

AVALIAÇÃO DA ADESIVIDADE LIGANTE-AGREGADO E MISTURAS
ASFÁLTICAS POR TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIES

Tatiany Nunes Franklim

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS
PROGRAMAS DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE
FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS
PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Aprovada por:

Prof^a. Renata Antoun Simão, D.Sc.

Prof^a. Rossana Mara da Silva Moreira Thiré, D.Sc.

Prof^a. Cheila Gonçalves Mothé, D.Sc.

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

RIO DE JANEIRO, RJ- BRASIL
ABRIL DE 2007

NUNES FRANKLIM, TATIANY

Avaliação da adesividade ligante-agregado
e misturas asfálticas por técnicas de análise de
superfícies [Rio de Janeiro] 2007

VIII, 99 p. 29,7 cm (COPPE/UFRJ, M.Sc.,
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2007)

Dissertação – Universidade Federal do
Rio de Janeiro, COPPE

1. Filmes de asfalto

2. Ângulo de contato

3. Microscopia de força atômica

I. COPPE/UFRJ II. Título (série)

*Primeiramente à Deus e a
minha família pelo incentivo e carinho.*

Agradecimentos

- ❖ À professora Renata Antoun Simão pela orientação que foi de grande importância para a minha formação profissional.
- ❖ À D.Sc. Marta Bueno de Moraes pelas valiosas discussões sobre asfalto.
- ❖ A todos do laboratório de Superfícies e Filmes Finos do PEMM/COPPE.
- ❖ À doutoranda Daniele Cruz Bastos pela amizade e ajuda ao longo deste período.
- ❖ Ao aluno de Iniciação Científica Raul, pela colaboração no preparo dos filmes de asfalto.
- ❖ Aos alunos, funcionários e professores do PEMM/COPPE que de alguma forma ajudaram para a realização deste trabalho.
- ❖ A Capes pelo auxílio financeiro.
- ❖ Ao IMA/UFRJ pelo uso do Goniômetro (ANP/FINEP/CTPETRO).

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.SC.)

AVALIAÇÃO DA ADESIVIDADE LIGANTE-AGREGADO E
MISTURAS ASFÁLTICAS POR TÉCNICAS DE ANÁLISE DE SUPERFÍCIES

Tatiany Nunes Franklim

Abril/2007

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho visa à avaliação de diferentes amostras de asfalto por técnica de análise de superfície. As amostras de asfalto puro e modificado foram espalhadas sobre uma lâmina de metal e secos ao ar e também preparadas por técnica de “spin-coating”. Estes filmes foram feitos para serem analisados no goniômetro e para serem observados por Microscopia de Força Atômica. Os filmes de asfaltos submetidos à análise no goniômetro não apresentaram grande diferença entre seus ângulos de contato para as gotas de água e para as gotas de dimetilformamida depositadas sobre a amostra. Essa técnica então, não foi efetiva para diferenciar as amostras. As imagens dos filmes de asfalto foram obtidas pelo AFM (Microscópio de Força Atômica) através do modo de contato intermitente e por observação dos danos nas amostras após mapas de adesividade. As estruturas encontradas para os diferentes lotes não foram totalmente semelhantes, havendo fases iguais e também diferentes em relação a todos os lotes analisados. Houve deformações plásticas e elásticas devido a forças empregadas para a varredura e para a realização do mapa. O mapa de adesividade é uma técnica promissora como auxiliar na identificação de fases em superfícies de asfalto.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

AVALIATION OF TACK BINDER-ADDED AND ASPHALT MIXTURES
BY TECHNIQUES OF SURFACE ANALYSIS

Tatiany Nunes Franklim

April/2007

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of this work was to use surface analysis in order to evaluate differences in asphalt samples. Pure asphalt sample as well as modified asphalt were spread on metal surface and dried in air. Other samples were prepared by spin-coating. Films were analyzed both by contact angle as well as atomic force microscopy (AFM). Contact Angle results do not differentiate significantly asphalt samples after contact with both for water and dimethylphormamide drops. AFM characterization was conducted by imaging the samples with intermittent contact AFM and by observation of the damage caused on samples after adhesivity maps. Surface structures found in different samples were not completely similar and different phases and distribution can be observed for asphalts after modification. Plastic as well as elastic modifications were observed due to forces between the samples and the tip during scanning and adhesivity map. Adhesivity maps showed to be a promising technique for phases identification in asphalt sample surfaces.

Índice

Capítulo 1: Introdução.....	1
Capítulo 2 : Conceitos Fundamentais.....	3
2.1 Asfalto.....	3
2.2 Obtenção.....	3
2.3 Tipos de sfaltos.....	4
2.4 Cimentos Asfálticos de Petróleo(CAP).....	8
2.5 Especificações e métodos de ensaio de CAP.....	11
2.5.1 Aplicações.....	11
2.5.2 Restrições ao emprego.....	12
2.6 Tipos de agregados.....	12
2.7 Uso de Surfactantes.....	13
2.8 Adesividade.....	13
Capítulo 3: Métodos Experimentais.....	14
3.1 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	14
3.1.1 Parte Instrumental.....	17
3.1.2 Adesividade com AFM.....	19
3.2 Ângulo de Contato.....	21
Capítulo 4 : Revisão Bibliográfica.....	26
4.1 Observação de asfaltos e asfaltos ligados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica	26
4.2 Emulsão de betume e suas características pelo Microscópio de Força Atômica...	31
4.3 Efeitos de envelhecimento na compatibilidade, na estabilidade e na morfologia de misturas do Asfalto-Polímero.....	35
4.4 Medidas de ângulo de contato.....	38
4.5 Morfologias do Betume pelo Microscópio de Força Atômica.....	39
4.6 Asfalto modificado por ácido polifosfórico: Mecanismos propostos.....	51
4.7 Efeito da Adição de Anidrido Maleico em Misturas Betuminosas.....	54
Capítulo 5 : Procedimentos Experimentais.....	55
5.1 Seleção das amostras.....	55
5.2 Preparação das amostras.....	57
5.3 Medidas de ângulo de contato das amostras.....	57

5.4 Método de Análise de AFM.....	58
Capítulo 6: Resultados.....	59
6.1 Medidas de ângulo de contato.....	59
6.1.1 Ângulo de contato dos lotes 1861/04, 2000/04, 784/05 e Cap 30/45.....	59
6.1.2 Ângulo de contato do asfalto modificado.....	72
6.2 Análise das pedras de São Francisco no goniômetro.....	74
6.3 Imagens das pedras de São Francisco pelo Microscópio Ótico.....	76
6.4 Imagens obtidas dos lotes de asfalto pelo AFM.....	78
6.4.1 Imagens de AFM do Cap 30/45.....	78
6.4.2 Imagens de AFM do Lote 1861/04.....	83
6.4.3 Imagens de AFM do Lote 2000/04.....	85
6.4.4 Imagens de AFM do Lote SBS.....	87
6.4.5 Imagens de AFM do Lote 784/05.....	90
Capítulo 7: Conclusões e Sugestões	94
Referências Bibliográficas.....	97

Capítulo 1

Introdução

Desde sua descoberta em 1986, a técnica de Microscopia de Força Atômica (AFM) tem sido escolhida para caracterização não destrutiva de superfícies com resolução sub molecular. Também uma ferramenta chave para solução de problemas de interação partícula - sólido, partícula - líquido, interfaces sólido - sólido, caracterização de novos materiais e desenvolvimento de novas tecnologias para processamento e modificação de materiais. O microscópio de força atômica (AFM) mede as forças que atuam entre lados opostos de uma interface sólido - sólido em micro e nano escala. Ponteiras e hastes de AFM de constantes de mola pequenas podem medir forças de até 1 pN e dão informações em nível molecular. Ponteiras funcionalizadas com partículas grudadas ou fixadas podem ser usadas para estudar interações. As curvas de força obtidas pelo microscópio de força atômica permitem caracterizar a intensidade da atração entre partícula-superfície, partícula-partícula, superfície-superfície além de ser capaz de obter uma imagem da região de interesse simultaneamente a medida de forças.

Informações sobre intensidade e dependência funcional das forças atrativas de longo alcance e forças adesivas, podem ser obtidas através das curvas de força além de oferecer em alguns casos uma indicação simples e extremamente sensível da condição da superfície e contaminação.

Por outro lado, a teoria da adsorção associada a processos de adesão e adsorção de líquidos em sólidos é descrita pelo fenômeno da *molhabilidade* a qual é baseada na medida do ângulo de contato entre um líquido e um sólido. Quando o ângulo de contato é menor do que 90 graus entre o líquido e o sólido, o líquido se espalha sobre a superfície do sólido e a adesão entre os dois é intensa. Quando o líquido não se espalha sobre o sólido (baixa molhabilidade, ângulo de contato é maior do que 90 graus) a adesão entre eles é fraca. A molhabilidade de um líquido sobre um sólido é a primeira etapa necessária para a adesão. A molhabilidade é governada pelas forças de atração entre a superfície do sólido e o líquido. A composição do sólido e do líquido e a compatibilidade entre eles determinam a molhabilidade e, portanto, a adesão. Enquanto a teoria de adsorção é baseada na regra de espalhamento e molhabilidade, a difusão e a interpenetração explicam a adesão através de interdifusão (contato físico) e através de ancoramento respectivamente. Em geral,

estas teorias tratam com o fato de que duas superfícies têm que estar em contato suficiente entre si para que as premissas para as forças atrativas sejam conseguidas.

Assim, a aplicação de técnicas de análise de superfície como microscópio de força atômica (AFM) e medidas de ângulo de contato podem ser indispensáveis para a compreensão dos processos físico-químicos fundamentais que governam a interação entre dois materiais dissimilares.

No caso específico de misturas asfálticas, há a necessidade de desenvolvimento de alternativas que venham solucionar a necessidade de intervenções localizadas nos pavimentos e assegurar de vida útil prolongada ao revestimento. Então, técnicas de microscopia de força atômica e ângulo de contato são utilizadas para resolver eventuais ocorrências de deterioração precoce do asfalto. Uma das alternativas para melhoria dessa aderência é a introdução de surfactantes na composição do asfalto, que são agentes ativos de superfície que se adiciona a um líquido para aumentar as suas propriedades de se espalhar e de molhar por redução da sua tensão superficial. Com a adição visa melhorar o desempenho dos ligantes tradicionais com relação a características importantes do ponto de vista do comportamento mecânico das misturas asfálticas.

Baseado nisto, este trabalho visa à avaliação de diferentes amostras de asfalto por técnicas de análise de superfície. No capítulo 2 descreve-se os conceitos fundamentais tais como: a obtenção e os tipos de asfaltos, as especificações e métodos de ensaio do CAP, sobre a adesividade, os surfactantes e os agregados. No Capítulo 3 introduzem-se os métodos experimentais empregados para este trabalho, Microscopia de Força Atômica e Ângulo de contato. O Capítulo 4 apresenta-se os artigos referentes ao tema da tese. O Capítulo 5 refere-se aos procedimentos experimentais adotados para execução deste trabalho. O Capítulo 6 apresenta-se os resultados obtidos dos experimentos adotados. E por fim o capítulo 7 que fornece as conclusões e as sugestões deste trabalho.

Capítulo 2

Conceitos Fundamentais

2.1 - Asfalto

Os asfaltos são materiais aglutinantes originados do petróleo, de cor escura, sólidos, semi-sólidos ou líquidos, constituídos por misturas complexas de hidrocarbonetos não voláteis de elevada massa molecular (ALMEIDA, 1999).

As funções mais importantes exercidas pelo asfalto na pavimentação são: aglutinação e impermeabilização.

Como aglutinante tem a função de proporcionar uma íntima ligação entre agregados, capaz de resistir à ação mecânica de desagregação produzida pelas cargas dos veículos.

Como impermeabilizante garante ao revestimento vedação eficaz contra a penetração da água de chuvas, evitando danos à estrutura do pavimento.

O asfalto é o único material que garante a realização econômica e simultânea dessas duas funções, ao mesmo tempo em que proporciona ao revestimento, características de flexibilidade que permite sua acomodação a eventuais recalques.

2.2 - Obtenção

São obtidos por evaporação natural de depósitos localizados na superfície terrestre (asfaltos naturais), ou por destilação em unidades industriais especialmente projetadas. A obtenção por processo de destilação separa as frações leves (gasolina, querosene, diesel) e intermediárias do asfalto por vaporização, fracionamento e condensação. A operação se desenvolve em torres de fracionamento com arraste de vapor. Com o objetivo de se ter um processamento com temperaturas relativamente baixas, realiza-se uma destilação a vácuo para evitar o craqueamento do asfalto como também perdas de suas propriedades.

O termo *cimento asfáltico de petróleo (CAP)*, enquadrado nas Especificações Brasileiras, refere-se ao produto obtido no fundo da torre de vácuo, depois da remoção dos demais destilados de petróleo e constitui o produto básico a partir do qual preparam-se vários tipos de materiais para pavimentação.

O *betume* é o elemento aglutinante ativo que constitui predominantemente o asfalto. É uma mistura de hidrocarbonetos pesados, obtidos em estado natural ou por

diferentes processos físicos ou químicos, com seus derivados de consistência variável e com poder aglutinante e impermeabilizante, sendo completamente solúvel no tricloroetileno.

As composições do betume são de saturados (parafina), resinas, aromáticos e asfaltenos apresentados na Figura1.

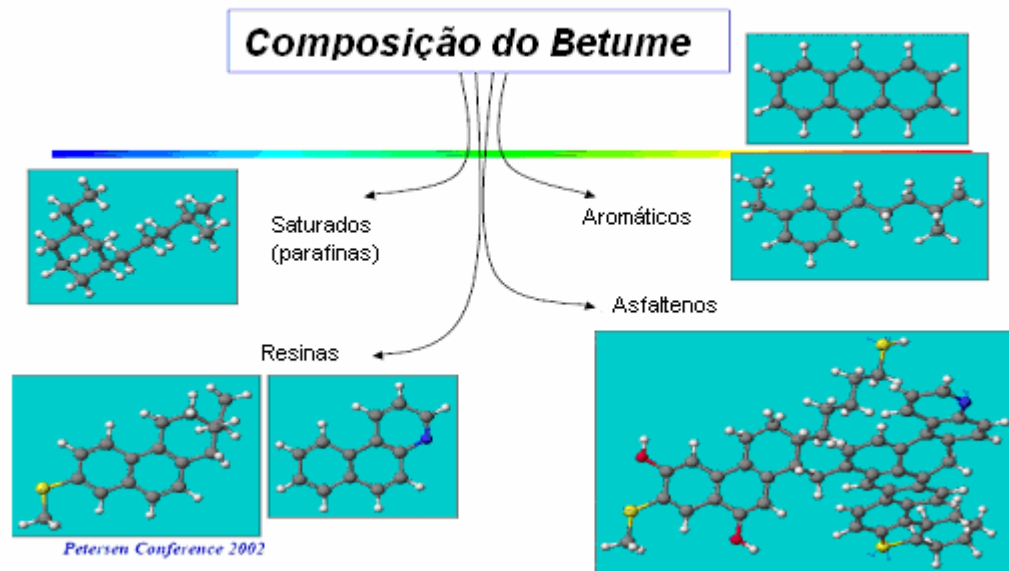


Figura 1 - Composições do betume (Germinario & Cutshall, 2002).

