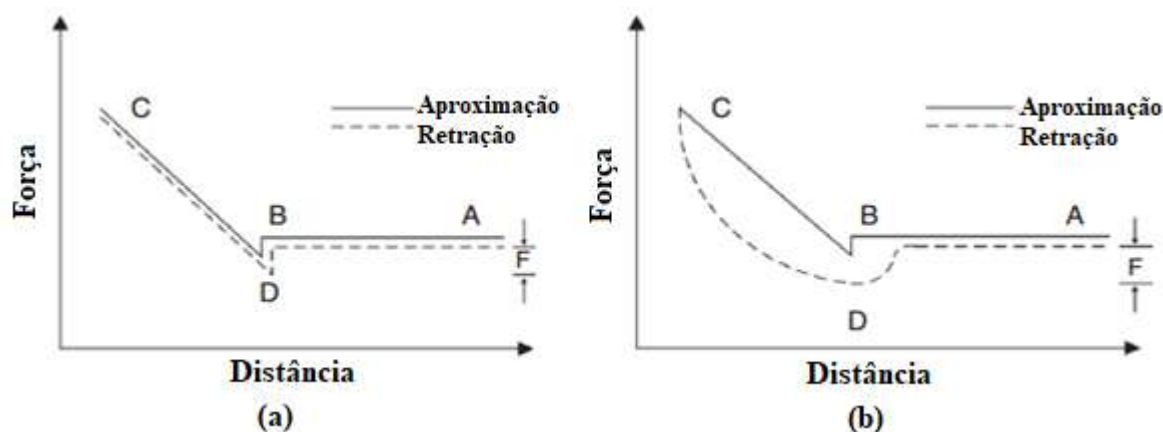


Figura 2.12 - Diagrama esquemático das curvas de força de (a) material elástico ideal e (b) material viscoelástico (Adaptado de GONG *et al.*, 2015).

PIZZORNO (2010) mencionou, em seu estudo, alguns fatores que modificam a curva, tais como: temperatura, umidade relativa do ar; hidrofobicidade ou hidrofiliabilidade da amostra; possibilidade de deformação plástica da amostra; atração entre a ponta e a amostra. A autora citou também alguns dados que podem ser obtidos a partir da curva: dureza local, adesão local e deformação plástica.

2.3 Modos de preparo do ligante antes do uso no AFM

A preparação das amostras de ligantes asfálticos para a verificação no AFM é uma etapa muito importante, pois a partir desta é possível identificar diferentes comportamentos e formatos da microestrutura desse material. Existem vários estudos que

utilizam diferentes procedimentos de preparação, tais como *cast method* e *heat cast method*, entre outros.

A Figura 2.13 mostra as etapas de preparação da amostra (*cast method*) no estudo realizado por MCCARRON *et al.* (2012). Este realizou a preparação das amostras de ligantes asfálticos utilizando os seguintes passos:

- Limpar os substratos de vidro com o uso de acetona para eliminar qualquer sujeira ou contaminação que esteja presente. A acetona foi escolhida por evaporar rapidamente;
- Fixar o substrato de vidro em um sistema de *spin coating*, o qual a amostra é rotacionada;
- Colocar em uma micro-pipeta 40 microlitros da solução de ligante com tolueno;
- Iniciar a rotação entre 400 RPM e 600 RPM;
- Uma vez que o *spin-coater* esteja girando a uma taxa constante, soltar toda a solução sobre o substrato fora do centro, de uma vez, para garantir uma cobertura uniforme, deixando um espaço vazio no meio para permitir medições de espessura.

Após esta preparação, as amostras devem ficar em repouso por uma semana, para que o tolueno evapore. A Figura 2.14 apresenta algumas das amostras preparadas sob diferentes condições de velocidade, mostrando que existem diferenças no formato da amostra de acordo com cada velocidade aplicada.

O *cast method* (método de fundição em solução) permite que sejam “fabricadas” amostras sem qualquer procedimento de aquecimento. Porém, existem algumas desvantagens, tais como: a amostra deve permanecer em repouso durante uma semana para permitir que o excesso de tolueno evapore; a presença do tolueno pode afetar as ligações químicas dentro do ligante (MCCARRON *et al.*, 2012).

ALLEN (2010) também utilizou o *cast method*, no entanto, para evitar a oxidação rápida do ligante, cada amostra foi armazenada numa câmara estanque ao ar até pouco antes da geração da imagem e testes com o AFM. Tal procedimento, antes da realização dos ensaios, demonstrou que a omissão desta etapa pode resultar em resultados semelhantes e indistinguíveis para o ligante asfáltico original e envelhecido do mesmo tipo.

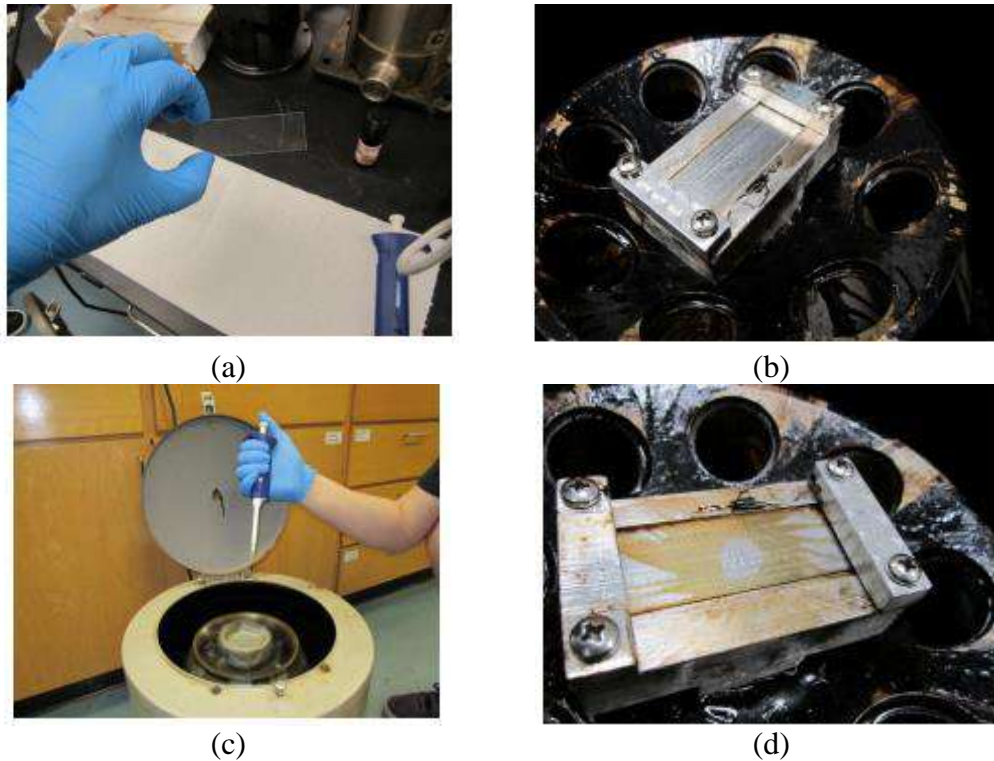


Figura 2.13 - Preparação da amostra: limpeza da placa de vidro (a); aplicação da placa (b) e da solução (ligante + tolueno) sobre o substrato e sistema de *spin-coating* (c); espalhamento da solução após a rotação (d), (MCCARRON *et al.*, 2012).

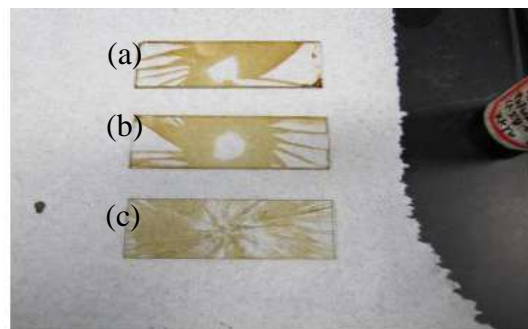


Figura 2.14 - Exemplos de amostras criadas em diferentes condições de velocidade de cima para baixo: (a) muito lenta (menos de 300 rpm); (b) intermediária (400-1000 rpm); (c) muito rápido (+1000 rpm), (MCCARRON *et al.*, 2012).

Outro método utilizado para preparação de amostras é o *heat cast method* (método de fusão a quente) em que as amostras são aquecidas a temperaturas em torno de 160 °C, dependendo da classificação do ligante. As amostras produzidas por este método são mais espessas e opacas com relação às produzidas pelo método citado anteriormente. Cada

amostra requer cerca de trinta minutos para a preparação, devido aos tempos de aquecimento e resfriamento (MCCARRON *et al.*, 2012).

ZHAO *et al.* (2015) prepararam amostras de ligantes aplicando 21 ± 2 mg de material a substratos de aço comercialmente disponíveis (12 mm de diâmetro). Foram preparadas duas amostras idênticas para cada tipo de ligante, em que uma destas era controlada. Os ligantes virgens e pós-fabricados foram aquecidos a 100°C durante 40 s numa placa de aquecimento, enquanto os ligantes extraídos foram aquecidos a 200°C durante 60 s. A temperatura e duração foram adequadas para que as amostras formassem uma fina película do material, essencial para a geração de imagens AFM. Então, as amostras foram termicamente acondicionadas a 100°C durante uma hora num forno de convecção, resfriados até à temperatura ambiente e armazenados durante 24 h antes da medição de AFM. A camada de ligante virgem preparada resultou em uma espessura de 180 ± 50 μm sobre um substrato de aço, após o acondicionamento térmico já mencionado.

MENAPACE *et al.* (2016) verificaram que, em amostras submetidas a um tratamento térmico, ocorreu um rearranjo molecular, ou seja, a superfície das amostras envelhecidas foi reconstituída após esse tratamento e apresentou aspectos semelhantes às amostras não envelhecidas, que também sofreu tratamento térmico antes da investigação no AFM. Isto sugere que estruturas semelhantes às *bees* são formadas onde há um equilíbrio entre dispersão e associação de moléculas.

A utilização do *spin-coater* ou da centrífuga na preparação de ligantes, embora seja vantajosa em vários aspectos, ainda não se sabe se este processo influencia na microestrutura do ligante gerada pelo AFM em comparação a outras formas de preparação.

A Tabela 2.1 apresenta as vantagens e desvantagens das diferentes formas de preparação de amostras (*cast method*, *heat cast method* e *spin coating*) para serem varridas com o uso do AFM. Estas formas de preparação podem interferir na imagem que será gerada no microscópio, por isso é necessário definir um método a ser adotado e reproduzir as amostras sempre com os mesmos cuidados para que seja possível comparar os resultados.

Tabela 2.1 - Vantagens e desvantagens de cada modo de preparação de amostras para serem avaliadas no AFM.

Modo de preparação da amostra	Vantagens	Desvantagens
<i>Cast method</i>	Não envolve qualquer procedimento de aquecimento.	A amostra deve permanecer em repouso durante uma semana para permitir que o excesso de tolueno evapore; a presença do tolueno pode afetar as ligações químicas dentro do ligante.
<i>Heat cast method</i>	30 minutos para a preparação, devido aos tempos de aquecimento e resfriamento.	- As amostras são aquecidas a temperaturas em torno de 160 °C; - Amostras mais espessas e opacas.
<i>Spin coating</i>	- Amostra fina e uniforme; - Preparação rápida; - Pouco ligante.	O operador define a velocidade em que vai ser rotacionada a amostra.

2.4 Caracterização microestrutural de ligantes asfálticos

Em estudos recentes, técnicas de análise digital de imagens têm sido desenvolvidas para permitir a avaliação quantitativa das características microestruturais de ligantes. OSMARI *et al.* (2015, 2017) e OSMARI (2016), por exemplo, avaliaram as alterações microestruturais sofridas por ligantes durante os processos de envelhecimento e rejuvenescimento, bem como as distribuições espacial e por tamanho das diferentes frações dos ligantes e concluíram que o processamento digital de imagens é uma ferramenta eficiente para este tipo de análise.

2.4.1 Morfologia dos componentes do ligante com o AFM

Estudos vêm sendo desenvolvidos, com o uso do AFM, para caracterizar morfologicamente a microestrutura do ligante asfáltico. A estrutura do ligante é composta por diferentes fases: a catanafase, por vezes também chamada de *bee*, caracterizada pela sucessão de linhas claras e escuras; a perifase, que circunda a catanafase (DAVIS e

CASTORENA, 2015; MENAPACE *et al.*, 2015; VEYTSKIN *et al.*, 2015), como mostra a Figura 2.15; e a matriz ou parafase, que aparece como fase mais clara nas imagens em algumas regiões da perifase (OSMARI *et al.*, 2017).

AGUIAR-MOYA *et al.* (2015) realizaram uma análise morfológica das fases de um ligante puro usando o AFM e também identificaram estas três fases mais comuns. Porém, além das já mencionadas (catanafase, perifase e parafase), os autores encontraram uma quarta fase, a safase, que são partículas menores segregadas na parafase.

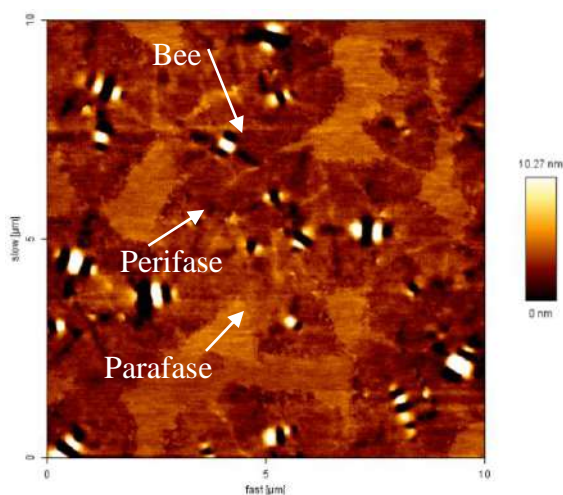


Figura 2.15 - Diferentes fases de uma microestrutura do ligante asfáltico desta pesquisa.

No estudo morfológico realizado por PIZZORNO (2010), em que foi utilizado um ligante asfáltico classificado como CAP 30/45, foi possível perceber a estrutura dominante em forma de *bee*, com o uso de imagens topográficas e de contraste de fase do AFM. Foram observadas protuberâncias e depressões características das estruturas *bee* a partir dos perfis de linhas realizados sobre as *bees* centrais. As Figuras 2.16a e 2.16c apresentam as imagens de topografia e de contraste de fase, indicando que foi realizado um perfil de uma *bee* de cada imagem com uma linha acima. As Figuras 2.16b e 2.16d mostram os perfis das *bees* indicadas.

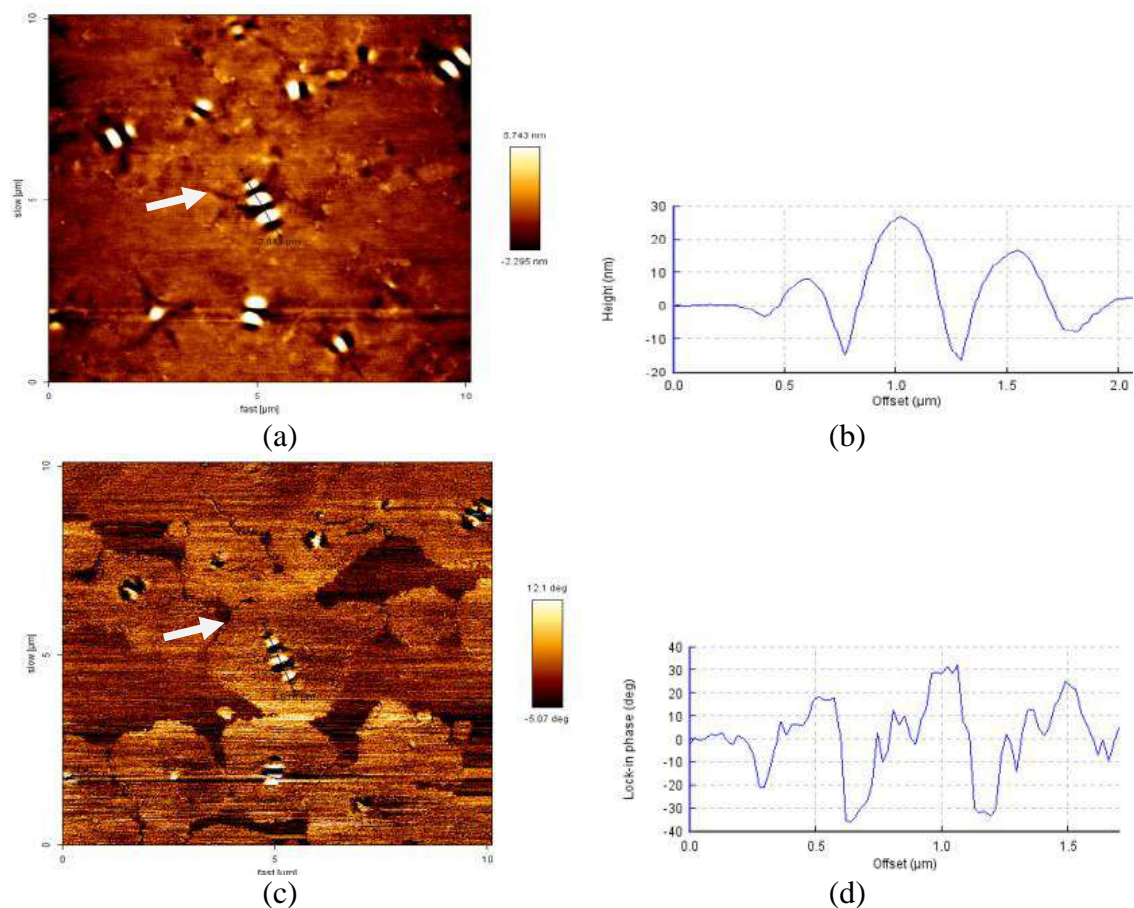


Figura 2.16 - Imagens de AFM de um filme de CAP 30/45: (a) topografia, (b) perfil de abelha da imagem topográfica, (c) contraste de fase, (d) perfil do contraste de fase da *bee* central destacada (PIZZORNO, 2010).

Em um estudo realizado por MORAES *et al.* (2009), foi avaliado o comportamento das estruturas catanas, também denominadas *bees*, do CAP 30/45 com mudança de temperatura (Figura 2.17). Os autores observaram, por meio de imagens de topografia e de contraste de fase geradas com o uso do AFM, que a morfologia do ligante é altamente dependente da temperatura e do período (tempo) de aquecimento. A estrutura *bee* foi alterada entre as temperaturas de 50°C e 56°C (Figuras 2.18a e 2.18b). Contudo, para temperaturas acima de 56°C, como mostrado nas Figuras 2.19a e 2.19b, as *bees* desapareceram completamente. Isto pode estar relacionado com a cristalização de parafina no ligante asfáltico.

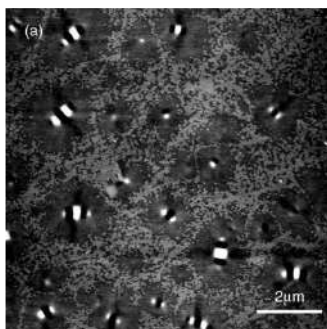


Figura 2.17 - Imagem de topografia ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) obtida em 25°C (MORAES *et al.*, 2009).

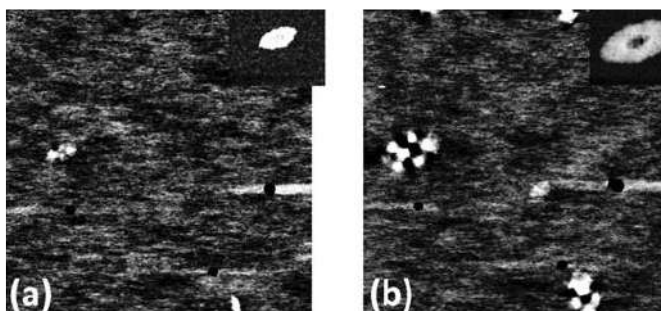


Figura 2.18 - Imagens de topografia ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) observadas após resfriamento em 56°C (a) e após deixar a amostra nessa temperatura por 44 minutos (b) (MORAES *et al.*, 2009).

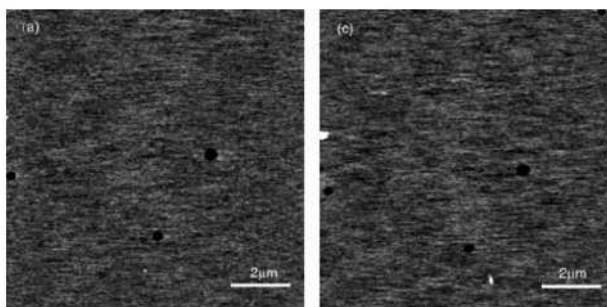


Figura 2.19 - Imagens de topografia ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) observadas após deixar a amostra durante 30 minutos em 70°C (a) e 66°C (b), respectivamente (MORAES *et al.*, 2009).

ZHANG *et al.* (2012) verificaram o efeito do envelhecimento de dois ligantes após serem submetidos a técnicas de envelhecimento tais como: o TFOT (*thin film oven test*), PAV (*pressure aging vessel*) e radiação ultravioleta (UV). A primeira técnica de envelhecimento simula a exposição do ligante durante o armazenamento, mistura, transporte e aplicação no campo, já as duas últimas técnicas, PAV e radiação UV,

simulam o envelhecimento do ligante durante a vida de serviço (YU *et al.*, 2009). A morfologia dos ligantes foi afetada significativamente após tais envelhecimentos avaliadas com o uso do AFM (ZHANG *et al.*, 2012):

- O uso da técnica TFOT no ligante diminuiu o contraste (diferença) entre os domínios dispersos e a matriz, o que contribuiu para a tendência de fase única dos ligantes.
- O efeito do envelhecimento do PAV na morfologia dos ligantes foi dependente do ligante base. Em um caso, acelerou ainda mais a tendência de fase única de ligante em comparação com o ligante após TFOT. Em outro caso, causou a separação de fases do betume. Em ambos os casos, o envelhecimento com PAV aumentou a rugosidade da superfície dos ligantes.
- Após o envelhecimento dos ligantes por UV, o contraste entre a fase da matriz e a fase dispersa foi aumentado devido à diferença na sensibilidade à radiação UV das moléculas constituintes do ligante, que causaram ou promoveram a separação de fases nos ligantes.

Os autores citados também observaram que o processo de envelhecimento realizado possui forte correlação entre as alterações morfológicas e físicas, assim como as composições químicas dos ligantes, antes e após o envelhecimento, deixando a superfície do ligante mais rígida

VEYTSKIN *et al.*, (2016) afirmaram que muitos fatores podem afetar a aparência e a presença das *bees*. Ao invés de usar as *bees* como uma medida quantitativa de química, elas são usadas como um indicador de evolução microestrutural para comparações fenomenológicas entre amostras.

OSMARI (2016) identificou alterações microestruturais nos constituintes das amostras de ligantes asfálticos, puros, envelhecidos e modificados com agentes rejuvenescedores (AR5 – comercial, MAM – óleo de mamona e WCO – resíduo de óleo de cozinha), com o uso do AFM, como mostra a Figura 2.20. Para isto, a autora utilizou uma técnica de processamento digital das imagens para realizar a quantificação dos elementos apresentados nas imagens do AFM, avaliando a distribuição espacial desses elementos e por tamanho das frações dos ligantes. A Tabela 2.2 mostra as frações de área para cada constituinte do CAP 50/70 nas diferentes condições analisadas por OSMARI (2016), mostrando que os diferentes elementos dos ligantes (catanafase, parafase e

perifase) variam de acordo com a condição (pura, envelhecida ou com agente rejuvenescedor) pela qual o material foi analisado.

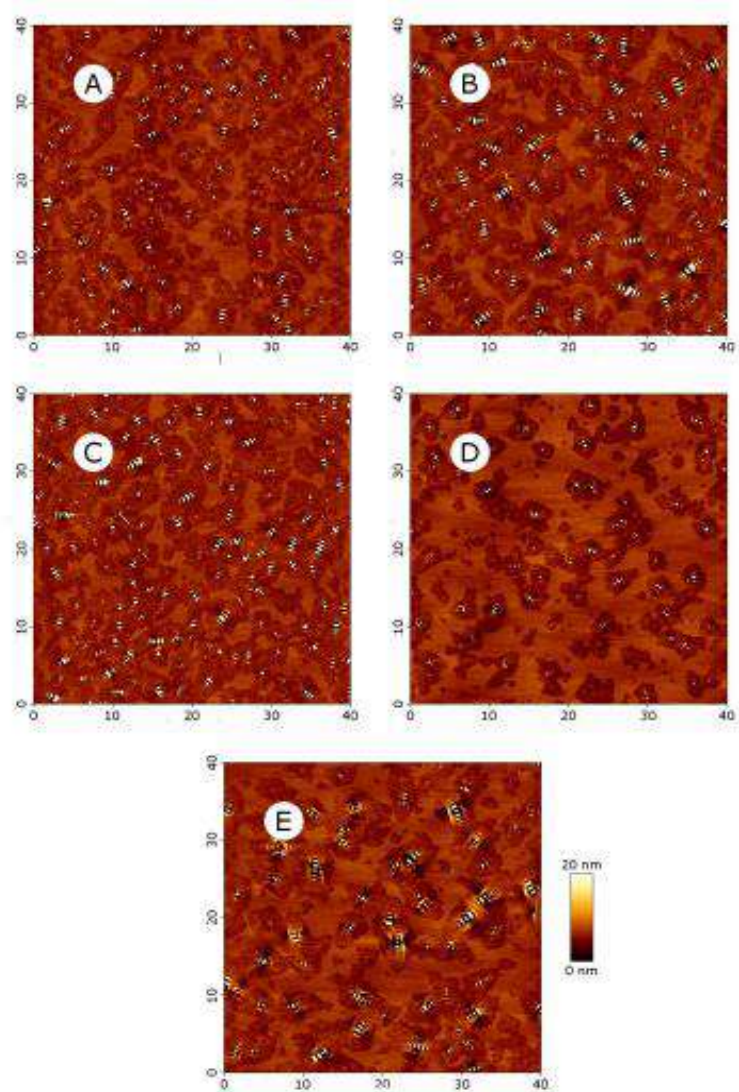


Figura 2.20 - Imagens captadas pelo AFM do CAP 30/45 nas condições (a) virgem, (b) envelhecida, (c) rejuvenescida com AR5, (d) rejuvenescida com WCO, (e) rejuvenescida com MAM (OSMARI *et al.*, 2017).

Os agentes rejuvenescedores são usados geralmente em ligantes para restaurar um material que sofreu envelhecimento, com o intuito de recuperar as características e propriedades iniciais do material (APOSTOLIDIS, 2017). O contato deste com o oxigênio e umidade são fatores que influenciam o processo de envelhecimento, alterando as propriedades viscoelásticas do ligante. Embora o efeito da umidade não seja muito mencionado nas pesquisas com relação ao envelhecimento, alguns estudos reportam a

atuação da umidade como um elemento do envelhecimento oxidativo do ligante (MA *et al.*, 2011).

Tabela 2.2 – Frações de área dos constituintes do CAP 50/70 nas diferentes condições avaliadas (OSMARI, 2016).

Material	Catanafase	Parafase	Perifase
	Média	Média	Média
Virgem	4,72	24,86	70,43
Envelhecido	6,24	20,74	73,02
AR5	6,33	23,58	70,09
WCO	2,44	61,28	36,29
MAM	4,72	37,94	57,34

A Figura 2.21 (PAULI *et al.*, 2014) mostra imagens topográficas de ligante asfáltico puro (Figura 2.21a), com maltenos (Figura 2.21b) e com material oleoso (Figura 2.21c). Os autores relacionaram o tamanho das *bees* ao aumento na quantidade de maltenos e óleo neutro. Na opinião dos autores, as condições de menor viscosidade e maior concentração de material cristalizado provavelmente indicam a variação do tamanho da *bee*, ou seja, pode-se esperar que os cristais de cera de parafina cresçam em cristais maiores quando estão em maiores concentrações num meio de menor viscosidade.

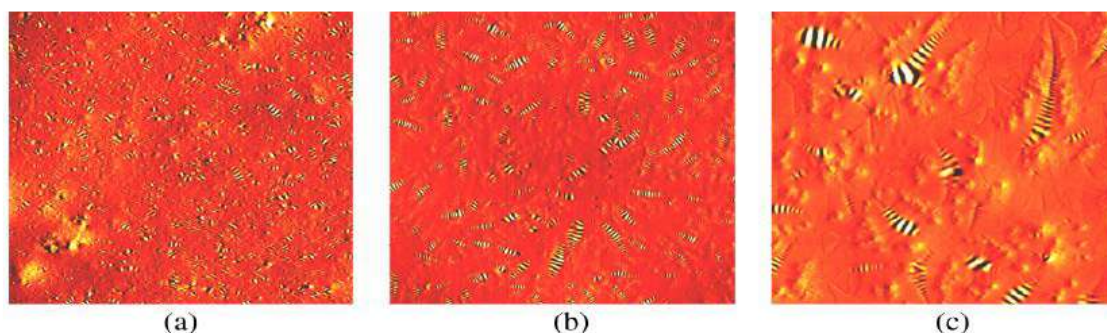


Figura 2.21 - Imagens de topografia (50 x 50 μm^2) após condicionamento térmico em temperatura ambiente: (a) virgem, (b) com fração de maltenos e (c) com óleo neutro, (PAULI *et al.*, 2014).

A fim de verificar se a cera é de fato responsável pela formação da *bee*, ZHANG *et al.* (2012) separaram a porção cerosa, os asfaltenos, dos maltenos (não ceroso) e obtiveram a imagem de ambos. Apenas o ligante com os asfaltenos apresentou estruturas do tipo *bee* (Figura 2.22). Vários estudos com ligante asfáltico sugerem que a cera é a responsável pela formação das *bees* (MCCARRON *et al.*, 2012).

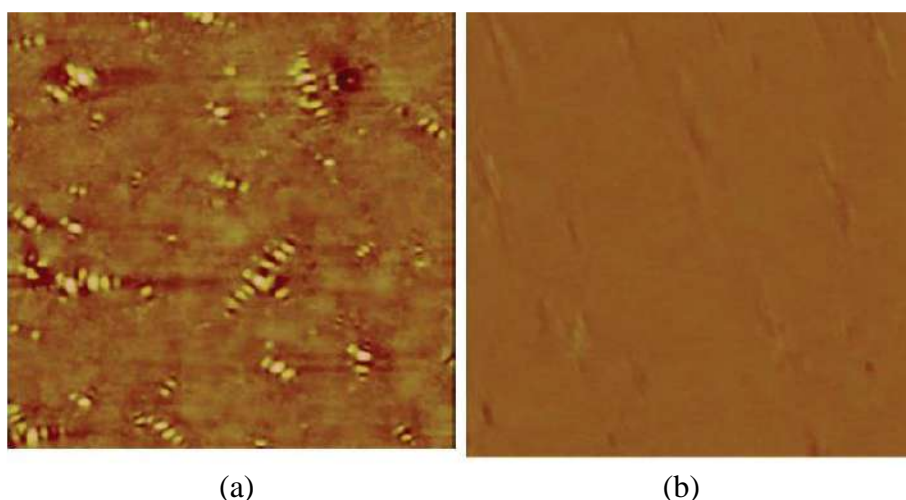


Figura 2.22 - Imagens de ligante com asfaltenos (a) e sem asfaltenos (b) (ZHANG *et al.*, 2011).

2.4.2 Propriedades mecânicas dos componentes do ligante por AFM.

JAGER *et al.* (2004a, 2004b) identificaram e avaliaram as diferentes fases de alguns tipos de ligantes asfálticos e avaliaram as propriedades mecânicas de cada fase com o uso do AFM, utilizando o modo de força pulsada. Conseguiram diferenciar os valores de rigidez de cada fase presente na amostra, sendo a *bee* preta a fase mais rígida seguida da perifase, da parafase e da *bee* branca, todas para uma mesma intensidade de força.

PIZZORNO (2010) também observou que a região preta da *bee* possui maior elasticidade que a branca. Além disso, os filmes foram atacados superficialmente com n-heptano (Figura 2.23) e observou-se que as protuberâncias das *bees* ficaram parcialmente presentes, concluindo que estas *bees* são superestruturas complexas constituídas parcialmente de asfaltenos.

DOURADO (2011) realizou medidas de mapas de força na superfície de filmes de amostras em malha 12 pontos x 12 pontos (144 pontos) na superfície da amostra com dimensões 10 μm x 10 μm de um CAP 50/70 Repar puro. Foram geradas imagens da topografia e do contraste de fase da superfície da amostra antes e após a indentação. A força utilizada para caracterizar o primeiro mapa foi de 30 nN. Após os ensaios, foi possível identificar marcas de indentações nas imagens do mapa de força. Com isso, foi possível selecionar nanoindentações em regiões pertencentes à *bee*, representados por retângulos, e 3 regiões pertencentes à matriz, representadas por círculos, na imagem de topografia (Figura 2.24a). O autor não considerou as diferentes partes da *bee*. Foi possível

também obter a média dos valores das inclinações (*slopes*) (Figura 2.24b) para as regiões pertencentes à *bee* e à matriz, como mostra a Tabela 2.3. Os resultados mostraram que a rigidez média da *bee* foi inferior à da *matriz*.

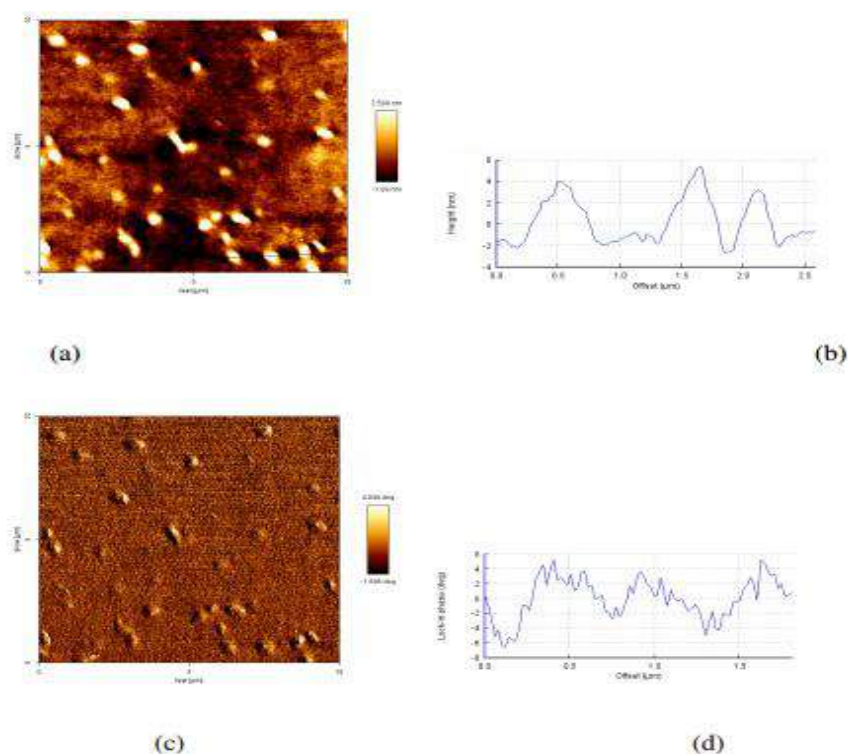


Figura 2.23 - Imagem de (a) topografia filme CAP 30/45 com spike de n-heptano (b) perfil de abelha da imagem topográfica (c) contraste de fase filme CAP 30/45 com spike de n-heptano (d) perfil do contraste de fase (PIZZORNO, 2010).

Tabela 2.3 - Resultados obtidos da análise do mapa de inclinação para o CAP convencional (DOURADO, 2011).

Amostra Regiões	CAP Convencional	
	Bee	Matriz
1 – slope (N/m)	3,595 ± 0,108	3,920 ± 0,123
2 – slope (N/m)	3,668 ± 0,096	3,853 ± 0,043
3 – slope (N/m)	3,572 ± 0,140	3,877 ± 0,090
Média (N/m)	3,612 ± 0,114	3,883 ± 0,085
Rigidez média (N/m)	13,011 ± 0,604	17,381 ± 0,370

Uma das fases ou microestruturas encontradas no ligante asfáltico, a *bee*, vem sendo bastante estudada, devido a várias hipóteses envolvendo sua presença no ligante. As *bees* já foram relacionadas aos seguintes elementos: asfaltenos (LOEBER *et al.*, 1998; JÄGER *et al.*, 2004; PIZZORNO *et al.*, 2014), alguns metais (MASSON *et al.*, 2006) e ceras

(MORAES *et al.*, 2009; PAULI *et al.*, 2011; FISCHER *et al.*, 2013), por exemplo. Estudos mais aprofundados são necessários para que haja mais compreensão a respeito da microestrutura *bee*, visando identificar sua influência no comportamento mecânico dos ligantes asfálticos virgens, envelhecidos e rejuvenescidos.

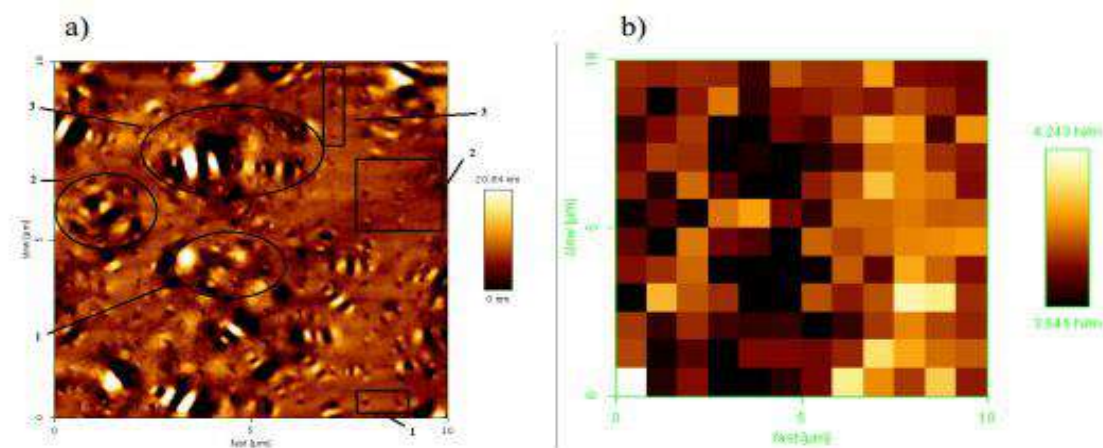


Figura 2.24 - Imagens de AFM para o Cap Repar puro: (a) Topografia e (b) Mapa de Inclinação. (DOURADO, 2011).

2.5 Viscoelasticidade usando nanoindentação

TAREFDER e FAISAL (2013) estudaram os efeitos do tempo de permanência da carga e da taxa de carregamento nas propriedades mecânicas de ligantes asfálticos envelhecidos por meio de ensaios de nanoindentação. Eles determinaram as taxas de carregamento e os tempos de espera para ligantes, os quais produziram dados de nanoindentação que foram analisados com o método de Oliver-Pharr para obter módulo de elasticidade e dureza. Porém, as abordagens de análise baseadas no método de Oliver-Pharr negligenciam explicitamente a dependência de tempo, que é inerente ao comportamento viscoelástico e crítica para a caracterização do concreto asfáltico na prática de engenharia.

O comportamento viscoelástico afeta a resposta de nanoindentação de modo que o módulo Young calculado a partir do método de Oliver-Pharr pode se tornar inadequado (OYEN, 2005). TAREFDER e FAISAL (2013) propuseram um modelo de elementos rígidos muito simples para a caracterização de efeitos viscosos, mas essa abordagem não foi validada. VEYTSKIN *et al.* (2014 e 2016) desenvolveram programas de carregamento e análises para explicar tanto o comportamento viscoelástico linear quanto coesivo, que foram então validados por comparações com resultados em macroescala.

Uma nanoindentação de um elemento viscoelástico linear em que é determinada uma curva de *creep compliance*, com micro-deformações, é independente da carga aplicada. Por outro lado, a dependência do carregamento da função de *creep compliance* caracterizará uma não-linearidade do material (ZOFKA e NENER-PLANTE, 2011).

Os desafios da indentação viscoelástica resultam de três fatores:

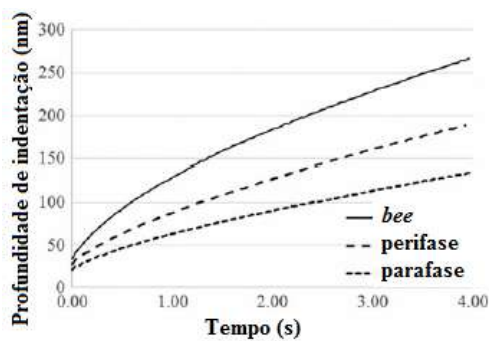
- Equação fundamental relacionando força de indentação e profundidade é derivada para deformação infinitesimal;
- Sua contraparte para deformação grande não tem expressão analítica explícita;
- Estado de deformação sob a ponta não é uniforme (OYEN, 2013).

Para a obtenção das propriedades viscoelásticas de ligantes, JAHANGIR *et al.* (2015) realizaram ensaios de indentação de fluência (*creep indentation*) com o AFM, para as diferentes fases do ligante definidas como *bee*, *bee casing e intersticial*, que são as fases também conhecidas como *bee*, perifase e parafase, respectivamente. As Figuras 2.25a e 2.25b mostram a resposta de fluência por indentação das diferentes fases dos ligantes A e B. A carga constante aplicada foi de aproximadamente 1 μN . Esta carga foi aplicada por um período de 4 s e a resposta de indentação foi ajustada a uma solução viscoelástica cônica de Sneddon para se obter os parâmetros viscoelásticos de compliância de fluência (*creep compliance*) para cada fase. A Tabela 2.4 resume estes resultados.

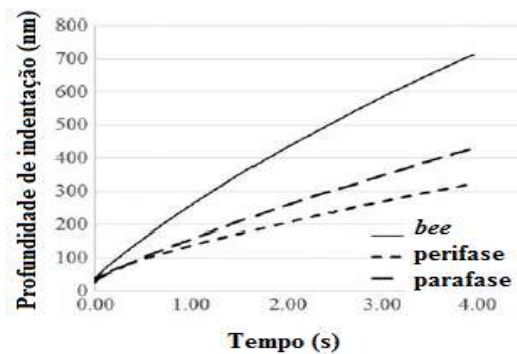
JAHANGIR *et al.* (2015) realizaram um estudo para determinar o papel da microestrutura do ligante na evolução de danos em uma escala micrométrica. A Figura 2.26 mostra um fluxograma da metodologia adotada. Foram preparadas duas réplicas de cada um dos dois ligantes A e B utilizando o método de moldagem por calor (*heat cast*) em substrato de vidro.

Tabela 2.4 - Análise da indentação por fluência com o uso do AFM para as diferentes fases dos ligantes A e B (JAHANGIR *et al.*, 2015).