2.3 - Tipos de asfaltos de petróleo

Uma pequena parte dos asfaltos fabricados no Brasil destina-se à aplicações industriais, como impermeabilizante, isolante e etc. A maior parte, cerca de 95%, são utilizados em trabalhos de pavimentação. De acordo com sua aplicação são classificados em dois grupos: *Asfaltos para pavimentação* que são os cimentos asfálticos, asfaltos diluídos, emulsões asfálticas e asfaltos modificados e os *Asfaltos Industriais* que são os asfaltos oxidados e os asfaltos modificados para impermeabilização (ALMEIDA, 1999).

a) Asfaltos para pavimentação

a.1) Cimentos asfálticos

Os cimentos asfálticos são para o uso direto em construções de camadas asfálticas de pavimentos. Apresenta propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, como também características como de flexibilidade, durabilidade e alta resistência à ação da maioria dos produtos inorgânicos (ALMEIDA, 1999).

Atualmente no Brasil pela ANP são classificados por penetração, ou seja, pela medida em décimos de milímetros que uma agulha padronizada penetra em uma amostra nas condições de ensaio.

De acordo com o Regulamento Técnico 11/05, os cimentos asfálticos de petróleo são classificados nos seguintes tipos (Tabela 1):

Tabela 1 - Classificação tipo penetração (Regulamento Técnico 01/92-REV.02-DNC)
(ALMEIDA, 1999).

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	VALORES				MÉTODOS	
		CAP - 30/45	CAP - 50/60	CAP - 85/100	CAP - 150/200	ABNT	ASTM
Penetração (100g, 5s, 25°C)	0,1 mm	30 a 45	50 a 60	85 a 100	150 a 200	NBR-6576	D 5
Ductilidade a 25°C	cm	60 mín.	60 mín.	100 mín.	100 mín.	NBR-6293	D 113
Efeito do calor e do ar (ECA a 163°C por 5h)							
Penetração	%	50 mín.	50 mín.	47 mín.	40 mín.	NBR-6576	D 5
Variação em massa	%	1,0 máx.	1,0 máx.	1,0 máx.	1,0 máx.	MB-425	D 1754
Índice de susceptibilidade térmica		(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)	(-1,5) a (+1)	(1)	
Ponto de Fulgor	°C	235 mín.	235 mín.	235 mín.	220 mín.	NBR-1134	D 92
Solubilidade em tricloroetileno	% massa	99,5 mín.	99,5 mín.	99,5 mín.	99,5 mín.	34:000.01-006	D 2042
Viscosidade Saybolt Furol a 135°C	s	110 mín.	110 mín.	85 mín.	70 mín.	NBR-5847	E 102
							D 2170 e D 2161 (2)

O produto não deve produzir espuma quando aquecido a 175°C.

Esta especificação só se aplica aos tipos de CAP produzidos pela LUBNOR e RLAM.

$$(1) \text{ Índice de susceptibilidade} = \frac{(500) (\text{LOG PEN}) + (20) (T^{\circ}\text{C}) - 1951}{120 - (50) (\text{LOG PEN}) + (T^{\circ}\text{C})}$$

onde (T°C) = Ponto de amolecimento, NBR-6560 (ver Tabela 1).

(2) Permitida sua determinação pelo método ASTM D 2170 e sua posterior conversão pelo método ASTM D 2161.

O CAP (cimentos asfálticos de petróleo) contém cerca de 90 a 95% de hidrocarbonetos e 5 a 10% de heteroátomos (oxigênio, enxofre, nitrogênio e metais - vanádio, níquel e ferro) através de ligações covalentes. Sua composição química é muito complexa com número de átomos de carbono por molécula variando de 20 a

120. O fracionamento químico mais empregado em Centros de Pesquisas na Europa e EUA, cuja metodologia está descrita na norma ASTM D 4124, separa o CAP em compostos saturados, nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos (insolúveis em n-heptano). O primeiro a se separar são os asfaltenos através da precipitação com a introdução de n-heptano. Já os outros constituintes, denominados maltenos, solúveis em n-heptano, são separados por cromatografia de adsorção.

Através de associações intermoleculares os asfaltenos são formados. Estes são aglomerados de compostos polares e polarizáveis e são considerados responsáveis pelo comportamento reológico dos CAPs. Os asfaltenos são constituídos de hidrocarbonetos naftênicos condensados e de cadeias curtas de saturados, como demonstra a Figura 2. O peso molecular dos asfaltenos é da ordem de 3.000.

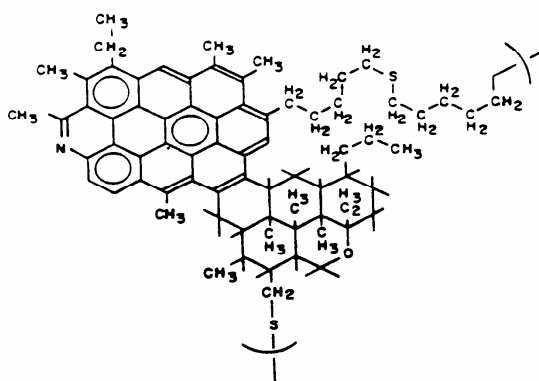


Figura 2 - Estrutura hipotética de uma molécula de asfaleno.

a.2) Asfaltos modificados

a.2.1) Asfaltos modificados por polímero

Os asfaltos modificados por polímero são obtidos a partir da incorporação do polímero no CAP, em unidade apropriada, podendo ou não envolver reação química. Aos que prestam a essa modificação apresentam compatibilidade com o polímero a ser empregado.

Os polímeros mais amplamente utilizados na modificação de asfaltos, para fins rodoviários são: SBS (copolímero de estireno butadieno), SBR (borracha de butadieno estireno), EVA (copolímero de etileno acetato de vinila).

Os polímeros quando adicionados ao asfalto podem alterar profundamente o comportamento reológico do asfalto e melhorar as propriedades mecânicas, numa grande faixa de temperatura.

Os asfaltos modificados apresentam grandes vantagens como:

- Diminuição de suscetibilidade térmica;
- Melhor característica adesiva e coesiva;
- Maior resistência ao envelhecimento;
- Elevação do Ponto de Amolecimento;
- Maior resistência à deformação permanente.

A modificação por polímero pode superar algumas das deficiências de envelhecimento. A relação estrutura-propriedade do polímero-asfalto e suas interações evidenciam uma redução dos efeitos do envelhecimento do asfalto. Os materiais de plastoméricos fornecem um asfalto-polímero mais consistente estruturalmente.

A modificação por polímero estende a vida funcional das estradas, conduzindo:

- resistência às trilhas de roda (misturas mais duras à alta temperatura);
- resistência a trincas térmicas (misturas mais moles em temperaturas baixas);
- resistência elevada da oxidação e do envelhecimento;
- resistência à fadiga (misturas mais flexíveis a temperaturas intermediárias).

a.2.2) Agentes de reciclagem/ agentes de rejuvenescimento

Esses agentes são utilizados na reciclagem de revestimento com a finalidade de redução da viscosidade e de reposição dos compostos aromáticos do ligante envelhecido de forma a restabelecer as suas características químicas e físicas.

a.2.3) Asfaltos modificados por produtos naturais

Através de adições de asfaltos naturais, tais como Gilsonita (EUA), Asfaltita (Argentina), Asfalto de Trinidad, Fibras (asbestos, celulose, etc) ou Enxofre elementar, podem ser feitas modificações em cimentos asfálticos do petróleo para fins de melhoria de suas características mecânicas. Essa melhora não é tão eficaz quanto aos asfaltos modificados por polímeros.

b) Asfaltos industriais

b.1) Asfaltos oxidados

Os asfaltos oxidados ou soprados são asfaltos aquecidos e submetidos à ação de uma corrente de ar com o objetivo de modificar suas características normais, a fim de adaptá-los para aplicações especiais. São geralmente usados para fins industriais como impermeabilizantes, películas, protetoras, etc.

As modificações físicas causadas pelo processo de oxidação são: o aumento do peso específico e consistência, diminuição da ductibilidade e da suscetibilidade térmica e da modificação de composição química.

b.2) Asfaltos modificados para impermeabilização

O SBS, APP (Polipropileno Atático), a Borracha Vulcanizada e a Resina Epóxi são os polímeros mais utilizados na modificação dos asfaltos para fins de impermeabilização. A quantidade de polímero na modificação para impermeabilização é superior ao empregado em pavimentação.

2.4 - Cimentos Asfálticos de petróleo (CAP)

A quantidade de asfalto contida num petróleo é variável de 10 a 72.5%, em volume e depende de várias características do cru, principalmente da densidade (ALMEIDA, 1999).

Os processos de refino para obtenção de asfaltos dependem do tipo de petróleo e do rendimento em asfalto que o mesmo apresenta. As Figuras 3, 4 e 5 apresentam os diferentes processos para refino do petróleo. A Figura 3 mostra um processo no qual se utiliza apenas um estágio de destilação. Isto ocorre quando o rendimento em asfalto é alto, o cru apresenta características asfálticas.

A destilação consiste em separar líquidos com pontos de ebulição diferentes utilizando-se simplesmente de aquecimento. Quando uma substância líquida atinge seu ponto de ebulição, ela passa para a fase de vapor, este vapor pode ser recolhido e condensado voltando para a fase líquida. Assim, uma substância pode ser separada das demais que ainda não atingiram seu ponto de ebulição característico.

Já o petróleo com médio rendimento em asfalto é do tipo intermediário, o processo é o da destilação em dois estágios: um a pressão atmosférica seguido de outro a vácuo como apresentado na Figura 4.

Se o petróleo é do tipo leve (Figura 5), inclui-se um processo de extração após o 2º estágio de destilação, denominado desasfaltação. Esta extração é efetuada com mistura propano/butano a pressão e temperatura controladas, denominada desasfaltação. O resíduo da

desasfaltação é um produto rico em asfaltenos e pobre em saturados. Para enquadramento nas especificações de CAP, necessita-se de diluição.

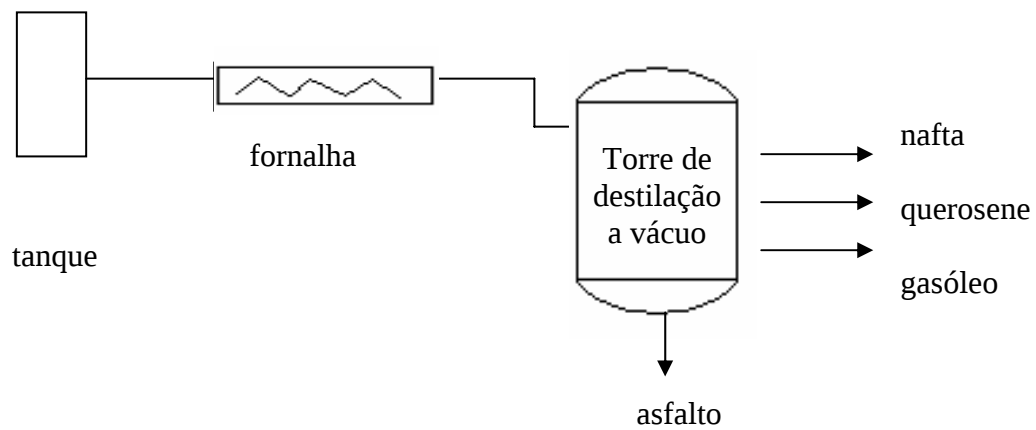


Figura 3 - Processamento de Petróleo Pesados(Asfálticos) (*adaptado de Almeida, 1999*).

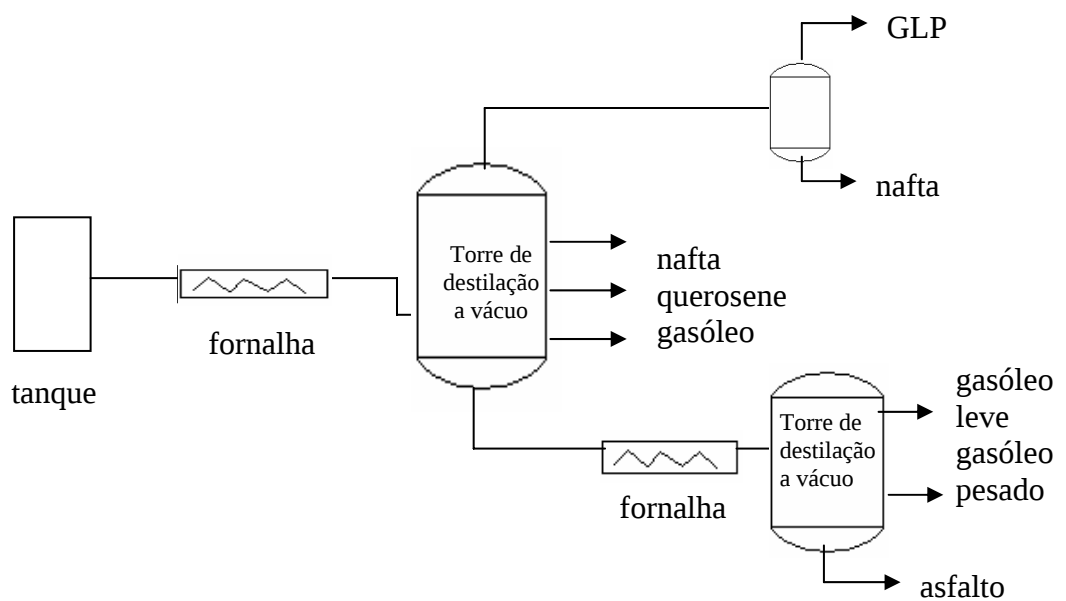


Figura 4 - Processamento de Petróleo Médios (*adaptado de Almeida, 1999*).