Ligante	Parâmetro (unidade)	<i>Bee</i>	<i>Perifase</i>	<i>Parafase</i>
A	E1 (Pa)	2,66E + 09	4,12E + 09	5,25E + 09
A	E2 (Pa)	2,00E + 04	9,00E + 05	9,00E + 06
A	eta (Pa s)	1,79E + 08	3,52E + 08	8,02E + 08
B	E1 (Pa)	1,75E + 09	2,53E + 09	4,35E + 09
B	E2 (Pa)	5,00E + 04	8,00E + 04	9,00E + 04
B	eta (Pa s)	2,43E + 07	1,32E + 08	6,82E + 07



(a)



(b)

Figura 2.25 - Resposta viscoelástica da indentação por fluência dos ligantes asfálticos não envelhecidos: (a) ligante A e (b) ligante B (Adaptado de JAHANGIR *et al.*, 2015).

VEYTSKIN *et al.* (2016) produziram curvas de fluência (*creep compliance*) (Figura 2.27), para verificar a viscoelasticidade linear de um ligante envelhecido de grau PG 70-22 e de outro ligante cujo grau PG é 70-28 SBS. Verificaram que os valores de *creep compliance* do ligante (PG 70-22) envelhecido foram significativamente maiores que os valores obtidos para o ligante (PG 70-28 SBS).

Segundo KIM (2009), a lei de potência generalizada (GPL) foi a primeira função analítica apropriada para ajustar dados experimentais viscoelásticos de materiais asfálticos.

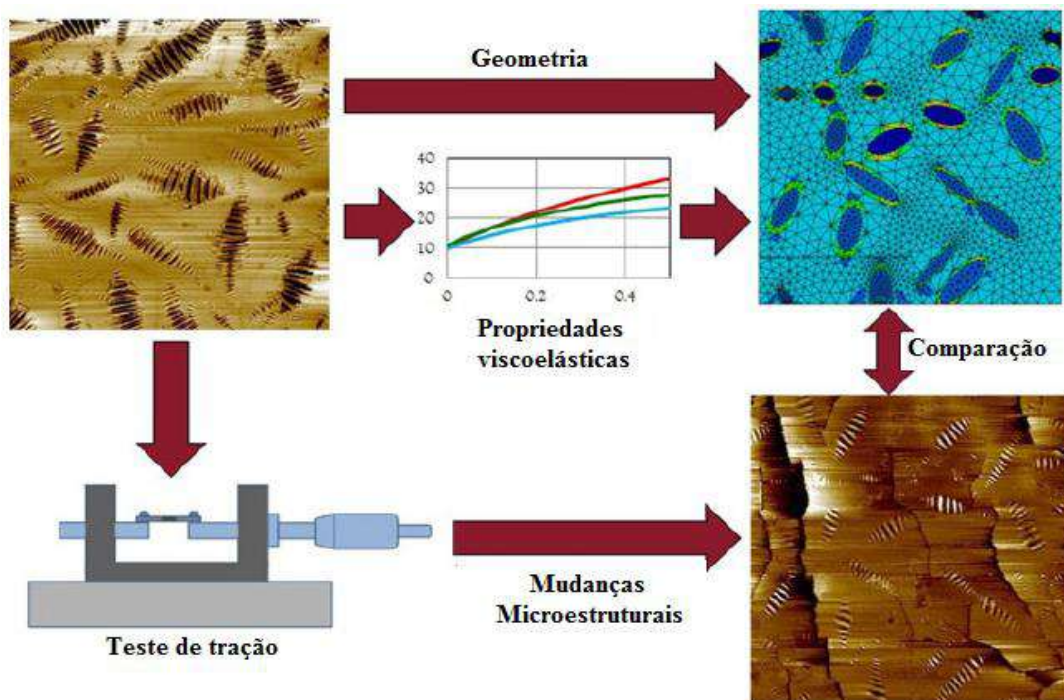


Figura 2.26 - Fluxograma da metodologia adotada por (Adaptado de JAHANGIR *et al.*, 2015).

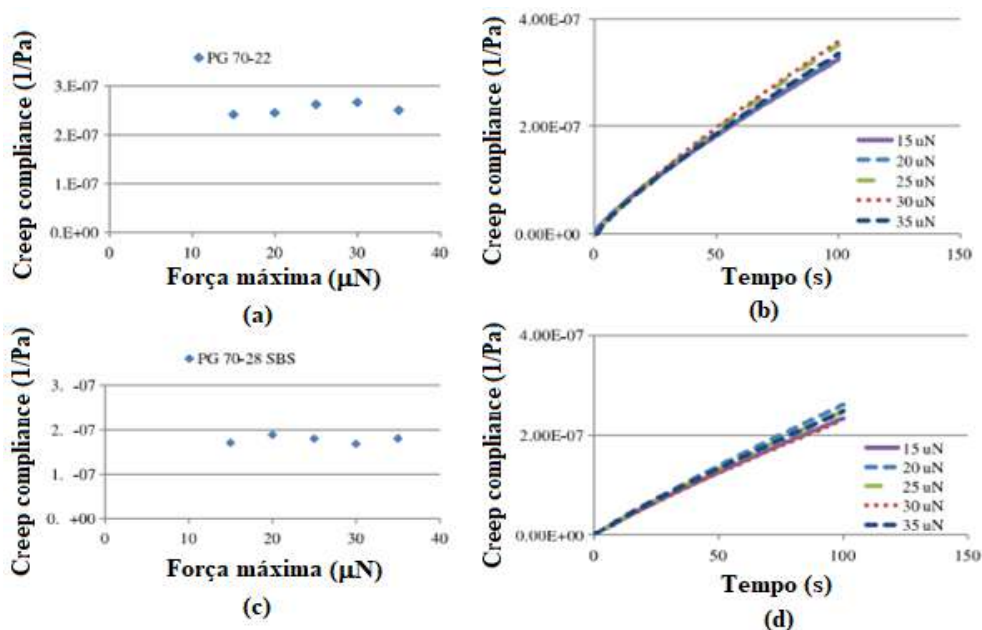


Figura 2.27 - *Creep compliance* x Carregamento máximo (taxa de carregamento de 5000 $\mu\text{N/s}$, 70 s de tempo de carregamento constante) para (a) Ligante PG 70-22 envelhecido e (c) Ligante PG 70-28 SBS envelhecido; (b) curvas de *creep compliance* x tempo para (a) 100 s usando parâmetros ajustados GPL; (d) curvas de *creep compliance* tempo x tempo para (c) 100 s usando parâmetros ajustados GPL (Adaptado de VEYTSKIN *et al.*, 2015).

2.5.1 Importância da ponta e sua influência

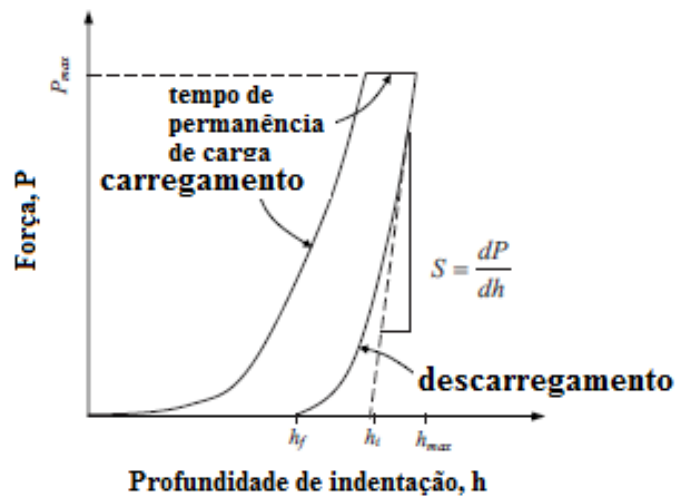
O formato da ponta influencia significativamente os resultados de caracterizações por nanoindentação no AFM. VEYTSKIN (2015) afirma que o uso da ponta esférica do indentador para a realização destes ensaios evita efeitos de não-linearidade, já que o uso da ponta tipo Berkovich faz com que a amostra atinja o limite de plasticidade rapidamente e a deformação torna-se irreversível. A ponta esférica possui amplitude de tensão de fluência menor e, conseqüentemente, as profundidades são reduzidas e as deformações têm uma tendência de voltar à posição original após o ciclo de descarregamento.

Em geral, os nanoindentadores comerciais fazem análises pelo método Oliver-Pharr (OP) para determinar módulo elástico e dureza das fases estudadas. Em contrapartida, este tipo de análise não seria adequada para materiais com comportamento viscoelástico, visto que estes são sensíveis aos tempos de carregamento e à taxa de deformação que pode ser aplicada durante o descarregamento, o que dificulta a previsão da recuperação elástica em um modelo mecânico de contato elástico (TAREFDER *et al.*, 2010; TAREFDER e FAISAL, 2013; 2014). Além disso, durante um ensaio de nanoindentação, o comportamento de fluência de ligantes asfálticos é influenciado pela taxa de carregamento aplicada, ou seja, a fluência diminui conforme a taxa de carregamento aumenta. Entretanto, a taxa de fluência eventualmente atinge um valor assintótico, independentemente da taxa de carregamento (TAREFDER *et al.*, 2013).

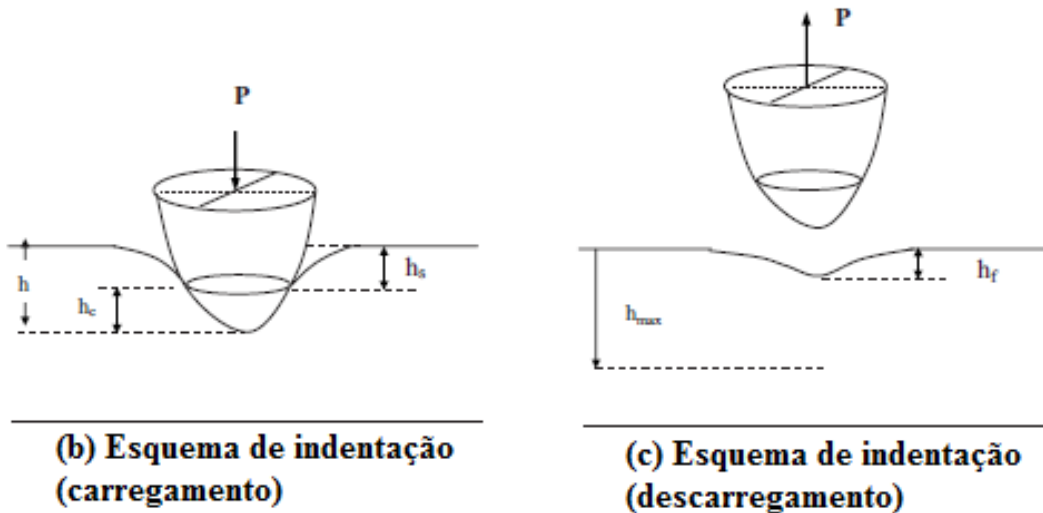
A medição de propriedade de materiais viscoelásticos com o emprego do método Oliver-Pharr pode levar a erros significativos, em virtude dessa medição ser estabelecida a partir de uma curva de descarregamento, em que é considerada uma recuperação puramente elástica (VEYTSKIN, 2015).

Em uma abordagem utilizada por LEE e RADOK (1960) e LEE *et al.* (1959), que considera uma área de contato crescente entre o nanoindentador e a superfície da amostra, verificou-se que o raio de contato aumenta até um valor máximo (quando está sendo aplicada a carga) e depois diminui até zero (após a retirada do indentador). Conseqüentemente, a deflexão normal de toda a superfície é reduzida a zero. Porém isso não ocorre para um material viscoelástico, pois os componentes viscosos da deformação respondem com atraso, deixando um afundamento residual na amostra após a retirada da ponta. As Figuras 2.28b 2.28c representam um esquema da nanoindentação de um material viscoelástico submetido a uma carga “P”, mostrando o gráfico da curva de

carregamento versus profundidade de indentação (Figura 2.28a), durante a aplicação dessa carga (TAREFDER *et al.*, 2010).



(a) Gráfico de curva de força versus profundidade de indentação



(b) Esquema de indentação (carregamento)

(c) Esquema de indentação (descarregamento)

Figura 2.28 - Esquema da nanoindentação: (a) gráfico de força versus profundidade, (b) ponta penetrando na amostra e (c) afundamento residual da superfície após retirada da ponta (Adaptado de TAREFDER *et al.*, 2010).

2.5.2 Determinação de parâmetros microrreológicos

Será usado o termo microrreológico para designar o estudo reológico em microescala.

Para representar o comportamento de materiais viscoelásticos lineares, modelos reológicos são deriváveis de arranjos de molas (elásticas) e amortecedores (viscosos), o

que resulta em relações constitutivas tensão-deformação em forma de operadores diferenciais. A aplicação desses modelos, no domínio do tempo, é feita a partir de soluções da Equação diferencial para casos padronizados, gerando as funções de relaxação e de fluência do material. Essas funções são combinações lineares (em relação à solitação) de funções exponenciais, cujos parâmetros são propriedades do material obtidas a partir de uma curva experimental. A precisão do ajuste depende da quantidade de unidades mola-amortecedores, geralmente unidades de Voigt, Maxwell, Kelvin, entre outros, usadas no modelo (PAGLIOSE, 2004).

As associações das unidades de molas e amortecedores escolhidas de modo a ajustar dados experimentais irá definir o modelo análogo mecânico mais adequado. Este dará origem ao modelo viscoelástico linear. O modelo de Maxwell generalizado consiste de associações em paralelo de pares de mola-amortecedor conectados em série (Figura 2.29a), já o modelo de Voigt generalizado representa associações em série de pares de mola-amortecedor ligados em paralelo (Figura 2.29b). Estes nomes dos modelos são dados de acordo com os nomes dos físicos que os desenvolveram (BABADOPULOS, 2013).

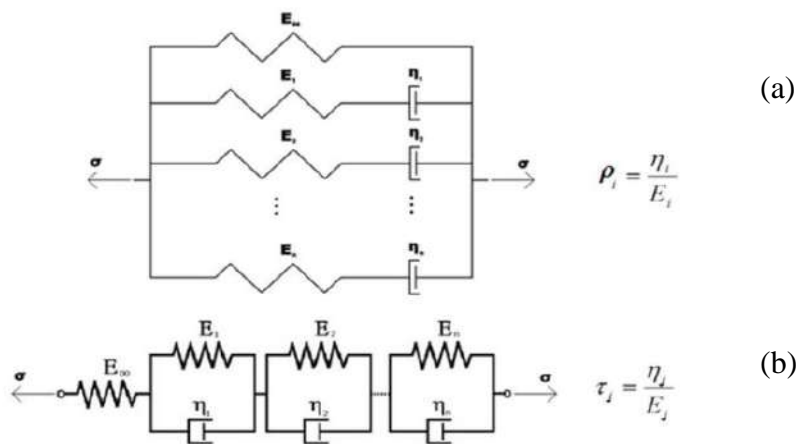


Figura 2.29 - Modelos viscoelásticos lineares: (a) de Maxwell generalizado e (b) de Voigt generalizado.

JAHANGIR *et al.* (2015) utilizaram o modelo de Voigt, ilustrado na Figura 2.30, para modelar o comportamento viscoelástico das diferentes fases do ligante. A compliância de fluência (*creep compliance*) para este modelo análogo é definido como:

$$D(t) = \left[\frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2} (1 - e^{-tE_2/\eta}) \right] \quad (2.1)$$

Onde $D(t)$ é a fluência (*creep compliance*), E_1 é o módulo instantâneo, E_2 e η são os parâmetros dependentes do tempo. Esses dados foram obtidos para cada fase identificada dos ligantes.

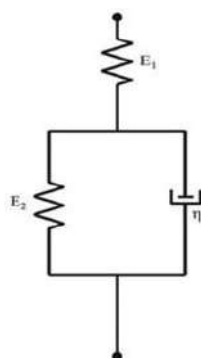


Figura 2.30 - Modelo viscoelástico de mola e amortecedor de Voigt (JAHANGIR *et al.* 2015).

2.6 Determinação de propriedades reológicas de ligantes asfálticos

A análise das propriedades reológicas de ligantes asfálticos é importante pois permite entender o comportamento destes materiais em diferentes temperaturas e condições de carregamento aos quais são submetidos. As propriedades reológicas podem ser representadas pela variação do módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$) e do ângulo de fase (δ) em função da frequência, sob temperatura constante, denominadas como curvas mestras. Tais propriedades fundamentais são medidas por meio de ensaios no reômetro de cisalhamento dinâmico (DSR) (FAXINA, 2006).

Para a caracterização do comportamento viscoelástico de ligantes asfálticos, os ensaios de cisalhamento dinâmico são adequados. As deformações aplicadas para estes ensaios são pequenas, facilitando o estudo e a análise do material na região de viscoelasticidade linear (ANDERSON *et al.*, 1991² apud FAXINA, 2006).

O módulo complexo (G^*) representa a resistência total à deformação e o ângulo de fase (δ) caracteriza a distribuição relativa desta resistência entre um componente em fase e outro defasado. O componente em fase é o componente elástico e pode ser diretamente relacionado à energia armazenada em uma amostra a cada ciclo de carregamento, enquanto que o componente defasado representa o componente viscoso e pode estar

² ANDERSON, D. A. et al. "Physical properties of asphalt cement and the development of performance-related specifications". *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v. 60, pp. 437-456, 1991.

diretamente relacionado à energia dissipada a cada ciclo de carregamento (FAXINA, 2006).

OSMARI (2016) avaliou o comportamento mecânico do ligante asfáltico CAP 50/70 nas condições virgem, envelhecida e rejuvenescida, por meio de ensaios de módulo de cisalhamento dinâmico ($|G^*|$) e de ângulo de fase (δ) com o uso do DSR, no domínio da frequência reduzida, a 25°C, como mostra as Figuras 2.31 e 2.32, respectivamente. Tais resultados mostraram que o material envelhecido é mais rígido em relação ao material virgem e rejuvenescido. Além disso, o rejuvenescido apresentou boa recuperação em todo o intervalo de frequências reduzidas. Já pelas curvas mestras do ângulo de fase, a autora observou que os materiais envelhecidos foram menos viscosos do que os materiais nas outras condições (virgem e rejuvenescida), uma vez que seus ângulos de fase foram menores.

OSMARI (2016) também realizou ensaios de fluência e de recuperação sob tensão múltipla (MSCR) conforme método AASHTO T 350-14 que é um ensaio que caracteriza a resistência dos ligantes asfálticos ao acúmulo de deformações permanentes, no DSR. A autora mostrou que o ligante rejuvenescido com AR5 recuperou características reológicas relacionadas ao comportamento viscoelástico linear, já que o comportamento do ligante rejuvenescido foi semelhante ao virgem.

O MSCR descreve a determinação do percentual de recuperação e da compliância não recuperável de ligantes asfálticos, por meio do ensaio de fluência e recuperação realizado a tensões de 100 e 3200 Pa. Este ensaio é executado no reômetro de cisalhamento dinâmico a temperaturas específicas. Este método é usado para identificar a presença de resposta elástica num ligante asfáltico e a mudança da resposta elástica em dois níveis de tensão. A compliância não recuperável mostrou ser um bom indicador da resistência a deformação permanente de ligantes asfálticos quando sujeitos a aplicação de cargas repetidas. É aplicado um carregamento de tensão constante na amostra durante 1,00 segundo, seguido de 9,00 segundos de repouso, ou seja, sem aplicação de carregamento. São aplicados dez ciclos para a tensão de 100 Pa e dez ciclos para a tensão de 3200 Pa, registrando-se valor da deformação não recuperável de cada ciclo. A deformação não recuperável representa a diferença entre a deformação total e a deformação elástica ou recuperável, sendo a compliância não recuperável, a relação entre a tensão e a deformação.

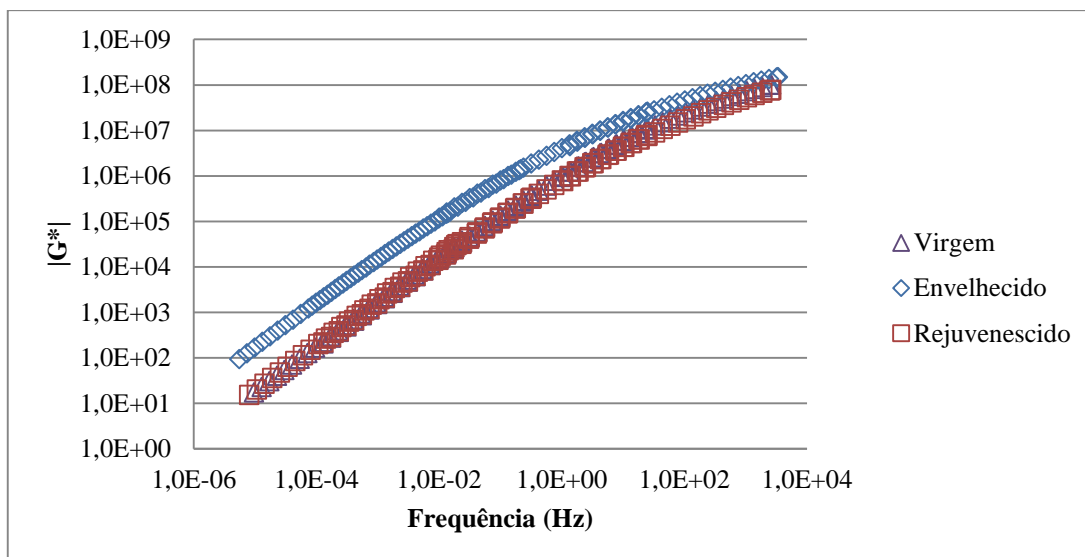


Figura 2.31 - Curvas mestras de módulo de cisalhamento dinâmico do ligante virgem, envelhecido e rejuvenescido (Adaptado de OSMARI, 2016)

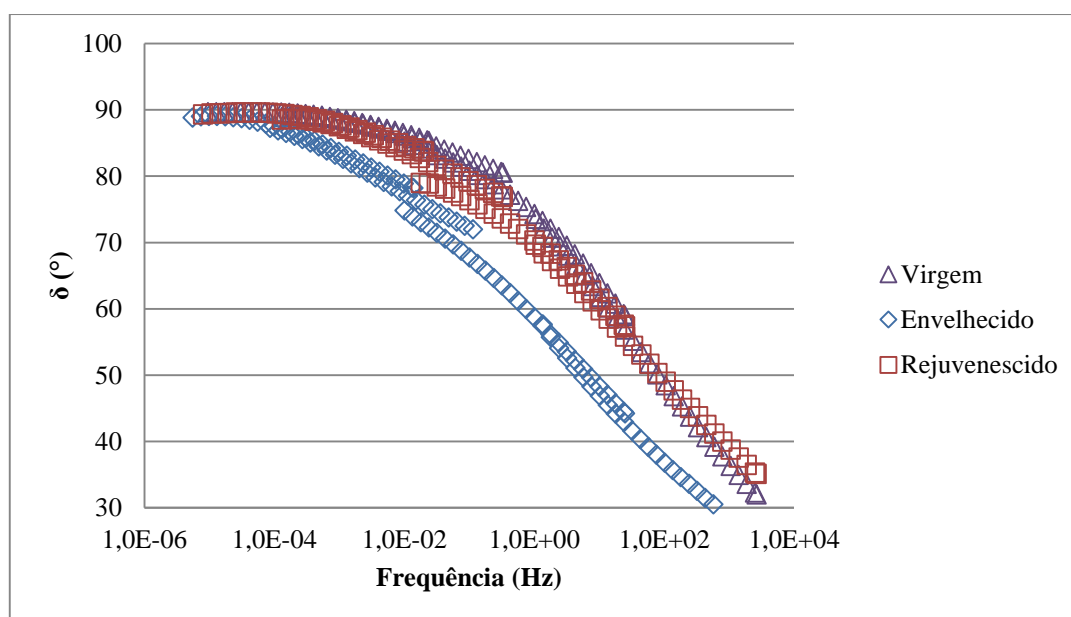


Figura 2.32 - Curvas mestras dos ângulos de fase do ligante virgem, envelhecido e rejuvenescido (Adaptado de OSMARI, 2016).

YU *et al.* (2014) observaram, a partir da análise dos módulos de cisalhamento dinâmico e dos ângulos de fase, as implicações da adição de agentes rejuvenescedores, como extrato aromático e resíduo de óleo vegetal, em ligantes asfálticos envelhecidos e verificaram que as propriedades fundamentais do material foram alteradas em maior escala quando foi adicionado o resíduo de óleo vegetal ao ligante.

2.7 Teoria da viscoelasticidade linear

A consideração de materiais asfálticos como de comportamento elástico é inadequada, uma vez que as respostas destes materiais às solicitações são funções de todo o histórico de carregamentos, e não somente da solicitação instantânea. PAGLIOSE (2004) afirma que um material viscoelástico exibe propriedades características de sólidos e fluidos e que estas são dependentes das condições do ambiente, da temperatura e do regime de carregamento imposto. Desta forma, é necessário considerar tais características e propriedades em projetos que envolvem materiais viscoelásticos.

FINDLEY *et al.* (1976) afirmaram que a viscoelasticidade caracteriza materiais que exibem efeitos de taxas de deformação aplicadas em respostas de tensão. KIM *et al.* (2002) utilizaram a integral hereditária para relacionar a entrada de dados (tensão ou deformação) com a resposta (tensão ou deformação) de materiais viscoelásticos lineares.

FAXINA (2006) afirma que estudar as características viscoelásticas de ligantes asfálticos no regime viscoelástico linear é importante para entender o comportamento reológico desse tipo de material, visto que, nesta região, as propriedades reológicas variam pouco com os níveis de tensão ou de deformação. Portanto, é aplicável o princípio de superposição tempo-temperatura.

MARASTEANU & ANDERSON (2000) sugeriram, em seus estudos, que os materiais viscoelásticos estariam na sua região linear quando a deformação fosse suficientemente pequena ou quando a taxa da deformação fosse suficientemente baixa relativa ao tempo de relaxação do material. Nesta condição, o conceito de homogeneidade pode ser verificado a partir da resposta de deformação devido a uma tensão aplicada. A multiplicação de um número escalar pela deformação devido a uma tensão aplicada é equivalente à deformação devida àquela tensão multiplicada pelo mesmo escalar. Isto significa dizer que se a deformação, por exemplo, for multiplicada por três, para uma dada tensão, a resposta (*output*) deverá ser também multiplicada pelo mesmo valor.

Já o princípio da superposição estabelece que a deformação como resposta à combinação de duas cargas de tensão aplicadas em momentos diferentes, como dados de entrada, é igual a soma das deformações (*outputs*) devido às tensões (*inputs*) atuando separadamente. As Equações 2.2 e 2.3 representam os princípios de superposição e homogeneidade, respectivamente, para materiais que estejam na região linear:

$$\varepsilon\{\sigma_1 + \sigma_2\} = \varepsilon\{\sigma_1\} + \varepsilon\{\sigma_2\} \quad (2.2)$$

$$\varepsilon\{\beta\sigma\} = \beta\varepsilon\{\sigma\} \quad (2.3)$$

Onde, $\sigma = \sigma(t)$ e $\sigma_1 = \sigma_1(t)$ são dois históricos de tensão diferentes e $\beta =$ constante. Além disso, a deformação, em geral, depende do histórico de tensão completo e não somente dos valores de tensão instantâneos; a expressão $\varepsilon\{\sigma\}$, por exemplo, deveria ser lida como “a deformação como função do histórico de tensão”. Qualquer material viscoelástico cuja relação entre tensão e deformação satisfaça as Equações 2.2 e 2.3 pode ser considerado linearmente viscoelástico. KIM *et al.* (2002) assumiram que num sistema não envelhecido, o *input* começa em $t = 0$ e que o *input* e a resposta são iguais a zero para $t < 0$, podendo este comportamento ser representado pela integral hereditária da Equação 2.4.

$$R = \int_0^t R_H(t - \tau) \frac{dI}{d\tau} d\tau \quad (2.4)$$

Onde R é a resposta (tensão se a deformação é o *input* ou deformação se a tensão é o *input*); R_H é a função de resposta unitária: creep compliance ($D(t)$) para tensão como entrada (*input*) ou módulo de relaxação ($E(t)$) para deformação como entrada (*input*) devido ao $H(t - \tau)$; sendo $H(t - \tau)$ a função degrau unitária *Heaviside*; $I =$ *input* (tensão ou deformação).

2.8 Modelagem microestrutural

Modelos numéricos podem analisar relações entre microestrutura e as propriedades dos materiais, e para uso nas simulações é necessário uma ferramenta capaz de sintetizar modelos microestruturais para aplicações específicas (RODRIGUES, 2014). Modelos são geralmente criados por meio de modelagem simplificada de elementos microestruturais ou a partir de múltiplas seções obtidas de uma amostra real (CHAWLA *et al.*, 2006).

Segundo HARTMANN (2017), a modelagem microestrutural apresenta grandes vantagens tais como: a possibilidade de considerar características das misturas asfálticas como heterogeneidade, vazios e propriedades geométricas. Porém, a obtenção de uma microestrutura representativa não é um processo simples. As microestruturas de amostras que têm tamanho visível a olho nu podem ser obtidas essencialmente de duas maneiras: (a) diretamente de uma amostra real, por escaneamento; (b) a partir da geração de

amostras virtuais por programas computacionais. Estes processos podem resultar em microestruturas tanto bidimensionais, quanto tridimensionais.

Nesta presente pesquisa, a modelagem microestrutural vislumbra um contexto nano-micrométrico do ligante asfáltico, em que as fases microestruturais são consideradas como inclusões do compósito ligante. As características geométricas e de distribuição espacial das fases são definidas a partir do processamento digital de imagens de topografia obtidas com o uso do AFM. A Figura 2.33 apresenta uma imagem processada de topografia do ligante virgem utilizada nessa pesquisa. Considerando tais características, o elemento de volume representativo, como descrito no item 2.9.1 a seguir, deve ser identificado para que seja utilizado o tamanho adequado da microestrutura na aplicação da modelagem numérica microestrutural.

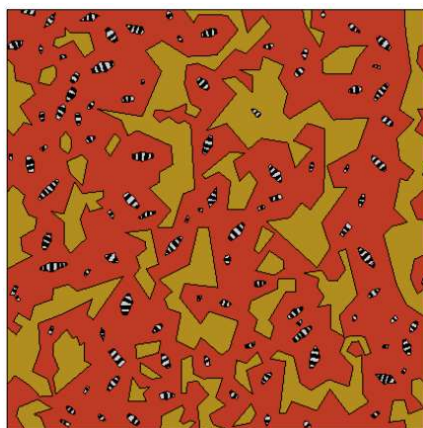


Figura 2.33 - Imagem processada de topografia do ligante virgem, utilizada nessa pesquisa.

2.8.1 Elemento de volume representativo

Em estudos que utilizam microestruturas, é comum considerar apenas uma fração da amostra real nas simulações. Portanto, utiliza-se um elemento de volume representativo (*representative volume element*, RVE, em inglês) para capturar todas as distribuições do material real (tamanho, forma, orientação das partículas) (RODRIGUES, 2014). O RVE também pode ser definido como o menor elemento de volume, porém suficientemente grande, com o qual é possível representar de maneira efetiva as propriedades do compósito (KIM *et al.*, 2009). Também é definido como o volume de um material no qual as respostas sob carregamentos mecânicos independam dos tamanhos dos constituintes e das condições de contorno impostas à amostra (WEN e KIM, 2002).

Tal consideração de um elemento de microestrutura de dimensões inferiores à da amostra reduz o custo computacional e contribui para o entendimento do comportamento da microestrutura e das suas fases. Assim, uma menor quantidade de partículas será considerada para a realização da simulação, tornando-a mais eficiente. Além disso, é possível verificar o comporramento das fases durante a simulação, permitindo a visualização das tensões atuantes e deformações durante a aplicação de uma carga por meio de uma legenda de diferentes cores.

No estudo realizado por OSMARI (2016), foi determinado o tamanho mínimo das imagens captadas pelo AFM de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ com as dimensões suficientes para investigar o comportamento característico de ligantes asfálticos em escala micrométrica. Desse modo, o tamanho das imagens considerado para o elemento de volume representativo das amostras foi de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$.

2.8.2 Série de Prony

Além do uso da lei da potência generalizada (GPL), que foi mencionada no item 2.5, existe também as Séries de potência, que garantem uma maior generalização aos diferentes materiais asfálticos e que se ajustam muito bem a uma faixa ampla de dados experimentais de materiais viscoelásticos devido à introdução de N termos para a série (PARK, 2001; PARK e KIM, 2001; SILVA, 2009).

O ajuste de curva dos dados experimentais, utilizando as séries de lei da potência é relativamente simples, porém estas séries são de difícil arranjo algébrico para avaliar integrais de convolução, assim como da interconversão entre propriedades viscoelásticas fundamentais (PARK e SCHAPERLY, 1999; PARK e KIM, 2001). Outro inconveniente para o uso de lei da potência seria a falta de eficiência computacional para o uso em uma modelagem por elementos finitos (SILVA, 2009). Assim, opta-se por representar as propriedades viscoelásticas provenientes de dados experimentais obtidos de ensaios com materiais com tais características pelas séries de Prony.

As vantagens do uso das séries de Prony são as seguintes:

- Obter algoritmo computacionalmente eficiente para avaliar as integrais de convolução em uma formulação pelo modelo de elementos finitos (TAYLOR *et al.*, 1970³; ZOCHER, 1995⁴ apud SILVA 2009);
- Desenvolver algebricamente procedimentos analíticos para interconversão formal entre propriedades viscoelásticas (PARK e SCHAPERLY, 1999). No anexo está descrito como foi realizada a interconversão utilizada e baseada em séries de Prony;
- Poder interpretar fisicamente os coeficientes obtidos utilizando análogos mecânicos associados (molas e amortecedores) (FERRY, 1980⁵; SCHAPERLY, 1982⁶; SOUZA, 2005⁷; SOUSA e SOARES, 2007⁸ apud SILVA, 2009).

³ TAYLOR, R. L.; PISTER, K. S. e GOUDREAU, G. L. “Thermomechanical Analysis of viscoelastic solids”. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 2, n. 1, pp. 45-59, 1970.

⁴ ZOCHER, M. A. *A Thermoviscoelastic finite element formulation for the analysis of composites*, PhD. Thesis, Aerospace Engineering Department/Texas A&M University, College Station, TX, EUA, 1995.

⁵ FERRY, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*, 3^a ed. Editora John Wiley & Sons, Nova York, 1980.

⁶ SCHAPERLY, R. A. “Theory of crack initiation and growth in viscoelastic media I. Theoretical development”. *International Journal of Fracture*, v. 11, p. 141-159, 1982.

⁷ SOUZA, F. V. *Modelo multi-escala para análise estrutural de compósitos viscoelásticos suscetíveis ao dano*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2005.

⁸ SOUSA, P. C. e SOARES, J. B. “Método da colocação para obtenção de séries de Prony usadas na caracterização viscoelástica de materiais asfálticos”. *Anais do XXI Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes*, ANPET, Rio de Janeiro, 2007.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Escolha dos materiais

O ligante asfáltico CAP 50/70 utilizado nesta pesquisa foi da refinaria Refinaria Duque de Caxias, fornecido pelo CENPES/PETROBRAS. Este material foi recebido em latas de 18 kg e posteriormente separado em latas menores de 3 kg para evitar o envelhecimento indesejável. Além da condição virgem, o ligante também foi caracterizado nas condições envelhecido no RTFOT e no PAV e rejuvenescido com 12% de AR5. O ligante também foi usado por OSMARI (2016) e alguns resultados de caracterização do material disponibilizados pela autora são aproveitados nesta tese. Além disso, a dosagem de 12% de AR5 que rejuvenesceu o ligante, após o RTFOT e o PAV, foi definida por OSMARI (2016) e foi a mesma adotada nesta pesquisa.

A ponta de AFM utilizada para a geração de imagens de topografia, de contraste de fase e para a nanoindentação do ligante asfáltico nas diferentes condições foi de silício, da empresa Nanosensors, modelo TAP150-G. Uma micrografia de microscopia eletrônica de varredura (MEV) desta haste está mostrada na Figura 3.1. O valor nominal da constante elástica da haste fornecida pelo fabricante foi de 5 N/m. Antes da geração da imagem, a ponta foi submetida a uma calibração com uma placa de vidro para posteriormente gerar as imagens e realizar as nanoindentações, cada vez que mudava a amostra de ligante.

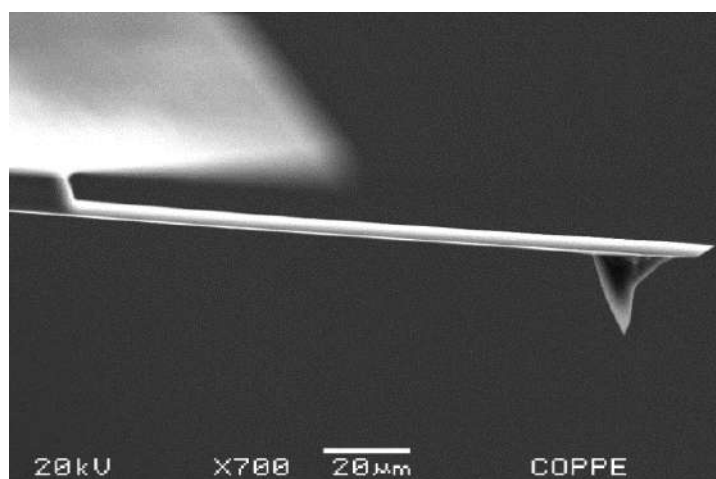


Figura 3.1 - Ponta utilizada no AFM para geração de imagens e nanoindentações dos ligantes asfálticos utilizados na presente pesquisa.

3.2 Ensaio de classificação

O ligante CAP 50/70 foi classificado segundo a metodologia Superpave (AASHTO M 320, 2010), a partir de ensaios nos seguintes equipamentos: DSR (*dynamic shear reometer*, do inglês), BBR (*bending beam reometer*, do inglês), RTFO (*rolling thin film oven*, do inglês) e PAV (*pressure beam reometer*, do inglês) e seguindo os procedimentos especificados pelas normas AASHTO R28 (2009), AASHTO T48 (2006), AASHTO T240 (2009), AASHTO T313 (2009), AASHTO T315 (2009) e AASHTO T316 (2006).

3.3 Propriedades reológicas

Para a caracterização das propriedades reológicas do ligante nas diferentes condições de envelhecimento, foi utilizado um reômetro de cisalhamento dinâmico (*dynamic shear reometer*, DSR, em inglês), como mostra a Figura 3.2. OSMARI (2016) determinou o módulo de cisalhamento dinâmico e o ângulo de fase do ligante para a temperatura de referência de 25°C nas condições virgem, envelhecido após RTFOT e PAV e rejuvenescido com 12% de AR5.



Figura 3.2 - DSR utilizado para caracterização de propriedades reológicas.

O ensaio de MSCR é realizado para determinar o percentual de recuperação e da compliância não recuperável de ligantes asfálticos, por meio de aplicações de tensões de 100 Pa e 3200 Pa. Cada ciclo é composto por carregamentos de 1 segundo e 9 segundos de repouso. Este ensaio é executado no DSR em temperaturas específicas e com o ligante envelhecido no RTFOT, segundo a norma vigente (AASHTO T 350-14). Este método identifica a presença de resposta elástica num ligante asfáltico e a mudança da resposta

elástica para os dois níveis de tensão. A compliância não recuperável é utilizada para avaliar a suscetibilidade de ligantes asfálticos ao acúmulo de deformação permanente quando sujeitos a cargas repetidas do tráfego.

Nesta pesquisa, foram realizados ensaios de MSCR a 25°C com o ligante CAP 50/70 nas condições virgem, envelhecida após o PAV e rejuvenescida com 12% de AR5 com tensões de 40, 80, 100 e 120 Pa, para verificar se o material estaria no regime linear, ou seja, de acordo com o princípio da linearidade. A temperatura de ensaio foi de 25°C, a mesma utilizada para a realização das imagens de topografia e de contraste de fase e indentações com o AFM.

3.4 Metodologias de preparação de amostras para o AFM

Foi realizada a classificação de 2 amostras de cada condição do ligante. Na condição virgem do ligante, foram preparadas amostras para a obtenção de filmes finos por cinco diferentes métodos, como apresentados no fluxograma da Figura 1.2 do item 1.3, utilizados por MACEDO *et al.* (2018), a saber:

- 1º) Ligantes aquecidos em estufa a 120°C e colocados sobre placas de alumínio com diferentes espessuras, sem usar o *spin coater*;
- 2º) Uso de placas de vidro com ligante diluído no tolueno, seguido do uso do *spin coater* para o espalhamento do material sobre a placa;
- 3º) Uso de placas de teflon como substrato, aplicando o *spin coater*;
- 4º) Uso de placas de Si-*wafer*, sem o uso do *spin coater*;
- 5º) Ligantes aquecidos em estufa a 140°C e colocados sobre placas de vidro com diferentes espessuras, usando o *spin coater*.

O critério de escolha das diferentes formas de preparação das amostras levou em consideração quatro fatores, de acordo com a Tabela 3.1: a espessura média das amostras, a temperatura de produção, o tipo de resfriamento e o método de produção. As espessuras das amostras foram medidas com um micômetro e para as leituras das temperaturas foi utilizado o termômetro digital com mira a laser infravermelho MT-320 Minipa sem o contato com o ligante. A temperatura de 140 °C, no último procedimento (quinto dos métodos aplicados), difere dos outros métodos, sendo o mesmo adotado no trabalho de OSMARI (2016). Acima de 120°C, o cimento asfáltico CAP 50-70 apresenta

comportamento newtoniano e não apresenta mais associações moleculares que possam interferir na imagem topográfica do presente estudo (OSMARI, 2016).

Tabela 3.1 - Dados referentes ao uso de diferentes placas e metodologias adotadas.

Substrato	Espessura (mm)	Temperatura (°C)	Tipo de Resfriamento	Método
Alumínio	0,330	120	Rápido	<i>Heat-casting</i>
Alumínio	0,383	120	Rápido	<i>Heat-casting</i>
Teflon	0,4	120	Lento	<i>Spin-coating</i>
Vidro	0,305-0,334	140	Rápido	<i>Spin-coating</i>
Silício	0,4	120	Rápido	<i>Heat-Casting</i>
Tolueno	<0,01	ambiente	-	<i>Spin-coating</i>

3.4.1 Placas de alumínio

Neste procedimento de preparação de amostras com o ligante virgem foram utilizadas placas de alumínio, que foram fabricadas com espessuras diferentes (as placas) com o intuito de verificar o efeito da espessura na microestrutura do ligante nas caracterizações com o uso do AFM. A Tabela 3.2 mostra informações referentes às duas amostras (1 e 2) sobre as placas de alumínio. Este tipo de material (alumínio) foi escolhido porque permite rápida transferência de calor por ocasião do seu resfriamento com a placa de mármore. As etapas do procedimento de preparação das amostras foram as seguintes:

- 1º) Aquecer as placas de alumínio para a preparação das amostras;
- 2º) Colocar o ligante aquecido nas placas de alumínio;
- 3º) Colocar as placas de alumínio com o ligante sobre a placa de mármore fria.