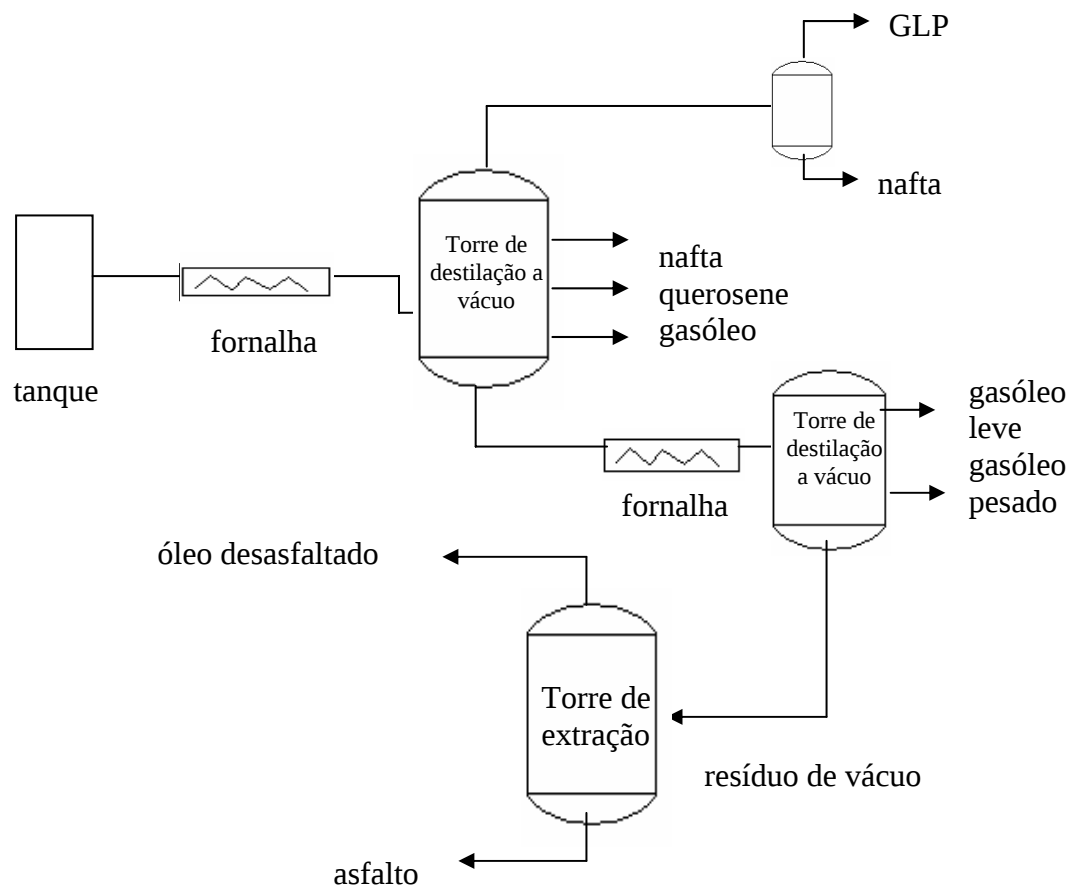


Figura 5 - Processamento de Petróleo Leves (*adaptado de Almeida, 1999*).

O mais usado desses processos é o da destilação em duas etapas, que permite o uso de uma gama bem maior de tipos de petróleos. Consiste, basicamente, numa separação física dos vários constituintes do petróleo, pela diferença entre seus pontos de ebulição e condensação.

O processo de refino de petróleo para produção de CAP, baseado nas destilações atmosféricas e a vácuo, consiste primeiramente no bombeamento do petróleo para unidade onde é aquecido convenientemente seguindo para torre de destilação atmosférica, sendo parcialmente vaporizado.

As frações mais leves vaporizam e sobem na torre. A queda da temperatura ao longo da torre provoca a condensação de parte dos vapores, formando correntes líquidas que são convenientemente retiradas lateralmente, como produtos especificados. No topo saem as frações leves que, em torre estabilizadora, são separadas, constituindo a gasolina e o gás liquefeito de petróleo (GLP).

As frações mais pesadas permanecem no estado líquido e escoam para o fundo da torre constituindo a carga para a torre de fracionamento a vácuo.

Nesta torre as condições de operação (temperatura e vácuo) possibilitam a concentração de resíduo asfáltico e a variação dessas condições permite o ajuste da consistência desse resíduo. A consistência de um asfalto assim obtido aumenta com a temperatura na produção ou com o vácuo na torre de fracionamento. Inversamente, temperaturas ou vácuos menores acarretam asfaltos com viscosidade mais baixa.

O asfalto assim obtido é denominado de cimento asfáltico de petróleo (CAP) se estiver enquadrado nas especificações vigentes, e é classificado de com a penetração como visto anteriormente.

2.5 - Especificações e métodos de ensaio de CAP

A Especificação Brasileira fixa as características exigíveis ao cimento asfáltico para fins e utilização, citando os métodos de ensaio para determinação dessas características.

2.5.1 - Aplicações

O CAP é um material termosensível utilizado para aplicação em trabalhos de pavimentação, pois, além de suas propriedades aglutinantes e impermeabilizantes, possui características de flexibilidade, e alta resistência à ação da maioria dos ácidos inorgânicos, sais e álcalis (ALMEIDA, 1999).

O CAP em suas aplicações deve ser homogêneo e estar livre de água. Para a sua utilização adequada, recomenda-se o conhecimento prévio da curva viscosidade/temperatura.

A curva viscosidade/temperatura do CAP30/45 que será utilizado em nosso trabalho está apresentada na Figura 6. Temperaturas ótimas de mistura estão compreendidas entre 154 a 175°C, com viscosidade máxima de 95 seg e temperaturas ótimas de compactação devem apresentar temperatura mínima de 146°C com viscosidade máxima de 140 ssf (segundos Saybelt Furol). Aplicação abaixo dessa temperatura implicará em enorme aumento na energia de compactação.

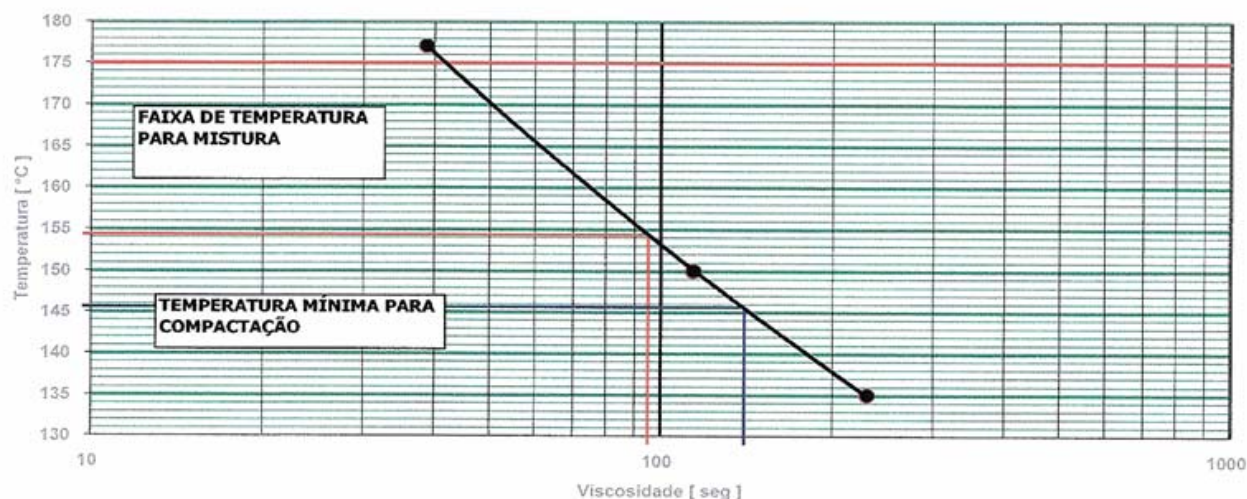


Figura 6 – Curva Temperatura x viscosidade do CAP 30/45

2.5.2 - Restrições ao emprego

Existem as seguintes restrições quanto ao emprego do CAP:

- O CAP não pode ser aquecido acima de 177°C, sendo que a temperatura ideal de trabalho é obtida pela relação temperatura-viscosidade. Esta temperatura limite visa evitar o possível craqueamento térmico do ligante.
- Não se aplica em dias de chuva, ou temperaturas ambientes inferior a 10°C ou em superfícies molhadas.

2.6 - Tipos de agregados

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

Em geral os agregados básicos do asfalto são: os calcários, basalto, entre outros. Estes apresentam maior adesividade que os agregados ácidos (grenitos, gnaisse, etc). Devido a características mineralógicas, os agregados possuem deficiência de adesividade, que estão sendo objeto de cuidados estudos diante a essa ausência.

2.7 - Uso de Surfactantes

Os surfactantes são agentes ativos de superfície que se adiciona a um líquido para aumentar as suas propriedades de se espalhar e de molhar por redução da sua tensão superficial.

A introdução de surfactantes catiônicos denominados melhoradores de adesividade gera asfaltos dopados e visam incrementar o desempenho dos ligantes tradicionais com relação a algumas características importantes do ponto de vista do comportamento mecânico das misturas asfálticas.

2.8 - Adesividade

Adesividade é a qualidade que o agregado deve possuir, de se deixar recobrir por uma película, a qual deve resistir à ação da água, sem se romper. É um das propriedades mais importantes que influenciam a durabilidade para uma mistura de asfalto.

A adesão corresponde à interação de interface entre dois diferentes substratos: o ligante e o agregado. Esta interação normalmente não é fácil já que podem ser envolvidos parâmetros neste fenômeno, por exemplo: composição do asfalto e sua evolução com o envelhecimento do pavimento, porosidade da superfície agregada, natureza química de superfícies agregadas, etc.

Então normalmente, capacidades de adesão de misturas de asfalto são caracterizadas pela resistência deles a umidade e em condições de temperatura diferentes.

Capítulo 3

Métodos Experimentais

3.1 - Microscopia de Força Atômica (AFM)

O microscópio de força atômica (AFM), ou ainda microscopia de força de varredura, *Scanning Force Microscope* (SFM), foi inventado por Binnig, Quate e Gerber, após observação que a ponta do microscópio de varredura por tunelamento, *Scanning Tunneling Microscopy* (STM), exerce forças sobre a superfície da amostra na mesma ordem das forças interatômicas, ou seja, o microscópio de força atômica (AFM) usa interação entre as forças sonda-amostra para traçar o mapa da superfície (FUKUI, 1992).

O microscópio de força atômica pode ser operado de diversos modos, mas o seu princípio fundamental é medir as forças mecânicas entre a ponteira e a amostra, visando à geração de imagens da superfície da amostra adquirindo ponto a ponto a componente topográfica z. Os modos de fazer as imagens, também chamados modos de varredura ou de operação, referem-se fundamentalmente à distância mantida entre a sonda (ponteira) e a amostra, no momento da varredura, e às formas de movimentar a ponteira sobre a superfície a ser estudada.

Esse mecanismo mede a força entre ponta de prova (ponteira) e a superfície a ser analisada. Variações na topografia provocam variações na deflexão de uma haste (cantilever), que é analisada pela eletrônica de realimentação, gerando a imagem topográfica. As hastes comumente têm formatos piramidais, extremamente pontiagudas e diâmetro menor que 50 nm na extremidade, para permitir uma melhor convolução com as reentrâncias da superfície. A constante de mola deve ser pequena o suficiente para detectar pequenas forças.

Um esquema de um microscópio de força atômica está apresentado na *Figura 7*. Observa-se que um microscópio de força atômica (AFM) contém:

- Ponteira para analisar a superfície da amostra com alguns microns de comprimento e menor que 10nm de diâmetro;
- Haste com 100 a 200 microns de comprimento. Esta é defletida pelas forças entre a agulha e a amostra;
- Detector que mede a deflexão da haste enquanto ela se move sobre a superfície;

- Computador que gera um mapa da topografia da superfície pela deflexão da haste.

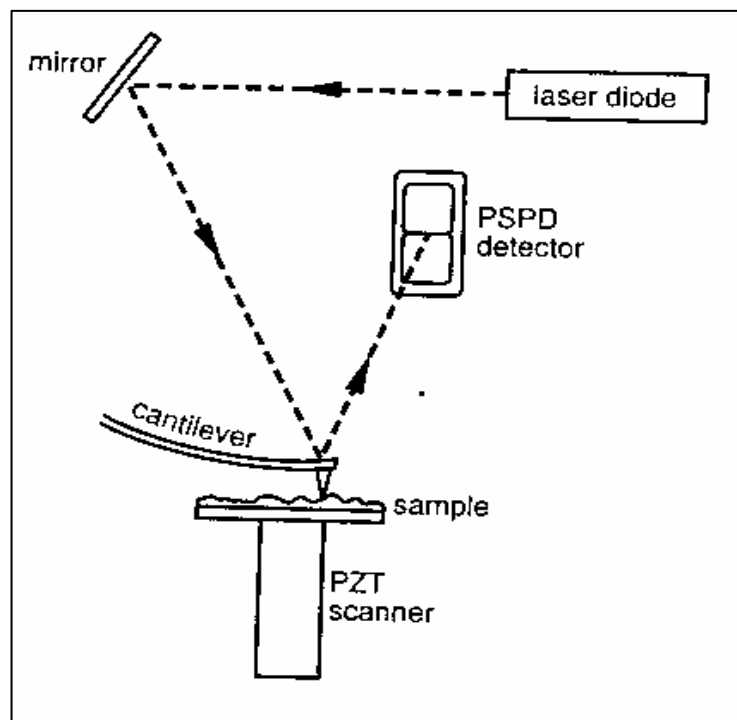


Figura 7 – Esquema do Microscópio de Força Atômica (FUKUI, 1992).

Devido à força entre a ponteira e a amostra, o microscópio pode ser operado em dois regimes de acordo com a distância entre ambas (Figura 8):

- O regime de contato: a ponteira se encontra a menos que alguns angstroms da superfície. Sua força é do tipo repulsiva entre o *tip* e a amostra, resultando na haste do microscópio de força atômica um dobramento afastando-se da amostra.
- O regime de não-contato: a ponteira está a distâncias de dezenas a centenas de angstroms da superfície e a força entre o *ponteira* e a amostra é do tipo atrativa, com um envergamento na direção da amostra.

A forma de deflexão sofrida pela haste nos diferentes modos de operação está apresentada na *Figura 8*:

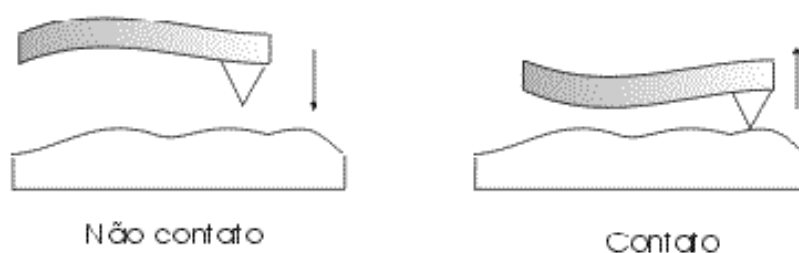


Figura 8 – Deflexão do cantilever operando em não-contato e em contato.