Após o procedimento de preparação das amostras, as placas foram mantidas em repouso por 24 horas antes de serem levadas para a geração de imagens de topografia no AFM.

Tabela 3.2 - Dados referentes às amostras nas placas de alumínio.

Dados das amostras	Amostra 1	Amostra 2
Quantidade (g)	0,144	0,168
Espessura da placa + ligante (mm)	0,330	0,383
Diâmetro (cm)	2,32	2,32
Raio (cm)	1,16	1,16
Área (cm ²)	4,227	4,227
Densidade do ligante	1,035	1,035

3.4.2 Placas de vidro com o uso do tolueno

Este procedimento, ilustrado na Figura 3.3, é conhecido como *cast method* (método de fusão em solução) e foi baseado em ALLEN (2010) e MCCARRON *et al.* (2012). O método utilizado pelos autores permite o uso das amostras após uma semana da deposição da solução no substrato e não envolve aquecimento. Os passos para a obtenção das amostras na presente pesquisa foram os seguintes:

1º) Colocar 11 mL de tolueno em 1,5 g de ligante para a diluição do ligante e, com o auxílio de uma pipeta, aplicar gotas da solução de tolueno sobre a placa de vidro, em temperatura ambiente (Figuras 3.3a e 3.3b). A seguir, a placa com a solução foi submetida ao processo de *spin coating*. Foram aplicados diferentes volumes de gotas (2 mL, 3 mL, 4 mL, 5 mL e 6 mL) medidos com a pipeta para verificar o efeito da quantidade de solução nas imagens de AFM;

2º) Gerar e analisar as imagens do AFM após um tempo mínimo de 24 horas de preparação das amostras de ligante.

Neste trabalho, a metodologia empregada por MCCARRON *et al.* (2012) foi modificada para torná-la mais expedita. O período mínimo de 24 horas após a preparação da amostra foi definido devido às outras formas de preparação das amostras terem sido aplicadas esse mesmo período de tempo. Assim, as amostras não foram deixadas por uma semana no dessecador.

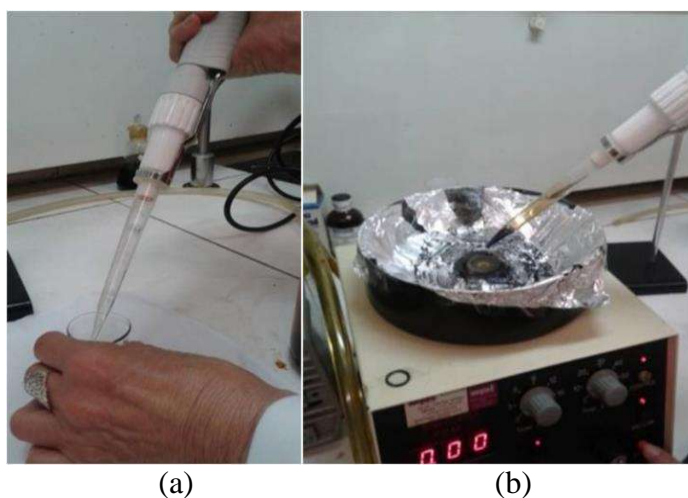


Figura 3.3 - Preparação com solução de tolueno: (a) pipeta para retirar a solução e (b) aplicação das gotas de solução e uso do *spin-coater*.

3.4.3 Placas de teflon

Foi escolhida a placa de teflon para a preparação de amostras por ser um material flexível e antiaderente, tornando-se mais prática a leitura das espessuras dos ligantes. Então, o ligante foi aquecido em estufa a uma temperatura de 120°C, de forma a evitar a sua oxidação. O ligante foi derramado sobre várias placas de teflon e em seguida estas foram submetidas à rotação com o uso do *spin coater*. A Figura 3.4 ilustra amostras em placas de teflon após a rotação.

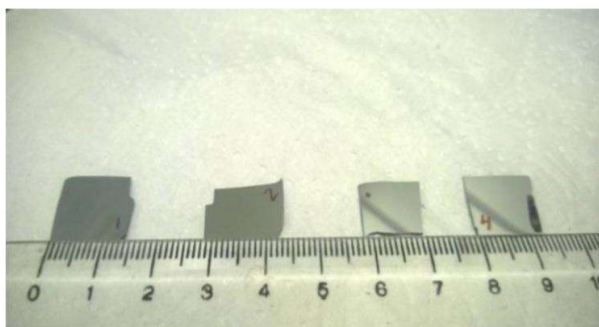


Figura 3.4 - Amostras de ligante em placas de teflon.

3.4.4 Procedimento de preparação com placas de Si-wafer

O procedimento de preparação de amostras com placas de *Si-wafer* foi escolhido com base no estudo realizado por AGUIAR-MOYA *et al.* (2017). As placas e a balança estão ilustradas nas Figuras 3.5a e 3.5b, respectivamente, e o procedimento se baseia nas seguintes etapas:

- 1º) Pesar a placa de *Si-wafer* antes de iniciar o procedimento de ensaio com o objetivo de calcular a espessura do ligante após a cobertura total da placa;
- 2º) Colocar o ligante sobre a placa, passar um jato de nitrogênio, por um período de 2 minutos, sobre a superfície do ligante e pesar posteriormente numa balança de precisão (Figura 3.5b).



(a)



(b)

Figura 3.5 - (a) placa de Si-wafer e (b) balança de precisão usadas na preparação de amostras do ligante.

3.4.5 Placas de vidro e o *spin coater*

Esta técnica baseou-se em vários trabalhos, em que foi usado o método *heat cast*. Este método consiste do aquecimento do ligante em estufa e da posterior aplicação sobre a placa de vidro e da rotação com o uso do *spin coater* (Figura 3.6a). Assim como realizado na pesquisa de OSMARI (2016), o ligante foi aquecido em estufa a 140°C e derramado sobre placas de vidro, previamente limpas, aquecidas e submetidas à rotação, utilizando o *spin coater*. A Figura 3.6b mostra algumas lâminas de vidro com ligante após a preparação. As espessuras dessas amostras variaram entre 0,305 mm e 0,334 mm, valores muito próximos aos obtidos com as placas de alumínio.



(a)



(b)

Figura 3.6 - (a) Sistema *spin coating* e (b) Lâminas de vidro com ligante utilizados nesta pesquisa.

3.5 Programa experimental para o AFM

Com o método escolhido de preparação das amostras para indentação - método 3.4.5, com placas de vidro e o *spin coater*, foi possível desenvolver um programa experimental para obtenção de imagens e dados de fluência (*creep compliance*) com o uso do AFM, baseando-se nas seguintes etapas:

1ª Etapa: Geração de imagens de topografia e de contraste de fase do ligante, antes e após a nanoindentação, com o uso do AFM para identificação das propriedades mecânicas de cada fase (perifase, parafase, *bee* branca e *bee* preta) da amostra e verificação de possível alteração microestrutural;

2ª Etapa: Aplicação de testes de fluência (*creep*), por duas diferentes metodologias (pontual e contínua) para obtenção de valores de deformação com o uso do AFM, denominados como metodologias 1 e 2, respectivamente, desenvolvidas nesta pesquisa;

3ª Etapa: Verificação do princípio da linearidade, das diferentes fases do ligante, analisando se cada fase cumpre com os requisitos da homogeneidade e superposição, por meio de gráficos de deformação, considerando os valores obtidos de forma contínua, ou seja, usando a segunda metodologia desenvolvida de obtenção da deformação das amostras por meio de nanoindentação com o AFM.

3.5.1 Topografia das imagens

As imagens de topografia geradas com o uso do AFM foram necessárias para a identificação da microestrutura do ligante nas diferentes condições (virgem, envelhecido e rejuvenescido). Com isto, foi possível verificar os constituintes ou fases perifase, parafase, *bee* branca e *bee* preta, nas quais foram realizadas as nanoindentações. Esta etapa foi realizada com bastante cuidado, pois qualquer ruído externo interfere na imagem, apresentando linhas horizontais, que são consideradas como defeitos indesejáveis.

O microscópio de força atômica JPK I (JPK instruments, Berlin, Alemanha) localizado no Laboratório de Análises de Superfícies do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ foi empregado para a identificação das propriedades do ligante em escalas nanométrica e micrométrica (Figura 3.7). Ao lado do dispositivo JPK está conectado um computador para a captação dos dados, imagens e curvas de força obtidas.

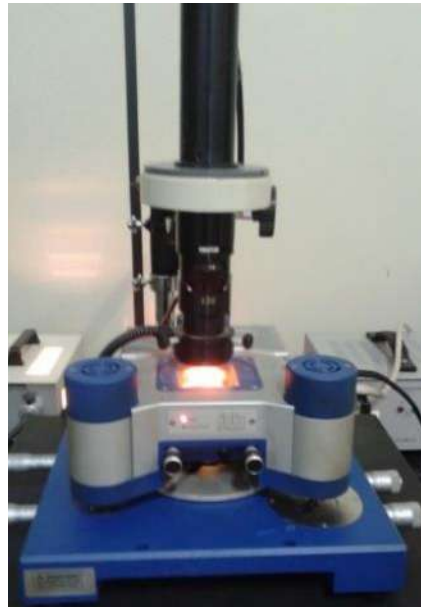


Figura 3.7 - Microscópio de Força Atômica do Laboratório de Caracterização de Superfícies do Programa de Engenharia de Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ utilizado nesta pesquisa.

3.5.2 Nanoindentação para obtenção das propriedades mecânicas

3.5.2.1 Metodologia 1: Forma pontual de obtenção dos dados

Primeiramente, a superfície da amostra foi escaneada em modo intermitente para se obter uma imagem de topografia ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) e de contraste de fase ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) das diferentes condições do ligante (virgem, envelhecido e rejuvenescido). Esta área de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ foi selecionada por permitir uma melhor visualização de cada fase da amostra do que a identificada como RVE ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$). É importante notar que o uso de RVE não é relevante na etapa de determinação de propriedades individuais das fases do ligante, mas sim em simulações microestruturais. Ao invés disso, durante o esforço experimental, deve-se usar uma área menor para aumentar a precisão da seleção da posição dos pontos de indentação.

Finalizada a geração da primeira imagem, foram realizadas as nanoindentações, para a obtenção das propriedades mecânicas (*creep compliance*) do ligante asfáltico. Para isto, a ponta foi afastada da amostra e o modo de contato foi ativado para realizar as medidas de curvas de força por distância de forma pontual no local definido para ser indentado. Um exemplo de nanoindentação em *bees* está apresentado na Figura 3.8.

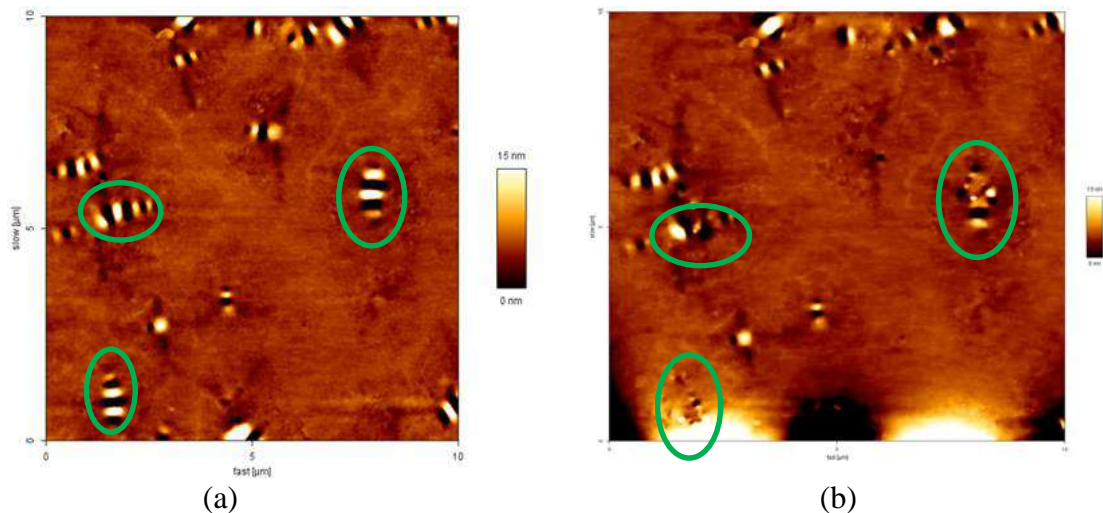


Figura 3.8 - Imagens de topografia antes (a) e após (b) as nanoindentações nas bees (destacadas em círculos verdes).

Após a definição do local a ser indentedo, foram aplicadas cargas do tipo degrau de magnitudes variando entre 50 nN e 100 nN, com a finalidade de obter as curvas de força por deslocamento e, em seguida, as propriedades mecânicas do ligante em estudo, nas diferentes condições (virgem, envelhecido e rejuvenescido). A forma de aplicação da força, por meio da ponta do AFM, está representada na Figura 3.9, mostrando o processo de indentação segundo ARAGÃO (2011). Cada indentação tem a duração dependente do tempo de aplicação da carga, podendo variar entre 1 s e 5 s.

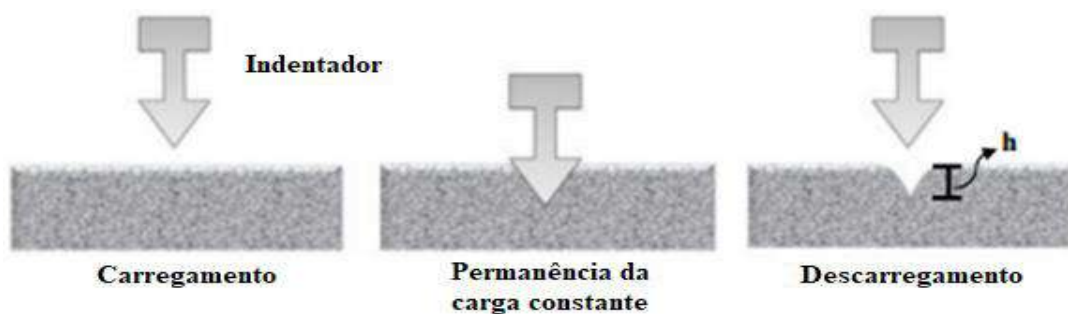


Figura 3.9 - Ilustração do ensaio de nanoindentação, com carregamento, permanência da carga e descarregamento (ARAGÃO, 2011).

A partir dos dados obtidos de forma pontual de cada fase, verificou-se que, com o uso do AFM, a aplicação da curva de força se apresentava de forma descontínua, ou seja, existia um espaço vazio entre os pontos inicial (círculo verde da Figura 3.10) e final (círculo vermelho da Figura 3.10) do *holding time* da curva de força, como mostra a

Figura 3.10. O *holding time* representa o tempo em que a carga é mantida constante durante o ensaio de *creep*.

Devido à descontinuidade de obtenção das medidas de deslocamento, não foi possível obter curvas de deformações contínuas, apenas pontos, conseqüentemente, as respostas de fluência (*creep*) foram pontuais para cada nível de carga aplicado (50 nN, 70 nN e 100 nN). Além disso, foi necessário realizar várias indentações e com outras cargas para diferentes períodos de tempo (1 s, 1,2 s, 1,4 s e 5 s), o que tornou essa metodologia bastante demorada, pois as leituras para verificação dos deslocamentos eram realizadas visualmente, para posterior anotação em uma planilha para serem calculadas as deformações e o *creep compliance*. Adicionalmente, por causa destas limitações, seria necessário dispendir muito tempo para obter mais dados para avaliar a linearidade pelos princípios da superposição e homogeneidade. Portanto, uma segunda metodologia de obtenção de dados no AFM foi desenvolvida nesta pesquisa, denominada como “Forma contínua de obtenção dos dados”.

Antes da definição dos períodos de tempo variando de 1s a 5s para a obtenção das curvas de força, foram realizados ensaios de nanoindentação com tempos inferiores (0,1 s a 0,6 s) e com forças de 10 nN, 20 nN, 30 nN e 40 nN, porém houve muita variação dos pontos, quando plotados em gráficos e, por tal motivo, foram definidos períodos de tempo variando de 1 s a 5 s com aplicações de força de 50 nN, 70 nN e 100 nN.

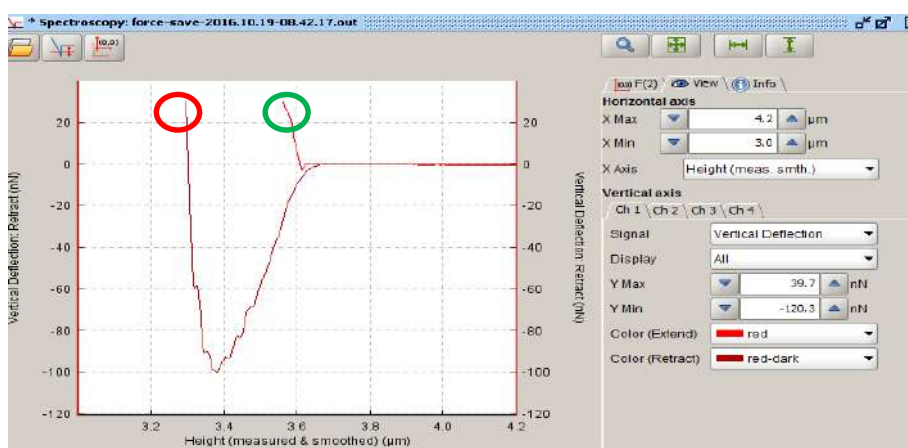


Figura 3.10 - Curva de força descontínua obtida com o AFM, pelo programa JPK, utilizada nesta pesquisa.

Antes da definição dos períodos de tempo variando de 1s a 5s para a obtenção das curvas de força, foram realizados ensaios de indentações com tempos inferiores (0,1 s a

0,6 s) e com forças de 10 nN, 20 nN, 30 nN e 40 nN, porém houve muita variação dos pontos, quando plotados em gráficos e, por tal motivo, foram definidos períodos de tempo variando de 1 s a 5 s com aplicações de força de 50 nN, 70 nN e 100 nN.

3.5.2.2 Metodologia 2: Forma contínua de obtenção dos dados

A obtenção das imagens de topografia e de contraste de fase, antes da realização das indentações, seguiu o mesmo procedimento descrito no item 3.5.2.1, que foi pelo modo intermitente, em tamanho de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$. Porém, a diferença da Metodologia 1 em relação à Metodologia 2 foi a forma contínua de obtenção dos dados para a nanoindentação. Nesta metodologia 2 aplicou-se uma carga de forma contínua em cada fase da microestrutura do ligante (parafase, perifase, *bee* branca e *bee* preta). O procedimento para determinar a fluência (*creep*) de cada fase individual do ligante foi baseado nas seguintes etapas:

- Após a obtenção das imagens topográficas de $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (Figura 3.11a), a ponta foi retraída e o AFM ajustado para o modo de contato;
- A fase específica a ser indentada (parafase, perifase, *bee* branca e *bee* preta) foi escolhida para que a ponta realizasse a nanoindentação, com aplicação de forças constantes de 20 a 100 nN. Como exemplo, a Figura 3.11a mostra uma área definida na parafase;
- Para monitorar a deformação da amostra, o movimento vertical da ponta (*tip*) na superfície foi registrado pelo alongamento cerâmico piezoelétrico do AFM na amostra ao varrer uma área de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$. Esta área é menor que o tamanho do pico da ponta e, portanto, a ponta pode ser considerada penetrando em uma posição única na superfície da amostra de ligante (Figura 3.11a);
- A deformação da amostra foi registrada, de baixo para cima, em uma imagem de 128×128 pixels, com uma frequência de linha de 10 Hz, analisando no tempo total de 12,8 segundos (Figura 3.11b);
- O software da JPK Instruments, utilizado para obter o perfil de linha (Figura 3.12), na imagem de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$, registrou a deformação sofrida durante a nanoindentação na superfície topográfica.

A estabilidade do equipamento foi verificada repetindo o mesmo procedimento em superfícies de silício. Uma deformação menor que 0,5% foi observada, garantindo a

validade das medidas de deformação. A repetibilidade também foi verificada, realizando pelo menos cinco ensaios em cada região da mesma fase, porém em locais distintos, com cada magnitude de força.

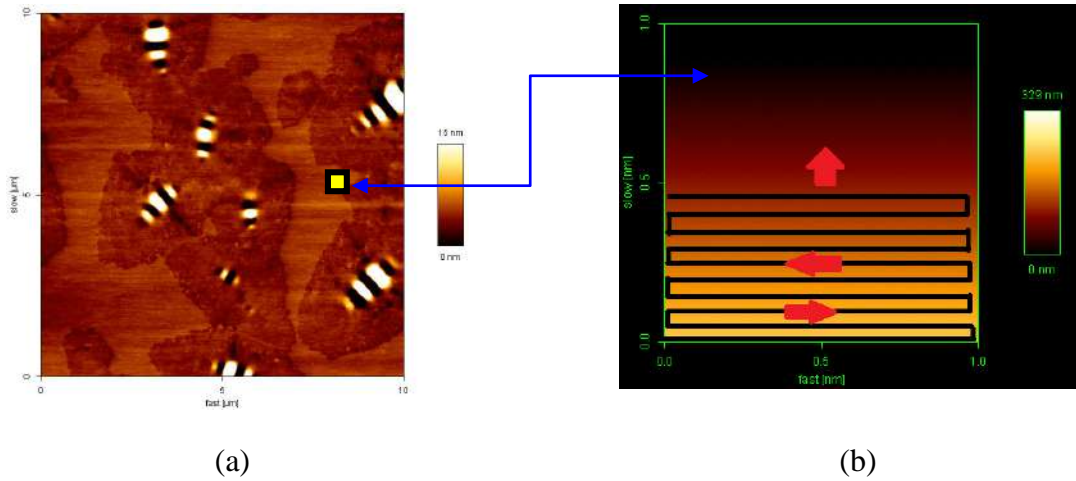


Figura 3.11 - (a) Exemplo de área de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$ de microestrutura parafase a ser indentada (b) a imagem do caminho da ponta na área indentada.

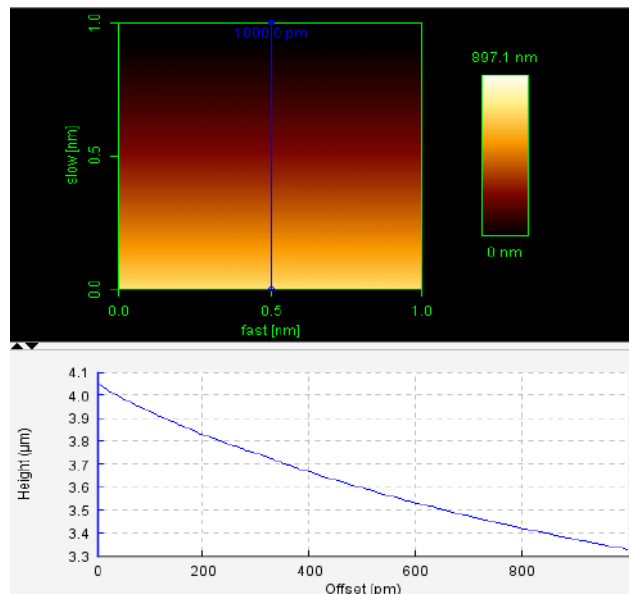


Figura 3.12 - Aplicação de um perfil de linha na área de imagem de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$ para a aquisição de dados de deformação.

3.6 Verificação do regime viscoelástico linear

Para a verificação do regime viscoelástico linear, foi necessária a obtenção das curvas de evolução de deformação em função do tempo de aplicação de carga para cada

fase do ligante, nas diferentes condições (virgem, envelhecido e rejuvenescido). A partir do primeiro método de obtenção de dados de forma pontual, não foi possível realizar a verificação da linearidade, visto que os valores de deformação foram obtidos de forma isolada e sem detecção no intervalo de tempo pré-determinado, ou seja, não existindo uma continuidade de leitura dos dados para uma mesma fase, como explicado no item 3.5.2.1. Portanto, só foi possível tal verificação com a aplicação da segunda metodologia de obtenção de valores de deformação, ou seja, de forma contínua, descrita no item 3.5.2.2.

Por meio das curvas de deformação obtidas com a segunda metodologia foi verificada a linearidade, verificando o cumprimento dos princípios da superposição e da homogeneidade, como representados nas Equações 2.2 e 2.3 do item 2.7.

3.7 Análise estatística de dados e influência da ponta

Os ensaios de nanoindentação são geralmente realizados com pontas em forma de pirâmide (Figura 3.13a) para medir curvas de força e a profundidade de penetração, que são informações importantes para a determinação das propriedades mecânicas. No entanto, o indentador de ponta piramidal é geralmente modelado como um indentador cônico (Figura 3.13b), axissimétrico com ângulo α (Figura 3.13c) para facilitar os cálculos (SIRGHI e ROSSI, 2006).

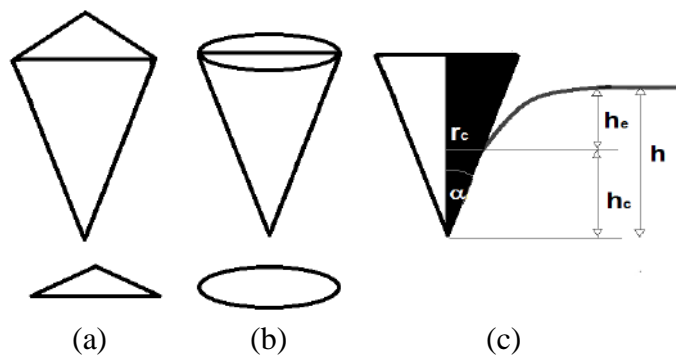


Figura 3.13 - Formas das pontas do AFM: (a) piramidal com área projetada triangular, (b) cônica com área projetada circular. (c) Esquema da indentação numa amostra de meio espaço com os deslocamentos total (h), elástico da superfície da amostra na linha de contato com o penetrador (h_e), profundidade de contato (h_c), raio de contato (r_c) e ângulo do cone (α) do penetrador (Adaptado de SIRGHI e ROSSI, 2006).

Com a variação de h_c (profundidade de indentação) devido a diferentes magnitudes de forças aplicadas (por exemplo, 20nN, 30 nN, 40 nN, 50 nN, 70 nN e 100 nN), existe também uma variação de área de penetração da ponta e uma consequente mudança na tensão calculada. Portanto, para fins de cálculo, foi considerada a área projetada da ponta de forma circular, de modo que foi possível calcular uma tensão constante correspondente à carga aplicada.

A partir das curvas de deformação versus tempo, foi possível obter h_c usando as seguintes Equações (SNEEDON, 1965):

$$h_c = h - h_e \quad (3.1)$$

$$h_e = \varepsilon h \quad (3.2)$$

Onde h , h_c , h_e e ε são, respectivamente, o deslocamento total, deslocamento devido ao contato real entre o ligante asfáltico e a ponta (Figura 3.13c), deslocamento elástico e a deformação $\varepsilon = 1 - 2/\pi$ (para uma ponta considerada cônica de acordo com a solução de SNEDDON, 1965). Considerando as Equações 3.1 e 3.2, o h_c pode ser reescrito como:

$$h_c = (1 - \varepsilon)h \quad (3.3)$$

A área de contato entre a ponta cônica e a amostra de ligante asfáltico pode ser calculada como:

$$A_c = \frac{\pi \tan \alpha}{\cos \alpha} h_c^2 \quad (3.4)$$

Onde $A_c = f(h_c)$ é a área de contato entre a ponta do penetrador e a amostra de ligante asfáltico e α : ângulo do cone da ponta do AFM.

Finalmente, depois de definida a área de contato como uma função de h_c , foi possível obter a fluência (creep compliance) utilizando as Equações 3.5 (geral) e 3.6 (com detalhes do cálculo da tensão, $\sigma(t)$):

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{\sigma(t)} \quad (3.5)$$

$$D(t) = \frac{\varepsilon(t)}{F} A_c \quad (3.6)$$

Onde $D(t)$, $\epsilon(t)$, $\sigma(t)$ e F são, respectivamente, fluência (*creep compliance*), deformação em função da parte que entrou em contato com o ligante, tensão em função do tempo, força constante aplicada.

3.7.1 Tensão de indentação

Durante as indentações, a área de contato da ponta piramidal utilizada para caracterizar a fluência dos componentes do ligante aumentou continuamente com a penetração e isso resultou em variações nas magnitudes de tensão calculadas. Para superar este desafio experimental, uma análise estatística foi realizada para identificar uma área padrão representativa adotada para calcular as magnitudes de tensão e, em seguida, a fluência de cada constituinte do ligante proveniente dos ensaios de indentação.

Para tanto, diferentes valores de h_c foram definidos com base em curvas de deformação versus tempo, obtidas a partir de forças constantes distintas (20 nN, 30 nN, 40 nN, 50 nN, 70 nN e 100 nN) e aplicadas nas diferentes fases (perifase, parafase, *bee* preta e *bee* branca) durante os ensaios. Tais valores de h_c foram avaliados para identificar a área da seção transversal projetada correspondente à menor variabilidade ou dispersão nas funções de fluência calculadas. Esta avaliação seguiu a análise para identificar os limites de linearidade do comportamento do material com base nos princípios de homogeneidade e de superposição, utilizando os históricos de deformações resultantes das indentações. Assim, o conceito utilizado para esta análise estatística foi que a área representativa projetada da seção transversal da ponta em contato com o ligante deveria fornecer curvas de fluência, que fossem comparáveis, para cada constituinte, independentemente da magnitude da força constante aplicada. Os valores de h_c avaliados foram os seguintes:

- h_c : máximo de cada teste;
- $\frac{h_c}{2}$: metade do h_c máximo;
- $\frac{2h_c}{3}$: posição do centro de massa do nanoindentador da parte indentada;
- $\frac{h_c\sqrt{2}}{2}$: posição na qual a área projetada corresponde à metade da área obtida para a profundidade h_c ;

- Percentil 10 de h_c : que representa 10% de todas as profundidades máximas obtidas em todos os testes, garantindo que pelo menos 90% das profundidades máximas de penetração incluíssem esse valor;
- Percentil 25 (1º Quartil) de h_c : que representa 25% de todas as profundidades máximas obtidas em todos os testes, garantindo que pelo menos 75% das profundidades máximas de penetração incluíssem esse valor;
- Percentil 50 (Mediana) de h_c : que representa 50% de todas as profundidades máximas obtidas em todos os testes, garantindo que pelo menos 50% das profundidades máximas de penetração incluíssem esse valor;
- Percentil 75 (3º Quartil) de h_c : que representa 75% de todas as profundidades máximas obtidas em todos os testes, garantindo que pelo menos 25% das profundidades máximas de penetração incluíssem esse valor.

3.8 Modelagem microestrutural

Os valores de deformação obtidos por meio dos ensaios de fluência (*creep compliance*) de forma contínua foram utilizados para verificar os princípios da linearidade, pela homogeneidade e pela superposição. Após tal verificação, foi possível calcular as curvas médias de fluência e determinar os coeficientes das séries de Prony correspondentes a cada fase, de acordo com o método da colocação.

Para a modelagem microestrutural, além das propriedades individuais dos constituintes do ligante, informações sobre a sua morfologia, distribuição espacial e por tamanho são necessárias. Para tal, imagens da microestrutura do ligante medindo 40 x 40 μm^2 foram obtidas por OSMARI (2016) no AFM e posteriormente tratadas em um procedimento de análise digital de imagens. O tamanho de 40 x 40 μm^2 foi adotado por OSMARI (2016) como resultado de um estudo para determinação do elemento de volume representativo. A partir desta análise, OSMARI (2016) observou que tamanhos de imagens maiores do que 40 x 40 μm^2 apresentavam características que não variavam significativamente, para os ligantes (CAP 50/70 e CAP 30/45) virgens, envelhecidos e rejuvenescidos com diferentes agentes rejuvenescedores (comercial - AR5, óleo de mamona e óleo de cozinha usado).

O processamento das imagens obtidas no AFM iniciou com a definição das bordas das fases das microestruturas (*bee* branca, *bee* preta, perifase e parafase) do ligante usando o AUTOCAD. Foram processadas imagens nas três condições de envelhecimento do

ligante analisadas, ou seja, virgem, envelhecida e rejuvenescida. Em seguida, as imagens foram salvas em formato “dxf” e importadas para o software de elementos finitos ABAQUS.

No ABAQUS, as imagens foram discretizadas para a geração de malhas de elementos finitos. O tamanho das malhas foi definido a partir de um estudo de convergência, realizado individualmente para cada uma das três microestruturas analisadas (uma para cada condição de envelhecimento do ligante).

No estudo de convergência, foram avaliados os seguintes tamanhos de elementos triangulares de três nós em estado plano de tensões (CPS3 do ABAQUS): 0,1 μm , 0,3 μm e 0,5 μm . Os resultados em termos de distribuições de tensões (em Von Mises) e deslocamento no topo do modelo foram comparados, como indicado na Tabela 3.3, que também apresenta o tamanho da aresta dos elementos finitos, o número de elementos obtidos com cada uma das discretizações adotadas, o deslocamento e a energia total de uma modelagem com propriedades elásticas no topo. Os resultados obtidos indicaram que a adoção de um tamanho de elemento de 0,5 μm permitiu a obtenção de resultados com uma redução do tempo computacional, com resultados semelhantes aos obtidos com tamanhos de elementos de malhas menores. Assim, o elemento de 0,5 μm foi adotado para as simulações.

Depois da definição da malha, foram realizadas simulações microestruturais de um ensaio de compressão axial realizado em laboratório com o ligante analisado em uma prensa universal servo-hidráulica, como descrito na próxima seção.

Nas simulações, as diferentes fases constituintes do ligante nas suas três condições de envelhecimento foram consideradas como materiais viscoelásticos lineares com propriedades definidas a partir dos resultados de fluência (*creep compliance*) obtidos no AFM.

Como o ABAQUS requer o fornecimento de propriedades viscoelásticas relacionadas ao módulo de relaxação, o procedimento de interconversão proposto por PARK e SCHAPERY (1999) foi adotado, porém, com algumas adaptações. Este procedimento é descrito no Anexo desta tese.

As condições de contorno impostas nas simulações foram o engastamento da aresta inferior e a aplicação de um carregamento do tipo monotônico na aresta superior equivalente ao carregamento aplicado em laboratório no ensaio descrito na próxima seção. Tal carga correspondeu a um contato de 50 N seguido por um aumento a uma taxa

constante de 10 N/s até atingir 200 N. Esses valores de carga e taxa foram obtidos por meio de ensaios em laboratório de tentativa e erro. A Figura 3.14 ilustra uma amostra virtual com as condições de contorno impostas nos ensaios virtuais.

Tabela 3.3 - Resultados obtidos das diferentes discretizações consideradas.

Ligante	Tamanho (μm)	N° de elementos	Deslocamento (μm)	Energia total (J)
Virgem	0,1	368785	16,73	6,5E-07
	0,3	51115	16,73	6,4E-07
	0,5	27383	16,72	6,4E-07
Rejuvenescido	0,1	383392	16,55	6,1E-07
	0,3	56962	16,55	6,1E-07
	0,5	33416	16,55	6,1E-07
Envelhecido	0,1	389184	18,31	7,9E-07
	0,3	55570	18,30	7,8E-07
	0,5	32027	18,30	7,8E-07

Durante as simulações, foram monitorados o deslocamento vertical na parte superior das amostras virtuais e a força de reação na sua parte inferior. Estas variáveis foram posteriormente convertidas em deformação e tensão. Para o cálculo da deformação, o deslocamento vertical foi dividido pela altura da amostra virtual ($40 \mu\text{m}$). Para o cálculo da tensão, a força de reação foi dividida pela largura da amostra virtual ($40 \mu\text{m}$) e pela espessura desta amostra, considerada unitária.

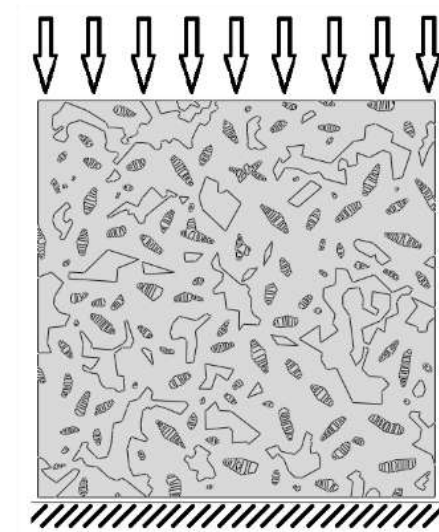


Figura 3.14 - Modelo implementado para a simulação numérica com uma das microestruturas ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$) utilizadas na presente pesquisa.

3.9 Ensaio de validação com a MTS

Os ensaios de validação foram feitos para verificar se a modelagem computacional a partir de uma caracterização geométrica dos ligantes nas diferentes condições e das propriedades dos constituintes (fases) microestruturais, efetuava a previsão do comportamento global do material, ou seja, se o comportamento do ligante como um todo representa o que está sendo simulado. Para tal, ensaios de compressão foram realizados com amostras do ligante em uma prensa servo-hidráulica MTS. Para isto, foi fabricado um molde cilíndrico, como mostra a Figura 3.15, que também indica as dimensões do molde. A Tabela 3.4 apresenta informações adicionais sobre a geometria do molde.

O ligante e o molde foram aquecidos a 135°C em uma estufa e em seguida levados a uma balança para pesagem e inclusão do ligante no orifício do molde, como apresentado na Figura 3.16. Após a preparação, o conjunto molde-ligante foi deixado ao ar para que a temperatura deste atingisse e se mantivesse igual à do ambiente climatizado do laboratório a 25°C. Em seguida, o conjunto foi levado a uma câmara com temperatura constante de 25°C, para que a amostra se mantivesse nessa temperatura até 24 h antes da realização do ensaio.

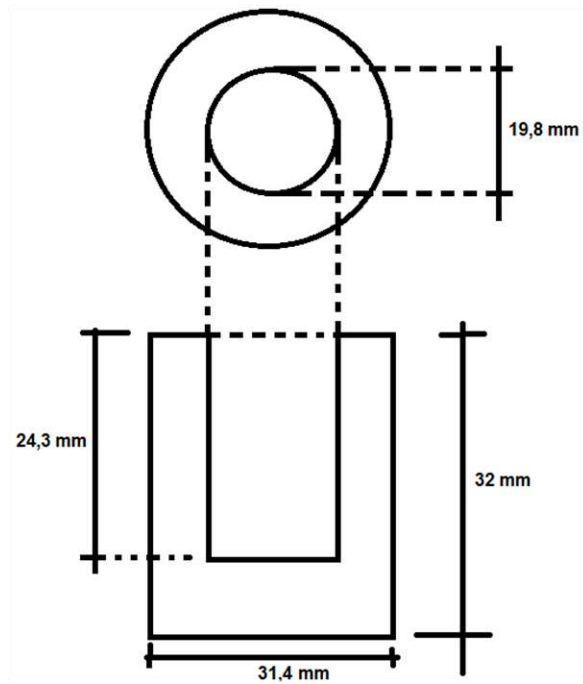
O ensaio consistiu em um carregamento compressivo axial, com a amostra confinada, com carga de contato de 50 N, aumentada a uma taxa constante de 10 N/s até atingir 200 N. A precisão da célula de carga da prensa servo-hidráulica é de 250 kN. A Figura 3.17 mostra a máquina aplicando a carga na amostra de ligante asfáltico.

Tabela 3.4 - Dimensões do molde de aço cilíndrico.

Molde de aço cilíndrico com orifício interno	Valor	Unidade
Diâmetro interno	19,80	mm
Área interna	307,91	mm ²
Altura interna	24,30	mm
Volume interno	7.482,15	mm ³
Peso	135,5	g



(a)



(b)

Figura 3.15 - Molde cilíndrico (a) e dimensões (b) para ensaio de compressão axial.



Figura 3.16 - Preparação da amostra para o ensaio de compressão axial do ligante.

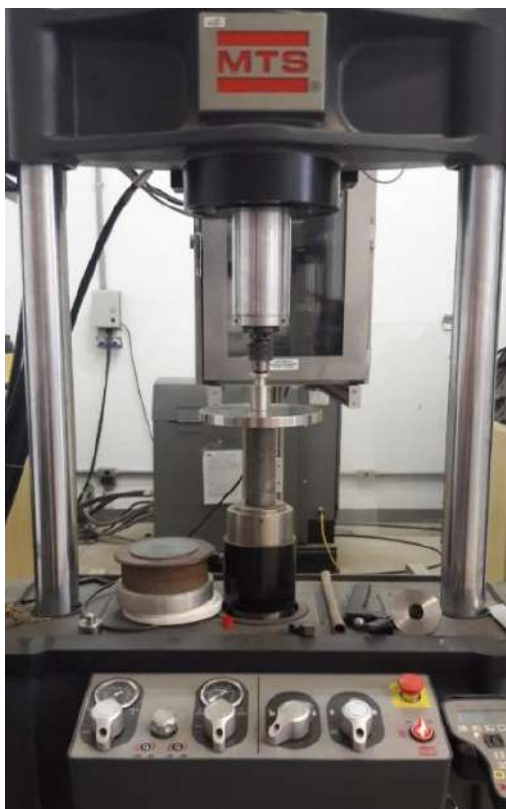


Figura 3.17 - Ensaio de carregamento compressivo monotônico do ligante asfáltico na prensa servo-hidráulica MTS usada na pesquisa.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Classificação do ligante asfáltico

O ligante asfáltico CAP 50/70 utilizado no presente estudo foi classificado pela metodologia *Superpave* como PG 64-22 S. A Tabela 4.1 (OSMARI, 2016) mostra os parâmetros medidos, assim como as normas, temperaturas, critérios e resultados dos ensaios pela metodologia *Superpave* do CAP 50/70 (OSMARI, 2016).

Tabela 4.1 - Classificação pela metodologia *Superpave* do CAP 50/70 (OSMARI, 2016).

Propriedade	Norma AASHTO	Temperatura de Teste (°C)	Critério	Medida
Ligante Original				
Ponto de Fulgor (°C)	T 48	-	> 230 °C	> 235
Viscosímetro Rotacional				
Viscosidade Brookfield (cP)	T 316	135	< 3.000 cP	402
<i>Dynamic Shear Rheometer (DSR)</i>				
G* /sen(d) (kPa)	T 315	58	> 1,00 kPa	3.76
		64		1.83
		70		0.86
Ligante Envelhecido no <i>Rolling Thin-Film Oven Test (RTFOT)</i> - AASHTO T 240				
DSR				
G* /sen(d) (kPa)	T 315	58	> 2,20 kPa	-
		64		2.89
		70		1.30
Variação de massa (%)	T 240	-	< 1,0%	
MSCR - Jnr 3,2	TP 70	64	S [2,0 < Jnr 3,2 < 4,5]	3.49
MSCR - Jnr diff (%)	TP 70	64	< 75,00%	1.26
Ligante Envelhecido no <i>RTFOT</i> + <i>Pressure Aging Vessel (PAV)</i> - AASHTO R 28				
DSR				
G* /sen(d) (kPa)	T 315	28	< 5000 kPa	5663
		31		3648
		34		2210
<i>Bending Beam Rheometer (BBR)</i>				
Módulo de rigidez (MPa)	T 313	-6	S < 300 Mpa	55.0
		-12		145.0
		-18		261.0
Coeficiente angular	T 313	-6	m > 0,300	0.451
		-12		0.349
		-18		0.209

4.2 Propriedades reológicas do ligante asfáltico

A Figura 4.1 mostra os resultados dos ensaios de MSCR adaptado, realizados a 25°C, representando a média de dois ensaios por cada condição do ligante (virgem, envelhecida no RTFOT + PAV, rejuvenescida com 12% AR5). A Figura apresenta a variação da deformação sofrida pelas 3 condições do ligante com a aplicação das tensões de 0,1 kPa e 3,2 kPa, e indicam que o material virgem apresentou deformações semelhantes ao material rejuvenescido, diferentemente da deformação sofrida pelo material envelhecido ensaiado a 3200 Pa, mostrando que este ligante é mais rígido comparando com as outras condições do ligante asfáltico.

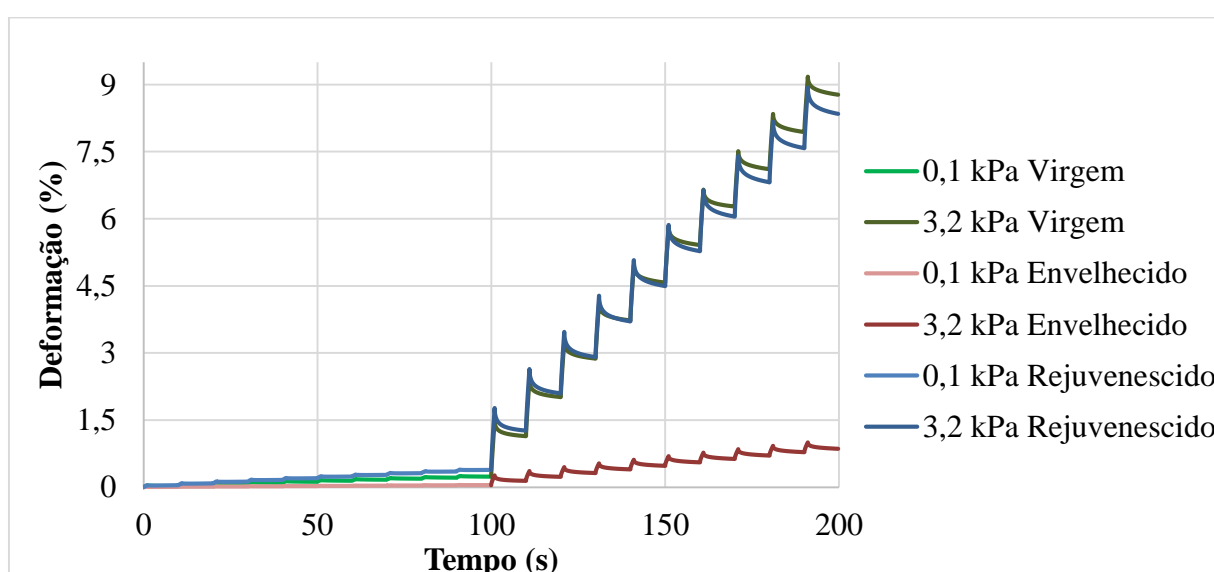


Figura 4.1 - Resultados do MSCR nas diferentes condições do ligante virgem, envelhecido (RTFOT + PAV) e rejuvenescido.

Com o intuito de entender melhor o comportamento do ligante, também foram realizados ensaios de MSCR com tensões inferiores a 3200 Pa com magnitudes de 40 Pa, 80 Pa, 100 Pa e 120 Pa, a 25°C, como mostra a Figura 4.2. Com tais resultados, foi possível verificar que o material rejuvenescido apresentou maiores deformações quando comparado ao comportamento dos materiais virgem e envelhecido, mostrando que o rejuvenescido é mais suscetível a deformar em relação às outras condições do ligante asfáltico.

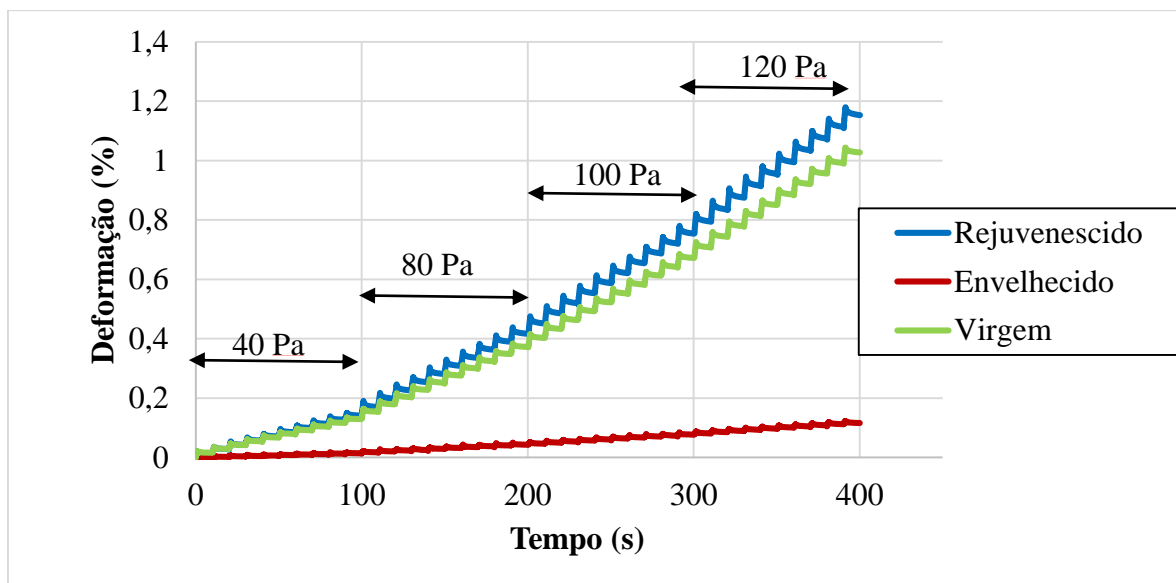


Figura 4.2 - Resultados de MSCR com diferentes tensões aplicadas (40 Pa, 80 Pa, 100 Pa e 120 Pa) nos ligantes virgem, envelhecido e rejuvenescido.

4.3 Resultados dos diferentes métodos de preparação das amostras para o AFM

Optou-se por apresentar as imagens de topografia e as imagens de contraste de fase quando necessárias, pois estas últimas nem sempre acrescentam informações tão relevantes quanto as apresentadas nas imagens de topografia. As amostras produzidas com placas de alumínio, com diferentes espessuras (330 μm e 383 μm) apresentaram pequenas diferenças nas microestruturas obtidas pelo AFM. A Figura 4.3 mostra imagens de topografia do ligante sobre as placas de alumínio com 330 μm e 383 μm de espessura, respectivamente, obtidas pelo AFM sem o uso do *spin coater*.

A comparação entre essas imagens de topografia mostra que a Figura 4.3a apresenta menos estruturas com formatos próximos à catanafase do que a imagem da Figura 4.3b. Estas estruturas podem estar relacionadas às *bees* que iriam se formar, mas, devido ao rápido resfriamento, não se estruturaram completamente. Mesmo resultando em amostras com espessuras superiores a 10 μm , o método de preparação com o uso das placas de alumínio não possibilitou a obtenção de microestruturas bem definidas. A catanafase não se apresentou no formato tradicional de *bee*. Este resultado pode ser devido ao resfriamento da amostra acontecer de forma muito rápida, a partir do substrato, já que a placa de alumínio era colocada sobre mármore frio imediatamente após ser retirada da estufa.

Como o alumínio é um material de baixo calor específico, o resfriamento do ligante torna-se bastante rápido. Isto também explica o fato de que o aumento da espessura influencia no número de estruturas tipo *bee* formadas. Quanto maior a massa de ligante da amostra mais lento o resfriamento, possibilitando a formação de estruturas mais próximas à catanafase. Assim, tal método não foi considerado o mais adequado. Resultados similares foram obtidos por PAULI *et al.* (2011) para amostras de 1 μm de espessura, para filmes produzidos por *spin casting* em tolueno.

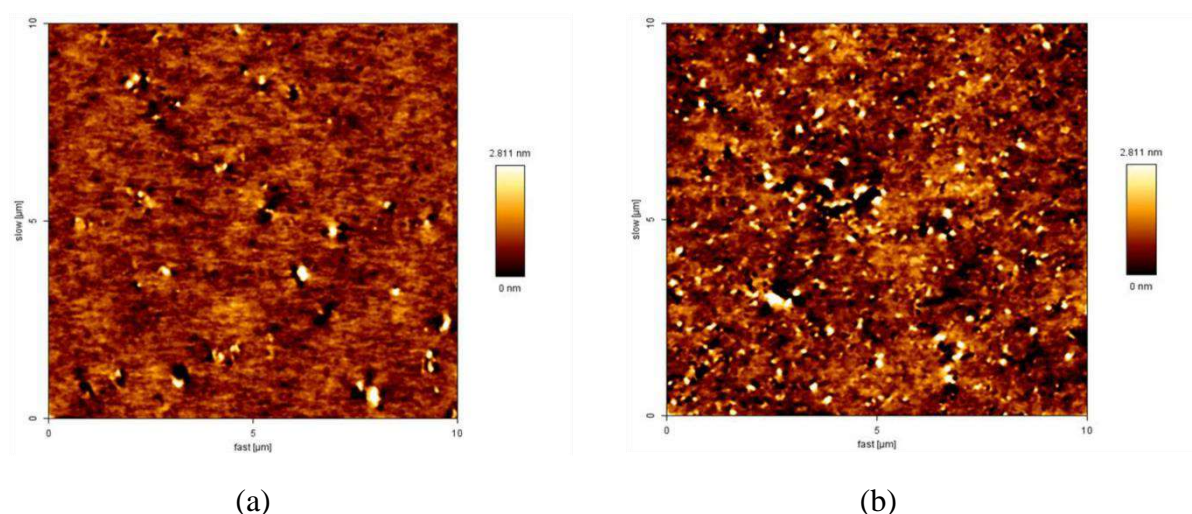


Figura 4.3 - Imagens de topografia do ligante sobre as placas de alumínio: (a) 330 μm e (b) 383 μm após 24 horas da preparação.

As amostras produzidas com as placas de teflon e de *Si-wafer*, que se resfriariam mais lentamente, não geraram microestruturas apropriadas após as varreduras com o AFM. Esses filmes asfálticos apresentaram irregularidades detectáveis a olho nu na superfície das amostras. Essa característica não é considerada adequada para a obtenção de imagens pelo AFM, uma vez que as superfícies não apresentaram uniformidade e homogeneidade. As placas de teflon são bastante flexíveis, o que implicou em deformações nas placas após rotação do *spin coater*, aplicação do vácuo e também como consequência da alta temperatura do ligante (120°C). Desta forma, não foi possível obter espessuras uniformes, tampouco a obtenção das imagens no AFM.

O emprego de placas de vidro com solução de ligante asfáltico e tolueno não gerou microestruturas com o constituinte catanafase em nenhuma das cinco amostras varridas pelo AFM. A Figura 4.4 mostra imagens de AFM em que foram aplicadas 6 gotas de solução para sua preparação com diferentes áreas de captação de dados, 50 x 50 μm^2

(Figura 4.4a, topografia e 4.4b, contraste de fase) e $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (Figura 4.4c, topografia). Todas as imagens não apresentaram as *bees*.

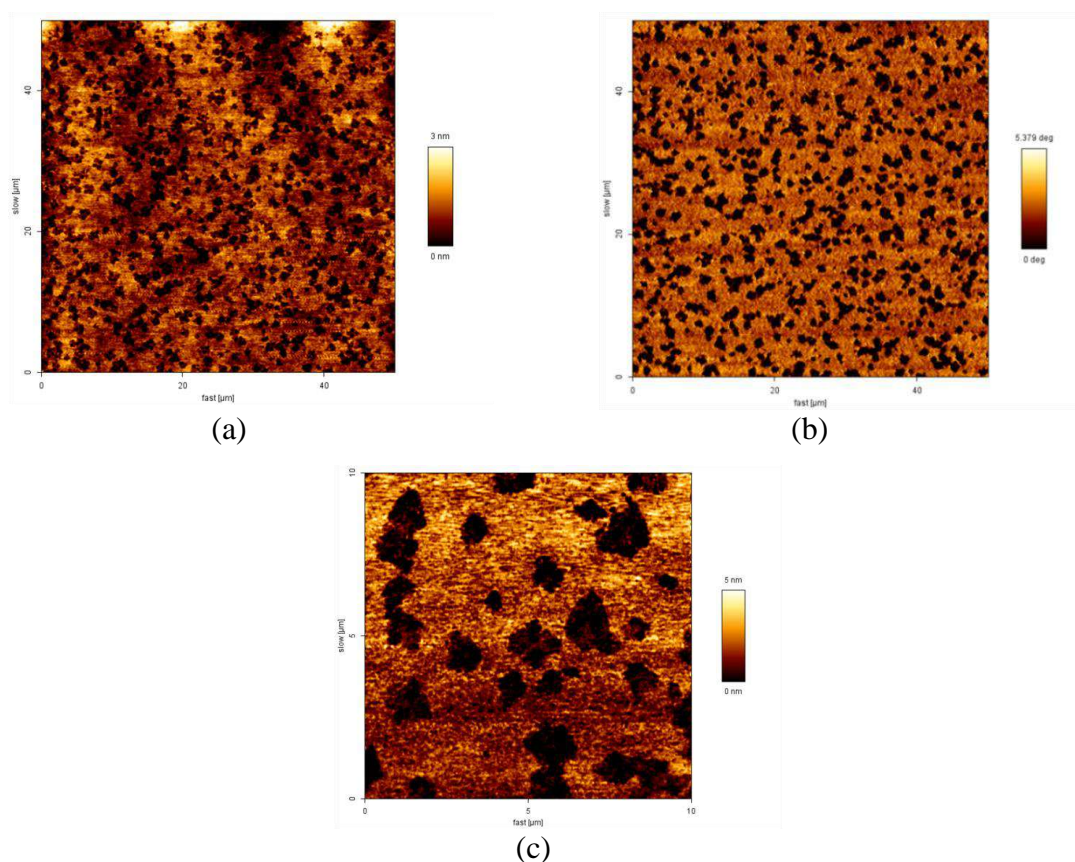


Figura 4.4 - Amostras produzidas a partir de solução de tolueno: 6 gotas de solução em área de (a) $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (topografia); (b) $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ (contraste de fase); (c) $10 \times 10 \mu\text{m}^2$ (topografia).

O fato de se ter empregado o método *spin coating* em soluções com tolueno para o preparo do filme pode ter sido uma das razões para a não formação da topografia esperada. Na imagem de contraste de fase, nenhuma nova estrutura foi formada. Isto se deve, possivelmente, às pequenas espessuras das amostras, que ficaram extremamente finas após o processo do *spin coating*. SANTOS *et al.* (2014) também não detectaram qualquer presença de catanafase e perifase no ligante estudado antes do aquecimento a 110°C , embora essas microestruturas tenham sido detectadas após o aquecimento. Isso sugere que o tratamento térmico desempenha um papel importante no desenvolvimento de microestruturas. Desse modo, o processo de obtenção de amostras com o uso do tolueno não foi indicado para a caracterização das microestruturas usualmente encontradas na literatura.

A Figura 4.5 apresenta imagens de topografia de área $50 \times 50 \mu\text{m}^2$ das amostras produzidas a partir da solução de tolueno, com diferentes quantidades de gotas. As imagens das Figuras 4.5a, 4.5b e 4.5c apresentaram microestruturas semelhantes entre si com a presença de rebaixamentos (formações “circulares” na cor preta), enquanto que a imagem da Figura 4.5d apresentou uma microestrutura bastante diferenciada em relação às demais, possivelmente em função da menor quantidade de solução empregada na moldagem da amostra, uma vez que, no fundo da imagem, a mesma microestrutura foi observada. Além disso, em nenhuma das imagens foi observada a formação de catanafase e perifase, mostrando que tal método não apresenta uma caracterização microestrutural tradicional de ligantes convencionais. A microestrutura convencional apresenta a imagem do ligante com as quatro fases (catanafase, perifase, parafase e selfase).

Por outro lado, as amostras que foram aquecidas em estufa a 140°C , submetidas ao *heat cast method*, colocadas sobre placas de vidro e rotacionadas utilizando o *spin coater*, foram as que apresentaram as microestruturas (catanafase, perifase e parafase) já reportadas na literatura (MENAPACE *et al.*, 2014; DAVIS e CASTORENA, 2015; MENAPACE *et al.*, 2015; VEYTSKIN *et al.*, 2015), conforme a Figura 4.6. As espessuras dessas amostras fabricadas com as placas de vidro (0,305 mm e 0,334 mm), foram semelhantes às espessuras das amostras fabricadas com as placas de alumínio (0,330 mm e 0,383 mm). Contudo, apresentaram diferenças significativas nas imagens microestruturais (Figuras 4.3 e 4.6), provavelmente devido ao uso do *spin coater* para o resfriamento e o espalhamento das amostras nas placas de vidro. Neste caso, o resfriamento ocorreu de forma rápida, mas mais lentamente do que o resfriamento no substrato de alumínio.

Há evidências na literatura que mostram que a evolução das alterações microestruturais é dependente do tempo e da temperatura do processo de preparação das amostras. O histórico térmico durante a preparação (duração do “aquecimento” e tempo decorrido até a varredura da imagem no AFM) influenciam a microestrutura do ligante (MENAPACE *et al.*, 2014; MENAPACE *et al.*, 2015). Além desses aspectos, PAULI *et al.* (2011) afirmam que a espessura da amostra é relevante na observação da microestrutura por AFM de ligantes asfálticos.

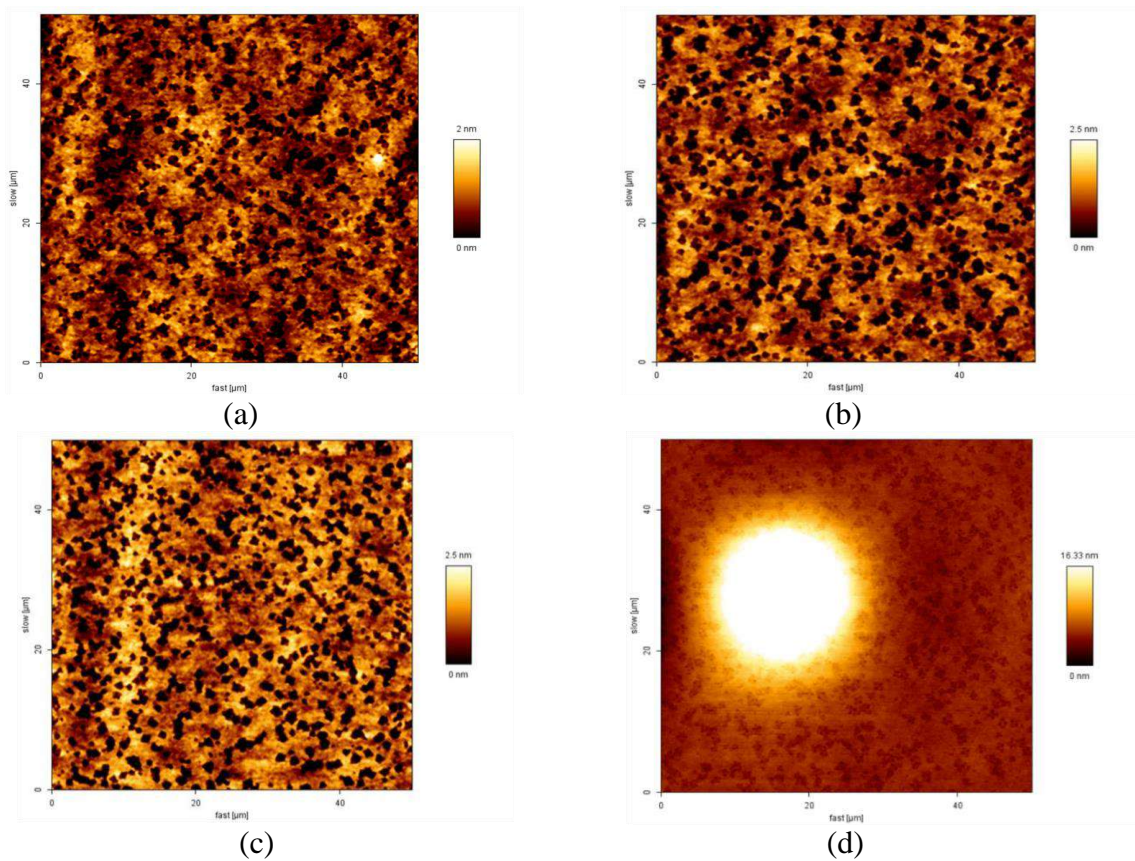


Figura 4.5 - Imagens de topografia ($50 \times 50 \mu\text{m}^2$): (a) 5 gotas, (b) 4 gotas, (c) 3 gotas e (d) 2 gotas de solução.

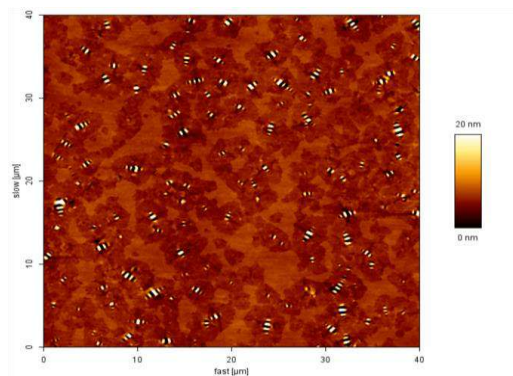


Figura 4.6 - Imagem das microestruturas do ligante CAP 50-70 virgem ($40 \times 40 \mu\text{m}^2$) obtida no AFM com o ligante que foi aquecido a 140°C e rotacionado no *spin coater* (OSMARI, 2016).

A partir da avaliação de diferentes métodos expeditos de preparação de amostras para ensaios no microscópio de força atômica, pode-se concluir que:

- Não foi possível obter imagens no AFM para as amostras produzidas com as placas de teflon e com o *Si-wafer*. Isto se deve às irregularidades na superfície das amostras, que não ficaram lisas, homogêneas e uniformes;
- As amostras produzidas em placas de alumínio apresentaram pequenas diferenças nas imagens de AFM. As espessuras destas amostras foram 0,33 mm e 0,38 mm, acima do limite mínimo proposto por PAULI *et al.* (2011). No entanto, as microestruturas obtidas não se apresentaram bem definidas e, portanto, não foram efetivas para a obtenção de imagens contendo as quatro fases (parafase, perifase, catanafase e selfase);
- A estrutura *bee* pode não ter sido observada nas amostras produzidas em placas de vidro com a solução em tolueno por causa do processo de *spin coating* para a formação do filme, pois a evaporação mais rápida do tolueno devido à centrifugação e à formação de filme de pequena espessura afetou a organização estrutural do ligante;
- A amostra produzida pelo heat cast method, que consiste em aquecer o ligante e empregar o spin coater, apresentou espessura próxima às obtidas nas placas de alumínio, acima de 0,010 mm (valor mínimo de espessura), com microestrutura muito bem definida pela imagem gerada no AFM, similar às encontradas na literatura.

A partir destas considerações, pode-se concluir que o método expedito mais apropriado para a caracterização qualitativa de microestruturas de ligantes por meio de topografia com o uso do AFM é o *heat cast method* associado ao emprego do *spin coater*.

4.4 Resultados de indentação com o uso do AFM de forma pontual: Metodologia 1

4.4.1 Imagens das amostras antes e após as nanoindentações

A imagem de topografia da Figura 4.7a mostra a microestrutura bem definida do ligante virgem antes da indentação, indicando as *bees* que foram indentadas com círculos vermelhos. A Figura 4.7c apresenta a imagem de topografia após as indentações, mostrando que as *bees* que foram indentadas sofreram alteração. As imagens de fase (Figuras 4.7b e 4.7d) mostram que as *bees* se apresentavam bem definidas antes das indentações (Figura 4.7b), diferentemente da imagem após as indentações (Figura 4.7d), em que as *bees* brancas indentadas sofreram alterações, provavelmente, como consequência da intensidade das forças que foram aplicadas (50 nN, 70 nN e 100 nN) com tempo de permanência da carga de 5s.

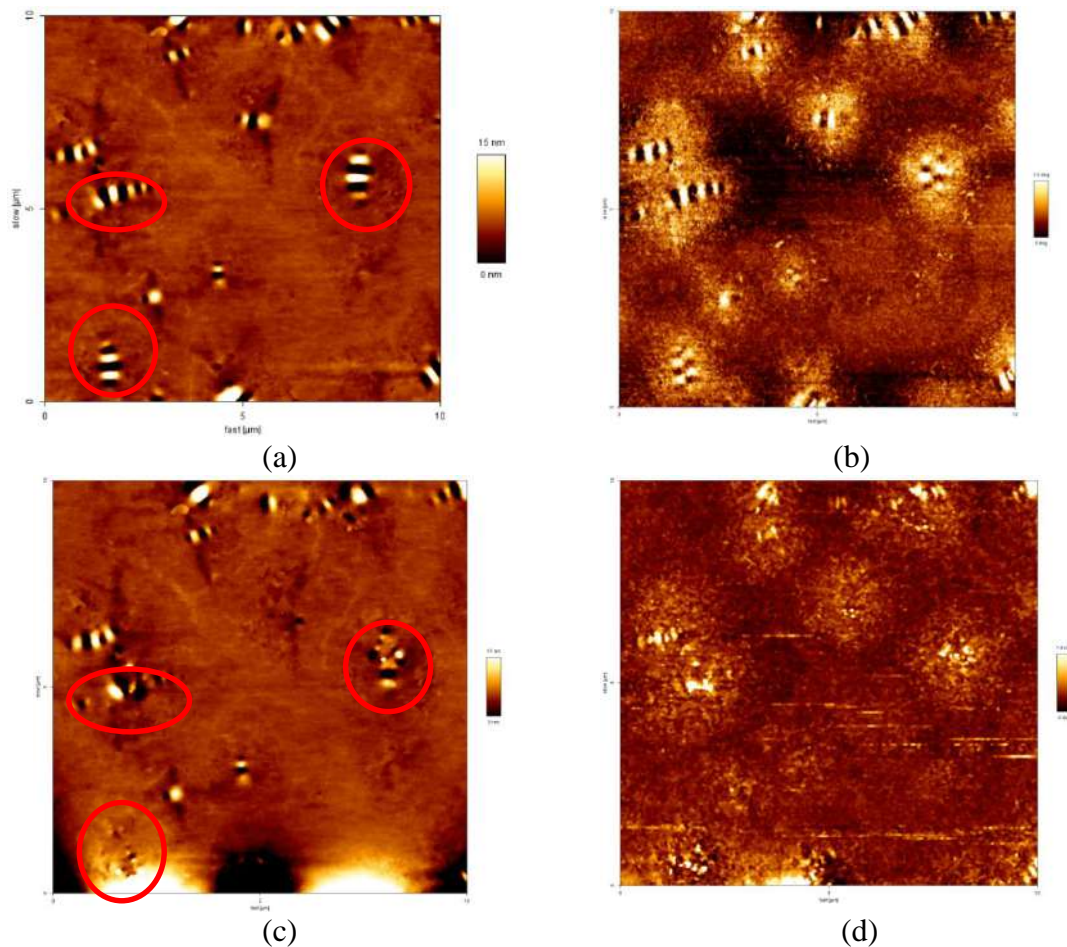


Figura 4.7 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante virgem: (a) e (c) antes das indentações; (b) e (d) após as indentações, respectivamente.

As microestruturas do ligante envelhecido no PAV aparecem bem definidas, como apresentadas nas Figuras 4.8a e 4.8b, que mostram imagens de topografia e de contraste de fase, respectivamente, antes das indentações. Estas foram realizadas nas partes brancas e pretas de algumas *bees* e em alguns pontos da parafase e da perifase com forças de 70 nN e 100 nN. As imagens das Figuras 4.8c e 4.8d apresentam a topografia e o contraste de fase, respectivamente, após as indentações. Tais imagens apresentaram alterações mais evidentes nas estruturas *bees*, como indicado em círculos na cor vermelha das Figuras 4.8c e 4.8d, não sendo identificados os locais que foram indentados na perifase e na parafase, mostrando que a magnitude de forças aplicadas não alterou tais fases, apenas as *bees*. A razão para isto, pode ser devido às diferenças de composição química entre as diferentes fases e rigidezes.

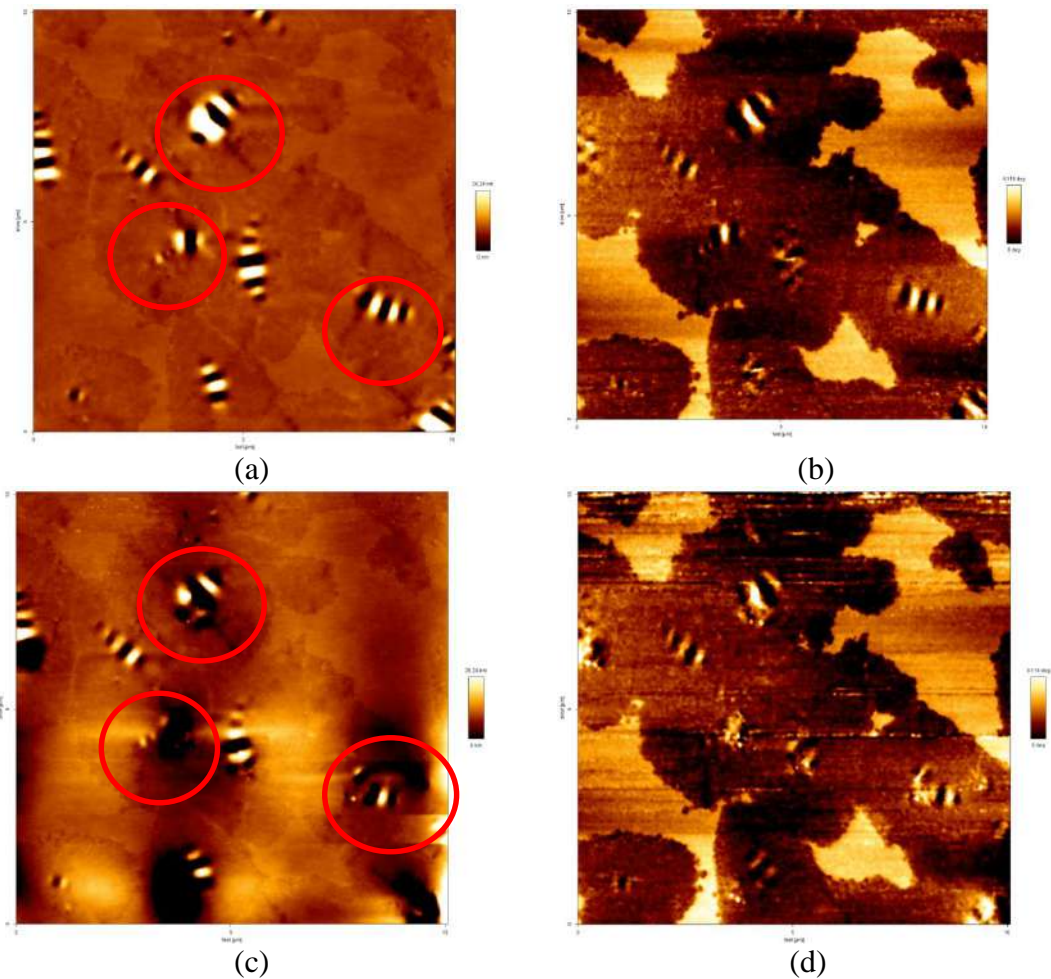


Figura 4.8 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante envelhecido: (a) e (c) antes das indentações; (b) e (d) após as indentações, respectivamente.

As Figuras 4.9a e 4.9b apresentam as imagens de topografia e de contraste de fase, respectivamente, antes da indentação, mostrando as microestruturas bem definidas do ligante rejuvenescido. Após a nanoindentação, em que foram selecionados os pontos de aplicação das forças de 70 nN e 100 nN na parafase, perifase e na *bee* branca, foi possível gerar as imagens de topografia e de contraste de fase das Figuras 4.9c e 4.9d, em que pode-se observar que ocorreram muitas mudanças na microestrutura, ou seja, as bees praticamente desapareceram. Isso pode ter sido pela magnitude de carga e pela realização de várias indentações.

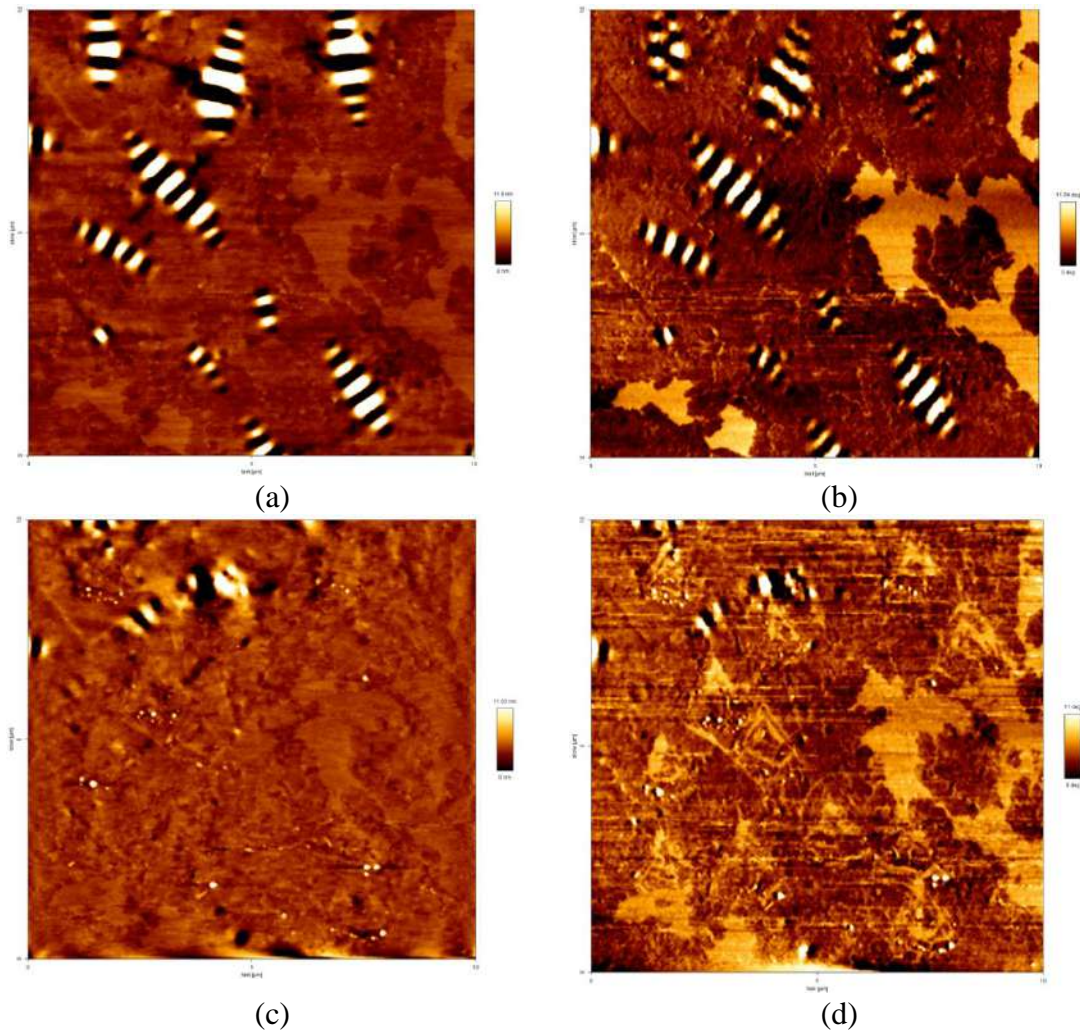
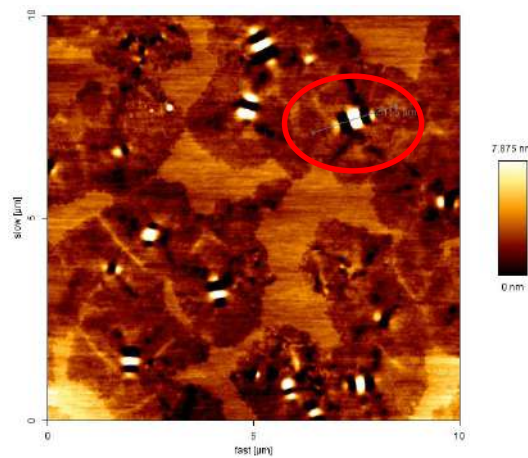


Figura 4.9 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante rejuvenescido: (a) e (c) antes das indentações; (b) e (d) após as indentações, respectivamente.

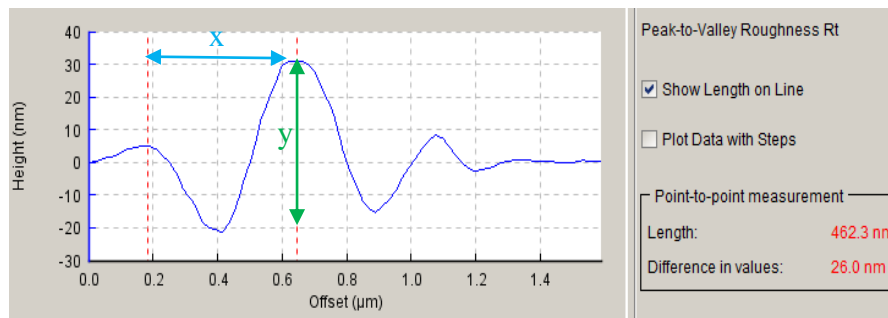
4.4.2 Perfil das *bees* em diferentes amostras

A Figura 4.10a mostra uma imagem de topografia do ligante virgem sendo destacada uma *bee*, em que foi realizado o perfil de linha (Figura 4.10b). Esse perfil representa a topografia da *bee*, com picos e vales, sendo a *bee* branca o pico e a *bee* preta o vale. A largura “x” medida entre dois picos adjacentes foi de 462,3 nm ($4,623 \times 10^{-7}$ m) e a altura “y” medida entre o maior pico e o vale mais profundo foi de 50 nm (5×10^{-8} m). Considerando que a ponta do AFM possui um raio menor que 10 nm (1×10^{-8} m) e altura de 17 μm ($1,7 \times 10^{-5}$ m) aproximadamente, pela metodologia 1 de aplicação de carga para obtenção da curva de força, a ponta provavelmente não penetra totalmente na *bee* preta, podendo trazer erros de leitura dos resultados. Além disso, a parte central da

bee branca está indicando o pico mais alto, o que foi observado em outros perfis das *bees*, mostrando que a ponta pode deslizar na parte lateral dessa *bee*.



(a)



(b)

Figura 4.10 - (a) Imagem de topografia ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) do ligante virgem com círculo em vermelho em uma das *bees* e (b) o perfil da *bee*.

A Figura 4.11a representa a imagem de topografia do ligante envelhecido e com um círculo vermelho em uma das *bees*, para evidenciar que foi realizado o perfil de linha (Figura 4.11b) nesta *bee*. A largura entre dois picos, representando a *bee* branca, foi de 485,9 nm ($4,85 \times 10^{-7}$ m) e a altura entre o maior pico e o vale mais profundo foi de 65 nm ($6,5 \times 10^{-8}$ m). Tais valores foram maiores quando comparados aos do ligante virgem (Figura 4.10b), entretanto, as mesmas avaliações das *bees* do ligante virgem podem ser aplicadas às *bees* do ligante envelhecido e do rejuvenescido, sendo também provável que a ponta não penetre totalmente na *bee* preta, podendo levar a erros de leitura dos resultados.

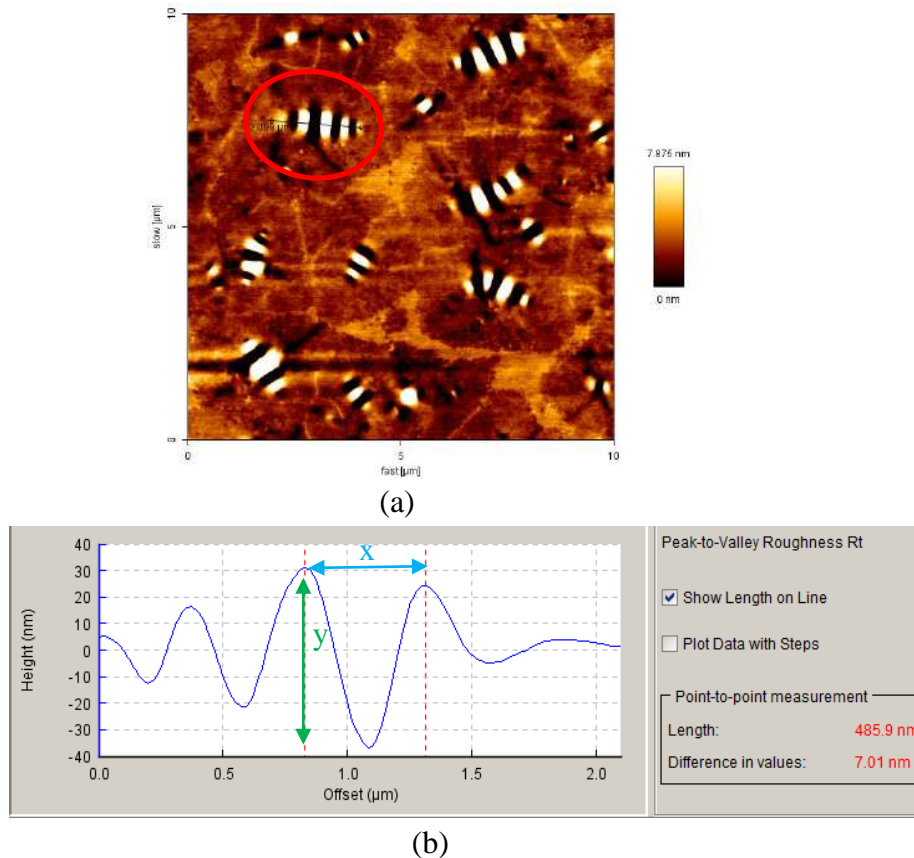


Figura 4.11 - (a) Imagem de topografia ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) do ligante envelhecido com círculo em vermelho em uma das *bees* e (b) o perfil da *bee*.