As forças repulsivas e atrativas estão relacionadas com a distância entre a ponteira e a amostra, ou melhor, entre os átomos da ponteira e da amostra (EISENSCHITZ & LONDON,1930). O gráfico apresentado na Figura 9 demonstra essas forças:

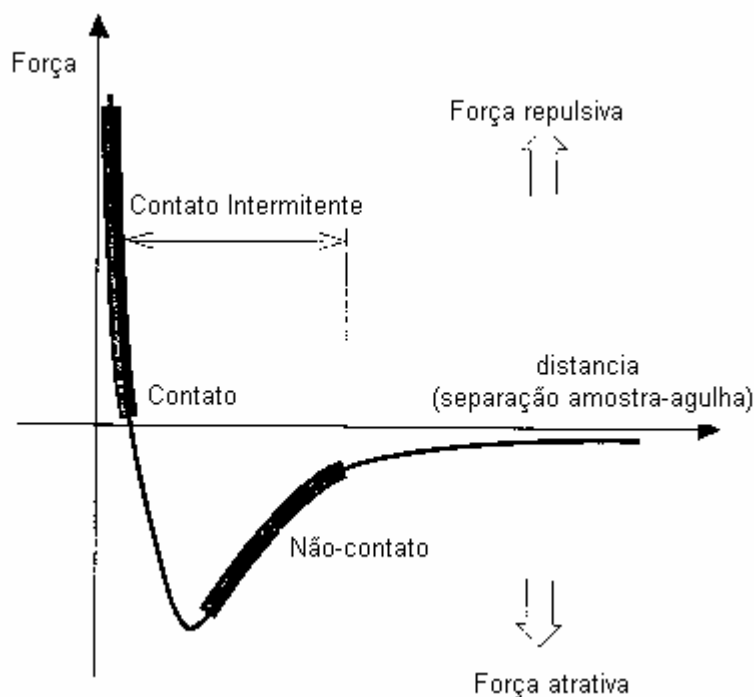


Figura 9 – Gráfico força x distância

Abaixo da linha de força nula, as forças são atrativas e acima da linha zero, as forças são repulsivas.

Quando a ponteira se aproxima da amostra, esta é primeiramente atraída pela superfície devido a uma ampla gama de forças atrativas existentes na região, como as forças de Van der Waals. A atração vai aumentando até que a ponteira se aproxime muito da amostra, os átomos das duas estarão tão perto que começaram a se repelir devido a superposições de seus orbitais eletrônicos (força de repulsão de Pauli).

Com essa repulsão, as forças atrativas diminuem à medida que a distância se torna cada vez menor.

A força é anulada quando a distância entre os átomos é da ordem de alguns angstroms (ordem característica de uma ligação química). Quando as forças se tornam positivas, os átomos da ponteira e da amostra estão em contato e as forças repulsivas acabam por dominar.

No modo de não-contato a ponteira não sofre os efeitos do atrito sobre a amostra diferentemente do que é observado no modo contato. Por outro lado, este modo não tem encontrado aplicabilidade geral, devido à instabilidade entre a ponteira e as forças adesivas da superfície e à resolução reduzida pela distância ponteira-amostra que é relativamente grande. Esta limitação tem sido contornada com a utilização do modo de contato intermitente.

O modo contato intermitente é similar ao não-contato (ponta não vibrante), exceto pelo fato de que o modo de contato intermitente através de sua haste vibrante fica mais próximo da amostra, de forma que tenha um contato intermitente e é utilizado para contornar as limitações impostas pelo modo contato. A comparação das imagens nos modos contato e intermitente mostra que as superfícies são menos modificadas no modo intermitente. Os três modos de operação estão mostrados esquematicamente na *Figura 10*:

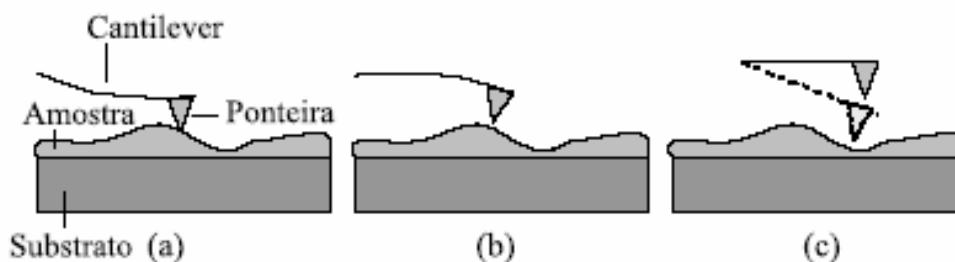


Figura 10 - Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a) modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente.

3.1.1 - Parte Instrumental

No microscópio de força atômica (AFM), a ponta de prova é varrida sobre a superfície de uma amostra, onde esta ponta está acoplada a um haste (*cantilever*) flexível, forças entre a ponteira e a amostra causam deflexões muito pequenas desta haste (*cantilever*), que são detectados e apresentados como imagens.

O microscópio de força atômica (AFM) utiliza muitos dos elementos originalmente desenvolvidos para o microscópio de força de tunelamento (STM). Esses elementos comuns são: os sistemas de varredura, de aproximação ponta-amostra, de controle e de aquisição e processamento de dados, por esse motivo, às vezes, é considerado como um modo de operação, e em alguns casos uma simples

troca de cabeças (de tunelamento ou força atômica) irá caracterizar um ou outro equipamento. A haste pode ter forma de V ou de paralelepípedo. A força que a amostra exerce sobre a ponteira é determinada pela deflexão da *haste*, dada pela lei de Hooke (FUKUI, 1992):

$$F = -kz$$

Sendo, z o deslocamento da haste e k a sua constante de mola própria, determinada pelas características de construção. A haste possui duas propriedades importantes: a constante de mola e sua frequência de ressonância. A primeira determina a força entre a ponteira e a amostra quando estão próximas e é determinada pela geometria e pelo material utilizado na construção da haste.

O componente mais importante do microscópio de força atômica é, sem dúvida, a haste. No modo de contato são necessárias grandes deflexões para atingir alta sensibilidade. Portanto, a constante de mola deve ser tão macia quanto possível. Por outro lado, é preciso uma alta frequência de ressonância para minimizar a sensibilidade a vibrações mecânicas, especialmente quando se está fazendo a varredura. Como a frequência de ressonância do sistema da mola é dada por:

$$W_0 = (k/m)^{1/2}$$

Onde, m é a massa efetiva que carrega a mola. Então, um grande valor de w_0 para uma mola relativamente mole (k pequeno) pode ser conseguido mantendo pequena a massa m e, portanto, a dimensão do sensor deve ser tão pequena quanto possível. Abaixo, a Figura 11 retrata uma imagem de uma haste. Trata-se de uma haste de Si_3N_4 (Nitreto de Silício) de aproximadamente $210\text{ }\mu\text{m}$ de comprimento no eixo maior, com ponteira piramidal integrada.

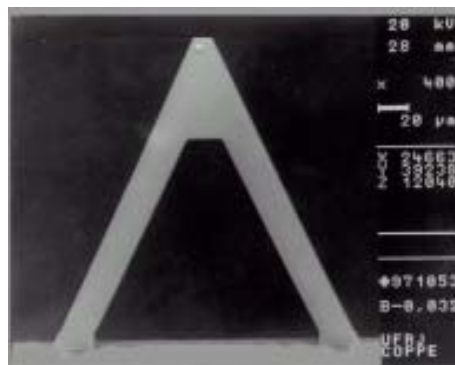


Figura 11 - Cantilever com ponteira.

3.1.2 - Adesividade com o Microscópio de Força Atômica (AFM)

Há vários tipos de informação que pode ser obtidos da curva força-distância. Observando a Figura 12, no segmento ab, a amostra e a ponteira não estão em contato, mas a ponteira está se aproximando da amostra. Quando não há forças repulsivas ou atrativas de longo alcance, não há informação.

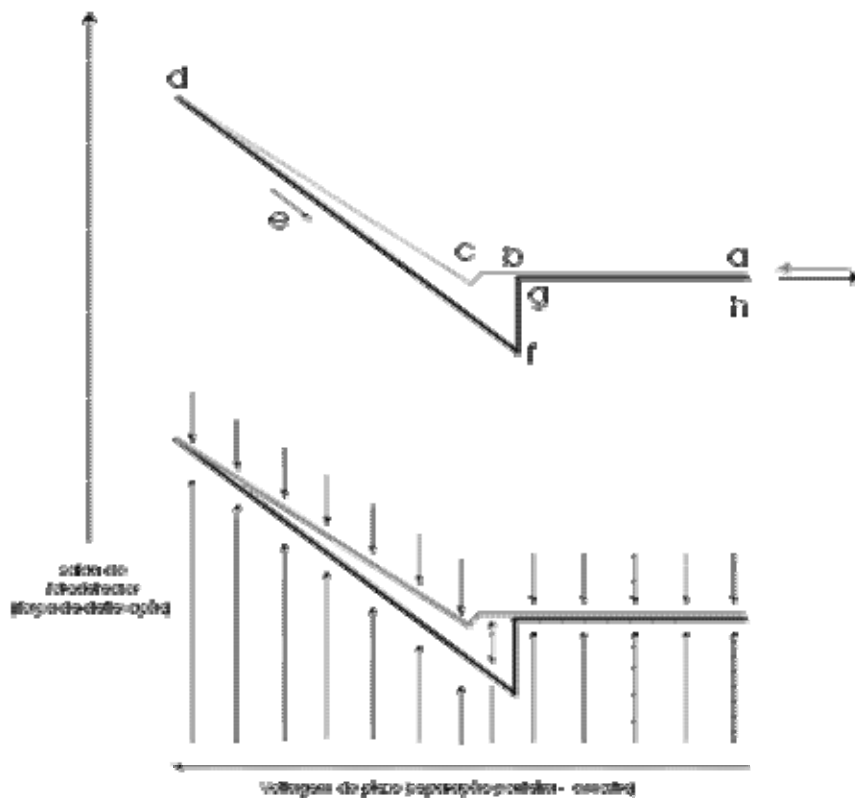


Figura 12 - Deflexão ideal da haste em função da sua posição vertical.

O segmento bc é o chamado "mergulho ao contato" e é resultante do puxão atrativo sentido pela haste. Quando se opera em ar, as forças capilares (provenientes da camada de contaminação) são as mais importantes nesta atração e levam a que a ponteira e a amostra entrem em contato. Entretanto, não devemos esquecer que há também nesta atração contribuições provenientes de cargas elétricas e que as forças de van der Waals estão sempre presentes nesta região.

O segmento cd representa o movimento para cima da haste, em resposta ao incremento da voltagem no piezo z. O que está sendo registrado neste momento é a resposta do sensor que mede o deslocamento da haste. A forma do segmento cd

indica se a amostra está deformando-se em resposta à força da haste e sua inclinação pode ser utilizada para obter informação sobre a dureza da superfície em estudo. O segmento não é necessariamente uma linha reta. Variações na inclinação do segmento indicam uma resposta diferente da amostra a diferentes forças de carga.

O segmento de corresponde ao segmento cd, invertido o movimento. Se o segmento de ficar à direita do cd, isto pode significar que há histerese ou inclinação (*bowing*) induzida por atrito da haste quando ele abandona a superfície. Se de ficar à esquerda de cd, a diferença pode dar informação sobre a deformação plástica ou elástica, que tem uma resposta em tempo mais lenta do que o tempo de retirada da ponteira.

O segmento ef registra o movimento da haste a partir de sua posição de deflexão neutra, enquanto ele é defletido para baixo (representando, portanto, as forças de adesão) até que a força de restauração da mola dele se iguale à adesão.

O segmento fg mostra o pulo da haste para fora da amostra quando sua força excede as adesivas. A força no ponto f é a força de adesão total entre a ponteira e a amostra. Esta é a chave para a informação necessária a estudos de adesão. A quebra aguda no comportamento no ponto f não é uma resposta universal. Se a interação de adesão é viscosa, a ponteira não consegue deixar a superfície abruptamente e, portanto, irá produzir uma resposta mais gradual e arredondada. No segmento gh a ponteira não mais está em contato com a amostra e ambas estão se afastando.

O segmento ad é definido como a primeira metade do ciclo da curva; o segmento dh é a segunda metade do ciclo da curva.

Fatores que modificam a curva:

- Afinidade por água (amostras hidrofílicas têm maior adesividade)
- Fatores ambientais: temperatura, umidade relativa do ar
- Possibilidade de deformação plástica da amostra
- Adesão entre a ponteira e a amostra

Dados que podem ser tirados da curva:

- Dureza local
- Adesão local
- Deformação plástica

Durante uma microscopia de força atômica é possível medir a adesividade e a dureza da superfície de uma amostra, analisando a força de interação sonda/superfície em função da distância.

Para um determinado ponto da superfície, a curva força-distância é plotada movendo a sonda (conjunto haste-ponteira) em relação a amostra no eixo z. As variações da força resultam em mudanças na deflexão da armação da sonda, que variam o sinal do laser refletido e o sinal de leitura do fotodetector. Conhecendo a constante de mola k da haste-ponteira, pode-se com o sinal de saída de corrente do fotodetector calcular a força de interação.

O salto da haste-ponteira quando a força excede as forças de adesão, representa o máximo da força de adesão entre a sonda e a superfície, fornecendo informações para o estudo de adesividade.

3.2 - Ângulo de Contato

A interação entre uma superfície e um determinado líquido pode ser estudada através da medida do chamado ângulo de contato θ . Este é definido como o ângulo entre um plano tangente a uma gota do líquido e um plano contendo a superfície onde o líquido se encontra depositado (RABOCKAI, 1979).

O ângulo de contato entre uma gota de um líquido com uma tensão superficial conhecida e uma superfície sólida, depende da relação entre as forças adesivas que fariam a gota se espalhar sobre a superfície e as forças coesivas do líquido que querem contrair a gota a uma esfera com uma superfície mínima. Se a gota repousa sobre uma superfície homogênea perfeitamente nivelada, se forma um ângulo (α) de contato de equilíbrio entre o líquido e a superfície sólida em qualquer ponto da linha de três fases, onde se encontram o sólido, o líquido e a fase de vapor.

Molhabilidade é a tendência de um líquido espalhar-se sobre uma superfície e é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície. Quanto menor o ângulo de contato, maior é a facilidade do líquido em se espalhar na superfície e, portanto, maior é a energia superficial do substrato.

O conceito de energia de superfície pode ser mais facilmente compreendido usando um líquido como exemplo. Átomos e moléculas do líquido podem se mover livremente procurando ocupar uma posição de menor energia potencial. Ou seja, um

lugar onde as forças (atrativas e repulsivas) agindo em todas as direções mantenham os átomos em equilíbrio. Por outro lado, as partículas na superfície do material experimentam apenas forças dirigidas para dentro do líquido. Devido a isto, as superfícies são sempre regiões de maior energia. E é justamente a diferença entre as energias das espécies na superfície e no interior do material que se denomina energia de superfície ou tensão interfacial.

De acordo com o princípio da menor energia, a natureza tende sempre a um estado de mínima energia. É por esta razão, por exemplo, que uma gota de água tende à forma esférica, pois esta é a forma geométrica de mesmo volume com a menor área superficial como demonstrado pela *Figura 13*. Da mesma forma, a adesão de um material sobre outro será tanto melhor quando maiores forem as energias de superfícies envolvidas.

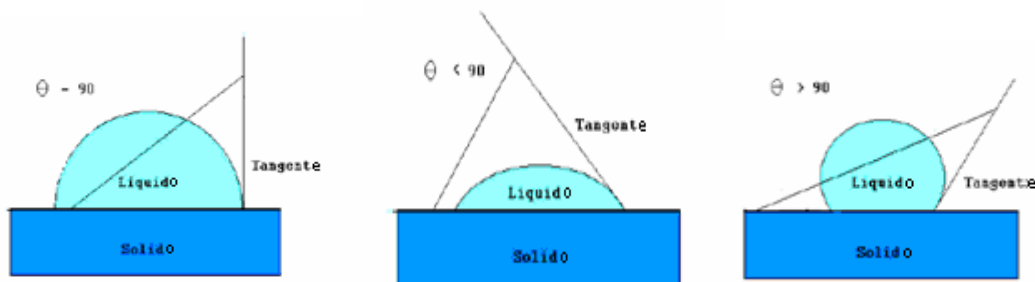


Figura 13 - Medidas de ângulos de contato pela interação líquido/sólido (NEGULESCU, 2005).

As medidas dos ângulos de contato fornecem dados que podem ser descritos termodinamicamente pela interação líquido/sólido. O sólido é testado contra uma série de líquidos para obter as medidas dos ângulos de contato.

Os cálculos baseado nestas medidas produzem um parâmetro que pode ser denominado tensão de superfície crítica ou energia livre de superfície que quantifica a característica do sólido.



Figura 14 - Esquema representativo de uma gota na superfície.

Rigorosamente falando, γ_S como apresentado na Figura 14 é a energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo. A diferença é denominada pressão de espalhamento π_e ($\pi_e = \gamma_S - \gamma_{SV}$, onde γ_{SV} seria a energia de superfície do sólido em equilíbrio com um vapor). Todavia, é assumido que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é desprezível. Com isto, $\gamma_{SV} = \gamma_S$, representa a energia de superfície do sólido em uma atmosfera qualquer.

Considerando que a gota da *Figura 11* esteja em equilíbrio, tem-se:

$$\gamma_S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (1.1)$$

ou,

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1.2)$$

que é conhecida como equação de Young.

O trabalho de adesão, W_a , o negativo da energia de adesão Gibbs, entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela equação de Dupré :

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_S - \gamma_{SL} \quad (1.3)$$

Assim, combinando-se (1.2) e (1.3) obtém-se a equação de Young-Dupré:

$$W_a = \gamma_{LV} (\cos \theta + 1) \quad (1.4)$$

Esta última equação é mais útil que a equação de Dupré, pois relaciona duas grandezas determináveis com relativa facilidade e precisão, θ e a tensão superficial do líquido γ_{LV} .

Quando $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ e então

$$W_a = 2\gamma_{LV} \quad (1.5)$$

A quantidade $2\gamma_{LV}$, ou seja, o dobro da tensão superficial é denominado trabalho de coesão do líquido. Portanto, ângulo de contato igual a zero se observa quando o trabalho de adesão líquido - sólido iguala, ou supera, o trabalho de coesão do líquido. Assim, o líquido se espalha pela a superfície sólida quando as forças de atração líquido – sólido igualam ou superam as forças de atração líquido – líquido. Por outro lado, quando $\theta = 180^\circ$, tem-se $\cos \theta = -1$ e o trabalho de adesão líquido – sólido é zero. Este é o caso limite quando não há adesão entre as duas fases.

Fowkes (1964) propôs que a energia de superfície pode ser descrita como a soma de contribuições de interações dispersivas (γ^d) e não – dispersivas, também chamadas de polares, γ^p :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p \quad (1.6)$$

Fowkes (1964) ainda afirmou que apenas interações dispersivas eram importantes através da interface e contribuiriam para o trabalho de adesão, como expresso pela média geométrica da energia de superfície dispersiva:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (1.7)$$

Com isto, a equação de Young-Dupré pode ser escrita:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} \quad (1.8)$$

Estritamente falando, a equação acima fornece um método para estimar o valor de γ_s^d e não da energia total γ_s , a partir de uma única medida do ângulo de contato, onde apenas forças dispersivas atuem no líquido, como é o caso de hidrocarbonetos líquidos, por exemplo.

Owens e Wendt (1969) e Kaelble (1970) estenderam a equação de Fowkes para uma forma mais geral:

$$W_a = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (1.9)$$

que, combinada com (1.4) fornece:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 2(\gamma_s^d \gamma_{LV}^d)^{1/2} + 2(\gamma_s^p \gamma_{LV}^p)^{1/2} \quad (1.10)$$

onde os sobrescritos d se refere às componentes de dispersão (não-polar) e p às componentes polares (não-dispersivas) incluindo todas as interações entre o sólido e o líquido, tais como dipolo - dipolo, dipolo induzido – dipolo, pontes de hidrogênio, etc.

A equação (1.10) é conhecida como aproximação da média geométrica e fornece uma maneira de estimar a energia de superfície de um sólido. Usando dois líquidos com γ_{LV}^d e γ_{LV}^p conhecidos, com a medida do ângulo de contato pode-se facilmente determinar γ_s^d e γ_s^p resolvendo a equação (1.10).

Baseado em média harmônica e adição de forças, Wu (1971) propôs a seguinte equação:

$$\gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \frac{4\gamma_S^d \gamma_{LV}^d}{\gamma_S^d + \gamma_{LV}^d} + \frac{4\gamma_S^p \gamma_{LV}^p}{\gamma_S^p + \gamma_{LV}^p} \quad (1.11)$$

Wu (1971) afirmou que este método, conhecido como harmônico, pode ser aplicado com exatidão entre polímeros e entre um polímero e um líquido qualquer.

Nos trabalhos realizados por este grupo, θ é determinado por um goniômetro automatizado ([Ramé-Hart](#), 100-00) que, através de uma câmera CCD, captura a imagem da gota depositada sobre o material. Um programa de tratamento de imagens determina o perfil desta gota e então calcula o ângulo de contato. Medindo-se θ com um líquido polar (água deionizada) e um outro apolar (diiodometano) o programa permite ainda que se determine o trabalho de adesão e a energia de superfície do material pelos métodos harmônico e geométrico.

Capítulo 4

Revisão Bibliográfica

O uso de técnicas de análise de superfícies para a caracterização de misturas asfálticas foi iniciado muito recentemente e muito pouco existe na literatura sobre este estudo. Muitos pontos ainda estão em aberto em relação à natureza das estruturas observadas. Neste capítulo serão apresentados alguns artigos selecionados com resultados enfocados em microscopia de força atômica (AFM) e ângulo de contato.

4.1 - Observação de asfaltos e asfaltos ligados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica

L. Loeber *et al.* (1995) observaram a estrutura dos asfaltos através de técnicas combinadas como microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura, scanning electron microscopy (SEM), com ajuda da Microscopia de Fluorescência para melhor entendimento das mudanças estruturais ocorridas em asfalto quando adicionado polímero (LOEBER *et al.*, 1995).

Através do microscópio de força atômica consegue-se estudar a estrutura dos asfaltos sem nenhuma pré-preparação. A observação não é fácil devido ao comportamento coloidal. A presença de fase óleo distorce as imagens obtidas tanto com microscópio eletrônico quanto com o de força atômica. Apesar da baixa resolução, os estudos revelaram uma rede de moléculas asfálticas relacionadas ao asfalto em gel. O mesmo resultado é obtido pela observação em SEM, mas com uma melhor resolução. Entretanto, esta técnica requer a retirada do óleo por um solvente sem a modificação da estrutura do asfalto.

As imagens obtidas em microscopia de força atômica (AFM), com estrutura de redes formadas por fases lisas e ásperas e superpostas por uma estrutura periódica (“bee”) estão apresentadas na Figura 15. A obtenção das imagens foram pelo modo altura (imagem realizada pelo AFM com altura constante) e pelo modo força (imagem realizada pelo AFM com força constante).

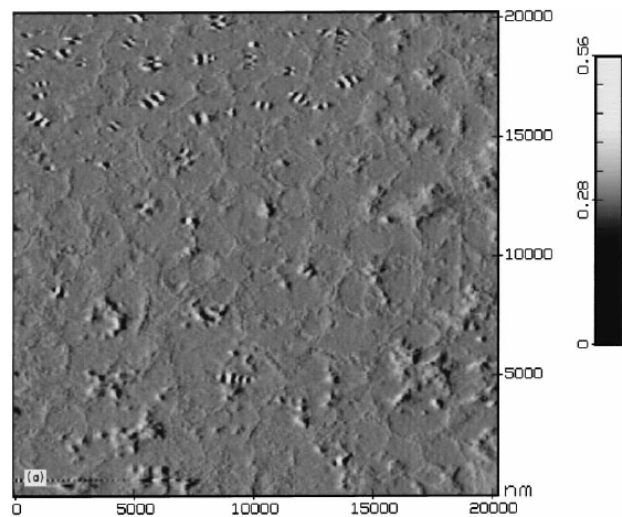


Figura 15 - (a) Imagem em AFM do asfalto em gel pelo modo força constante. Estruturas tipo “bee” são visíveis, simetricamente alinhadas com uma alternção típica clara e escura (linhas) de 120-200 nm de largura (Loeber et al.,1995).

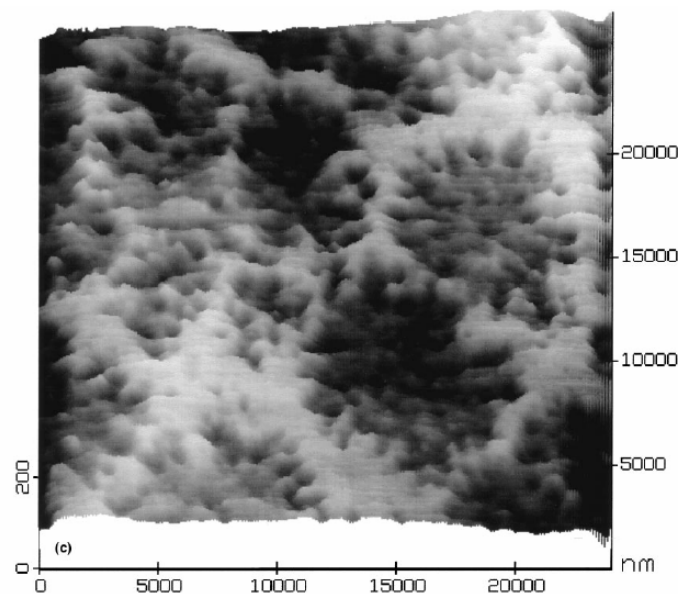


Figura 15. (b) Imagem em AFM do mesmo asfalto em gel pelo modo altura constante. A estrutura de rede pode ser vista. Há mais resolução topográfica do que em (a). Observam-se poros com aproximadamente 5-7 μm (Loeber et al.,1995).

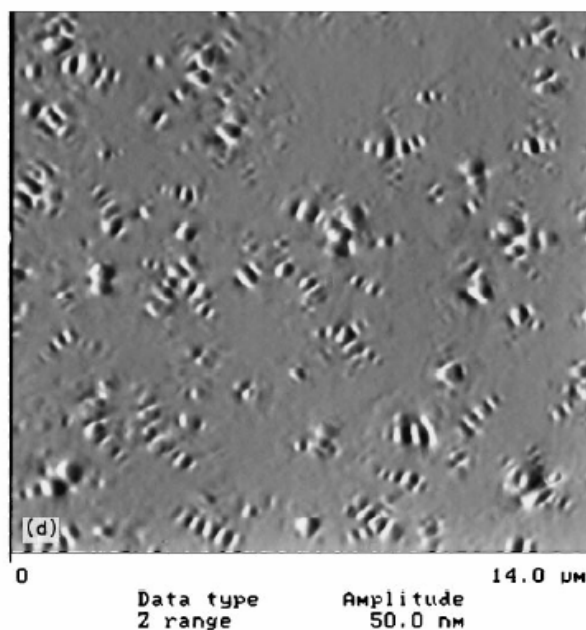


Figura 15. (c) Imagem AFM pelo modo intermitente do asfalto em gel apresentando estruturas “bee” como em (a) (Loeber et al.,1995).

Já para o asfalto ligado ao polímero, as imagens de AFM se apresentam completamente diferentes e estão apresentadas na *Figura 16*. Observam-se formas esféricas nas imagens obtidas podendo ser vistas como agregados de partículas pequenas.

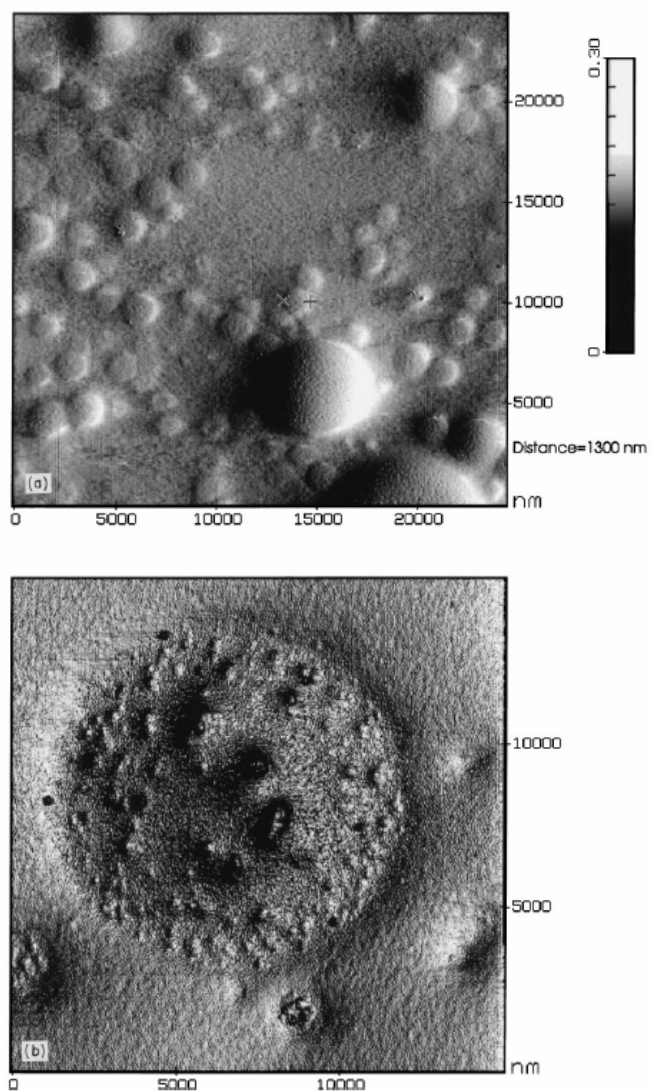


Figura 16 - (a) Imagem AFM de asfaltos ligado ao polímero pelo modo força. Formas esféricas são observadas correspondentes aos mesmos pontos pretos pela Figura 15. (b) Detalhe de uma das formas esféricas de (a). Isto pode ser visto como agregados de partículas pequenas (Loeber et al.,1995).