A Figura 4.12a apresenta uma imagem de topografia do ligante rejuvenescido com destaque para uma das *bees*, que está com um círculo vermelho aos seu redor. O perfil de linha da *bee* (Figura 4.12b) mostra que o *offset* (largura entre os dois picos mais altos) é de 359,3 nm ($3,593 \times 10^{-7}$ m) e a distância entre o pico mais alto e o vale mais profundo é de 45 nm ($4,5 \times 10^{-8}$ m). Tais valores são menores quando comparados aos perfis de linha do ligante virgem e do envelhecido.

A Tabela 4.2 apresenta valores de “x” e de “y” (*offset* e maior distância entre pico e vale, respectivamente) correspondentes aos perfis de linha de quatro *bees* nas diferentes condições de envelhecimento avaliadas. Além desses valores, foram calculados as médias e os desvios padrões. Como mostrado na tabela, os valores médios e desvios padrões de “x” e de “y” das *bees* do material envelhecido são maiores em relação aos valores correspondentes aos materiais virgem e rejuvenescido, exceto para o desvio padrão de “y” do envelhecido que apresentou valor menor em relação às outras condições. Portanto, a análise morfológica, incluindo a análise das distâncias de picos e vales das *bees* das

microestruturas do ligante nas diferentes condições, não interferem no processo de obtenção de propriedades mecânicas das diferentes fases existentes no ligante.

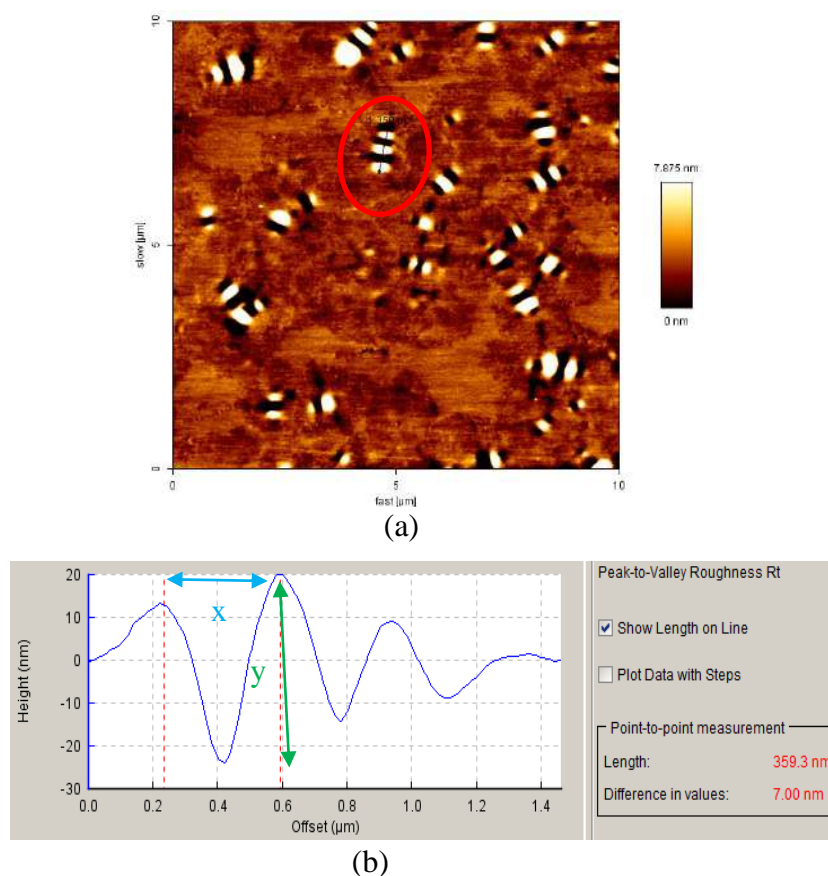


Figura 4.12 - (a) Imagem de topografia (10 x 10 μm²) do ligante rejuvenescido com círculo em vermelho em uma das *bees* e (b) o perfil da *bee*.

Tabela 4.2 - Valores de “x” e de “y” correspondentes as *bees* nas diferentes condições de envelhecimento do ligante: virgem, envelhecido e rejuvenescido.

Ligante/ Perfil das <i>Bees</i>	Virgem		Envelhecido		Rejuvenescido	
	x (m)	y (m)	x (m)	y (m)	x (m)	y (m)
1	4,62 x 10 ⁻⁷	5,00 x 10 ⁻⁸	4,14 x 10 ⁻⁷	4,5 x 10 ⁻⁸	3,59 x 10 ⁻⁷	4,50 x 10 ⁻⁸
2	3,93 x 10 ⁻⁷	4,00 x 10 ⁻⁸	4,85 x 10 ⁻⁷	6,5 x 10 ⁻⁸	3,96 x 10 ⁻⁷	4,00 x 10 ⁻⁸
3	3,57 x 10 ⁻⁷	3,5 x 10 ⁻⁸	6,11 x 10 ⁻⁷	1,00 x 10 ⁻⁷	5,10 x 10 ⁻⁷	6,00 x 10 ⁻⁸
4	3,78 x 10 ⁻⁷	3,00 x 10 ⁻⁸	4,67 x 10 ⁻⁷	8,00 x 10 ⁻⁸	4,16 x 10 ⁻⁷	5,4 x 10 ⁻⁸
Média	3,98 x 10 ⁻⁷	3,98 x 10 ⁻⁸	4,94 x 10 ⁻⁷	7,25 x 10 ⁻⁸	4,2 x 10 ⁻⁷	4,98 x 10 ⁻⁸
Desvio Padrão	3,94 x 10 ⁻⁸	3,94 x 10 ⁻⁸	7,23 x 10 ⁻⁸	1,75 x 10 ⁻⁸	5,56 x 10 ⁻⁸	7,75 x 10 ⁻⁸

4.4.3 Deformações com diferentes forças

Os gráficos das Figuras 4.13, 4.14 e 4.15 representam a deformação em cada ponto correspondente ao tempo de permanência de carga de (0s, 1s, 1,2s, 1,4s e 5s) e para as diferentes forças constantes aplicadas (50 nN, 70 nN e 100 nN), nos diferentes ligantes virgem, envelhecido e rejuvenescido, respectivamente e, para as fases perifase, parafase, *bee* branca e *bee* preta.

A deformação das fases perifase e parafase aumentou com o tempo, como pode ser visto nas Figuras 4.13a e 4.13b, porém a deformação sofrida pela *bee* branca ocorreu em uma ordem inversa, ou seja, a deformação diminuiu, para as cargas de 50 nN e 100 nN, com o aumento do tempo (Figura 4.13c). Já com a carga de 70 nN, a deformação se manteve praticamente constante, com o aumento do tempo de 1s até 5s (Figura 4.13c). Também observou-se uma leve redução na deformação da *bee* preta para as diferentes condições de carregamento (Figura 4.13d).

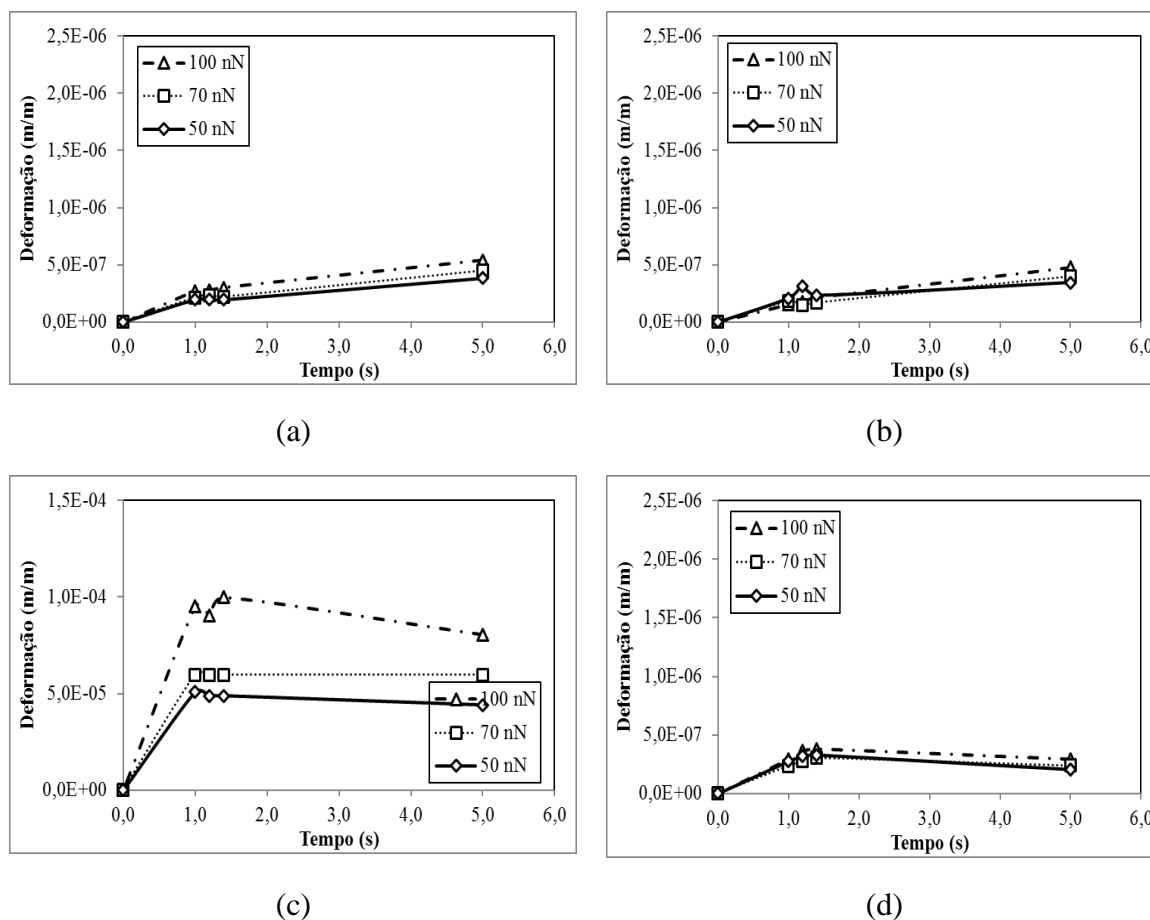


Figura 4.13 - Gráficos de Deformação x Tempo do ligante virgem das diferentes fases: (a) perifase, (b) parafase, (c) *bee* branca e (d) *bee* preta.

Uma possível explicação para o que ocorreu com a deformação nas *bees* brancas e *bees* pretas é o tamanho da ponta do AFM, como foi comentado no item 4.4.2 sobre os perfis das *bees*, e a forma piramidal dessa ponta: quando o modo contato é acionado, a ponta penetra e varia a área que está penetrando. À medida que essa ponta desce sobre a superfície a ser indentada, a área aumenta e conseqüentemente a tensão aplicada diminui, causando problemas para a leitura dos dados com a metodologia 1 descrita no item 3.5.2.1.

A deformação do material envelhecido cresceu à medida que aumentou o tempo de carregamento para a maioria das fases indentadas: perifase (Figura 4.14a), parafase (Figura 4.14b) e *bee* branca (4.14c). Em contrapartida, houve uma redução na deformação da *bee* preta para a aplicação de carga de 100 nN (Figura. 4.14d), de 1,4s a 5s, mostrando uma tendência semelhante ao que ocorreu com a deformação das *bees* do material virgem.

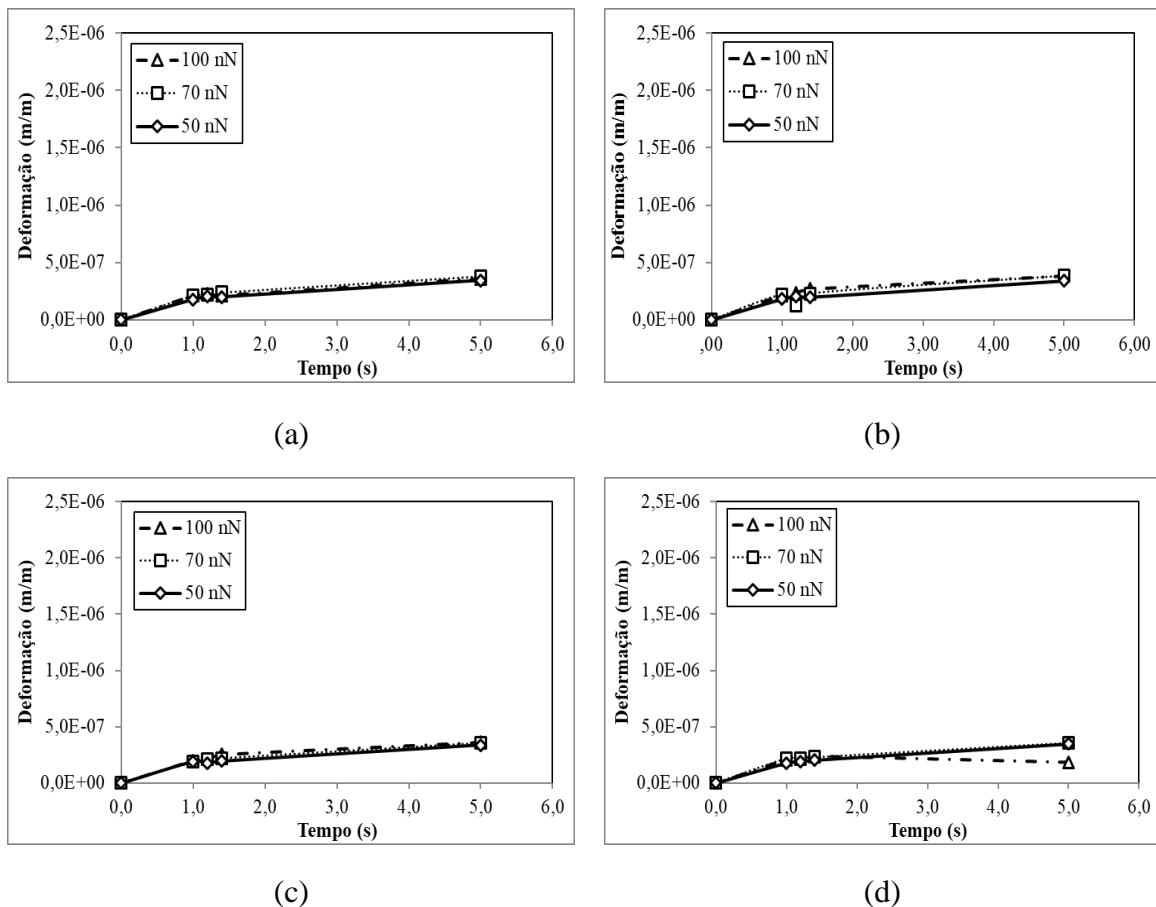


Figura 4.14 - Gráficos de Deformação x Tempo do ligante envelhecido das diferentes fases: (a) perifase, (b) parafase, (c) *bee* branca e (d) *bee* preta.

As deformações do material rejuvenescido (Figura 4.15) foram maiores do que as do ligante nas condições virgem e envelhecido, indicando que o material foi menos rígido nesta condição.

Para a maioria dos casos (Figuras 4.15a, 4.15b, 4.15c e 4.15d), as deformações de todas as fases aumentaram com o aumento da força e do tempo de permanência da carga. Porém, foi observada uma leve redução na deformação da perifase, da parafase e da *bee* branca durante o intervalo de 1s a 1,4s (Figuras 4.15a, 4.15b, 4.15c). Isso aconteceu provavelmente devido a falta de continuidade de leitura dos dados da metodologia 1.

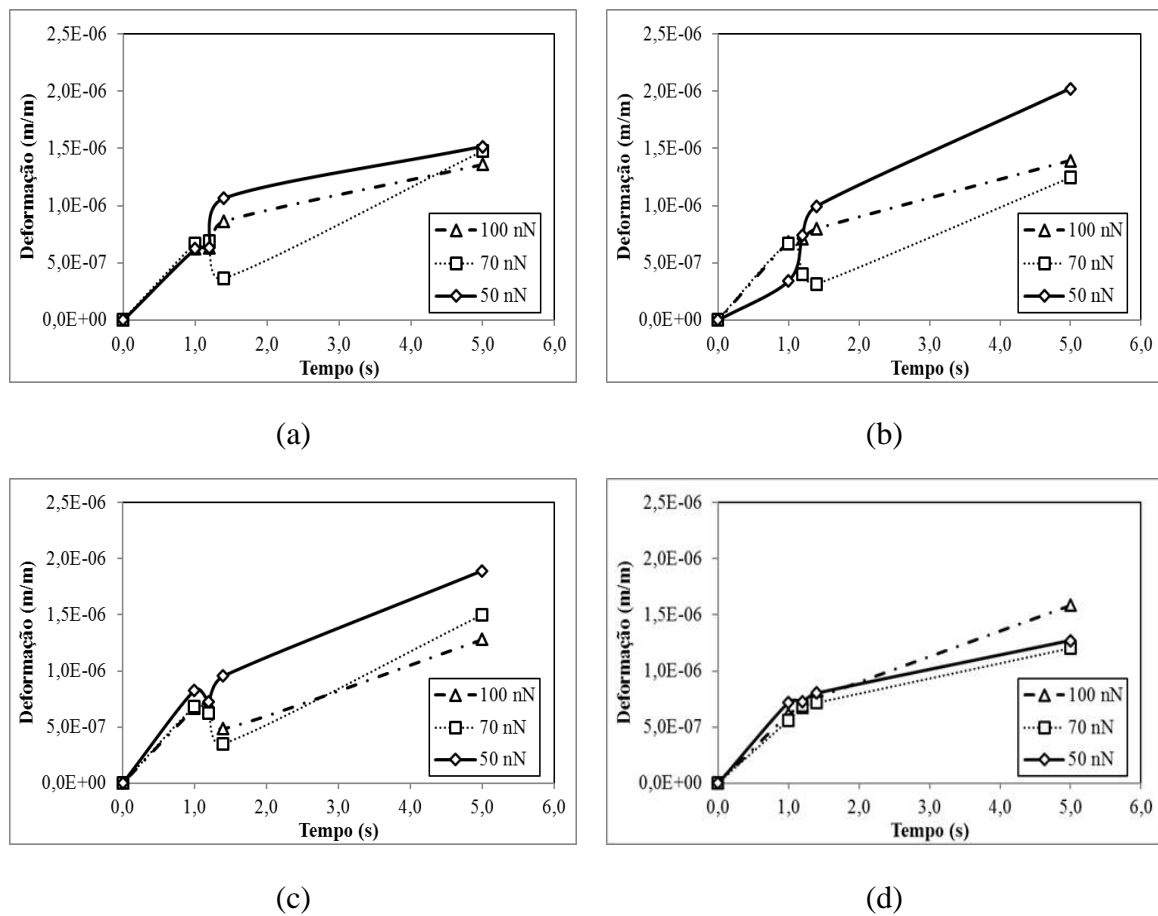


Figura 4.15 - Gráficos de Deformação x Tempo do ligante rejuvenescido das diferentes fases: (a) perifase, (b) parafase, (c) *bee* branca e (d) *bee* preta.

4.4.4 Fluência versus Força

As Figuras 4.16, 4.17 e 4.18 mostram os gráficos correspondentes aos ensaios de *creep compliance* (fluência), realizados com o AFM, com cargas de 50 nN, 70 nN e 100 nN, nas diferentes fases (perifase, parafase, *bee* branca e *bee* preta) e condições do ligante

(virgem, envelhecido e rejuvenescido) e com tempos de permanência de carga variando de 1 a 5 s.

A Figura 4.16 representa o gráfico de *creep compliance* (1/kPa) na condição virgem do ligante para diferentes tempos de aplicação de carga. Como mostrado, o *creep* apresentou maiores valores para o tempo de 5s. Entre as fases, a que teve maior *creep* foi a *bee* branca (Figura 4.16c), seguida da perifase (Figura 4.16a), da parafase (Figura 4.16b) e da *bee* preta (Figura 4.16d). Isso revela que cada fase possui propriedades mecânicas distintas.

Os valores de fluência (*creep*) obtidos para uma mesma fase foram bastante semelhantes para a perifase e a *bee* preta, independente da magnitude da carga aplicada, indicando que todas as cargas aplicadas nestas fases geraram respostas mecânicas do material dentro dos limites de linearidade. Por outro lado, a parafase e a *bee* branca apresentaram valores de fluência (*creep*) variáveis para a carga de 50 nN, quando comparadas aos das outras cargas. Isso pode ser devido a algum erro de leitura da ponta, durante o ensaio de nanoindentação para essa carga e fases, especificamente, ou devido à média entre os valores calculados que gerou uma dispersão nos resultados.

Os gráficos das Figuras 4.17a, 4.17b, 4.17c e 4.17d representam os valores de fluência (*creep*) para as diferentes fases (perifase, parafase, *bee* branca e *bee* preta, respectivamente) do material envelhecido para as diferentes cargas aplicadas (50 nN, 70 nN e 100 nN). Tais valores foram menores em relação às fluências do material virgem e do rejuvenescido, indicando maior rigidez do ligante, independentemente da carga aplicada, para o mesmo tempo de permanência de aplicação dessa carga.

Para todas as fases, os valores de fluência (*creep*) aumentaram com o tempo de aplicação de carga, indicando o comportamento viscoelástico destas fases.

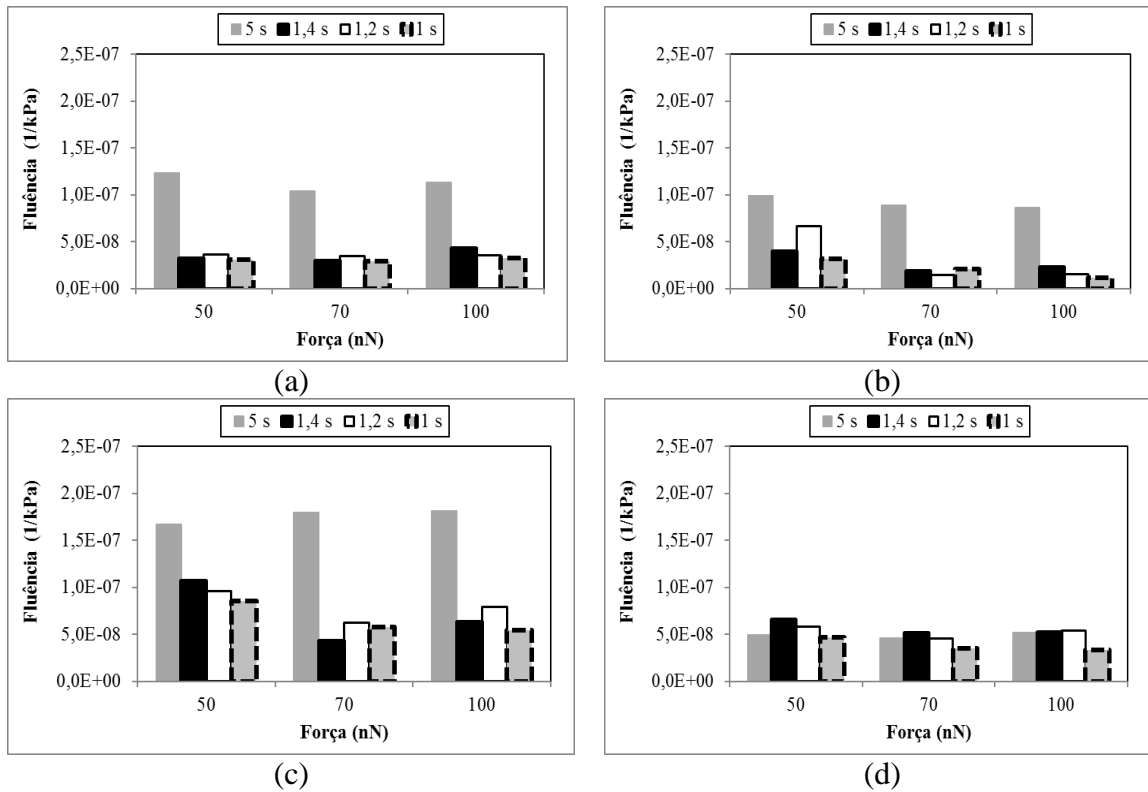


Figura 4.16 - Gráficos de Fluência x Força do ligante virgem das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) *bee* branca; (d) *bee* preta.

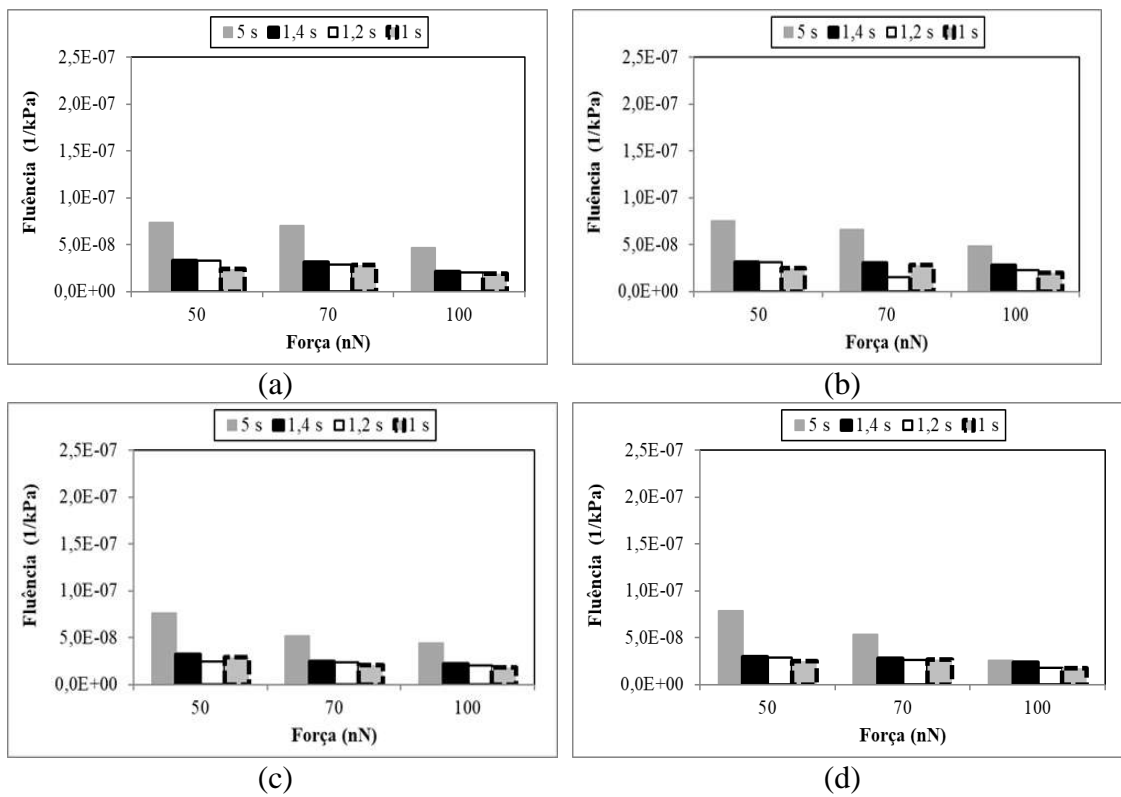


Figura 4.17 - Gráficos de Fluência x Força do ligante envelhecido das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) *bee* branca; (d) *bee* preta.

Verificou-se também, que os valores de fluência (Figura 4.18) na condição rejuvenescida foram superiores aos das outras condições virgem e envelhecida. Isso pode ser devido às propriedades do agente rejuvenescedor conferidas ao ligante envelhecido, que forneceram maior fluidez ao material. Além disso, pode-se observar que, para o tempo de 5s, o maior valor de fluência foi para a parafase (Figura 4.18b), seguida da *bee* branca (Figura 4.18c), perifase (Figura 4.18a) e *bee* preta (Figura 4.18d). Ao contrário do comportamento da fluência (*creep*) do material virgem, os valores de *creep* do rejuvenescido, em todas as fases, foram diminuindo com o aumento da aplicação de carga, quando são comparados os mesmos tempos de aplicação de carga. Uma explicação para isto, pode ser devido ao formato da ponta ser piramidal, diminuindo, desta forma a tensão com o aumento do tempo e da aplicação de carga.

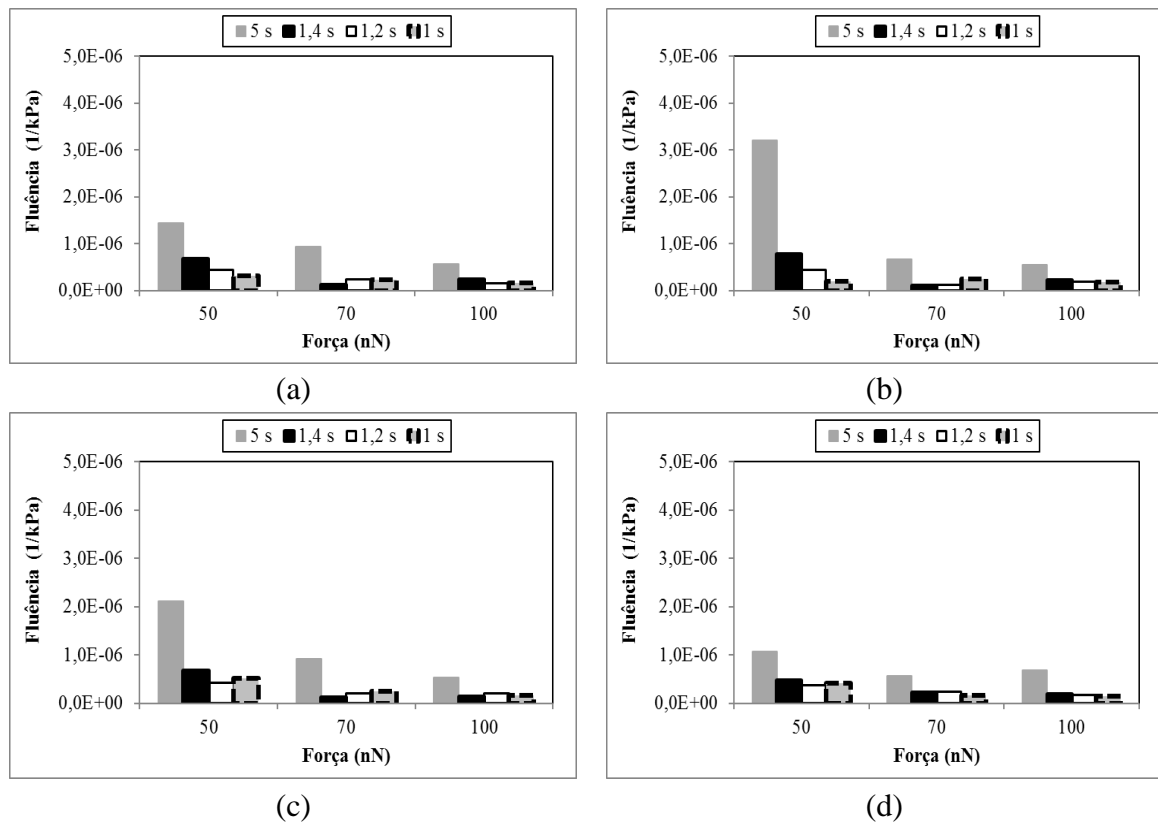
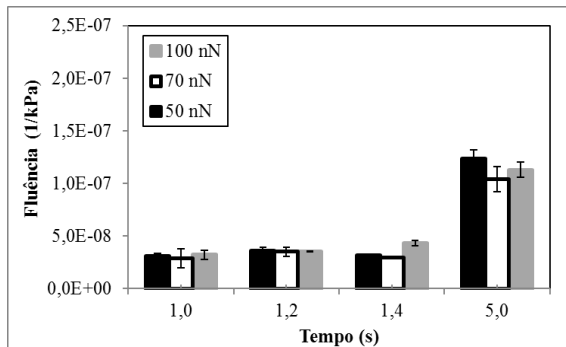


Figura 4.18 - Gráficos de Fluência x Força do ligante rejuvenescido das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) *bee* branca; (d) *bee* preta.

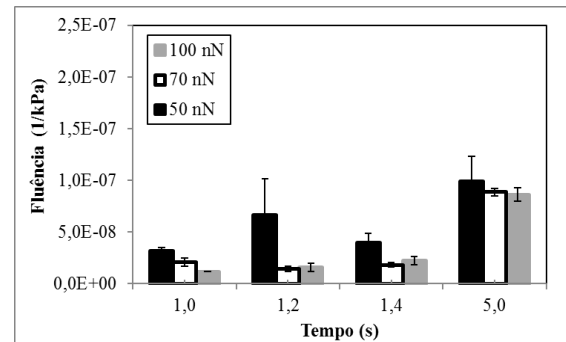
4.4.5 Fluência versus Tempo

Para a perifase, os gráficos de fluência versus tempo da Figura 4.19, correspondentes aos ensaios realizados no material virgem, apresentaram valores de

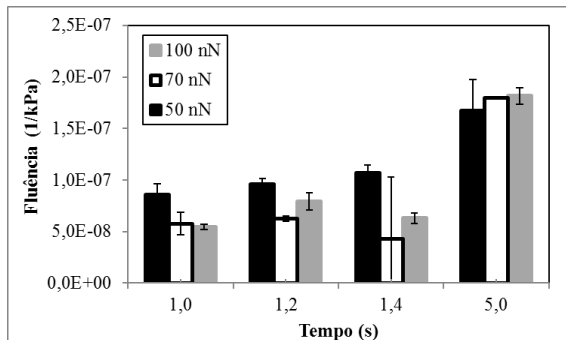
fluência semelhantes entre os tempos de 1s a 1,4s, porém, menores com relação ao tempo de 5s (Figura 4.19a). Diferentemente da perifase, a parafase apresentou valores de fluência (*creep*) variáveis de 1s a 5s para todas as magnitudes de cargas aplicadas, como mostra a Figura 4.19b. Já a *bee* branca apresentou valores crescentes de fluência (*creep*) para as forças de 50 nN e 100 nN, porém, foi observada uma dispersão muito grande para a força de 70 nN e tempo de 1,4s (Figura 4.19c). A *bee* preta apresentou valores de fluência (*creep*) crescentes (Figura 4.19d) para as diferentes aplicações de carga, relacionadas ao intervalo de tempo de 1s a 1,4s. No entanto, houve dispersões muito grandes para o tempo de 5s, que podem ser provenientes da forma da ponta e de obtenção dos dados.



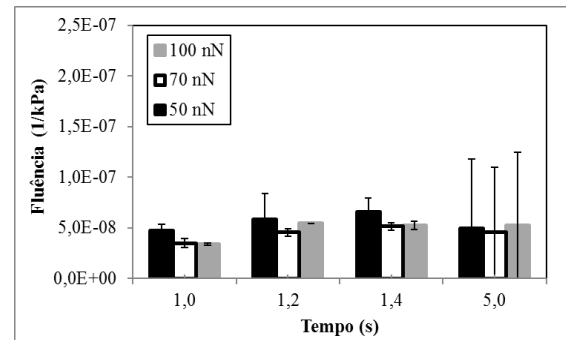
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 4.19 - Gráficos de Fluência x Tempo do ligante virgem das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) *bee* branca; (d) *bee* preta.

A fluência do material envelhecido se mostrou bastante semelhante, para os tempos de 1s a 1,4s e para todas as fases (Figuras 4.20a, 4.20b, 4.20c e 4.20d), com exceção do tempo de 5s, em que foi maior para todos os casos dos gráficos de fluência do material

envelhecido com relação aos outros tempos. Isso mostra que a fluência aumentou com o tempo, característica de materiais viscoelásticos. Porém, os valores de fluência foram menores em relação aos das outras condições do ligante, mostrando que esse material foi de fato o mais rígido. Por fim, com relação às intensidades das forças aplicadas, nos tempos de 5s de permanência de carga, os valores de fluência foram reduzindo com o crescimento da carga, não caracterizando uma propriedade fundamental do material.

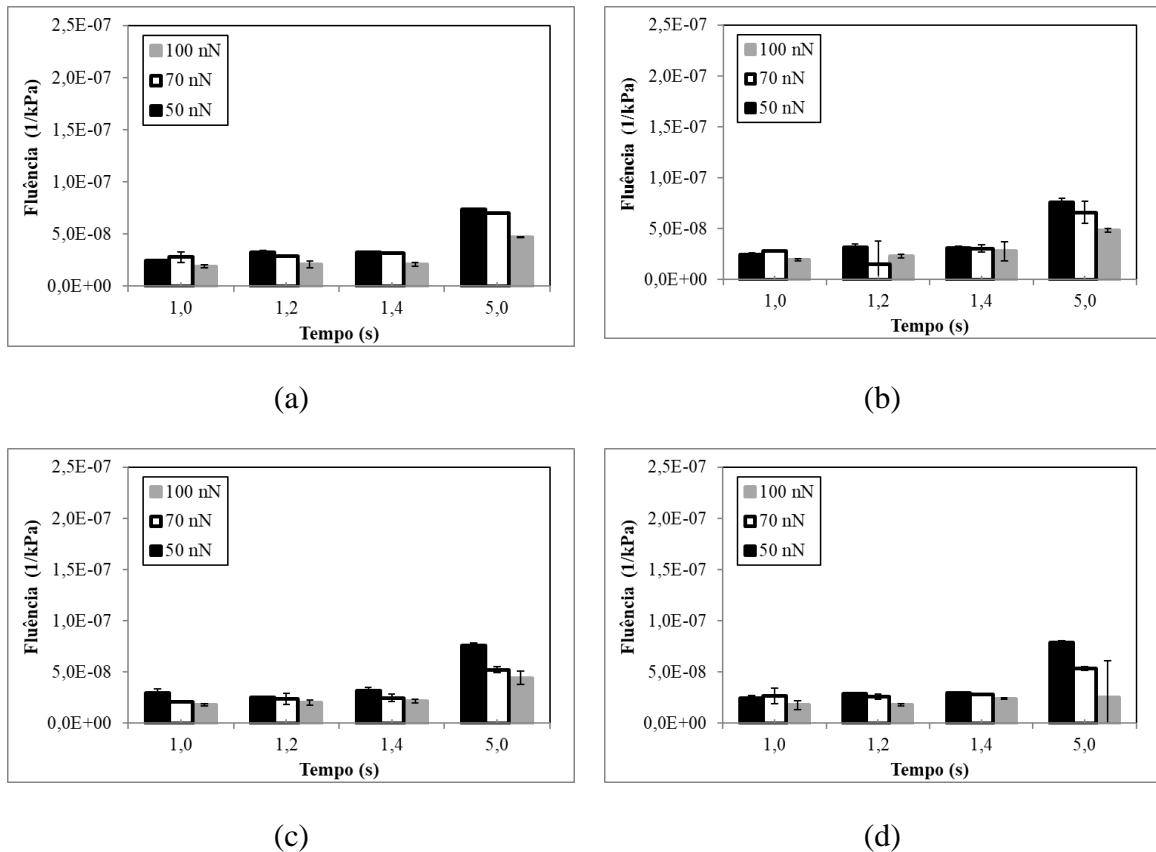


Figura 4.20 - Gráficos de Fluência x Tempo do ligante envelhecido das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) *bee* branca; (d) *bee* preta.

Os gráficos de fluência do material rejuvenescido estão apresentados nas Figuras 4.21a, 4.21b, 4.21c e 4.21d para as fases: perifase, parafase, *bee* branca e *bee* preta, respectivamente. Estes gráficos mostram um crescimento da fluência com a evolução do tempo para as diferentes cargas aplicadas. Contudo, para a carga de 50 nN, os valores foram bem maiores do que os resultados de fluência para as cargas de 70 nN e 100 nN. Com essas duas últimas cargas, houve um decréscimo da fluência para um dado tempo. Isso pode ser devido à forma da ponta e à metodologia de ensaio 1 que foi aplicada.

Considerando o que foi observado nos dados obtidos com o uso da metodologia 1 para as diferentes condições de envelhecimento e as inconstâncias nos resultados de fluência, decidiu-se que seria necessário o desenvolvimento de uma metodologia alternativa de aquisição de dados descrita na seção 3.5.2.2 sobre a Metodologia 2. Os resultados desta metodologia alternativa são apresentados na seção a seguir.

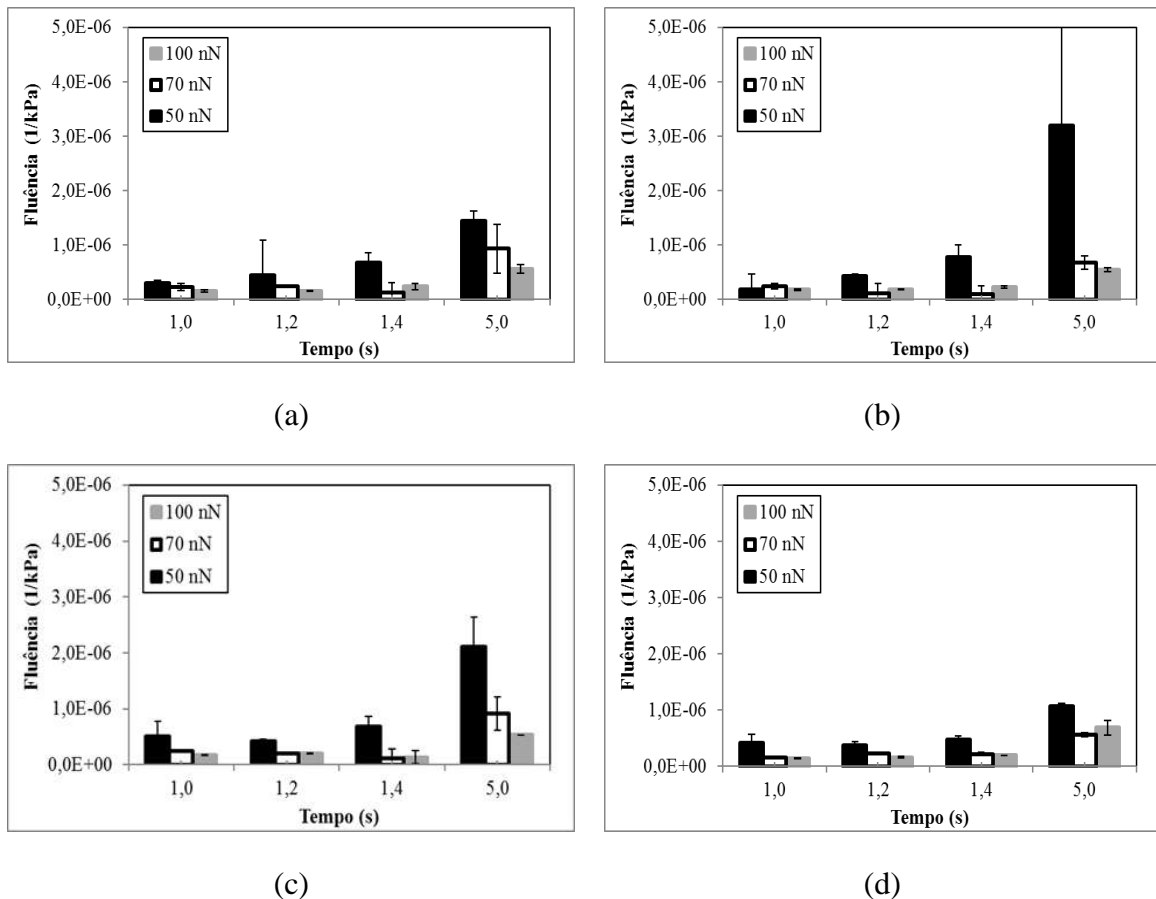


Figura 4.21 - Gráficos de Fluência x Tempo do ligante rejuvenescido das diferentes fases: (a) perifase; (b) parafase; (c) *bee* branca; (d) *bee* preta.