Obteve-se também imagem de asfaltos ligados por Microscopia de Fluorescência como apresentada na Figura 17 onde as partículas pretas são agregados de partículas asfaltenas.



Figura 17 - Imagem da Microscopia de Fluorescência de asfaltos ligados. Partículas pretas são agregados de partículas asfaltenas (Loeber et al.,1995).

As imagens do asfalto ligado ao polímero foram também adquiridas pelo SEM. A forma das partículas foi modificada provavelmente pela saída do óleo (dissolução com solvente seguida de evaporação) como vista na Figura 18(a). A seta mostra uma fina linha de polímero na Figura 18(b).

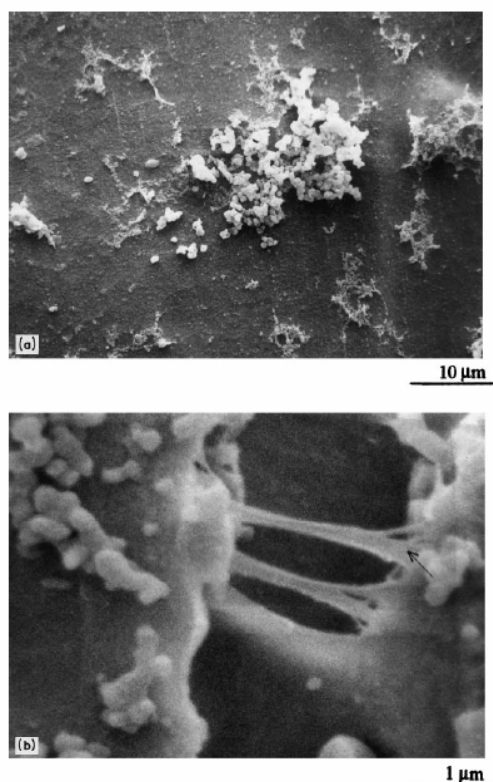


Figura 18 - Imagem em SEM do mesmo asfalto ligado ao polímero da Figura 16. (b) Detalhe da imagem de (a) (Loeber et al.,1995).

A presença de polímeros na mistura de asfalto resulta na formação de partículas redondas dos asfaltenos na matriz lisa quando o stress não é aplicado. A matriz é provavelmente feita de polímero e óleo.

Segundo os autores, o principal problema quando utilizado o microscópio de força atômica é a adesão da agulha com a amostra. A viscosidade destes sistemas a temperatura ambiente é muito alta, então uma diminuição na temperatura durante a análise, poderia ser a solução para aumentar a resolução da microscopia de força atômica.

4.2 - Emulsão de betume e suas características pelo Microscópio de Força Atômica

Loeber *et al* (1999) em seu artigo apresenta um novo método para observação de emulsões com uma contínua fase de água e uma fase de betume dispersada. A boa polidispersão de micelas de betume são adsorvidas em substrato de mica atômica lisa e a imagem é obtida em solução por Microscopia de Força Atômica em uma célula líquida. A altura do betume adsorvido úmido e no estado seco podem ser medidas e a homogeneidade do filme formado por coalescência podem ser determinado. A localização do surfactante no interior e entre as micelas de betume é também visualizada (LOEBER *et al.*, 1999).

O índice de água elevado das amostras da emulsão impede a observação normal por microscopia de força atômica. Conseqüentemente, uma célula líquida é usada a qual permite a visualização da amostra na água. O princípio da célula é uma gota da água deionizada ou outro líquido compatível, cercado completamente a amostra aquosa de modo que nenhum efeito capilar entre a amostra e a ponta possa ocorrer como mostra a Figura 19. A amostra também é protegida da evaporação.

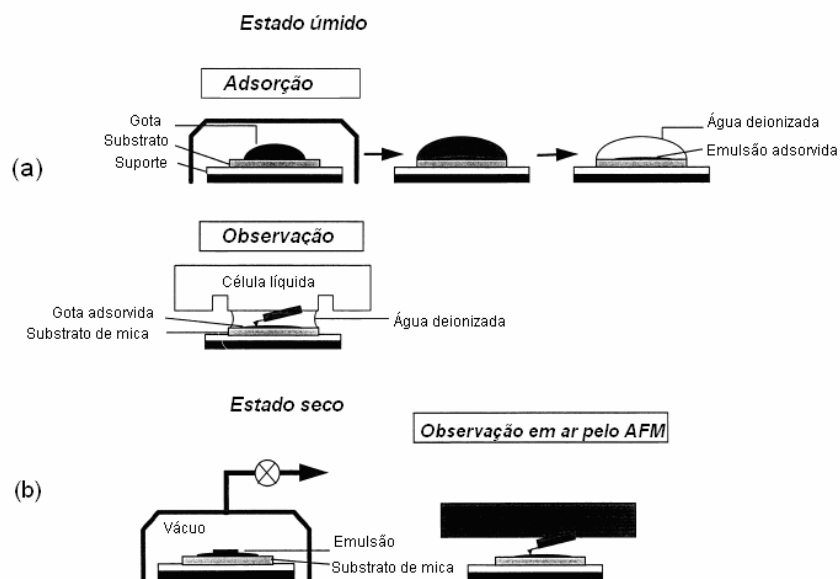


Figura 19 - Método da preparação da emulsão no líquido por AFM (a) e no estado seco (b) (Loeber et al., 1999).

Para o exame do estado final da formação da película, as amostras foram colocadas sob vácuo e observadas então com o microscópio de força atômica (AFM) no ar (estado seco) usando modalidade altura (Figura 1(b)).

A definição das imagens foi muito boa por AFM. Poli - dispersões das micelas e superposições são visíveis (Figura 20). O tamanho no plano x-y da emulsão dos micelos redondos varia 1 a 10 milímetros.

Micelas maiores de 10 μm em diâmetro foram encontradas uma distância de 1000nm em relação à superfície de mica. Isto indica que as micelas não são esféricas, mas adsorvidos na superfície de mica.

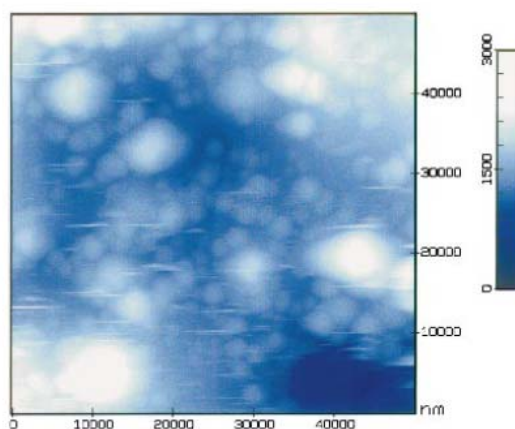


Figura 20 - Visualização da emulsão 1 por AFM na célula líquida (Loeber et al., 1999).

A visualização da emulsão em 3D pode ser vista pela Figura 21(a) assim como em 2D, Figura 21 (b).

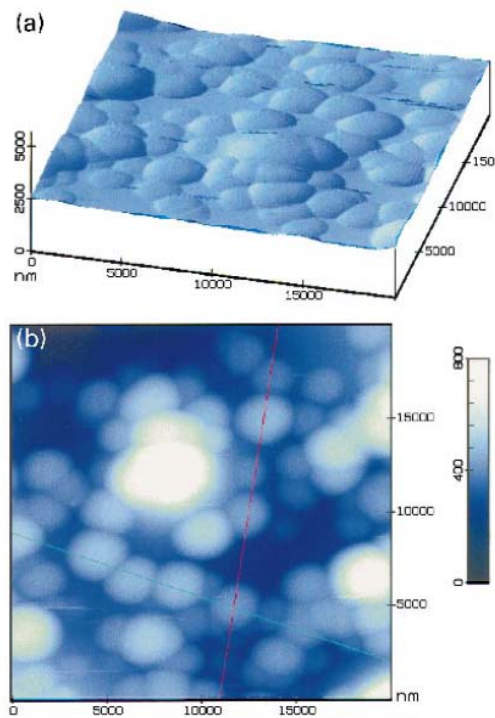


Figura 21 - Visualização da emulsão 1 por AFM na célula líquida (a) com apresentação 3-D. (b) Mesmas imagem como a de (a), mas na apresentação 2-D (Loeber et al., 1999).

Após uma hora sob o vácuo, a película formada está seca. Associação das partículas individuais do betume e a homogeneidade da película podem então ser determinadas com AFM no ar como observado na Figura 22.

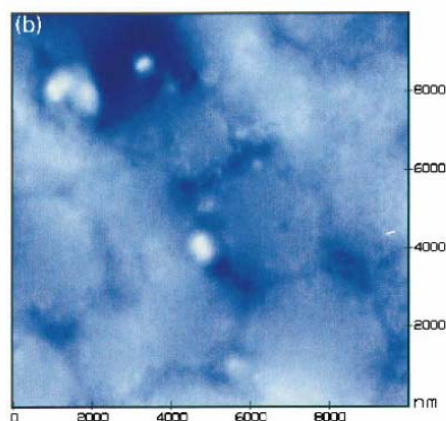


Figura 22 – Imagem obtida por AFM no ar (Loeber et al., 1999).

A Figura 23 mostra apenas o surfactante no estado seco, visualizado pelo AFM no modo altura constante. Observam-se fibras espiraladas e entrelaçadas como em fibras de sabão.

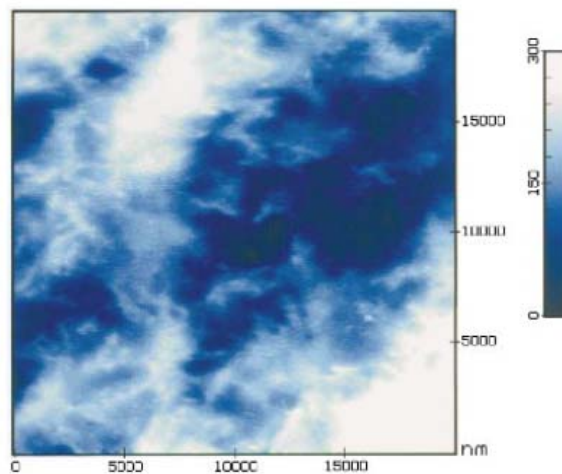


Figura 23 - Surfactante puro no estado seco, visualizado pelo AFM no ar (Loeber et al.,1999).

O surfactante adsorvido como longas fibras torcidas em micelos do betume, está representado pela Figura 24(a) (emulsão 2). O surfactante entre micelos do betume está mostrado na Figura 24 (b).

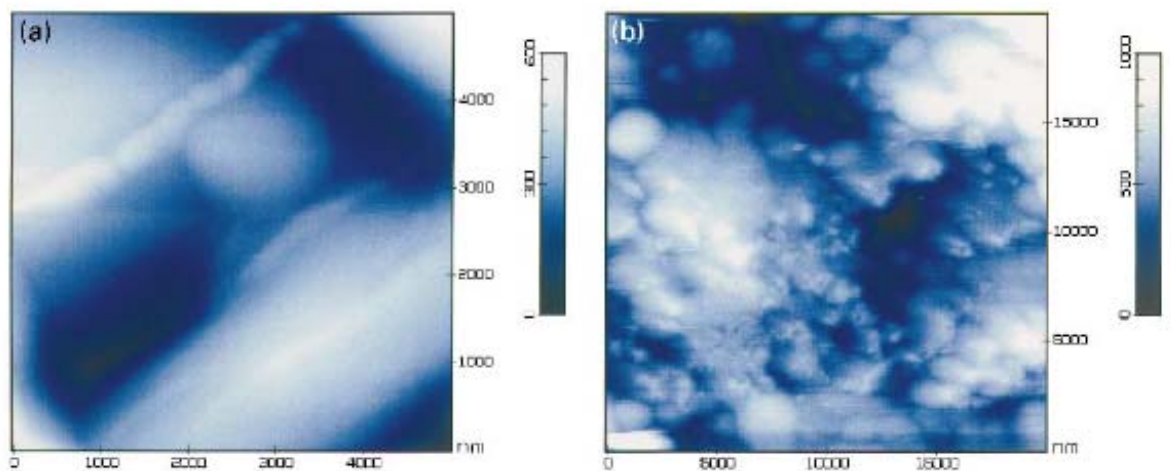


Figura 24 - Surfactante, adsorvido (a); Surfactante como longas fibras (b) entre micelos do betume (Loeber et al., 1999).

O arranjo hexagonal do surfactante fortemente concentrado está representado pela Figura 24 (c).

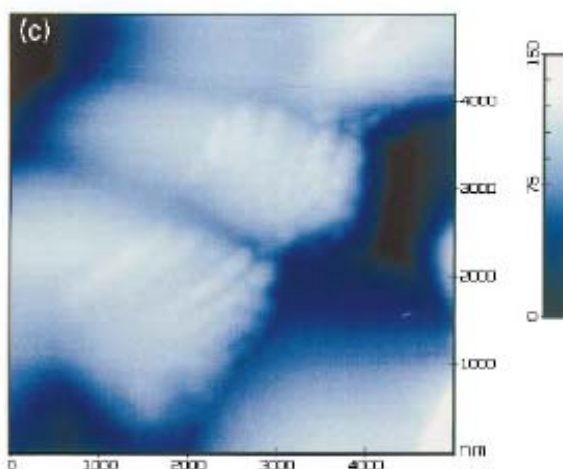


Figura 24 - (c) Arranjo hexagonal do surfactante fortemente concentrado (Loeber et al., 1999).

4.3 - Efeitos de envelhecimento na compatibilidade, na estabilidade e na morfologia de misturas do Asfalto-Polímero

Germinario & Cutshall (2002) relata a perda de componentes voláteis e o aumento subsequente na fração polar durante o envelhecimento de misturas de asfalto- polímero como um contribuinte principal ao desempenho baixo do asfalto (GERMINARIO & CUTSHALL , 2002).

A parte experimental consiste em medir os efeitos do envelhecimento na compatibilidade, na estabilidade e na morfologia de misturas do asfalto-polímero.

O parâmetro do teste foi 5% de modificação na base do asfalto PG 64-22. Para simular as condições do envelhecimento do pavimento, os asfaltos foram envelhecidos no laboratório empregando um forno com película delgada rotativa (RTFO), que simula o endurecimento por oxidação que ocorre durante o processo de mistura quente. Utilizou-se também o equipamento de envelhecimento a pressão (PAV) para simular o severo envelhecimento que sofre o asfalto depois de vários anos em serviço no pavimento.

Os aditivos poliméricos empregados foram o plastômero, o elastômero e mistura de plastômero-elastômero.

A rugosidade acentua-se com o passar do tempo assim como a dureza na superfície. Uma imagem de contraste de fase típica está apresentada na Figura 25.

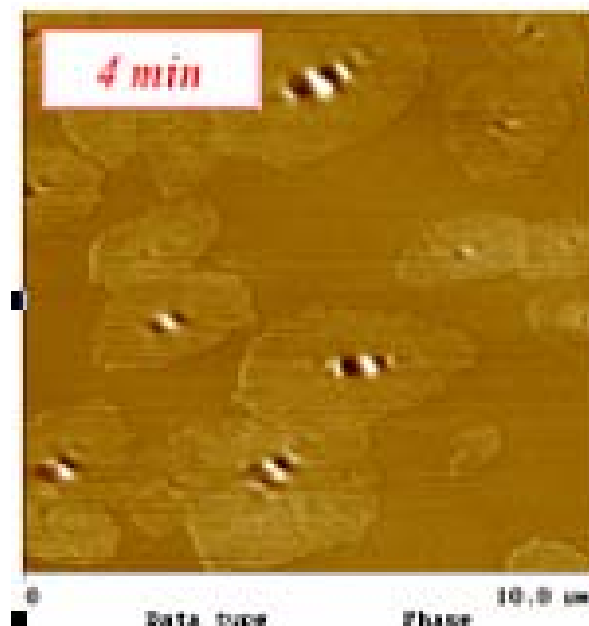


Figura 25 – Imagem de contraste de fase (Germinario & Cutshall, 2002).

A Figura 26 demonstra a relação da rugosidade X tempo e da fase X tempo. Tanto a rugosidade como a fase mostra seus valores crescentes com o tempo.

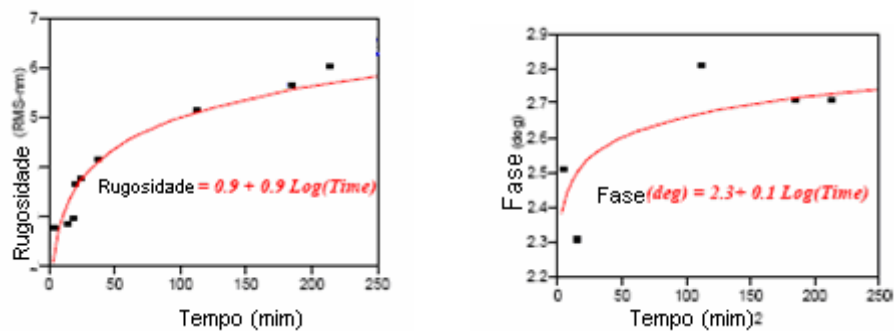


Figura 26 – Gráfico de Rugosidade X Tempo em superfície rugosa e Fase X tempo em superfície dura (Germinario & Cutshall, 2002).

O endurecimento não oxidativo do asfalto é um fenômeno dependente do tempo que é um resultado de auto-organização dos componentes do betume (os asfaltenos, saturados, compostos aromáticos e resinas) em um nível nanômetro e depois um nível do micrométrico (Figura 27).

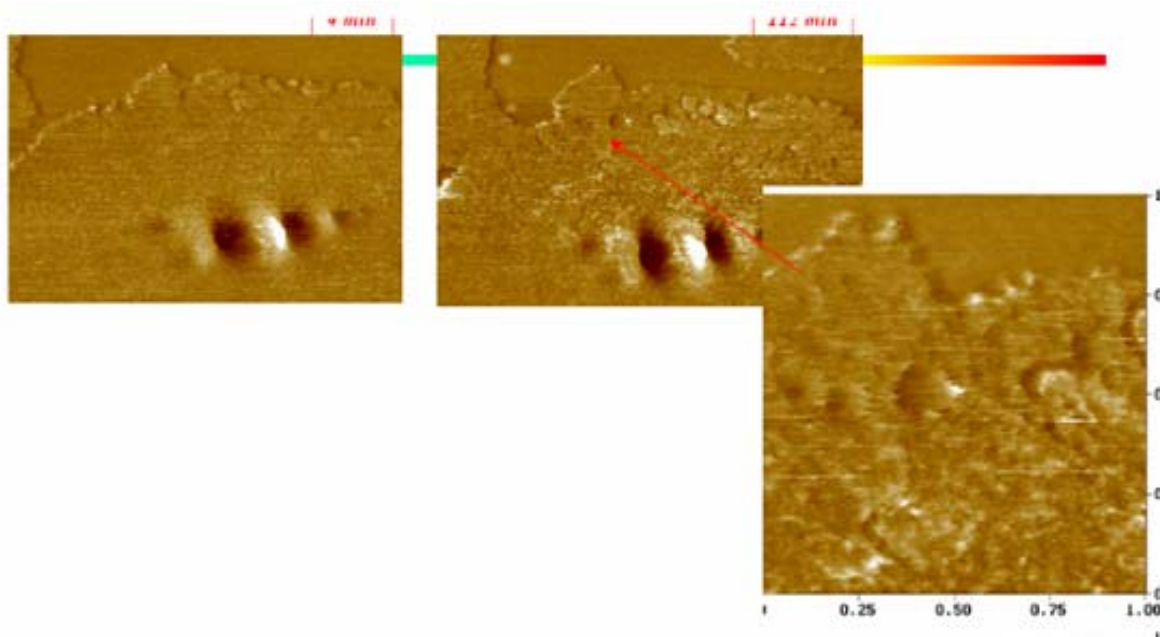


Figura 27 - Envelhecimento do asfalto (Germinario & Cutshall, 2002).

A auto-organização conduz à formação de micelas, a floculação (Figura 28) e à formação do colóide estéricos.

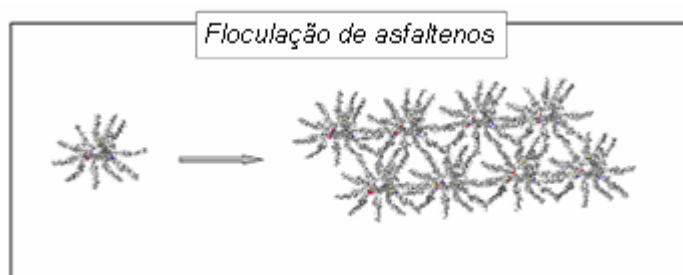


Figura 28 – Floculação dos asfaltenos (Germinario & Cutshall, 2002).

Um aumento na concentração de asfaltenos conduz a um aumento no tamanho das micelas e o endurecimento do asfalto. O efeito do envelhecimento pelo RTFO na estrutura do asfalto pode ser observado na Figura 29.

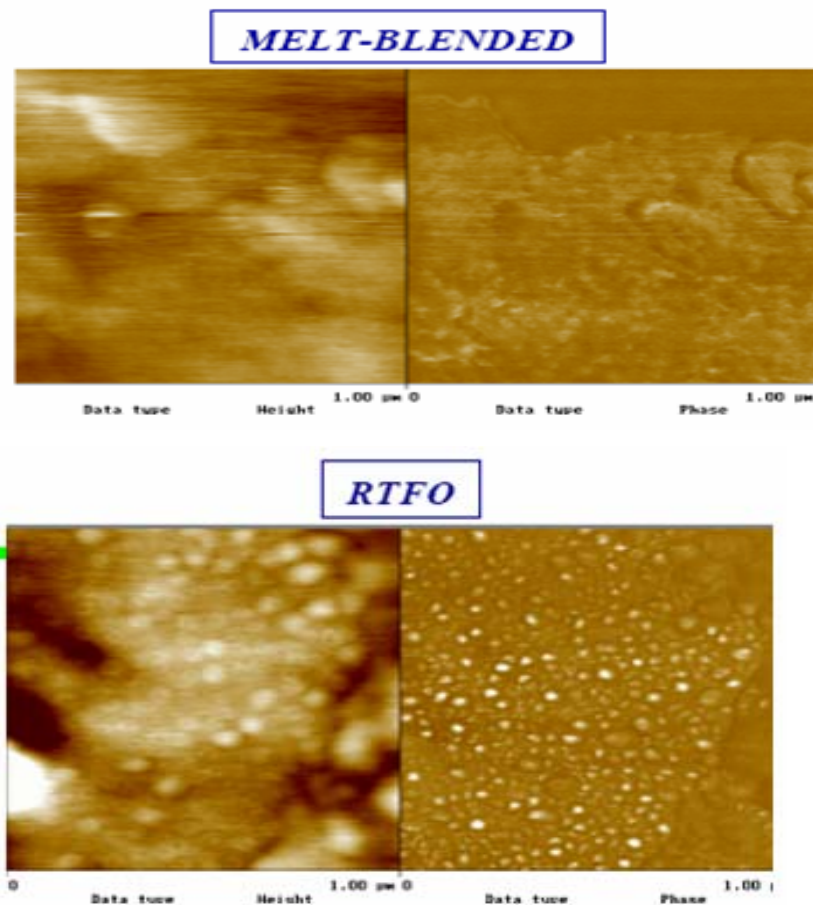


Figura 29 - Efeito do envelhecimento pelo RTFO na estrutura do asfalto (Germinario & Cutshall, 2002).

4.4 - Medidas de ângulo de contato

Negulescu *et al.* (2005) em seu artigo adicionou no asfalto AC30 um copolímero e um agente stripping (anti-deslocamento). Dois diferentes líquidos, com tensões superficiais conhecidas, foram utilizados nestes experimentos: água destilada (muito polar) e formalamida (moderadamente polar). O ângulo de contato foi medido no asfalto com e sem adição de agente stripping que tem como efeito o aumento na adesividade (NEGULESCU, 2005).

Os ângulos de contato medidos na água e na formalamida mostraram uma maior interação do asfalto com o polímero adicionado e com o agente stripping do que com o asfalto puro (Tabela 2). Já ainda para o líquido moderadamente polar, formalamida, a interação é mais pronunciada entre o asfalto e o líquido. Quanto menor

o ângulo formado, maior é a molhabilidade consequentemente a interação substrato - líquido. A formalamida então, espalha-se mais na superfície indicando maior adesividade em relação ao líquido polar (água).

Tabela 2 - Ângulos de contato com os líquidos: água e formalmida (Negulescu et al., 2005).

<i>Amostra</i>	Θ água	Θ formalmida
<i>AC-30</i>	103.9	79.5
<i>AC-30 + copolímero</i>	96.3	76.2
<i>AC-30 + agente anti-stripping</i>	80.6	76.0

4.5 - Morfologias do Betume pelo Microscópio de Força Atômica

Masson *et al* selecionou 13 betumes por critérios de diferença na composição e origem dos óleos cru dos quais foram obtidos. A preparação das amostras foi através de *heat-casting* para manter a estrutura do estado sólido. Abaixo encontra-se a Tabela 3 referente as características dos betumes estudados neste artigo (MASSON *et al.*, 2005).

Tabela 3 - Características dos betumes estudados (MASSON *et al.*, 2005).

Betume	Tipo	Composição				Análises dos elementos				
		S	NA	PA	AS	N(%)	S(%)	V(p.p.m.)	Ni(p.p.m.)	Fe(p.p.m.)
PC ^c	Unknown	9	27	43	20	0,7	4,4	—	—	—
AAA	Lloydminster	11	32	37	16	0,5	5,5	174	86	< 2
AAE	Wyoming sour	9	33	38	17	0,5	4,7	222	57	16
AAF	West Texas sour	12	34	39	13	0,5	3,4	91	36	100
AAG	California Valley	8	33	51	5	1,1	1,3	37	95	50
AAK	Boscan	5	30	42	20	0,7	6,4	1499	141	24
AAM	West Texas Int.	2	42	50	4	0,5	1,2	58	37	255
AAN	Bow River	10	40	34	16	0,7	4,3	157	65	21
AAS	Arab Heavy	4	40	38	17	0,5	6,2	137	40	—
AAZ	West Texas Coast	7	43	42	9	0,6	4,4	102	35	40
ABA	West Texas	11	38	34	16	0,4	2,3	28	14	61
ABF	Tia Juana	11	40	32	15	0,8	3,5	612	82	—
ABG	Laguna	19	47	19	16	0,4	4	494	82	—

Prom Jones (1993): S, saturados; NA, naftalenos aromáticos; PA, polar aromáticos; AS, asfaltenos.

Prom Branthaver et al (1992),

Prom Massom et al (2005).

A alta resolução das imagens foram obtidas por contato intermitente através do Microscópio de Força Atômica, pois ajuda a prevenir problemas de contaminação da agulha por meio da adesividade e da consistência mole do betume.

A Figura 30 (imagem de topografia), betume AAK, mostra um fundo liso e fase dispersada com estruturas “bees” (sucessões de linhas escuras e clara atribuídas a asfaltenos), como denominado anteriormente por Pauli *et al.*(2001).

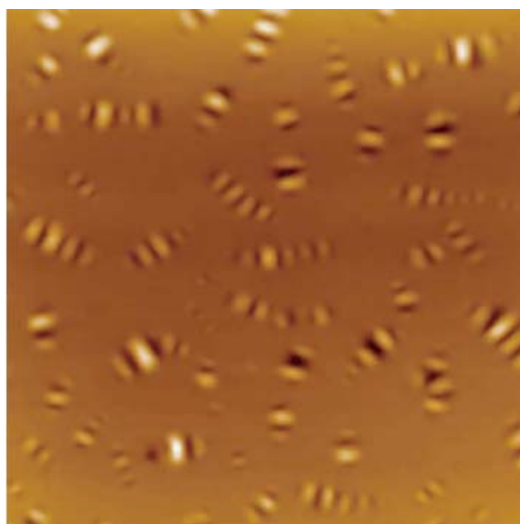


Figura 30 - Imagem de topografia obtida pelo AFM do betume AAK (15x15µm). O contraste de cor cobre uma variação de aproximadamente de 80nm (MASSON *et al.*, 2005).

A Figura 31 refere-se a uma imagem de topografia obtida pelo AFM do betume AAF. Em contraste com a Figura 30, as estruturas “bee” não são independentes uma das outras se apresentando em forma de estrelas. O betume AAB foi praticamente idêntico (não apresentado). O “bee” foi denominado fase catana e foi observado em sete dos treze betumes investigados. A Tabela 4 fornece alguns detalhes da fase catana nos betumes onde foi observado.

Tabela 4 - Características da fase catana nos betumes (MASSON *et al.*, 2005).