4.5 Resultados de indentação com o uso do AFM de forma contínua: Metodologia 2

4.5.1 Imagens das amostras antes e após as nanoindentações

As imagens de algumas microestruturas do ligante virgem estão apresentadas na Figura 4.22. As *bees* destacadas com círculos vermelhos foram indentadas com carga de 100 nN (Figura 4.22a). Por meio das imagens de contraste de fase (Figuras 4.22b e 4.22d), é possível identificar com clareza a perifase e a parafase, mostrando que existem diferenças visuais evidentes. A parafase tem uma cor amarelada e a perifase é mais

amarronzada. A imagem topográfica da microestrutura após as indentações mostrou que as *bees* aparecem parcialmente (Figura 4.22c), porém, na imagem de contraste de fase (Figura 4.22d), o formato das *bees* não é evidente, como se estas estivessem “mergulhado” na perifase após as indentações. Além disso, as outras fases se mantiveram intactas.

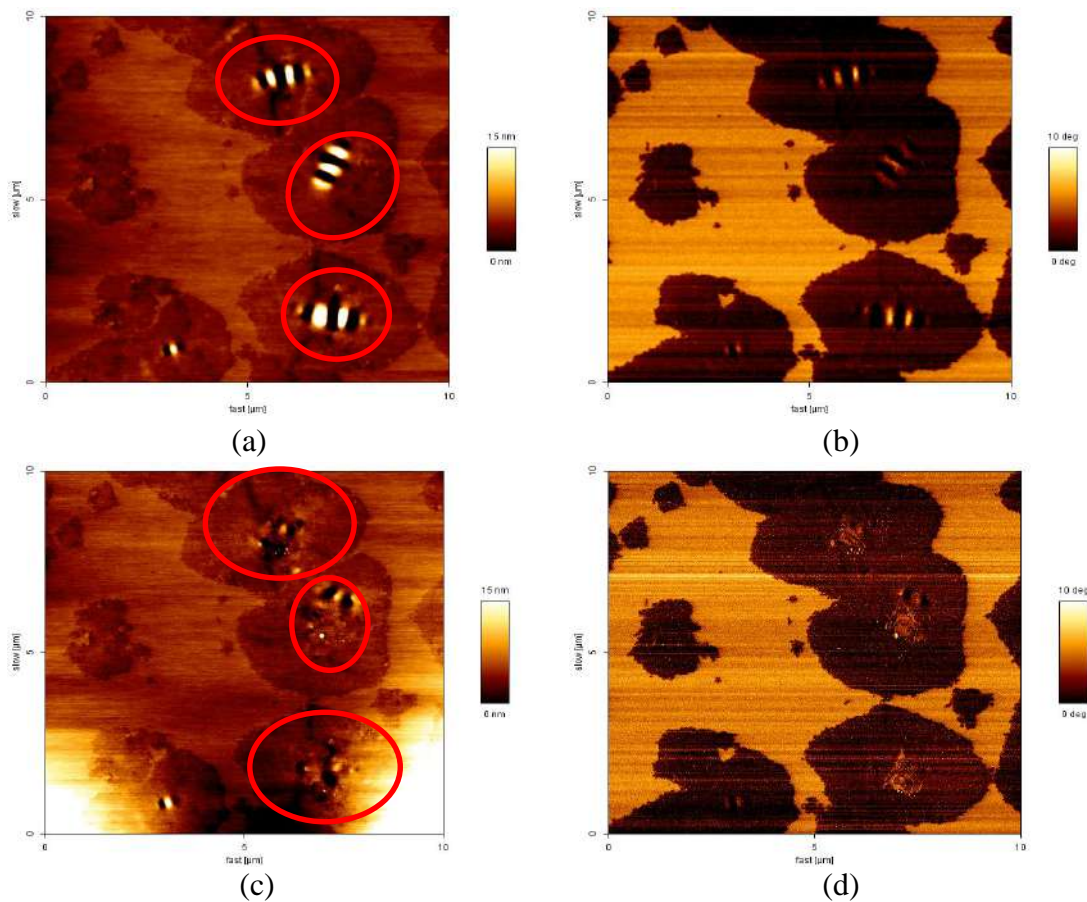


Figura 4.22 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante virgem: (a) e (b) antes das indentações, (c) e (d) após as indentações, respectivamente.

Num estudo realizado por Dourado *et al.* (2012), com ligante asfáltico, em que nanoindentações foram feitas em 5 diferentes pontos selecionados usando forças de 10 nN, 20 nN, 25 nN, 30 nN e 40 nN, não identificaram modificação estrutural no ligante avaliado após as indentações. Este fato pode estar associado à aplicação de cargas, à composição química de cada fase ou ao arranjo entre as moléculas.

A Figura 4.23 mostra as imagens de topografia e de contraste de fase do material envelhecido antes e após as nanoindentações. Duas *bees* estão no interior de círculos em vermelho, indicando que estas foram indentadas com carga de 100 nN (Figura 4.23a). A

perifase e a parafase estão bastante nítidas nas imagens de contraste de fase (Figura 4.23b e 4.23d), nas cores marron e amarela, respectivamente. A imagem de topografia após as nanoindentações (Figura 4.23c) mostra que as *bees* “mergulharam” parcialmente na perifase, no entanto, na imagem de contraste de fase (Figura 4.23d), não se consegue ver formato algum de *bee*. Isso mostra que esta fase “mergulhou” na amostra, porém não se sabe se a *bee* reaparecerá após algum tempo, pois não foram obtidas imagens adicionais depois de um tempo de descanso. Este estudo está planejado como pesquisa futura.

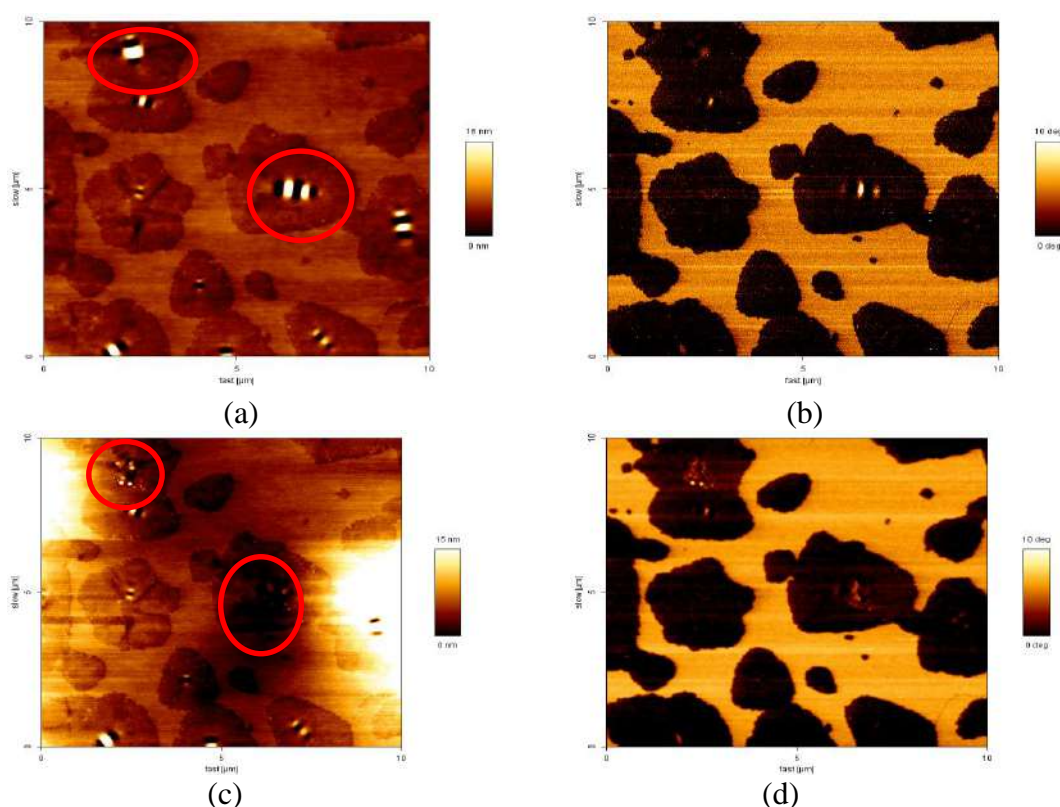


Figura 4.23 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante envelhecido: (a) e (b) antes das indentações, (c) e (d) após as indentações, respectivamente.

A Figura 4.24 apresenta as imagens de topografia e de contraste de fase, antes e após as nanoindentações do ligante rejuvenescido, indicando, com o círculo vermelho, a *bee* que foi indentada com carga de 100 nN (Figura 4.24a). Também pode ser observado, na imagem de contraste de fase, que as *bees* (Figura 4.24b) estão mais destacadas do que nas imagens dos outros ligantes, enquanto as outras fases (parafase e perifase) encontram-se nas cores amarela e marron. Já a imagem de topografia após a nanoindentação (Figura 4.24c) mostrou apenas resquícios da *bee*, portanto, esta sofreu uma mudança em sua estrutura, como também está indicando a imagem da Figura 4.24d.

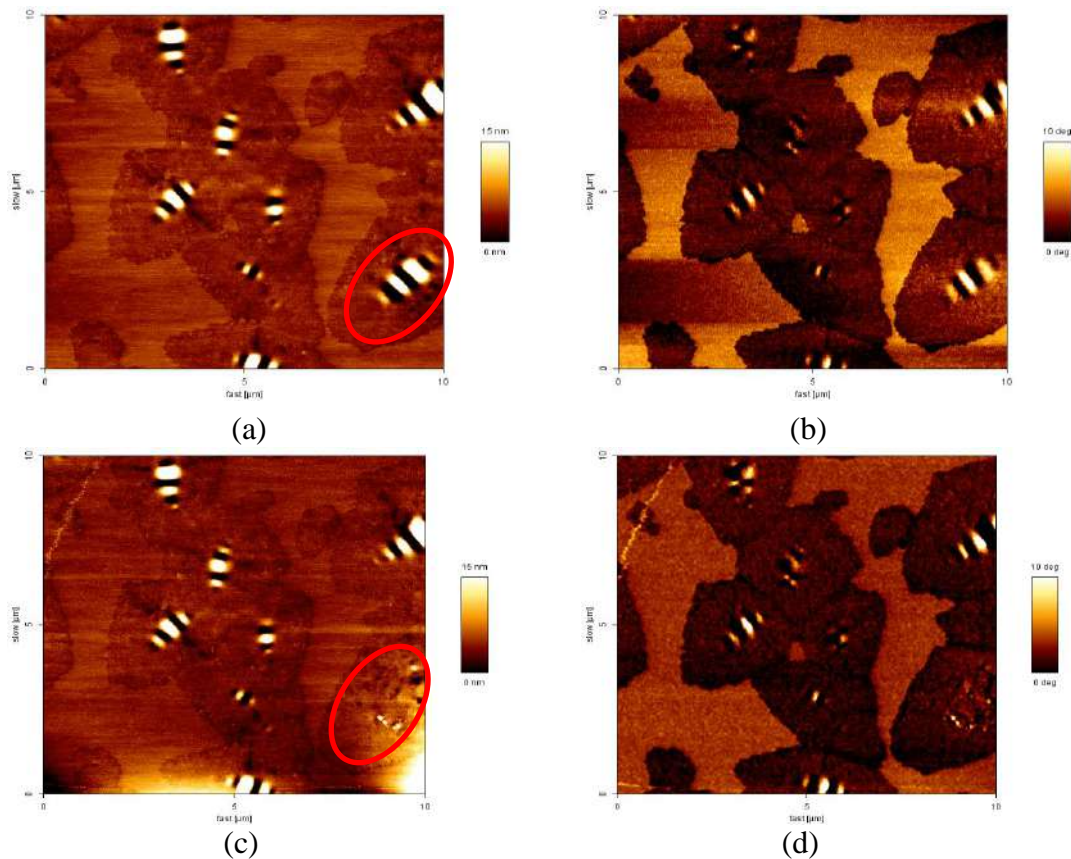


Figura 4.24 - Imagens de Topografia e de Contraste de fase do ligante rejuvenescido: (a) e (b) antes da endentação, (c) e (d) após a endentação, respectivamente.

4.5.2 Deformações com diferentes forças e verificação do regime linear

Para o cálculo da deformação, o deslocamento medido a partir do perfil de linha de cada nanoindentação para uma dada condição de envelhecimento foi dividido pela média das espessuras das 12 amostras ensaiadas nesta condição específica de envelhecimento. A Tabela 4.3 mostra as espessuras médias e os desvios padrões das medidas. O ligante envelhecido teve a menor espessura média e o menor desvio padrão, enquanto que o ligante rejuvenescido apresentou a maior espessura média e o maior desvio padrão. A justificativa para isso, pode ser devido à quantidade variável de ligante que é colocada sobre a placa de vidro durante a fabricação das amostras.

Com base na metodologia 2, a continuidade da leitura dos dados no AFM permitiu a construção das curvas de deformação até 12,8s, diferentemente da metodologia 1, na qual não era possível obter a curva completa, mas apenas pontos relacionados ao tempo de permanência de carga. Além disso, a leitura dos dados na metodologia 1 foi afetada pela interferência das várias nanoindentações realizadas na mesma microestrutura,

causando provavelmente leituras errôneas. Isso corrobora com o estudo realizado por VEYTSKIN (2015), que afirma que se deve evitar a realização de indentações em distâncias muito próximas, o que pode resultar em concentrações de tensões residuais, perfis de superfície irregulares, erros na detecção de superfícies, acarretando em resultados distorcidos.

Tabela 4.3 - Média das espessuras das amostras e desvios padrões dos ligantes nas diferentes condições.

Condição do ligante	Espessura		Desvio padrão
	(m)	(μm)	(μm)
Virgem	0,0002334	233,4	97,00
Envelhecido	0,0001840	184,0	78,00
Rejuvenescido	0,0002060	206,0	318,00

Com a mudança para a metodologia 2, foi possível obter as curvas de deformação, sendo realizadas menos nanindentações para cada microestrutura ou imagem gerada no AFM (máximo de 4), proporcionando maior confiabilidade nos resultados obtidos.

Para avaliar a linearidade das respostas dos constituintes do ligante, forças constantes de 20 nN, 30 nN, 40 nN, 50 nN, 70 nN e 100 nN foram aplicadas durante os ensaios de fluência, com a metodologia 2 desenvolvida nesta tese. Os resultados apresentados nas Figuras 4.25a, 4.25b, 4.26a, 4.26b, 4.27a, 4.27b demonstram que os requisitos dos princípios de superposição e homogeneidade descritos nas Equações 2.2 e 2.3, do item 2.8 da revisão bibliográfica, foram atendidos, para cada condição do ligante. Assim, essas magnitudes de carga foram aplicadas nos ensaios de nanoindentação para determinar a propriedade viscoelástica linear (*creep compliance*) dos constituintes do ligante nas condições virgem, envelhecido e rejuvenescido.

Com relação às condições de envelhecimento do ligante, o material envelhecido (Figura 4.26) apresentou menores deformações quando comparado com o virgem e o rejuvenescido. No entanto, o ligante rejuvenescido (Figura 4.27) deformou mais em relação às condições virgem (Figura 4.25) e envelhecida. Tal comportamento se assemelha ao que foi visto durante os ensaios de MSCR, no item 4.2, em que o ligante rejuvenescido apresentou maior deformação, seguido pelo virgem e pelo envelhecido, mesmo com aplicações de tensões muito maiores (40 Pa, 80 Pa, 100 Pa e 120 Pa) e por serem ensaios totalmente distintos.

A Figura 4.25 apresenta as curvas de deformação versus tempo do ligante asfáltico na condição virgem, para todas as fases de sua microestrutura (perifase, parafase, *bee* branca e *bee* preta). Para a verificação do regime linear da parafase, perifase e *bee* branca, utilizou-se uma faixa de carregamento de 30 nN a 100 nN. Para a *bee* preta, no entanto, foi aplicada uma faixa de 20 nN a 70 nN. Essa última fase foi a mais difícil para se obter os dados. Isso pode ser devido ao tamanho da *bee* preta e por esta estar geralmente compreendida entre as *bees* brancas. Além disso, a forma piramidal da ponta do AFM pode ter contribuído para a dificuldade de obtenção das curvas de deformação das *bees*. Assim, as deformações da *bee* preta foram as menores, para a condição do ligante virgem (Figura 4.25).

A Figura 4.26 mostra as curvas de deformação do material envelhecido, para todas as fases da microestrutura em que foi observado o comportamento linear a partir dos princípios de superposição e homogeneidade. A linearidade da parafase foi observada em uma faixa de carregamento de 30 nN a 70 nN. As outras fases, no entanto, tiveram comportamento linear em uma faixa de carregamento de 20 a 50 nN. A obtenção das curvas da *bee* preta também apresentou as mesmas dificuldades que foram abordadas para o ligante virgem.

As curvas de deformação do ligante rejuvenescido (Figura 4.27) para todas as fases, atenderam aos princípios de homogeneidade e de superposição para cargas entre 30 nN e 100 nN, indicando o comportamento viscoelástico linear do material. Assim como para as outras condições de envelhecimento, houve dificuldade para a obtenção das curvas da *bee* preta.

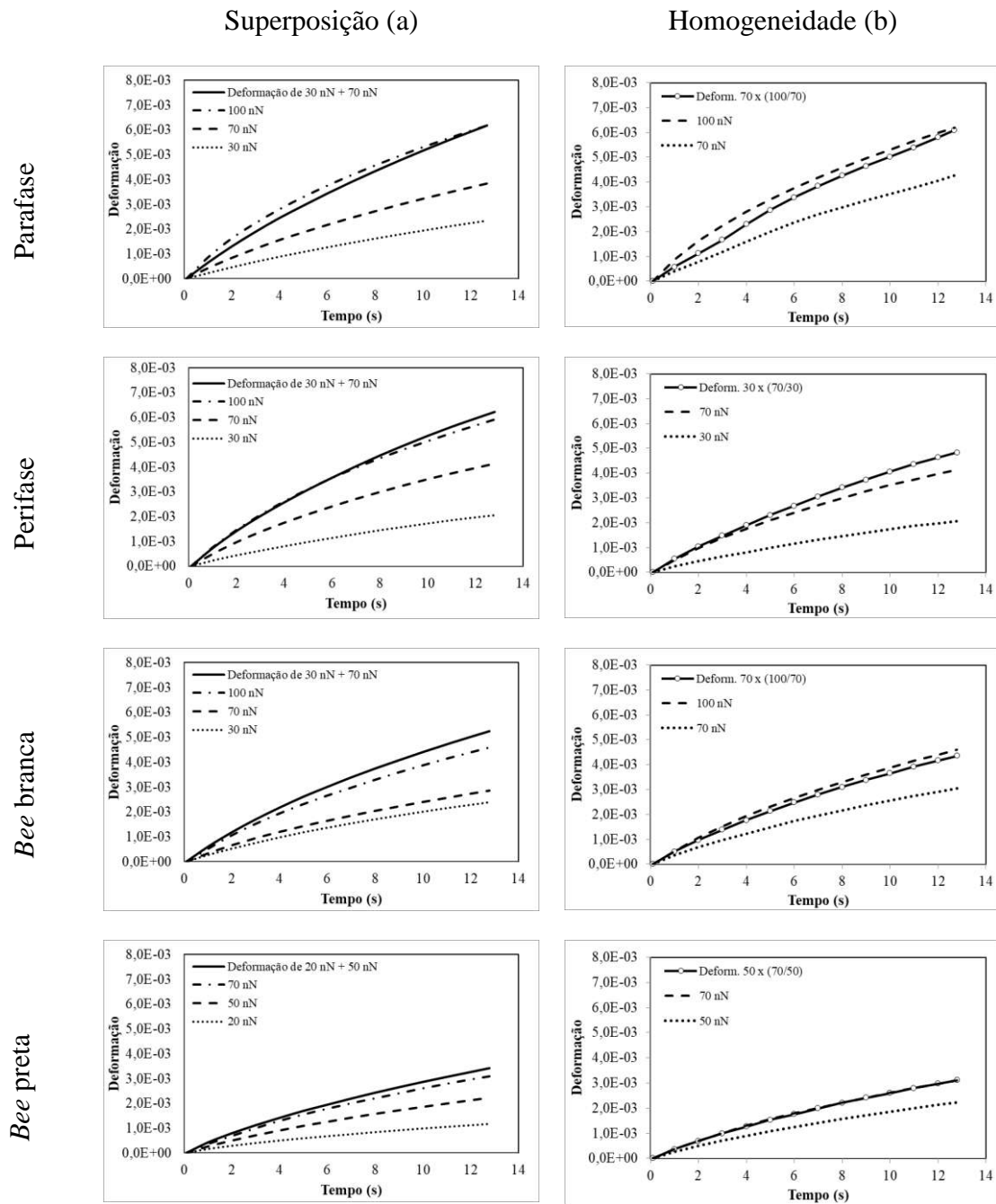


Figura 4.25 - Gráficos de deformação x tempo: (a) superposição e (b) homogeneidade, para avaliar o comportamento viscoelástico linear dos constituintes do ligante virgem.

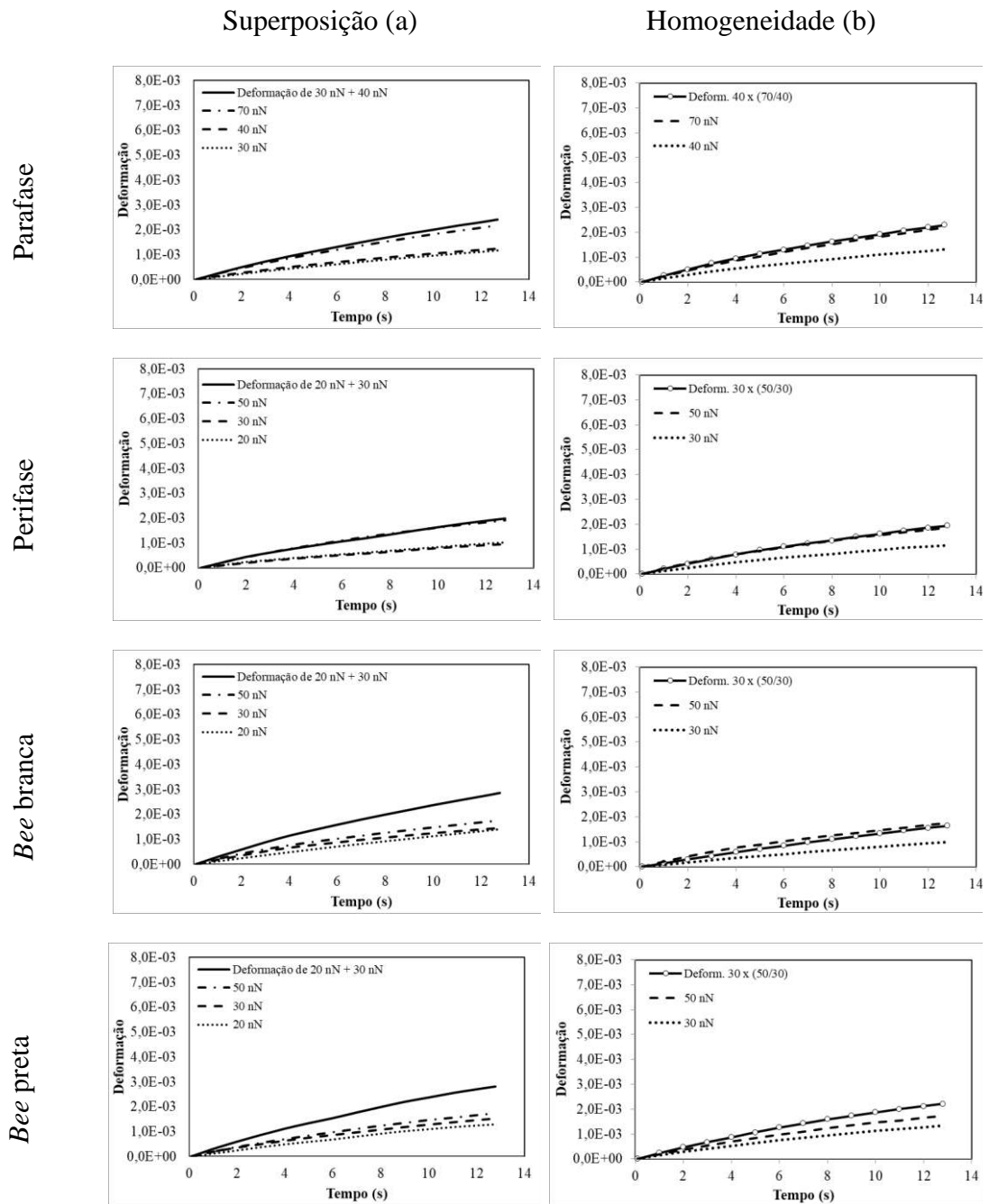


Figura 4.26 - Gráficos de deformação x tempo: (a) superposição e (b) homogeneidade, para avaliar o comportamento viscoelástico linear dos constituintes do ligante envelhecido.

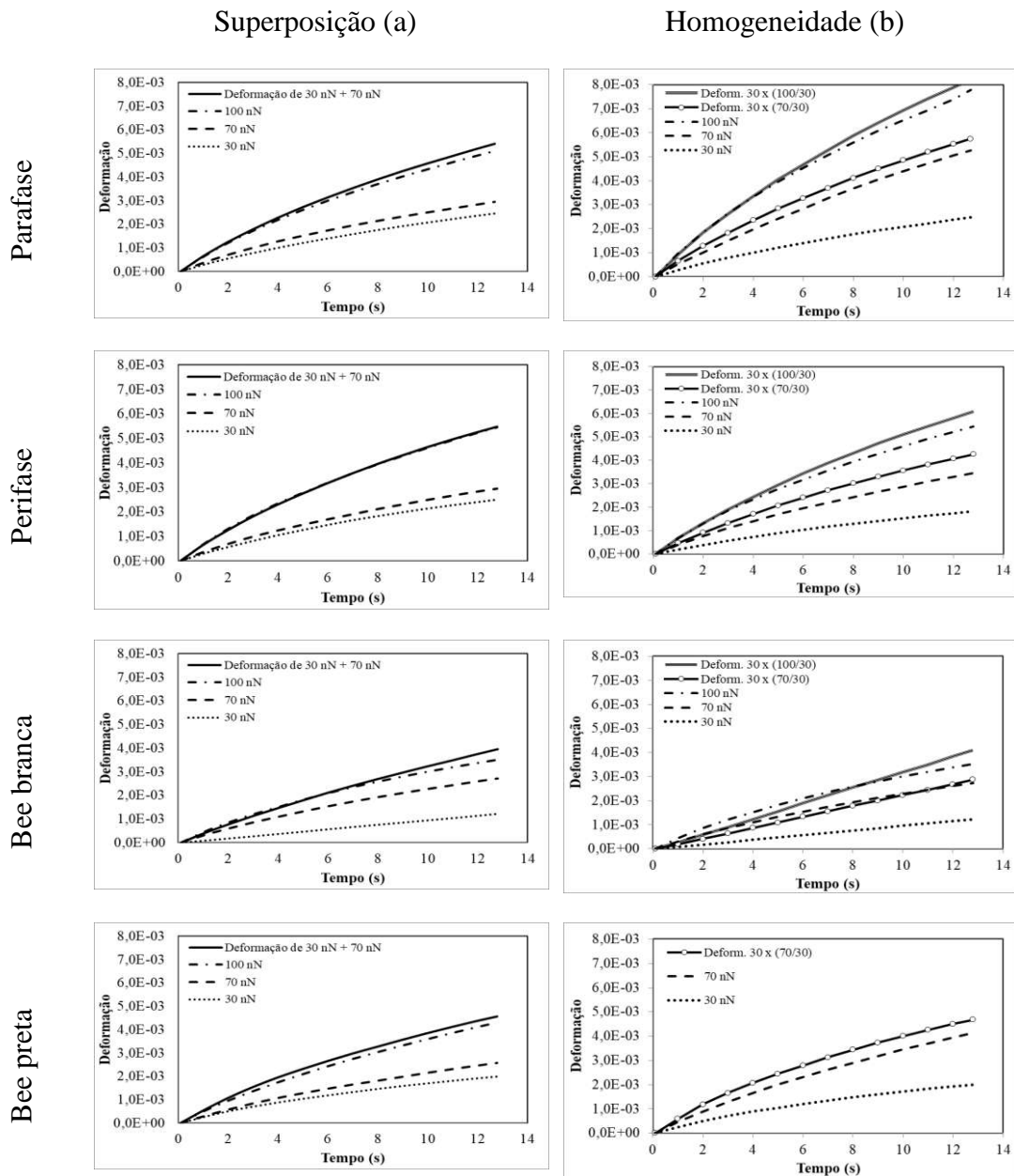


Figura 4.27 - Gráficos de deformação x tempo: (a) superposição e (b) homogeneidade, para avaliar o comportamento viscoelástico linear dos constituintes do ligante rejuvenescido.

4.5.3 Curvas de fluência (*creep compliance*)

Após demonstrar a linearidade das respostas de deformação para magnitudes de força entre 20 nN e 100 nN, foi possível obter as curvas de fluência (*creep compliance*) para cada fase do ligante. As Equações 3.5 e 3.6, do item 3.7, foram usadas nos cálculos para as diferentes áreas projetadas correspondentes às diferentes frações h_c avaliadas.

Para identificar o h_c mais adequado, correspondente a àrea projetada da seção transversal da ponta do AFM a ser usada na Equação 3.6, foi realizada uma análise estatística, conforme descrito no item 3.7.1 da Metodologia. As Figuras 4.28, 4.29 e 4.30 mostram a evolução da fluência (*creep compliance*) para as diferentes condições do ligante (virgem, envelhecido e rejuvenescido, respectivamente) e fases (parafase, perifase, *bee* branca e *bee* preta), de acordo com os valores de h_c específicos avaliados. Nos gráficos individuais, das Figuras 4.28, 4.29 e 4.30, pelo menos duas réplicas são representadas para cada força aplicada.

A dispersão da fluência (*creep*) da *bee* preta do material virgem foi a menor em relação a das outras fases, considerando todos os h_c 's avaliados (Figura 4.28), seguida da *bee* branca, da perifase e da parafase. Pode-se observar também que existe uma dispersão para os diferentes h_c 's avaliados, mostrando que a maior dispersão da fluência (*creep*) foi com o uso do h_c máximo (última coluna da Figura 4.28), para todas as fases.

A fluência (*creep*) da parafase do material envelhecido (Figura 4.29) foi a que apresentou maior dispersão, com valores de até $2,5 \times 10^{-5}$ (1/kPa), para o h_c máximo considerado, quando comparado às outras fases (perifase, *bee* branca e *bee* preta). Entre essas outras fases, os menores valores de fluência (*creep*) foram observados para a metade do h_c (com menor dispersão), já os maiores valores de fluência (*creep*), foi para o 3° quartil avaliado e foram os que apresentaram maior dispersão.

Para todas as fases do material rejuvenescido, a fluência (*creep*) que apresentou maior dispersão foi a correspondente às medidas de h_c máximo (última coluna da Figura 4.30), em todas as fases. No entanto, os menores valores de fluência (*creep*), para a perifase, *bee* branca e *bee* preta foram observados com o uso da metade do h_c e do 10° percentil. Já a parafase, apresentou menor dispersão da fluência (*creep*) com o uso do 10° percentil, seguido do 1° quartil, mediana e 3° quartil.

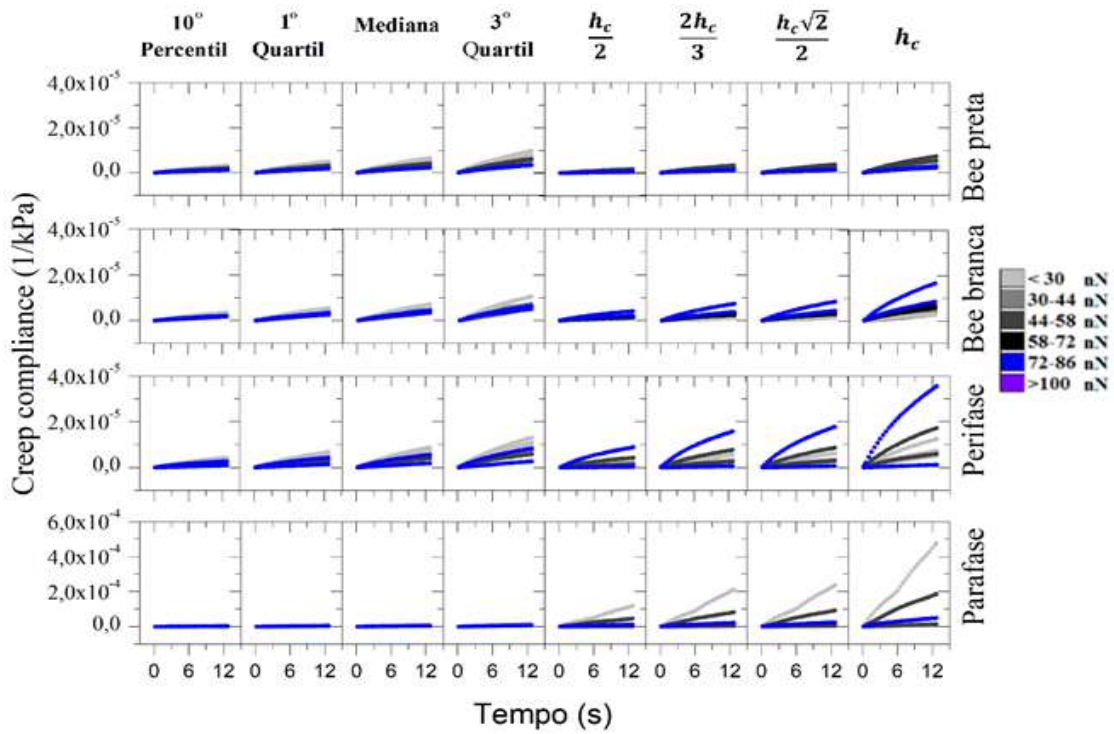


Figura 4.28 - *Creep compliance* (1/kPa) x tempo do ligante virgem das diferentes fases, de acordo com diversos h_c 's avaliados.

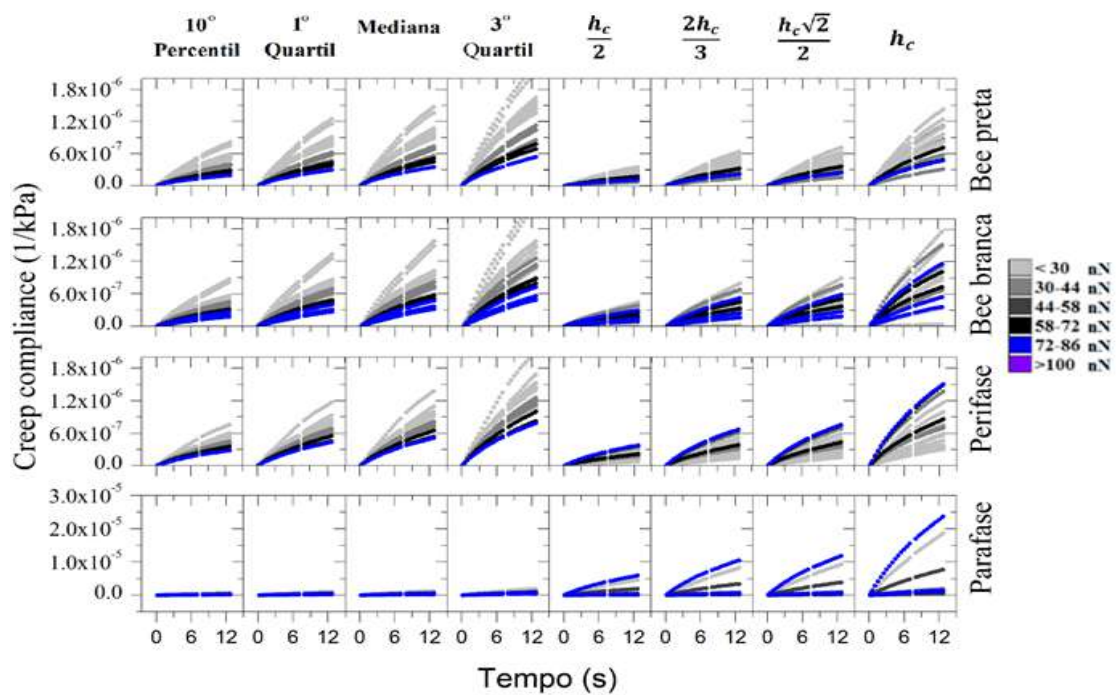


Figura 4.29 - *Creep compliance* (1/kPa) x tempo do ligante envelhecido das diferentes fases, de acordo com diversos h_c 's avaliados.

É possível verificar que, em todas as condições do ligante, a parafase foi a fase que apresentou a maior dispersão, apresentando valores de fluência (*creep*) de até 5×10^{-4} (1/kPa), aproximadamente, para os ligantes virgem (Figura 4.28) e rejuvenescido (Figura 4.30). Já o material envelhecido (Figura 4.29) apresentou dispersão da fluência (*creep*) da parafase com valores de até $2,5 \times 10^{-5}$ (1/kPa), mostrando que esta fase do ligante envelhecido é mais rígida do que a parafase das outras condições do ligante. Tal constatação pode ser devido à composição química das fases serem diferentes ou à organização das moléculas.

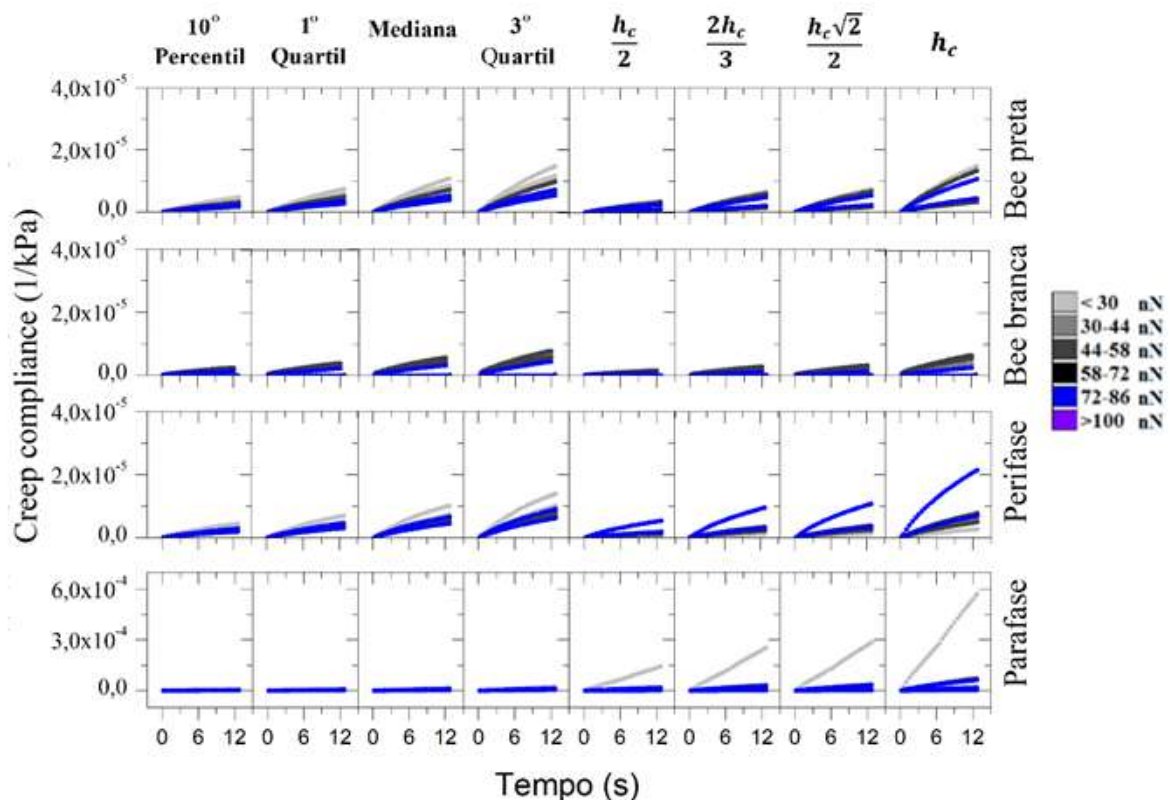


Figura 4.30 - Creep compliance (1/kPa) x tempo do ligante rejuvenescido das diferentes fases, de acordo com diversos h_c 's avaliados.

A fluência (*creep compliance*) é uma função de resposta unitária, que, dentro dos limites de linearidade, deve ser independente da magnitude da tensão aplicada em ensaios de carregamento do tipo degrau. Para avaliar a equivalência entre os *creeps* obtidos para cada condição de envelhecimento e para cada fase microestrutural do ligante, foi adotado um procedimento estatístico baseado no desvio padrão e na raiz quadrática do erro normalizado. As Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 mostram os resultados obtidos a partir destas

análises. Vale ressaltar que os resultados da parafase foram plotados em gráficos separados por causa das magnitudes de deformação com ordem de grandeza diferente das obtidas para as demais fases.

Como mostrado nas Figuras 4.31 e 4.32, referentes ao ligante nas condições virgem e envelhecida, respectivamente, os menores desvios padrões foram observados para os casos do $h_c/2$ para a perifase, a *bee* preta e a *bee* branca. Por outro lado, para a parafase, o caso do 10º percentil resultou em uma dispersão claramente menor. Já para o ligante rejuvenescido (Figura 4.33), os menores desvios padrões foram observados para os casos do $h_c/2$ para a *bee* branca e *bee* preta. Contudo, para a parafase e a perifase, o caso do 10º percentil apresentou menor dispersão. Portanto, para poder comparar os valores de fluência (*creep compliance*), resolveu-se adotar o menor valor de h_c (10º percentil) para todas as fases, pois este apresentou menores dispersões, ou seja, menores variações das curvas de fluência (*creep*).

Adicionalmente, foi realizada outra análise estatística, a partir do erro quadrático, determinado com relação à função de fluência (*creep compliance*) média para cada caso e posteriormente normalizada pelo valor da raiz quadrática do erro normalizado do 10º percentil.

Pode-se observar nas Figuras 4.31, 4.32 e 4.33 que os menores valores da raiz do erro quadrático normalizado correspondeu ao 10º percentil e ao $h_c/2$ para todas as condições do ligante. Portanto, levando em consideração que a parafase foi a fase que apresentou maiores dispersões tanto nos gráficos de deformação versus tempo, quanto nos gráficos de fluência (*creep*) para diferentes valores de h_c , optou-se por adotar o 10º percentil (h_c), para cada condição do ligante. Com esse valor definido, a área de seção transversal projetada correspondente foi finalmente usada no cálculo da função fluência (*creep compliance*) para cada fase e condição do ligante, utilizando a Equação 3.6, do item 3.7.

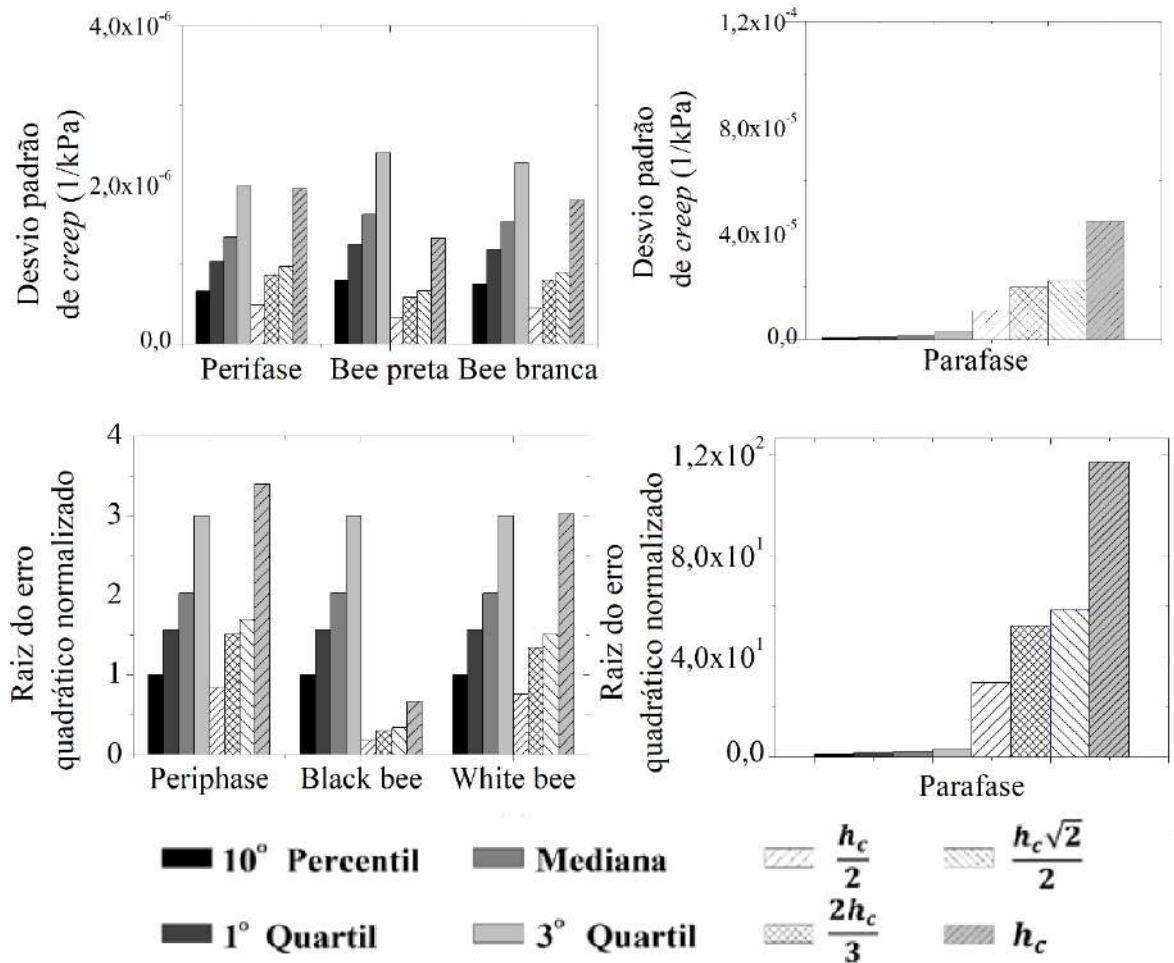


Figura 4.31 - (a) e (b) Desvio padrão para o cálculo de h_c na perifase, *bee* branca, *bee* preta e parafase, considerando diferentes percentis e diferentes respostas de h_c máximo; (c) e (d) raiz quadrada do erro normalizado para h_c medido nas diferentes fases do ligante virgem.

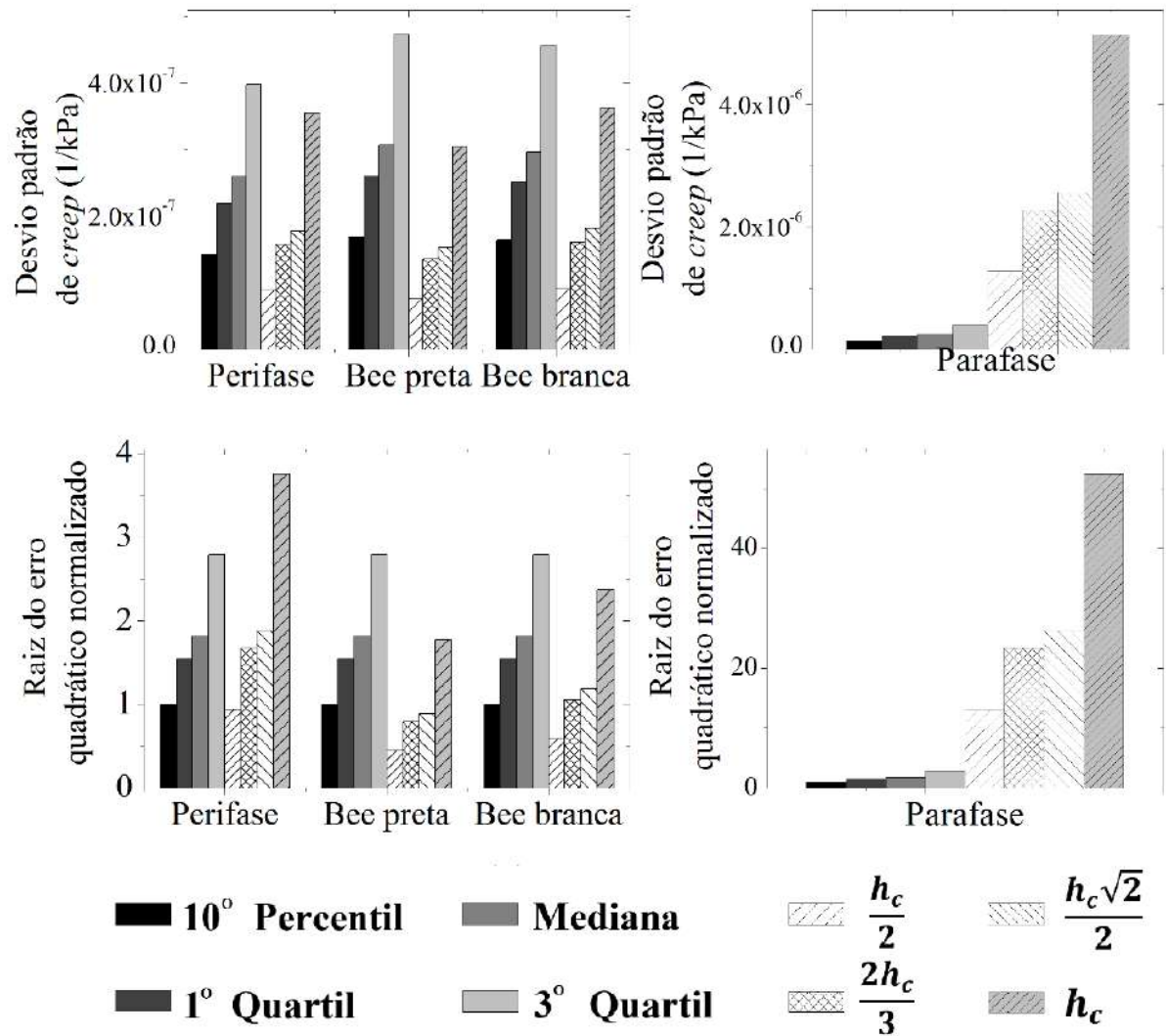


Figura 4.32 - (a) e (b) Desvio padrão para o cálculo de h_c na perifase, *bee* branca, *bee* preta e parafase, considerando diferentes percentis e diferentes respostas de h_c máximo; (c) e (d) raiz quadrada do erro normalizado para h_c medido nas diferentes fases do ligante envelhecido.

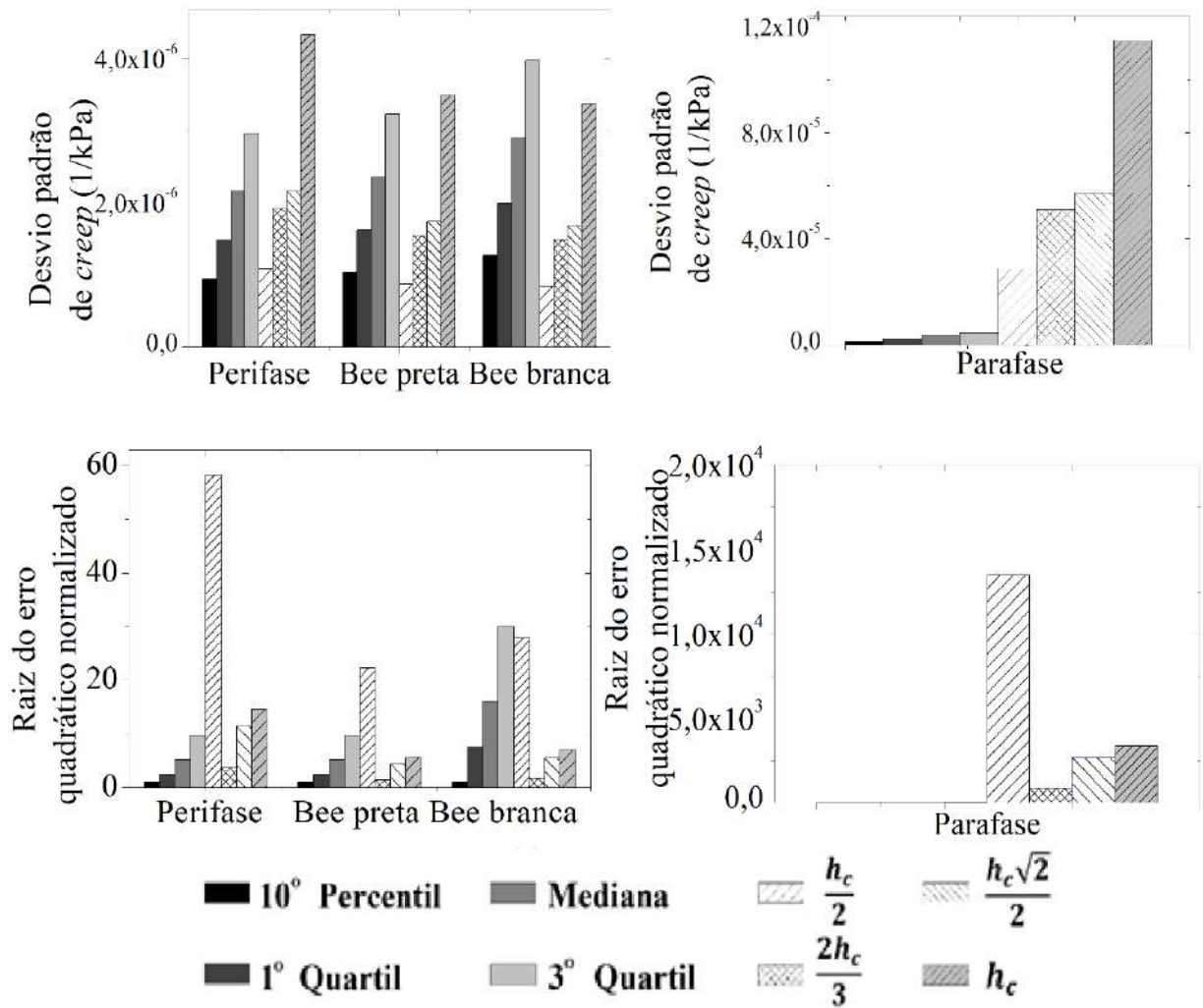


Figura 4.33 - (a) e (b) Desvio padrão para o cálculo de h_c na perifase, *bee* branca, *bee* preta e parafase, considerando diferentes percentis e diferentes respostas de h_c máximo; (c) e (d) raiz quadrada do erro normalizado para h_c medido nas diferentes fases do ligante rejuvenescido.

As Figuras 4.34a, 4.34b, 4.35a e 4.35b mostram as funções de fluência (*creep compliance*) médias determinadas utilizando o 10° Percentil de h_c para cada constituinte do ligante nas condições virgem, rejuvenescida e envelhecida.

Como apresentado na Figura 4.34a, para a condição virgem, a parafase apresentou os maiores valores de fluência, seguida da *bee* preta, da *bee* branca e da perifase. Já para a condição rejuvenescida (Figura 4.34b), a parafase também apresentou maior fluência, seguida pela *bee* preta e pela perifase, que apresentaram funções de fluência similares, e finalmente pela *bee* branca, que apresentou o comportamento mais rígido. Diferentemente do material virgem, a fase mais rígida do material rejuvenescido foi a perifase.

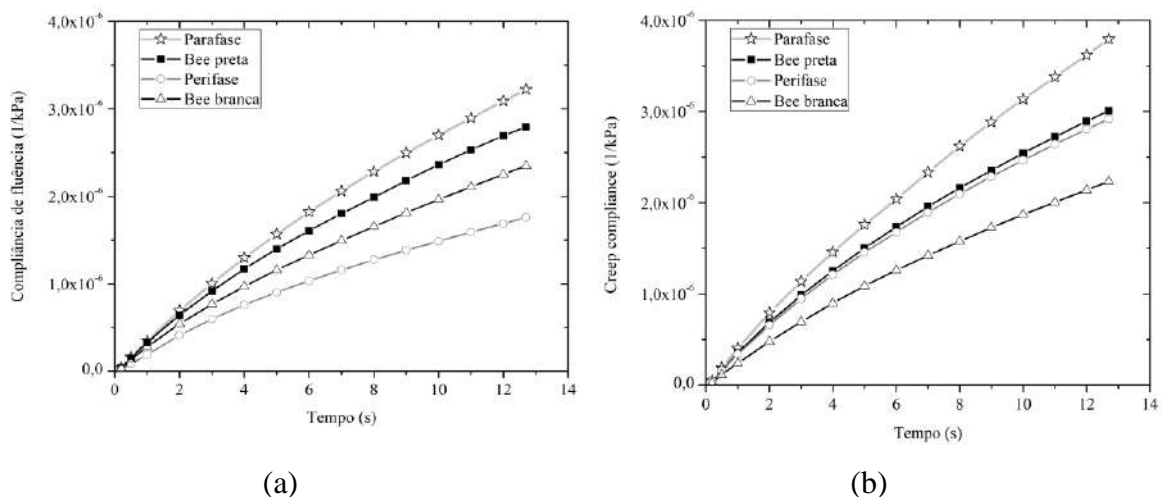


Figura 4.34 - Funções de fluência (*creep compliance*) dos componentes microestruturais dos ligantes: (a) virgem e (b) rejuvenescido, considerando o 10º percentil de h_c .

As Figuras 4.35a e 4.35b são relacionadas ao material envelhecido. A Figura 4.35a é plotada considerando a mesma escala vertical usada na Figura 4.34. Já a Figura 4.35b apresenta os mesmos resultados, mas em uma escala vertical maior para evidenciar mais claramente as diferenças entre as funções de fluência (*creeps*) das fases do ligante envelhecido.

Na Figura 4.35a, pode-se observar que o material envelhecido apresentou menor *creep compliance* e, portanto, maior rigidez do que o ligante nas demais condições de envelhecimento, apresentadas na Figura 4.34. Esta observação está de acordo com a tendência de comportamento observada nos resultados dos ensaios de MSCR, que também indicaram que o material rejuvenescido foi o menos rígido comparado ao virgem e ao envelhecido. Estas diferentes características mecânicas estão provavelmente relacionadas com as composições químicas distintas dos componentes microestruturais. Estudos adicionais são necessários para permitir um entendimento mais aprofundado sobre a relação entre estas características químicas e mecânicas dos ligantes.

Por fim, na Figura 4.35b, observa-se que houve uma inversão da rigidez em relação às outras condições (virgem e rejuvenescida), apresentando valores de fluência (*creep compliance*) da *bee* preta, da perifase e da *bee* branca muito próximos e maiores do que os da parafase.

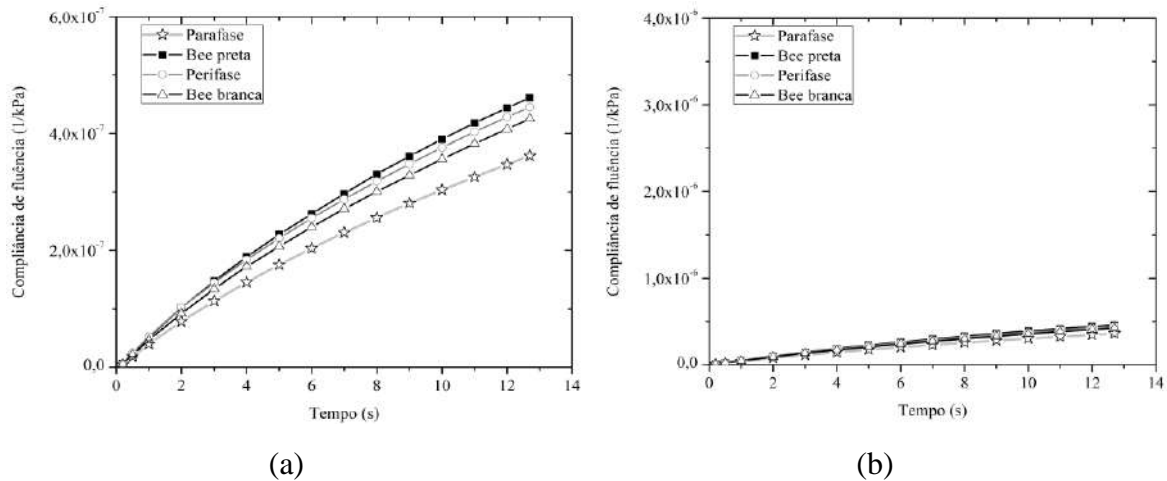


Figura 4.35 - Funções de fluência (creep compliance) dos componentes microestruturais do ligante envelhecido: (a) com escala menor e (b) com escala maior, considerando o 10º percentil de h_c .

Na pesquisa realizada por ALLEN (2010), a parafase apresentou um comportamento menos rígido, tanto para um material virgem, quanto para um material envelhecido em três ligantes analisados (PG 58-22, PG 58-28 e PG 58-10). Além disso, o autor verificou que a perifase apresentou comportamento mais rígido em relação a *bee* e a parafase, para o material envelhecido, para dois dos ligantes estudados. Os resultados para o material virgem do autor citado corroboram com os resultados obtidos na presente pesquisa para os materiais virgem e rejuvenescido, os quais indicaram que a parafase é a menos rígida em relação às outras fases.

4.6 Modelagem microestrutural

As imagens da Figura 4.36 representam as microestruturas de cada condição do ligante (virgem, rejuvenescida, envelhecida) que foi utilizada para a realização das simulações numéricas microestruturais no ABAQUS. As imagens apresentavam tamanho de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$ e são provenientes do estudo de OSMARI (2016), que usou o mesmo ligante da presente pesquisa. As dimensões das amostras corresponderam ao elemento de volume representativo determinado por OSMARI (2016).

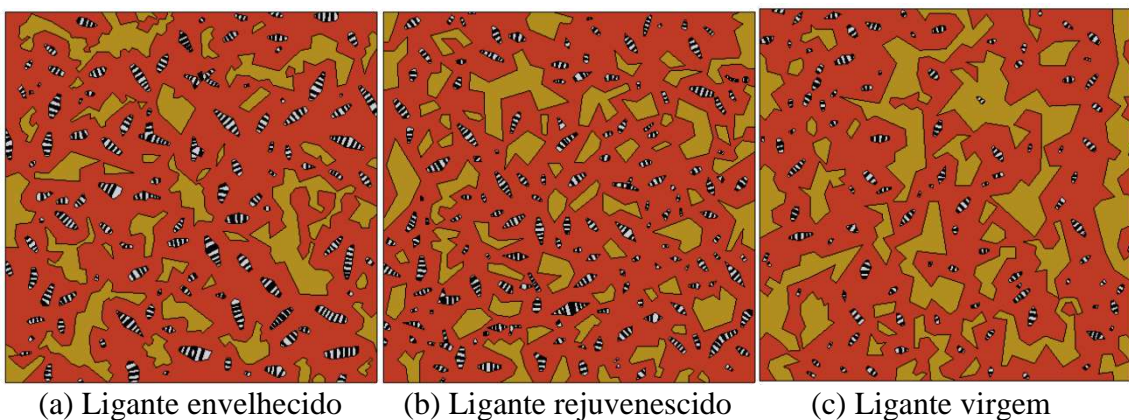
A Figura 4.37 mostra as distribuições de tensões nas amostras virtuais após a modelagem microestrutural. Com isto, foi possível verificar que existem diferenças nas distribuições de tensões de cada material e, conseqüentemente, das diferentes fases presentes no ligante.

A Figura 4.37a, do ligante envelhecido, foi a que apresentou uma distribuição de tensões mais uniforme. Isso se deve aos valores semelhantes de fluência (*creep compliance*) obtidos para as diferentes fases do ligante envelhecido (Figura 4.35b), sendo esperado que as distribuições de tensões fossem similares também.

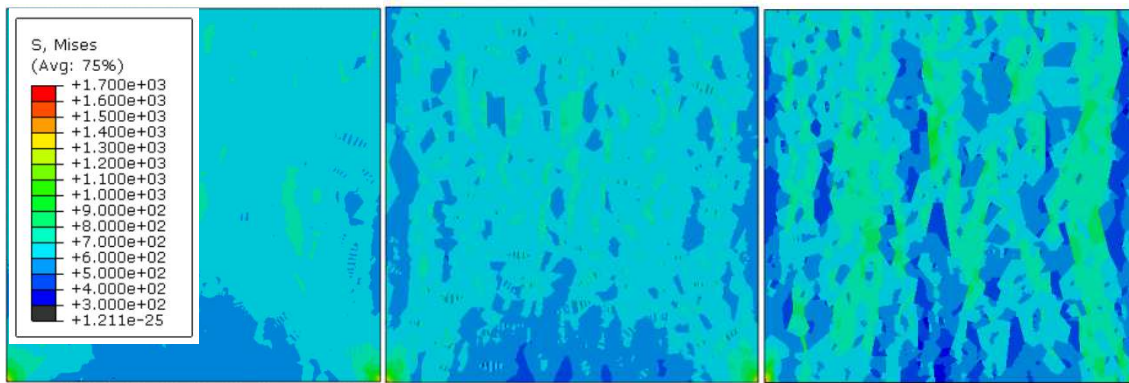
Já o ligante virgem (Figura 4.37c) apresentou maior heterogeneidade na distribuição microestrutural de tensões. A parafase registrou as menores tensões, indicadas pelas cores azuis escuras, o que era esperado, já que esta fase apresentou o maior valor de fluência (menor rigidez) na Figura 4.34a. Já a perifase apresentou, na Figura 4.34a, menor valor de fluência (maior rigidez) e, conseqüentemente, concentrações de tensões maiores, observadas nas cores verdes da Figura 4.37c.

A distribuição de tensões do material rejuvenescido (Figura 4.37b) apresentou comportamento intermediário entre o material envelhecido (Figura 4.37a) e o material virgem (Figura 4.37c). Apesar de as curvas de fluência (*creep compliance*) do material virgem serem similares às do rejuvenescido, a distribuição espacial das fases e suas geometrias influenciaram a distribuição das tensões.

A Figura 4.38 mostra os deslocamentos que cada ligante sofreu após a simulação, indicando que o material envelhecido foi o mais rígido, já que apresentou menor deslocamento final (Figura 4.38a). Por outro lado, a microestrutura do material rejuvenescido foi a que mais se deformou, como mostra a Figura 4.38b. O material virgem (Figura 4.38c) teve deslocamento final intermediário entre o envelhecido e o rejuvenescido. Estes resultados estão de acordo com o comportamento do material que foi observado nas curvas de fluência (*creep compliance*) e nos resultados do MSCR.

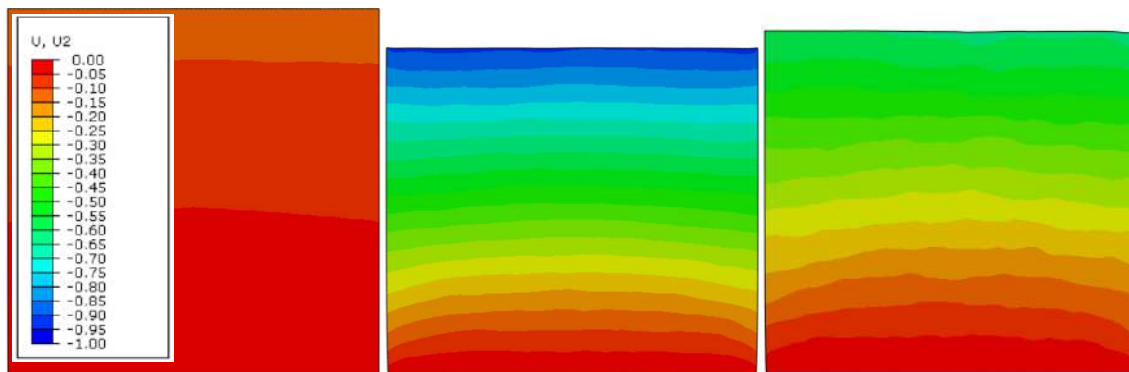


(a) Ligante envelhecido (b) Ligante rejuvenescido (c) Ligante virgem
Figura 4.36 - Imagens das microestruturas dos ligantes: envelhecido (a), rejuvenescido (b) virgem (c).



(a) Ligante envelhecido (b) Ligante rejuvenescido (c) Ligante virgem

Figura 4.37 - Imagens das distribuições de tensões (Von Mises) das microestruturas dos ligantes: envelhecido (a), rejuvenescido (b) e virgem (c).



(a) Ligante envelhecido (b) Ligante rejuvenescido (c) Ligante virgem

Figura 4.38 - Imagens representantes dos deslocamentos verticais das microestruturas dos ligantes: envelhecido (a), rejuvenescido (b) virgem (c).

4.7 Resultados experimentais e numéricos dos ensaios de compressão axial

As Figuras 4.39 e 4.40 mostram comparações entre os resultados obtidos em laboratório e nas simulações para os ensaios de compressão axial realizados na prensa servo-hidráulica MTS da COPPE/UFRJ para as diferentes condições de envelhecimento do ligante. A Figura 4.39 mostra a relação entre tensões e deformações e a Figura 4.40 mostra a evolução das deformações com o tempo de ensaio.

A partir das Figuras 4.39 e 4.40, é possível observar que as simulações numéricas apresentaram resultados semelhantes aos obtidos no laboratório. Ressalta-se que as características geométricas e reológicas de cada constituinte do ligante foram obtidas a partir de ensaios no AFM e adotadas individualmente como parâmetros de entrada nas correspondentes fases das amostras virtuais, considerando uma imagem de 40 x 40 μm^2 para cada microestrutura ou condição estudada (virgem, envelhecida e rejuvenescida).

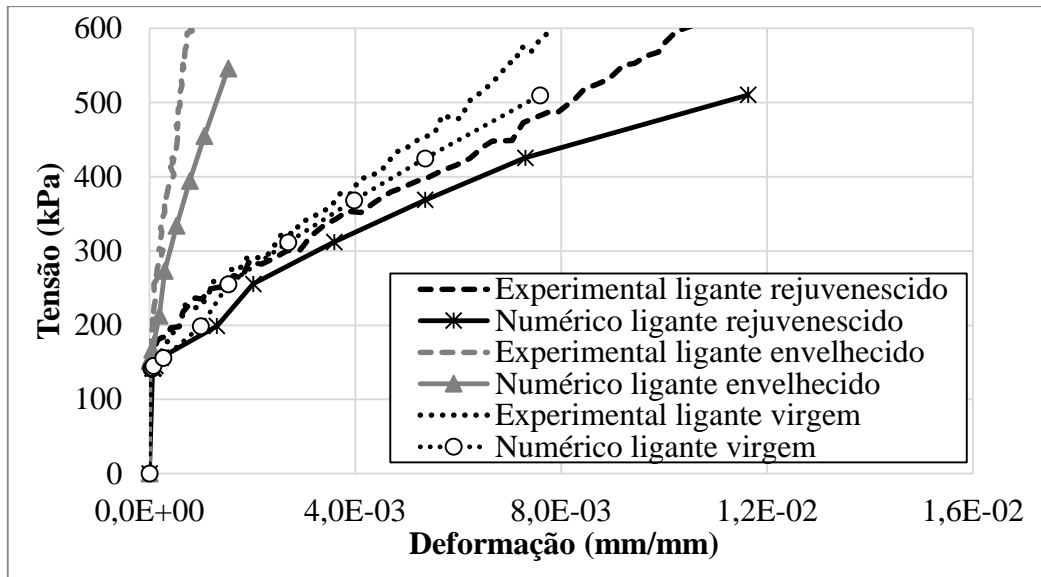


Figura 4.39 - Gráficos de tensão x deformação numéricos e experimentais das diferentes condições do ligante.

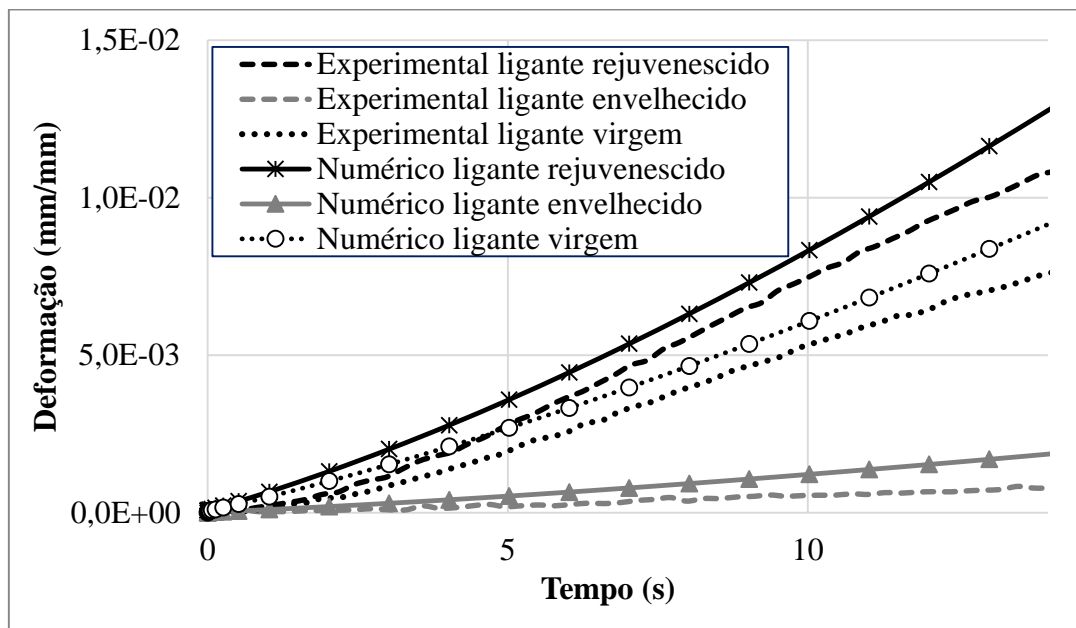


Figura 4.40 - Gráficos de deformação x tempo numéricos e experimentais das diferentes condições do ligante.

As Figuras 4.41 e 4.42 mostram gráficos de barras da evolução das tensões (com respeito à base da microestrutura modelada) e das deformações (que foram consideradas a partir do topo da microestrutura modelada) com respeito ao tempo, das diferentes condições do ligante, numérico e experimentalmente. Para a Figura 4.41a, em que o gráfico mostra dados da simulação numérica, antes de atingir 0,5s, as tensões foram

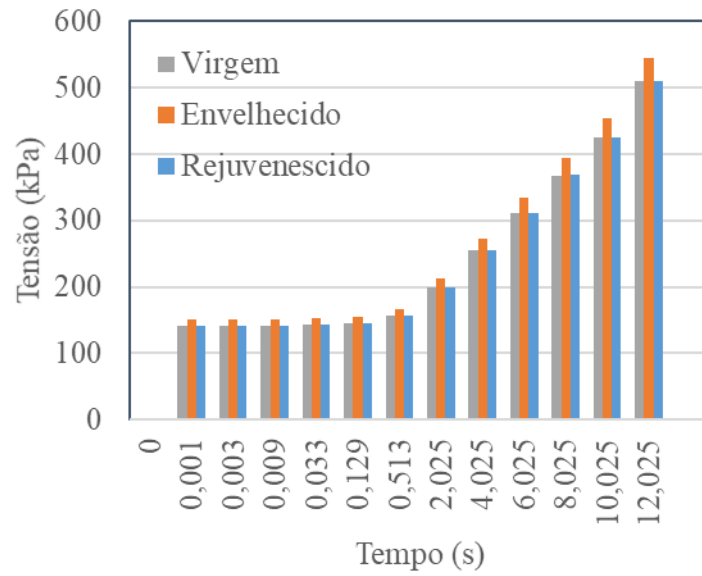
praticamente constantes, em torno de 155 kPa, porém, a partir de 0,5s em diante, as tensões aumentaram com o tempo até atingir uma tensão em torno de 500kPa. As tensões foram maiores para o ligante envelhecido, quando comparadas às tensões do material virgem e rejuvenescido, que foram muito próximas. Em contrapartida, as deformações maiores podem ser visualizadas no gráfico da Figura 4.41b, que foi o material rejuvenescido, seguido do virgem e do envelhecido. Isso mostra que a amostra virtual do ligante na condição envelhecida é a mais rígida em relação às outras condições do ligante.

Por meio dos ensaios experimentais com a MTS, foi possível observar no gráfico da Figura 4.42a, que as tensões foram aumentando de 150 kPa até 550 kPa, aproximadamente, independentemente da condição do ligante, no intervalo de tempo de 0s a 12s. Já o gráfico da Figura 4.42b, mostra a evolução da deformação ao longo do tempo de 0s a 12s, variando de zero a 0,009 (mm/mm) para o ligante rejuvenescido, de zero a 0,0064 (mm/mm) para o ligante virgem e, por último, para o ligante envelhecido que variou de zero a 0,00066 (mm/mm). Tais resultados representam a média dos valores encontrados durante os ensaios na MTS. Os resultados experimentais mostram que o ligante em estudo, nas diferentes condições de envelhecimento, apresentaram comportamentos distintos, com o envelhecido mais rígido em relação às condições virgem e rejuvenescida.

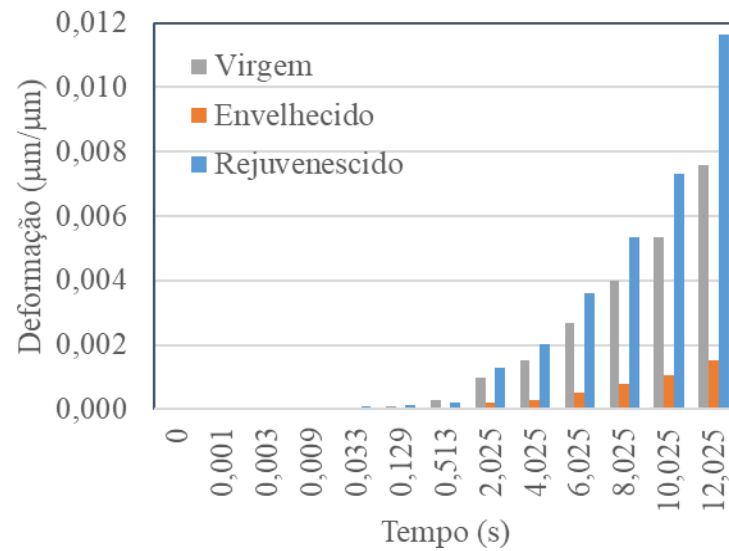
A forte correspondência entre os resultados numéricos e experimentais evidencia dois fatos principais, a saber:

- o objetivo deste trabalho, que era o desenvolvimento de um procedimento experimental para a determinação de propriedades viscoelásticas de componentes microestruturais de ligantes asfálticos foi atingido com alto grau de sucesso;
- a abordagem numérico-experimental de modelagem microestrutural é uma ferramenta eficiente e pode ser usada para a previsão do comportamento mecânico de compósitos particulados complexos e heterogêneos como materiais asfálticos.

O entendimento aprofundado sobre o comportamento individual dos constituintes dos compósitos possibilitado pela modelagem microestrutural pode resultar na otimização das fases de seleção e de combinação destes contituíntes e na consequente fabricação de compósitos mais resistentes às ações do tráfego e de agentes ambientais.

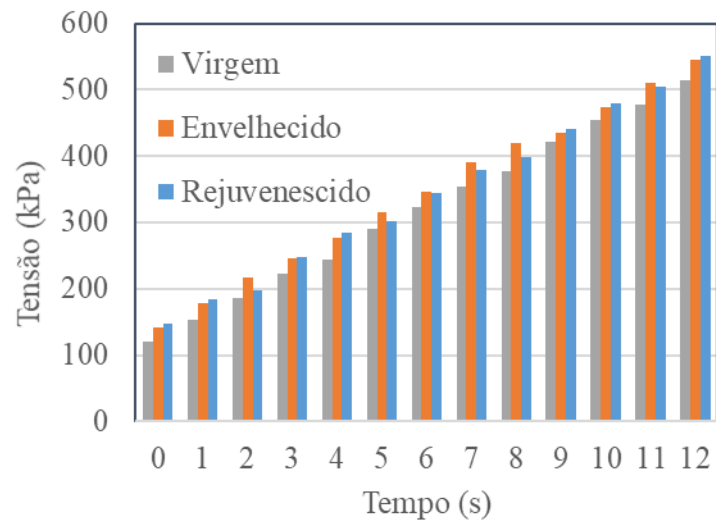


(a)

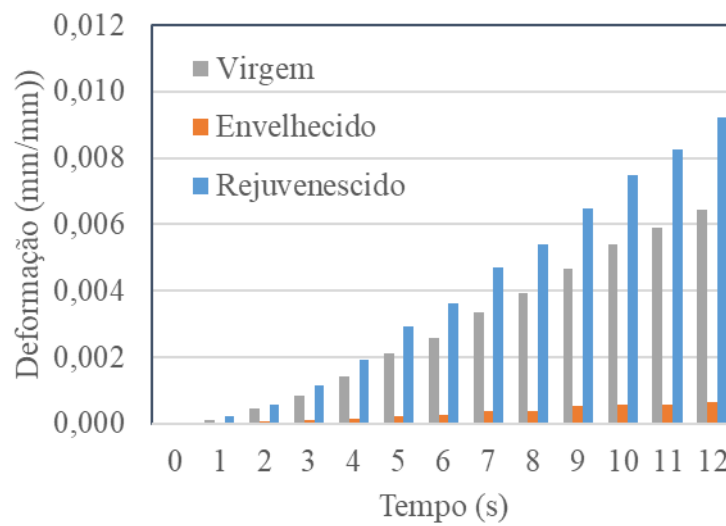


(b)

Figura 4.41 - Gráficos de tensão x tempo (a) e de deformação x tempo (b) correspondentes às simulações numéricas, nas diferentes condições do ligante.



(a)



(b)

Figura 4.42 - Gráficos de tensão x tempo (a) e de deformação x tempo (b) correspondentes aos ensaios experimentais na MTS, nas diferentes condições do ligante.

5. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA PESQUISAS FUTURAS

Esta pesquisa propôs o desenvolvimento de um procedimento experimental para a determinação de propriedades viscoelásticas lineares de constituintes de ligante asfáltico em diferentes condições (virgem, envelhecido e rejuvenescido) a partir de ensaios no microscópio de força atômica (*atomic force microscope*, AFM, em inglês).

Inicialmente, diferentes métodos de preparação de amostras para ensaios no AFM foram avaliados e concluiu-se que o *heat cast method* associado ao emprego do *spin coater* foi o mais apropriado.

Seguindo o procedimento adotado do *heat cast method* e o uso do *spin coater*, amostras de um ligante PG 64-22 S nas condições virgem, envelhecida e rejuvenescida foram fabricadas e geradas imagens topográficas por meio de varreduras no AFM para a identificação das características geométricas dos constituintes microestruturais do ligante. Neste trabalho, os constituintes microestruturais foram denominados de fases e corresponderam à *bee* branca, à *bee* preta, à perifase e à parafase.

Em seguida, foram realizados ensaios no AFM para a determinação de propriedades viscoelásticas individuais de cada constituinte microestrutural. Para tal, inicialmente, foi realizado um estudo para a identificação dos níveis de carga que garantiriam a linearidade das respostas mecânicas dos constituintes. Em seguida, nanoindentações em posições específicas foram realizadas.

Um procedimento estatístico adicional foi necessário para superar desafios relacionados ao cálculo das funções de fluência (*creep compliance*) com base em uma área representativa constante.

A partir dos resultados obtidos para os constituintes do ligante nas suas diferentes condições de envelhecimento, pode-se concluir que:

- O AFM é uma ferramenta de ensaio para a identificação de características microestruturais detalhadas dos constituintes do ligante asfáltico;
- A partir de um procedimento experimental desenvolvido, tal como o proposto nesta pesquisa, propriedades mecânicas de constituintes microestruturais de ligantes asfálticos podem ser obtidas;
- Os constituintes microestruturais dos ligantes se comportam como materiais viscoelásticos lineares, já que suas respostas mecânicas variaram com o tempo de carregamento;

- Os constituintes microestruturais dos ligantes possuem propriedades viscoelásticas individuais, que variam com a condição de envelhecimento;
- As propriedades mecânicas dos componentes microestruturais dos ligantes são provavelmente relacionadas às características químicas ou frações SARA destes componentes;
- A partir dos resultados de *creep* obtidos com o AFM, foi possível realizar simulações numéricas, por meio da introdução das propriedades mecânicas das fases do ligante, e compará-las com ensaios experimentais na MTS, mostrando que houve semelhança nos resultados;
- Experimentalmente, no ensaio de compressão axial com a MTS, verificou-se que o material rejuvenescido é o menos rígido em relação ao material virgem e ao envelhecido, o que foi também observado com as indentações com o uso do AFM;
- Foi verificado que a parafase foi a fase mais deformável nos ligantes virgem e rejuvenescido, enquanto a perifase e a *bee* apresentaram comportamentos distintos quanto à deformabilidade. No ligante envelhecido, todas as fases apresentaram comportamentos semelhantes em relação à fluência.

Um estudo foi realizado para comprovar a aplicabilidade do procedimento experimental desenvolvido na pesquisa e para avaliar a validade das propriedades mecânicas dos componentes do ligante obtidas no AFM. Para tal, simulações numéricas foram realizadas e os seus resultados comparados aos obtidos em laboratório com ensaios de compressão axial, realizados em uma prensa servo-hidráulica MTS. Nas simulações microestruturais, as características geométricas e as funções *creep compliance* obtidas para cada constituinte do ligante nos ensaios com o AFM foram usadas como parâmetros de entrada nas amostras virtuais.

Os resultados experimentais mostraram evidências de que o desenvolvimento de um procedimento experimental para a determinação de propriedades viscoelásticas de componentes microestruturais de ligantes asfálticos pode ser realizado e que a modelagem microestrutural é uma ferramenta eficiente que pode ser usada para a previsão do comportamento mecânico de materiais asfálticos.

Portanto, a metodologia desenvolvida no presente trabalho com o uso do AFM foi essencial para a obtenção das propriedades fundamentais dos ligantes nas diferentes condições, porém, seria interessante utilizar outras formas de ponta (*tip*) para verificar se esta exerce influência significativa nos resultados.

Adicionalmente, recomenda-se para pesquisas futuras que a metodologia adotada nesta pesquisa seja aplicada para outros ligantes de origem e classificação distintas, verificando, as propriedades dos constituintes de uma gama de ligantes. Além disso, realizar ensaios químicos que possam ser relacionados aos constituintes das microestruturas de ligantes asfálticos, podendo, definir o que cada fase é composta quimicamente, já que ainda existem dúvidas a respeito disso.

Outras simulações numéricas podem ser realizadas com outras imagens de ligantes distintos ao estudado nesta tese, de composições químicas diferentes, para verificar o comportamento das fases e da microestrutura, comparativamente a ensaios experimentais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AASHTO M 320-10. *Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder*. American Association of State Highway and Transportation Officials, 2010.

AASHTO R 28-09. *Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV)*. American Association of State Highway and Transportation Officials, 2009.

AASHTO T 240-09. *Standard Method of Test for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test)*. American Association of State Highway and Transportation Officials, 2009.

AASHTO T 313-09. *Standard Method of Test for Determining the Flexural Creep Stiffness of Asphalt Binder Using the Bending Beam Rheometer (BBR)*. American Association of State Highway and Transportation Officials, 2009.

AASHTO T 315-09. *Standard Method of Test for Determining the Rheological Properties of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)*. American Association of State Highway and Transportation Officials, 2009.

AASHTO T 316-06. *Standard Method of Test for Determination of Asphalt Binder Using Rotational Viscometer*. American Association of State Highway and Transportation Officials, 2006.

AASHTO T 48-06. *Method Of Test For Flash And Fire Points By Cleveland Open Cup*. American Association of State Highway and Transportation Officials, 2006.

AASHTO TP 350-14. *Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR)*. American Association of State Highway and Transportation Officials, 2014.

ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. NBR 15235: Materiais asfálticos: determinação do efeito do calor e do ar em uma película delgada rotacional. Rio de Janeiro, 2008.

AGUIAR-MOYA, J. P.; SALAZAR-DELGADO, J.; BONILLA-MORA, V.; RODRÍGUEZ-CASTRO, E.; LEIVA-VILLACORTA, F.; LORÍA-SALAZAR, L., 2015, “Morphological analysis of bitumen phases using Atomic Force Microscopy”. *EATA*, National Laboratory of Materials and Structural Models (LanammeUCR). University of Costa Rica, P.O.Box 11501-2060, UCR, San José, Costa Rica.

ALLEN, R.G. Structural characterization of micromechanical properties in asphalt using atomic force microscopy. M.Sc. Thesis. College Station, TX. 2010.

ALLEN, R., LITTLE, D., BHASIN, A. “Structural characterization of micromechanical properties in asphalt using atomic force microscopy”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 24, pp.1317–1327, 2012.

ALLEN, R. G., LITTLE, D. N, BHASIN, A., LYTTON, R. L. “Identification of the Composite Relaxation Modulus of Asphalt Binder Using AFM Nanoindentation”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 25 (4), pp. 530-539, 2013.

ALLEN, R. G., LITTLE, D. N, BHASIN, A., GLOVER, C. J. “The effects of chemical composition on asphalt microstructure and their association to pavement performance”. *International Journal of Pavement Engineering*, v. 15, pp: 1-14, 2014.

ANDERSON, D. A. et al. “Physical properties of asphalt cement and the development of performance-related specifications”. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, White Bear Lake, v. 60, pp. 437-456, 1991.

- APOSTOLIDIS, P., LIU, X., KASBERGEN, C., e TOM SCARPAS, A. “Synthesis of Asphalt Binder Aging and the State of the Art of Antiaging Technologies”. *Transportation Research Record*, 2633(1), pp: 147–153, 2017.
- ARAGÃO, F.T.S. *Computational microstructure modeling of asphalt mixtures subjected to rate-dependent fracture*. Tese de Doutorado, University of Nebraska - Lincoln. Lincoln, Estados Unidos, 2011.
- ASTM D2872. Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test). American Society for Testing and Materials, 2008.
- ASTM D6521. Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV). American Society for Testing and Materials, 2008.
- AZEVEDO, E. C.; CLARO NETO, S.; CHIERICE, G. O.; LEPIENSKI, C. M. “Aplicação de Indentação Instrumentada na Caracterização Mecânica de Poliuretana Derivada de Óleo de Mamona”. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 19, nº 4, pp. 336-343, 2009.
- BABADOPULOS, L. F. A. L. *Avaliação do modelo viscoelástico linear aplicado a misturas asfálticas utilizadas em revestimentos de pavimentos no Brasil*. Trabalho de Conclusão de Curso de Engenharia Civil, Centro de Tecnologia, Universidade Federal do Ceará, CE, Brasil, 2013.
- BAUMGAERTEL, M. e WINTER, H. H. “Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data”. *Rheologica Acta*, 28, pp. 511-519, 1989.
- BELL, C. A. WIEDER, A. J. e FELLIN, M. J. *Laboratory Aging of Asphalt-Aggregate Mixtures: Field Validation*. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington-DC, 1994.

- BERNUCCI, L. B., MOTTA, L. M. G., CERATTI, J. A. P., SOARES, J. B. *Pavimentação asfáltica: Formação Básica para Engenheiros*. 4ª edição, Rio de Janeiro, PETROBRAS/ABEDA, p.504, 2006.
- CAMPBELL, P.G., WROGHT J.R.. “Infrared Spectra of Asphalts: Some Aspects of the Changes Caused by Photooxidation.” *Journal of Research of the National Bureau of Standards– Engineering and Instrumentation*. v.68c, n.2., pp. 115-123, 1964.
- CERATTI, J. A. P.; REIS, R. M. M. de. *Manual de dosagem de concreto asfáltico*. São Paulo: Oficina de Textos; Rio de Janeiro: Instituto pavimentar, 2011. 151p.
- CHAWLA, N., SIDHU, R. S.; GANESH, V. V. “Three-dimensional visualization and microstructure-Based Modeling of Deformation Behavior in Particle-Reinforced Composites”, *Acta Materials*, v. 54, n. 6, pp. 1541-1548, 2006.
- COST, T. L.; BECKER, E. B. “A multidata method of approximate Laplace transform inversion”. *International Journal Numerical Methods in Engineering* 2, pp. 207-219, 1970.
- CRAVO, M. C. C. *Efeitos do envelhecimento térmico e fotoquímico em ligantes asfálticos, mástique e matriz de agregados finos*. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2016.
- DANTAS, L. N. *Estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos*. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2015.
- DANTAS, L. N., MOTTA, L. M. G., SIMÃO, R. A. “O uso da microscopia de força atômica (AFM) na avaliação do envelhecimento de ligantes asfálticos”, *21º Encontro de Asfalto*, IBP335_14, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 12-14 Maio, 2014.

- DAVIS, C. e CASTORENA, C. “Implications of physical-chemical interactions in asphalt mastics on asphalt microstructure”. *Construction and Building Materials*, v. 94, pp. 83-89, 2015.
- DAS, P. K., BAAJ, H., TIGHE, S., KRINGOS, N., "Atomic force microscopy to investigate asphalt binders: a state-of-the-art review", *Road Materials and Pavement Design*, pp. 1-26, 2015.
- DEPARTAMENTO NACIONAL DE INFRAESTRUTURA DE TRANSPORTES, DNIT. “Sistema viário nacional”. Instituto de Pesquisas Rodoviárias - Rio de Janeiro, Brasil, 2014.
- DOURADO, E. R. *Análise de ligantes asfálticos modificados mediante técnicas de superfície*. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2011.
- DOURADO, E. R.; SIMÃO, R. A.; LEITE, L. F. M. “Mechanical Properties of Asphalt Binders Evaluated by Atomic Force Microscopy”. *Journal of Microscopy*, v. 245, n.2, pp. 119-128, 2012.
- FAXINA, A. L. Estudo da viabilidade técnica do uso do resíduo de óleo de xisto como óleo extensor em ligante asfalto borracha. Tese de Doutorado. Escola de Engenharia de São Carlos, São Paulo, SP, Brasil, 2006.
- FERNANDES, P. R. N. Caracterização de Ligante Asfáltico Brasileiro e Avaliação da Presença de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPAs). Dissertação de Mestrado, UFC, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil, 2007.
- FINDLEY, W. N., LAI, J.S., & ONARAN, K. “Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials with an Introduction to Linear Viscoelasticity”. *Dover Publications*, New York, 1976.

- FISCHER, H., POULIKAKOS, L. D., PLANCHE, J. P., DAS, P., GRENFELL, J., "Challenges While Performing AFM on Bitumen", *Multi-Scale Modeling and Characterization of Infrastructure Materials*, RILEM Bookseries, v. 8, pp. 89-98, 2013.
- GAESTEL, C., SMADJA, R., & LAMMINAN, K. A. "Contribution à la Connaissance des Propriétés des Bitumes Routiers". Bull. Laboratoire des Ponts e Chaussées, 466, pp. 85-97, 1971.
- GOMES, A. C. O.; SOARES, B. G.; OLIVEIRA, M. G.; PARANHOS, C. M. "Comportamento sob fluência em elastômeros termoplásticos vulcanizados baseados em poliamida 6 e borracha nitrílica". *Polímeros: Ciência e Tecnologia*. v. 19, n. 3, pp. 196-201, 2009.
- GONG, M.; YANG, J.; WEI, J. E ZHU, W. "Characterization of adhesion and healing at the interface between asphalt binders and aggregate using atomic force microscopy". *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, No. 2506. Transportation Research Board, Washington, D. C. pp. 100-106, 2015.
- HARTMANN, D. A. Um gerador de amostras virtuais de misturas asfálticas: desenvolvimento e aplicabilidade em simulações microestruturais. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2017.
- IQBAL, M. H., HUSSEIN, H. I., AL-ABDUL WAHHAB, H. I., & AMIN, H. B. "Rheological Investigation of the Influence of Acrylate Polymers on the Modification of Asphalt". *Journal of Applied Polymer Science*, v. 102, pp. 3446-3456, 2006.
- JÄGER, A., LACKNER, R., EISENMENGER-SITTNER, C., BLAB, R. "Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy". *Road Materials and Pavement Design.*, v. 5, pp. 9-24, 2004a.

- JÄGER, A., LACKNER, R., EISENMENGER-SITTNER, CH. e BLAB, R. "Identification of microstructural components of bitumen by means of atomic force microscopy" (AFM). *Proc. Appl. Math. Mech*, v. 4, pp. 400-401, 2004b.
- JAHANGIR, R., LITTLE, D., BHASIN, A. "Evolution of asphalt binder microstructure due to tensile loading determined using AFM and image analysis techniques". *International Journal of Pavement Engineering*, v. 16, pp. 337-349, 2015.
- JELAGIN, D., LARSON, P. L. "Measurement of the viscoelastic properties of bitumen using instrumented spherical indentation". *Experimental mechanics*, v. 53: pp. 1233-1244. 2013.
- KIM, Y. R., DANIEL, J. S., e WEN, H. *Fatigue Performance Evaluation of WesTrack Asphalt Mixtures Using Viscoelastic Continuum Damage Approach*. Final Report FHWA/NC/2002-004 for the North Carolina Department of Transportation, 2002.
- KIM, Y. R., LUTIF, J. E. S., ALLEN, D. H., "Determining Representative Volume Elements of Asphalt Concrete Mixtures Without Damage", *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, No. 2127, TRB, National Research Council, Washington, D.C., pp. 52-59, 2009.
- KIM, Y. R. "Viscoelastoplastic continuum damage (VEPCD) model". *Minicurso do IV Simpósio Internacional de Avaliação de Pavimentos e Projetos de Reforço – Comemoração dos 50 anos da ABPv*, 2009.
- LEE, E. H. e RADOK, J. R. M. "The contact problem for viscoelastic bodies". *Journal of Applied Mechanics* 27(3), pp. 438-444, 1960.
- LEE, E. H., RADOK, J. R. M., WOODWARD, W. B. "Stress analysis for linear viscoelastic materials". *Journal of Rheology*, v. 3, pp. 41-59, 1959.

- LOEBER, L., MULLER, G., MOREL, J., & SUTTON, O. “Bitumen in colloid science: A chemical, structural and rheological approach”. *Fuel*, vol. 77, n.13, pp. 1443–1450, 1998.
- 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”. *Journal of Microscopy*, 182(1), pp. 32–39, 1996.
- MACEDO, T. F., OSMARI, P. H., ARAGÃO, F. T. S., LEITE, L. F. M., SIMÃO, R. A. “Avaliação de métodos de preparação de amostras de ligante asfáltico para ensaios no microscópio de força atômica.” *Revista Transportes*. v. 26. n. 3, pp. 21-32, 2018.
- MA, T., X.M. HUANG, E. MAHMOUD, E. GARIBALDY. “Effect of Moisture on the Aging Behavior of Asphalt Binder”. *455 International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 18, Number 4, pp. 460-466, 2011.
- MARASTEANU, M. O., & ANDERSON, D. A. “Establishing Linear Viscoelastic Conditions for Asphalt Binders.” In: *Transportation Research Record*, TRB, National Research Council, Washington, D.C. 1728, pp. 1-6, 2000.
- MASSON, J. F., V. LEBLOND, V., MARGESON, J., "Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy", *Journal of Microscopy*, v. 221, pp. 17-29, 2006.
- MCCARRON, B., YU, X., TAO, M., BURNHAM, N. *The Investigation of ‘Bee-Structures’ in Asphalt Binders*. Qualifying Project. Worcester, MA, 2012.
- MENAPACE, I., MASAD, E., BHASIN, A. “Effect of treatment temperature on the microstructure of asphalt binders: insights on the development of dispersed domains”. *Journal of Microscopy*, v. 262 (1) , pp. 12–27, 2016.

- MENAPACE, I., MASAD, E., LITTLE, D., KASSEM, E., BHASIN, A. "Microstructural, Chemical and Thermal Analyses of Warm Mix Asphalt". *Taylor & Francis Group*, London, pp. 157-168, 2014.
- MENAPACE, I., MASAD, E., BHASIN, A., LITTLE, D. "Microstructural properties of warm mix asphalt before and after laboratory simulated long-term ageing". *Road Materials and Pavement Design*, v. 16, pp. 2-20, 2015.
- MIRZA, M. W. & WITCZAK, M. W. *Development of a global aging system for short and long term aging of asphalt cements*, proceedings. Association of Asphalt Paving Technologists, AAPT, vol. 64. 74 pp. 393-430, 1995.
- MORAES, M. B., PEREIRA, R B., SIMÃO, R. A., LEITE, L. F. M. "High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen", *Journal of Microscopy*, v. 239, pp. 46-53, 2009.
- MORALES, M. G., PARTAL, P., NAVARRO, F. J. "Viscous Properties and Microstructure of Recycled EVA Modified Bitumen". *Fuel*, vol. 83, pp. 31-38, 2004.
- MORILHA, A. J. Estudo sobre a Ação de Modificadores no Envelhecimento dos Ligantes Asfálticos e nas Propriedades Mecânicas e de Fadiga das Misturas Asfálticas. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis/SC, 2004.
- NAZZAL, M. D., MOGAWER, W., AUSTERMAN, A., QTAISH, L. A., KAYA, S. "Multi-scale evaluation of the effect of rejuvenators on the performance of high RAP content mixtures." *Construction and Building Materials*, v. 101, pp. 50-56, 2015.
- OLIVER, W. C. e PHARR, G. M. "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments." *Journal of Materials Research*, v. 7, pp. 1564–1583, 1992.

- OSMARI, P. H.; ARAGÃO, F. T. S. “Avaliação do resíduo de óleo vegetal como agente rejuvenecedor de ligantes a partir de análises reológicas e de morfologia de superfície.” *Anpet 2015*, Ouro Preto, MG, Novembro, 2015.
- OSMARI, P. H., ARAGÃO, F. T. S., LEITE, L. F. M., SIMÃO, R. A., MOTTA, L. M. G., KIM, Y. R. “Chemical, Microstructural, and Rheological Characterizations of Binders to Evaluate Aging and Rejuvenation”. *Transportation Research Record*, 2632: pp. 14-24, 2017.
- OSMARI, P. H. Caracterização química, reológica e de morfologia superficial de ligantes asfálticos modificados por diferentes agentes rejuvenecedores. Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2016.
- OYEN, M. L. “Nanoindentation of biological and biomimetic materials.” *Experimental Techniques*, 37(1), pp. 73-87, 2013.
- OYEN, M. L. “Spherical indentation creep following ramp loading.” *MRS. Journal of Materials Research*. v. 20, n. 8, pp. 2094-2100, 2005.
- PAGLIOSE, C. *Determinação experimental de propriedades viscoelásticas de material polimérico*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, Brasil, 2004.
- PARK, S. W. e SCHAPERY. “Methods of interconversion between linear viscoelastic material functions. Part I – A numerical method based on Prony Series”. *International Journal of Solids and Structures*, v. 36, n.11, pp. 1653-1675, 1999.
- PARK, S. W. “Analytical Modeling of viscoelastic dampers for structural and vibration control”. *International Journal of Solids and Structures*, v. 38, n. 44-45, pp. 8065-8092, 2001.

- PARK, S. W. e KIM, Y. R. “Fitting Prony-Series viscoelastic models with power law presmoothing”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 13, n. 1, pp. 26-32, 2001.
- PAULI, A. T., GRIMES, R. W., BEEMER, A. G., TURNER, T. F., BRANTHAVER, J. F. “Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy”. *International Journal of Pavement Engineering*, v. 12, n.4, pp. 291-309, 2011.
- PAULI, T.; GRIMES, W.; BEISWENGER, J.; SCHMETS, A. J. M. “Surface structuring of wax in complex media”. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(8): C4014001-1-9., 2014.
- PAULI, T., GRIMES, W., WANG, M., LU, P., HUANG, S. “Development of an adherence energy test via force-displacement atomic force microscopy (FD-AFM). Multi-scale modeling and characterization of infrastructure materials”. *Springer Netherlands*. pp. 273-284, 2013.
- PINTO, S. Estudo do Comportamento à Fadiga de Misturas Betuminosas e Aplicação na Avaliação Estrutural de Pavimentos. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 1991.
- PINTO, E. P.; RAMOS, G. Q. e FONSECA FILHO, H. D. da. “O Microscópio de Força Atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica”. *Estação Científica (UNIFAP)*. Macapá, v. 3, n. 2, p. 41-50, jul.-dez. 2013.
- PITTENGER, B., ERINA, N. e SU, C. “Quantitative Mechanical Property Mapping at the Nanoscale with PeakForce QNM.” *Application Note*. Veeco Instruments, Inc., Oyster Bay, N.Y., 2010.

- PIZZORNO, B. de S. *Efeito do solvente e da temperatura na morfologia superficial do Cimento Asfáltico de Petróleo*. Dissertação de Mestrado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil, 2010.
- PIZZORNO, B. de S; SIMÃO, R. A. e DOURADO, E. R. LEITE, L. F. M. “Solvent Effect on the Morphology of the Bee – Structure Observed by Atomic Force Microscopy on Bitumen Sample”. *Journal of Materials Research*, v. 17, pp. 1157-1161, 2014.
- RAMOS, C., TONIAL, I., MOTTA, L. M. G. *Três anos de observação do trecho experimental Rio-Orla*. In: 12º Encontro de Asfalto, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 1995.
- READ, J., WHITEOAK, D., *The Shell Bitumen*. Handbook. 5ª edição, London, England, London Thomas Telford Publishing, 2003.
- REBELO, L. M., SOUSA, J. S., ABREU, A. S., BARONI, M. P. M. A., ALENCAR, A. E. V., SOARES, S. A., MENDES, J. F., SOARES, J. B., "Aging of asphaltic binders investigated with atomic force microscopy", *Fuel*, v. 117, pp. 15-25, 2014.
- ROBERTS, F. L., KANDHAL, P. S., BROWN, E. R., LEE, D. Y., KENNEDY, T. W., *Hot mix asphalt materials, mixture design, and construction*. 2ª edição, Lanham, Maryland, USA, National Asphalt Pavement Association Research and Education Foundation, 1996.
- RODRIGUES, A. M. *Modelagem e visualização de microestruturas digitais de materiais policristalinos monofásicos*. Dissertação de mestrado. IPEN. Universidade de São Paulo, São Paulo – SP, Brasil, 2014.
- SANTOS, S., PARTL, M.N. & POULIKAKOS, L.D. “Newly observed effects of water on the microstructures of bitumen surface”. *Construction and Building Materials*. v. 71, pp. 618-627, 2014.

- SCHAPERY, R. A. “A simple collocation method for fitting viscoelastic models to experimental data.” Rep. GALCIT SM 61-23A, California Institute of Technology, Pasadena, EUA, 1961.
- SCHAPERY, R. A. “Theory of crack initiation and growth in viscoelastic media I. Theoretical development”. *International Journal of Fracture*, v. 11, p. 141-159, 1982.
- SILVA, L. S. Contribuição ao estudo do envelhecimento de ligantes asfálticos. Influência da adição de polímeros e comportamento frente a radiação UV. Tese de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, RS, Brasil, 2005.
- SILVA, H. N. Caracterização viscoelástica linear de misturas asfálticas: operacionalização computacional e análise pelo método dos elementos finitos. Dissertação de mestrado. Programa de Mestrado em Engenharia de Transportes, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, CE, Brasil, 2009.
- SIRGHI, L. e ROSSI, F. “Adhesion and elasticity in nanoscale indentation”. *Applied Physics Letters*, 89 (24), pp. 243118-243118. 2006.
- SOARES, J. B. e SOUZA, F. V. “Verificação do comportamento viscoelástico linear em misturas asfálticas”. *Anais do 16º Encontro de Asfalto*, Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – IBP, Rio de Janeiro, 2002.
- SOUSA, P. C. e SOARES, J. B. “Método da colocação para obtenção de séries de Prony usadas na caracterização viscoelástica de materiais asfálticos”. *Anais do XXI Congresso de Pesquisa e Ensino em Transportes*, ANPET, Rio de Janeiro, 2007.
- SOUZA, F. V. *Modelo multi-escala para análise estrutural de compósitos viscoelásticos suscetíveis ao dano*. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, Ceará, 2005.

- SNEDDON, I. N. “The relation between load and penetration in the axisymmetric Boussinesq problem for a punch of arbitrary profile”. *International Journal of Engineering Science*, v. 3, n.1, pp. 47-57, 1965.
- TAREFDER, R.A., ZAMAN, A.M., AND UDDIN, W., “Determining hardness and elastic modulus of asphalt nanoindentation”. *International Journal of Geometchanics*, 10, pp.106–116, 2010.
- TAREFDER, R. e FAISAL, H. “Effects of dwell time and loading rate on the nanoindentation behavior of asphaltic materials”. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 3 (2), pp. 17-23, 2013.
- TAREFDER, R. e FAISAL, H. “Nanoindentation characterization of asphalt concrete aging”. *Journal of Nanomechanics and Micromechanics*, 4 (1), pp. 1-8, 2014.
- TAYLOR, R. L.; PISTER, K. S. e GOUDREAU, G. L. “Thermomechanical Analysis of viscoelastic solids”. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, v. 2, n. 1, pp. 45-59, 1970.
- TONIAL, I. A. Influência do envelhecimento do revestimento asfáltico na vida de fadiga de pavimentos. Tese de Mestrado. COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, 2001.
- VEYTSKIN, Y., BOBKO, C., CASTORENA, C. “Nanoindentation Investigation of Asphalt Binder and Mastic Viscoelasticity”. *International Journal of Pavement Engineering*, 17: 363-376, 2014.
- VEYTSKIN, Y., BOBKO, C., CASTORENA, C. “Nanoindentation and Atomic Force Microscopy Investigations of Asphalt Binder and Mastic”, *Journal of Materials in Civil Engineering*, v. 28, pp. 1-16, 2016.
- VEYTSKIN, Y. *Nanomechanics of Asphalt Binder and Mastic Viscoelasticity and Cohesion*. PhD. Thesis. Civil Engineering/ Faculty of North Carolina State University. Raleigh, North Carolina, EUA, 2015.

- WEN, H. Ph. D. Dissertation, North Carolina State University, Raleigh, NC, 2001.
- WEN, H. KIM, Y. R., “Simple Performance Test for Fatigue Cracking and Validation with WesTrack Mixtures”, *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, TRB, National Research Council, Washington, D.C., No. 1789, pp. 66-72, 2002.
- WHITEOAK, D. Shell Bitumen Handbook. Shell, Inglaterra, 1990.
- YEN, T.F. “Asphaltene/resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes.” *Workshop the chemical components and structure of asphaltic materials*. Italy, 1991.
- YU, J.Y., FENG, P.C., ZHANG, H.L. & WU, S.P. “Effect of organomontmorillonite on aging properties of asphalt”. *Construction and Building of Materials*. 23, pp. 2636–2640, 2009.
- YU, X.; ZAUMANIS, M.; DOS SANTOS, S.; POULIKAKOS, L. D. “Rheological, microscopic, and chemical characterization of the rejuvenating effect on asphalt binders”. *Fuel*, 135, pp. 162-171, 2014.
- ZHAO, S., NAHAR, S. N., SCHMETS, A. J. M., HUANG, B., SHU, X., & SCARPAS, T. “Investigation on the microstructure of recycled asphalt shingle binder and its blending with virgin bitumen”. *Road Materials and Pavement Design*, 16 (suppl.), pp.21–38, 2015.
- ZHANG, H. L., YU, J. Y., FENG, Z. G., XUE, L. H, WU, S. P. “Effect Of Aging On The Morphology Of Bitumen By Atomic Force Microscopy”, *Journal of Microscopy*, v. 246, pp. 11-19, 2012.
- ZOCHER, M. A. *A Thermoviscoelastic finite element formulation for the analysis of composites*, PhD. Thesis, Aerospace Engineering Department/Texas A&M University, College Station, TX, EUA, 1995.

ZOFKA, A. e NENER-PLANTE, D. "Determination of asphalt binder creep compliance using depth-sensing indentation". *Experimental Mechanics*, 51 (8), pp. 1365-1377, 2011.

ANEXO

1. INTERCONVERSÃO ENTRE FUNÇÕES VISCOELÁSTICAS LINEARES (ADAPTADO E TRADUZIDO DE PARK E SCHAPERY (1999))

As inter-relações entre funções de materiais viscoelásticos lineares são baseadas na teoria de Equações diferenciais e integrais lineares e, conseqüentemente, são representadas em formas matemáticas padronizadas. Fundamentado nesses inter-relacionamentos, uma determinada função do material pode ser convertida em outras funções do material, desde que a função dada seja conhecida em um intervalo de tempo ou frequência suficientemente amplo. Para isto, a interconversão pode ser utilizada entre funções de materiais viscoelásticos lineares, como por exemplo, em materiais como os polímeros, compósitos baseados em polímeros, material asfáltico. As funções de material viscoelástico linear são matematicamente equivalentes para cada modo de carregamento, tal como uniaxial ou de cisalhamento (PARK e SCHAPERY, 1999).

Por diferentes razões, a interconversão pode ser aplicada, pois, muitas vezes para a obtenção da resposta de um material sob uma determinada condição de carregamento inacessível ao experimento direto pode ser prevista a partir de medições em outras condições que podem ser realizáveis. Um exemplo disto, seria a obtenção de uma resposta de um material muito rígido submetido a uma deformação predeterminada ser geralmente difícil de obter a partir de um ensaio de relaxação, de deformação constante, devido à exigência de um equipamento de teste robusto, ou seja, com grande capacidade de carregamento e de obtenção de dados. Entretanto, a resposta necessária pode ser obtida a partir de um teste de fluência, de tensão constante, de fácil execução e através de uma interconversão entre o módulo de relaxação e a fluência (PARK e SCHAPERY, 1999).

BAUMGAERTEL e WINTER (1989) demonstraram uma conversão analítica do módulo de relaxação para a fluência usando a inter-relação no plano de transformada de Laplace e a representação em série de Prony das funções de origem e de destino.

1.1 Representação das séries de Prony por funções viscoelásticas lineares

As Séries de Prony são funções analíticas, que relacionam tensão e deformação, obtidas para diferentes modelos baseados em análogos mecânicos lineares. As Séries de Prony são a forma mais usual de representar o comportamento viscoelástico linear de meios sólidos (SOARES e SOUZA, 2002).

A Equação de tensão uniaxial, de material não-envelhecido e curvas isotérmicas de tensão-deformação para um material viscoelástico linear pode ser representada por uma integral de superposição de Boltzmann, tal como a Equação (1):

$$\sigma(t) = \int_0^t E(t-\tau) \frac{d\varepsilon(\tau)}{d\tau} d\tau \quad (1)$$

A Equação 2.5 baseia-se nas propriedades matemáticas que governam todos os sistemas lineares e não-envelhecidos. A Equação tensão-deformação pode ser expressa em uma forma de operador diferencial baseada em um modelo mecânico que consiste em molas e amortecedores.

O modelo generalizado de Maxwell consiste de uma mola e “m” elementos de Maxwell conectados em paralelo. A série de Prony que representa o módulo de relaxação obtido deste modelo é dado pela Equação (2):

$$E(t) = E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-(t/\rho_i)} \quad (2)$$

Onde E_e (módulo de equilíbrio), E_i (tensão de relaxação) e ρ_i (tempos de relaxação) os quais definem uma Série de Prony de n elementos que representa as propriedades viscoelásticas lineares do material estudado. Todas estas constantes são positivas.

A fluência ou creep compliance pode ser caracterizado a partir do modelo de Voigt generalizado (ou modelo de Kelvin) o qual consiste de uma mola e um amortecedor e “n” elementos de Voigt conectados em série, dado pela seguinte Equação (3):

$$D(t) = D_g + \frac{t}{\eta_0} + \sum_{j=1}^n D_j (1 - e^{-(t/\tau_j)}) \quad (3)$$

Onde D_g (fluência vítrea), η_0 (viscosidade a longo prazo) e D_j (intensidade de retardamento), τ_j (tempo de retardamento) são constantes e parâmetros positivos e representam as propriedades viscoelásticas lineares do material estudado. Deve-se notar que as constantes nos modelos generalizados de Maxwell e Voigt generalizados podem ser escolhidas de modo que os modelos sejam matematicamente equivalentes, e assim um material viscoelástico representado por um modelo também pode ser representado pelo outro.

Os dados das Equações (2) e (3) podem ser obtidos por meio de ajustes destas expressões com relação aos dados experimentais. Existem alguns métodos de

aproximação ou ajustes; por exemplo, o método de colocação proposto por SCHAPERY (1961) e o método *multidata* de COST e BECKER (1970). Deve-se notar que $\eta_0 \rightarrow \infty$ e $E_e > 0$ para sólidos viscoelásticos; portanto a Equação (3) terá a mesma forma da Equação (2) na qual $(D_g + \Sigma D_j)$ e $-D_j$ são comparados, respectivamente, com E_e e E_i quando “n” é igual a “m”. Além disso, em (2), a constante E_e pode ser vista como um termo que surge de uma das unidades de Maxwell para as quais $\rho_i \rightarrow \infty$. Uma das vantagens para o uso da representação em série (2) ou (3) é a eficiência computacional associada a essas expressões. Por exemplo, uma vez que a função do material é definida no domínio do tempo por (2) ou (3), a função correspondente na frequência ou no domínio da transformada de Laplace pode ser obtida em termos das constantes envolvidas em (2) e (3).

A partir da Equação 1, é possível encontrar uma relação integral (4) entre o módulo de relaxação uniaxial $E(t)$ e o *creep compliance* ou fluência $D(t)$, que é a seguinte:

$$\int_0^t E(t - \tau) \frac{dD(\tau)}{d\tau} d\tau = 1 \quad (t > 0) \quad (4)$$

Para facilitar a análise, PARK e SCHAPERY (1999) definiram um módulo operacional e a fluência como apresentado nas Equações (5) e (6) a seguir:

$$\tilde{E}(s) \equiv s \int_0^\infty E(t) e^{-st} dt \quad (5)$$

$$\tilde{D}(s) \equiv s \int_0^\infty D(t) e^{-st} dt \quad (6)$$

Onde as Integrais nas Equações 5 e 6 são as transformadas de Laplace de $E(t)$ e $D(t)$, respectivamente; o multiplicador “s” da transformada de Laplace multiplicado as integrais são comumente chamados de transformada de Carson. Das Equações (4) a (6), é possível obter uma relação entre as duas funções operacionais, como mostra a Equação (7):

$$\tilde{E}(s)\tilde{D}(s) = 1 \quad (7)$$

1.2 Uso da relação entre funções transitórias

A integral da Equação (4) pode ser usada para determinar o módulo de relaxação a partir de dados de creep compliance ou fluência e vice versa, exceto para casos especiais, os quais devem ser feitos por meio de uma aproximação analítica ou métodos numéricos. Uma abordagem numérica comum normalmente requer que a integral seja decomposta

em um grande número de intervalos devido à dispersão da função ao longo de muitas décadas de tempo. Isso pode produzir resultados inconsistentes, acarretando em dificuldades computacionais, a menos que sejam definidos intervalos coerentes e de forma bastante cuidadosa. Por outro lado, considerando o material como um sólido viscoelástico, onde $E_e > 0$ e η_0 tende a infinito e substituindo as representações das séries (2) e (3) por (4), pode-se realizar a integração analiticamente, conforme detalhado a seguir, e posteriormente derivar a função desejada:

$$\int_0^t (E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-(t-\tau)/\rho_i}) \left(D_g \delta(\tau) + \sum_{j=1}^n \frac{D_j}{\tau_j} e^{-(\tau/\tau_j)} \right) d\tau = 1 \quad (8)$$

$$\begin{aligned} D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-(t/\rho_i)} \right) \\ + E_e \sum_{j=1}^n \frac{D_j}{\tau_j} \int_0^t e^{-(\tau/\tau_j)} d\tau \\ + \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \frac{E_i D_j}{\tau_j} e^{-(\tau/\rho_i)} \int_0^t e^{-[(\tau/\tau_j) - (\tau/\rho_i)]} d\tau = 1 \end{aligned} \quad (9)$$

Onde $\delta(\tau)$ na Equação (8) representa a função Delta de Dirac. As integrais da Equação (9) são avaliadas de acordo com as equações a seguir:

$$\int_0^t e^{-(\tau/\tau_j)} d\tau = \tau_j (1 - e^{-(t/\tau_j)}) \quad (10)$$

$$\int_0^t e^{-[(\tau/\tau_j) - (\tau/\rho_i)]} d\tau = \begin{cases} \frac{\rho_i \tau_j}{\rho_i - \tau_j} (1 - e^{-[(\tau/\tau_j) - (\tau/\rho_i)]}) & \text{quando } \rho_i \neq \tau_j \\ t & \text{quando } \rho_i = \tau_j \end{cases} \quad (11)$$

Portanto, substituindo (11) em (9) e reorganizando, é possível obter as seguintes equações:

$$\begin{aligned} \sum_{j=1}^n \left[\sum_{i=1}^m \frac{\rho_i E_i}{\rho_i - \tau_j} \left(e^{-\left(\frac{t}{\rho_i}\right)} - e^{-\left(\frac{t}{\tau_j}\right)} \right) + E_e \left(1 - e^{-\left(\frac{t}{\tau_j}\right)} \right) \right] D_j = 1 - D_g \left(E_e + \right. \\ \left. \sum_{i=1}^m E_i e^{-(t/\rho_i)} \right) \text{ quando } \rho_i \neq \tau_j \end{aligned}$$

e

$$\sum_{j=1}^n \left[\sum_{i=1}^m \frac{t E_i}{\tau_j} (e^{-(t/\rho_i)} + E_e (1 - e^{-(t/\tau_j)})) \right] D_j = 1 - D_g \left(E_e + \sum_{i=1}^m E_i e^{-\left(\frac{t}{\rho_i}\right)} \right) \text{ quando } \rho_i = \tau_j \quad (14)$$

Na forma de matriz, a Equação (14) se reduz a Equação (15):

$$[A] \{E\} = [B] \quad (15)$$

Ou

$A_{kj} E_i = B_k$ (somado em i ; $i=1,..m$; $k = 1,....,p$) onde:

$$A_{kj} = \begin{cases} \left[\sum_{i=1}^m \left[D_g e^{-t_k/\rho_i} + \sum_{j=1}^n \frac{\rho_i D_j}{\rho_i - \tau_j} (e^{-t_k/\rho_i} - e^{-t_k/\tau_j}) \right] \right] & \text{quando } \rho_i \neq \tau_j \\ \left[\sum_{i=1}^m \left[D_g e^{-t_k/\rho_i} + \sum_{j=1}^n \frac{D_j}{\tau_j} t_k e^{-t_k/\rho_i} \right] \right] & \text{quando } \rho_i = \tau_j \end{cases} \text{ ou} \quad (16)$$

$$B_k = 1 - D_g E_e - E_e \sum_{j=1}^n D_j (1 - e^{-t_k/\tau_j})$$

Na Equação, E_i ($i = 1,....,m$) é desconhecido. E_e pode ser expressa em termos de D_g e D_j ($j=1,....,n$), como segue na Equação (17):

$$E_e \equiv \lim_{t \rightarrow 0} E(t) = \lim_{s \rightarrow \infty} \tilde{E}(s) = \frac{1}{\lim_{s \rightarrow \infty} \tilde{D}(s)} = \frac{1}{\lim_{t \rightarrow 0} D(t)} = \frac{1}{D_g + \sum_{j=1}^n D_j} \quad (17)$$

2. PROTOCOLO DE ENSAIO DE CREEP COMPLIANCE DESENVOLVIDO NESTA PESQUISA COM O USO DO AFM

A partir do método escolhido de preparação das amostras para indentação - método 3.4.5, com placas de vidro e o *spin coater*, foi possível desenvolver um protocolo de ensaios para obtenção de imagens e ensaios de fluência (*creep compliance*) com o uso do AFM, baseando-se nas seguintes etapas:

- 1ª Etapa: Geração de imagens de topografia e de contraste de fase do ligante, de tamanho $10 \times 10 \mu\text{m}^2$, antes da nanoindentação, com o uso do AFM, no modo intermitente, para identificação das diferentes fases (perifase, parafase, bee branca e bee preta) da amostra. O tempo da geração da imagem depende da frequência em que esta é gerada. Por exemplo, para 1 Hz, a imagem é produzida em torno de 12 minutos;
- 2ª Etapa: Realização de ensaios de fluência (*creep*), em um ponto ou local definido de área de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$ da fase escolhida, para a caracterização do histórico de deformação com o uso do AFM, com aplicação de uma carga de magnitude constante, que pode variar de 20 nN a 100 nN, a uma frequência de 10 Hz, no modo contato.
- 3ª Etapa: Após a realização dos ensaios, obter uma nova imagem no mesmo local da anterior para identificar qualquer alteração na topografia.
- 4ª Etapa: Realizadas as nanoindentações, com o programa “JPK”, avaliar o perfil de linha das áreas de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$ de todas as nanoindentações de cada ligante e importar os dados para o “Excel”. Esses dados são os deslocamentos da ponta devido à nanoindentação na amostra.
- 5ª Etapa: Os deslocamentos das nanoindentações são divididos pela média das espessuras das amostras de ligante da mesma condição de envelhecimento, para com isto, obter o valor correspondente à deformação.
- 6ª Etapa: Deve-se converter a frequência que foi varrida a área de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$, que foi de 10 Hz, para o tempo em segundos e, assim, fazer o gráfico de deformação versus tempo.
- 7ª Etapa: Verificar o princípio da linearidade, de cada fase do ligante, analisando se esta cumpre com os requisitos da homogeneidade e da superposição, por meio de gráficos de deformação x tempo.
- 8ª Etapa: Realizar um estudo estatístico do deslocamento da ponta para o cálculo do h_c e da área indentada. A necessidade desse estudo é proveniente das mudanças de área de indentação e, conseqüentemente da tensão aplicada, devido à penetração da ponta de forma piramidal na amostra. Isto “contraria” o conceito de *creep*, em que a tensão aplicada deve ser constante. Portanto, foram verificadas as áreas e *creeps* para os seguintes valores de h_c :
 - h_c : máximo de cada teste;

- $\frac{h_c}{2}$: metade do h_c máximo;
 - $\frac{2h_c}{3}$: posição do centro de massa do nanoindentador da parte indentada;
 - $\frac{h_c\sqrt{2}}{2}$: posição na qual a área projetada corresponde à metade da área obtida para a profundidade h_c ;
 - Percentil 10 de h_c : que representa 10% de todas as profundidades máximas obtidas em todos os testes, garantindo que pelo menos 90% das profundidades máximas de penetração incluam esse valor;
 - Percentil 25 (1º Quartil) de h_c : que representa 25% de todas as profundidades máximas obtidas em todos os testes, garantindo que pelo menos 75% das profundidades máximas de penetração incluam esse valor;
 - Percentil 50 (Mediana) de h_c : que representa 50% de todas as profundidades máximas obtidas em todos os testes, garantindo que pelo menos 50% das profundidades máximas de penetração incluam esse valor;
 - Percentil 75 (3º Quartil) de h_c : que representa 75% de todas as profundidades máximas obtidas em todos os testes, garantindo que pelo menos 25% das profundidades máximas de penetração incluam esse valor.
- 9ª Etapa: Para calcular o h_c , deve-se usar as Equações 3.1, 3.2 e 3.3 e, para cálculo da área de contato, deve-se usar a Equação 3.4, do item 3.7 desta tese.
 - 10ª Etapa: Para o cálculo do *creep*, deve-se usar as Equações 3.5 e 3.6, do item 3.7 desta tese.
 - 11ª Etapa: Considerando os diferentes valores de h_c da etapa 8 deste protocolo de ensaio, deve-se calcular os valores de *creep* correspondentes e verificar para qual valor de h_c se obtém o menor valor de desvio padrão e o menor valor da raiz quadrática do erro normalizado nos valores de *creep* correspondentes. Assim, pode-se considerar esse valor de h_c , para todas as fases e para o cálculo do *creep* médio.