Betume	Forma	Altura (nm)	Espaçamento(μm)
PC	I	77	0.46
AAB	MA	85	0.51
AAF	I + MA	53	0.43
AAK	I	52	0.51
AAN	MA	22	0.31
AAS	I	63	0.57
ABA	MA	46	0.50

I, estrutura “bee” isolada; MA, estrutura “bee” dependentes

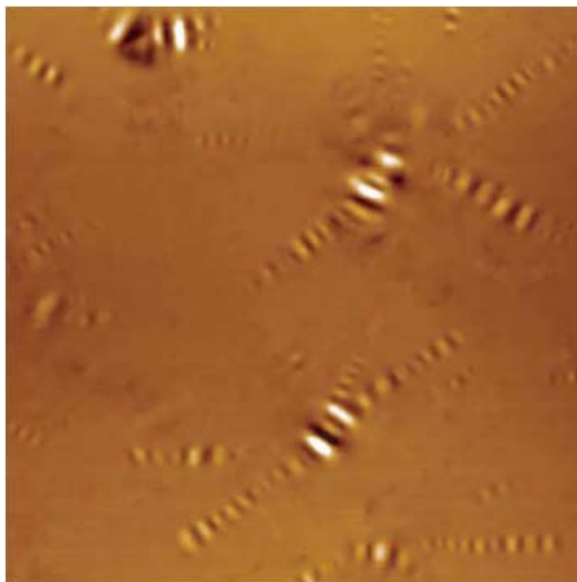


Figura 31 – Imagem de topografia de AFM do betume AAF (15x15μm). O contraste de cor cobre uma variação de aproximadamente de 130nm (MASSON *et al.*, 2005).

No betume PC, foi observado não somente a fase catana, mas também outras fases como na Figura 32. Imediatamente ao redor da fase catana, há uma fase escura

chamada peri-fase e outra mais clara referida como para-fase. Cada para-fase também contém pequenos pontos esféricos denominados fase-sal. Esta fase é finamente dispersada na para-fase do betume AAN como na Figura 33, mas ausente nas fases catana, peri-fase e para-fase dos betumes AAS e ABA (não apresentado).

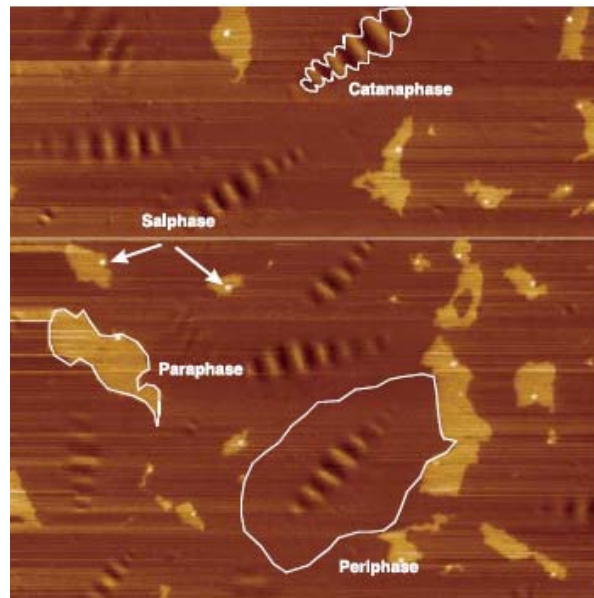


Figura 32 – Imagem de AFM (modo intermitente) do betume PC (15x15μm). As linhas horizontais é resultado de um processamento de imagem imperfeito (MASSON *et al.*, 2005).

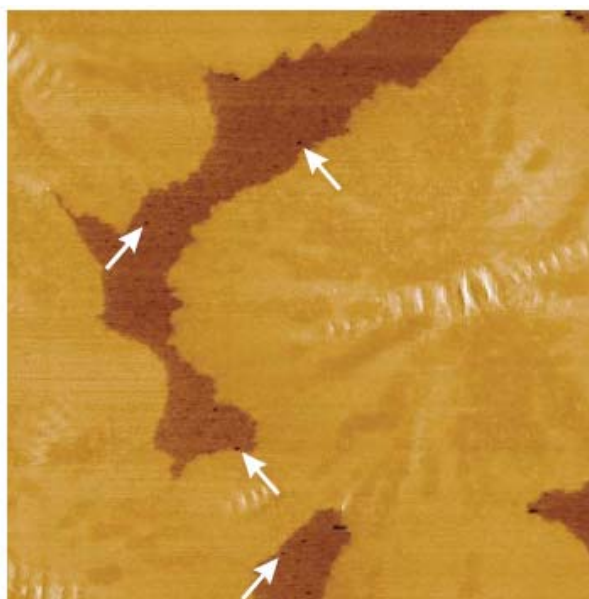


Figura 33 - Imagem de AFM pelo modo intermitente do betume AAN (15x15μm). A fase-sal está indicada pelas setas (MASSON *et al.*, 2005).

Nota-se que o contraste de fase das Figuras 32 e 33 estão invertidas. Isto indica uma mudança na interação agulha-amostra, a qual foi afetada pela amostra e pela interação hidrofílica / hidrofóbica entre a agulha e a amostra (Brandsch *et al.*, 1997; Noy *et al.*, 1998). A inversão observada pode ser relatada por diferenças de dureza no betume com o tempo, isto é, endurecimento estérico ou a oxidação lenta da superfície do betume com o contato com ar.

Alguns betumes AAA, ABF e ABG apresentaram domínios dentro de uma matriz homogênea quando dispersada, mas sem fase catana. Estes betumes foram denominados pelo autor como betumes de boa dispersão. No betume AAA, a dispersão foi muito boa, com a maioria dos domínios estando aproximadamente em 0,15 μm no tamanho apresentado pela imagem de contraste de fase da Figura 34.

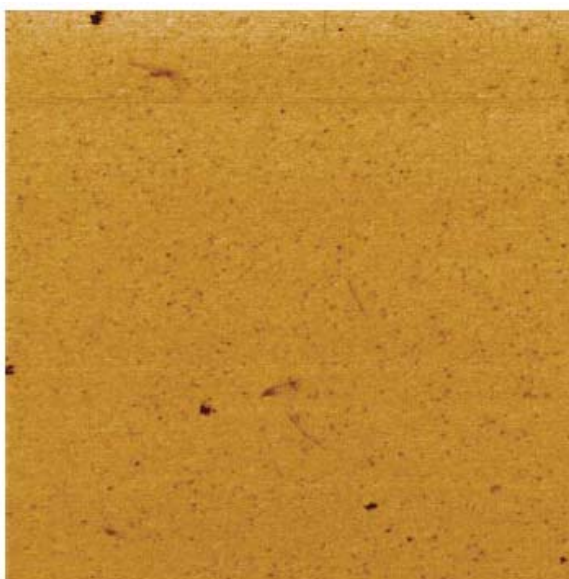


Figura 34 – Imagem de AFM em contato intermitente do betume AAA (15x15 μm) (MASSON *et al.*, 2005).

O betume ABF apresentou largos domínios em geral, com tamanhos entre 0,1 e 0,7 μm como mostra a imagem de contraste de fase da Figura 35.

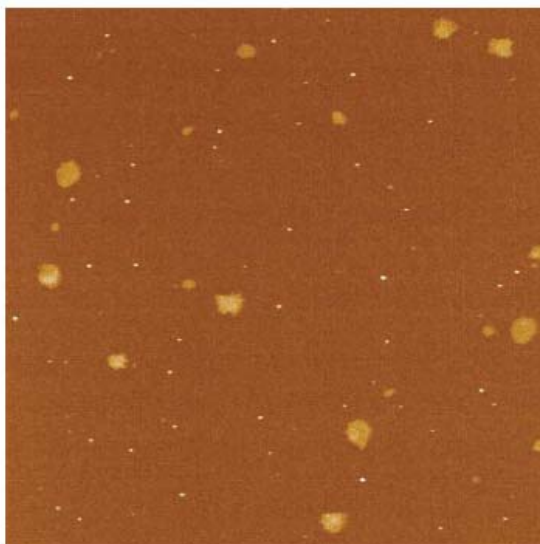


Figura 35 – Imagem de fase do Microscópio de Força Atômica do betume ABF (15x15 μ m) (MASSON *et al.*, 2005).

O betume ABG apresentou uma dispersão entre os betumes AAA e ABF, ambos em tamanho e número de domínios (não apresentado). Estes betumes apresentaram os domínios dispersos muito pouco proeminentes (1-5 nm), em contraste de betumes com fase catana, cuja variação topográfica é marcante.

O betume AAG também apresentou uma boa dispersão, com domínios de tamanho de aproximadamente 0,2 μ m, boa dispersão em contraste com outros betumes e uma matriz não homogênea como visto pela imagem de contraste de fase da Figura 36.

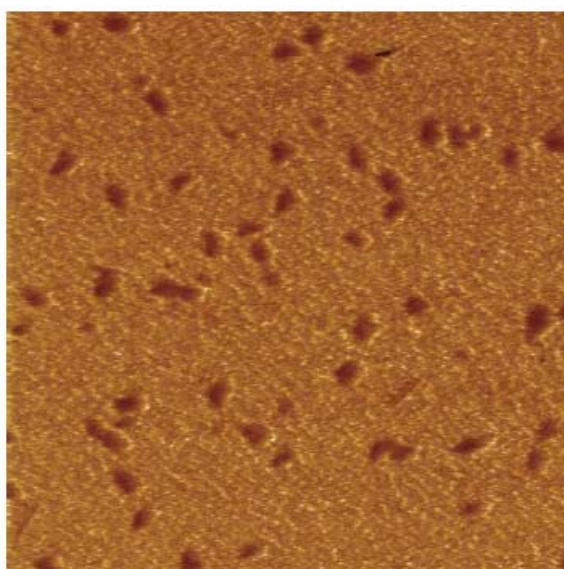


Figura 36 – Imagem de AFM no modo intermitente do betume AAG (5x5 μ m) (MASSON *et al.*, 2005).

Os betumes AAM e AAZ não apresentaram fase catana e nem uma boa dispersão. Estes betumes foram denominados pelos autores de betumes com dispersão em flocos. As imagens de contraste de fase forneceram domínios em flocos de aproximadamente 1 μm em diâmetro (Figuras 37 e 38). As imagens de topografia indicaram que os domínios existentes são ligeiramente proeminentes na superfície, como apresentado pelo betume AAM na Figura 39. Os domínios dispersados neste betume não foram homogêneos na composição. Eles contêm menores domínios em flocos visíveis e escuros como na Figura 37. Interessantemente, a fase contínua contém a sal-fase. A fase contínua no betume AAZ (Figura 38) não apresentou a fase sal, mas claramente a fase dispersada apresentou uma segregação de matéria entre o centro e a borda.

Assim, os autores concluíram que as imagens de fase mostram que as misturas não são perfeitamente homogêneas e que nem todos os hidrocarbonetos estão mutuamente solúveis na temperatura trabalhada, como indicado anteriormente pelas imagens de fase. Os domínios claros e altos apresentam diferentes propriedades viscoelásticas e de dureza. Para um material orgânico como o betume, os fatores que influenciam a dureza inclui ao tamanho e a flexibilidade dos componentes do betume, e suas mútuas interações por meio de ligações de hidrogênio, iônicas ou polares. Os mesmos fatores afetam a temperatura de transição vítrea dos polímeros (Mark *et al.*, 1993). Neste caso, é instrutivo observar na possível relação entre as características do betume e os resultados de AFM, incluindo a composição química, estruturas dos compostos aromáticos e a polaridade provida de componentes metálicos.

Betumes AAB e AAF têm composições similar (Tabela 3), e eles têm a mesma classe baseada nas imagens de AFM (Tabela 5). Isto pode sugerir que a composição é importante na determinação da morfologia e da estrutura, e pode conduzir a crer para o modelo de estrutura coloidal onde asfaltenos (As) estão estabilizados por aromáticos polares (PA) em uma grande dimensão de aromáticos naftalenos (NA) e compostos saturados (S) (Pfeiffer & Saal, 1940). Entretanto é encontrado também que o betume AAA está em diferente classe apesar da composição (S-NA-PA-As) idêntica do AAB e AAF. Isto indica que o modelo coloidal pode ser muito simples e que tais composições obtidas através da técnica solvent partitioning (Masson *et al.*, 2001), não é um indicador confiável de possível organização de vários compostos de betumes em estado sólido como visto por AFM. A dissolução do betume em um solvente tem um

grande efeito na estrutura. Através de imagens do AFM no betume, a fase catana (“bee”) foi atribuída a asfaltenos (Loeber *et al.*, 1996), a maioria aromáticos e de maior peso molecular em betumes. Pauli *et al.*(2001) analisou um betume com asfaltenos e viu o aumento da densidade da fase catana do material. No artigo, os betumes com uma estrutura de várias fases (Tabela 5) contém 13-20% massa de asfaltenos (Tabela 3), a qual poderia conduzir a uma relação entre a fase catana e os asfaltenos. Entretanto, os betumes AAA, ABF e ABG contém também de 15-16% de asfaltenos, mas eles não apresentaram a fase catana. De fato, uma pobre correlação foi encontrada entre os asfaltenos e a área da fase catana.

Tabela 5 - Classificação de betumes de acordo com a detecção de fase pelo AFM (MASSON *et al.*, 2005).

Boa dispersão	Várias fases	Dispersão em flocos
AAA, AAG, ABF, ABG	AAB, AAF, AAK, AAN, AAS, ABA	AAM, AAZ

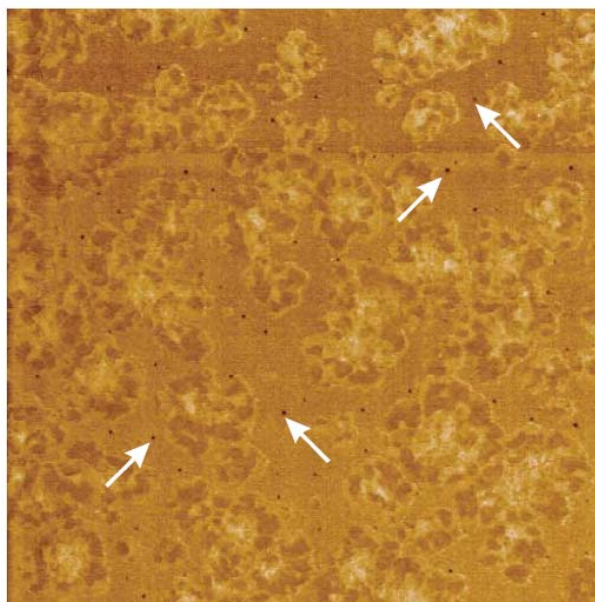


Figura 37 – Imagem de AFM do betume AAM (15x15µm). A sal-fase esta indicada pelas setas (MASSON *et al.*, 2005).

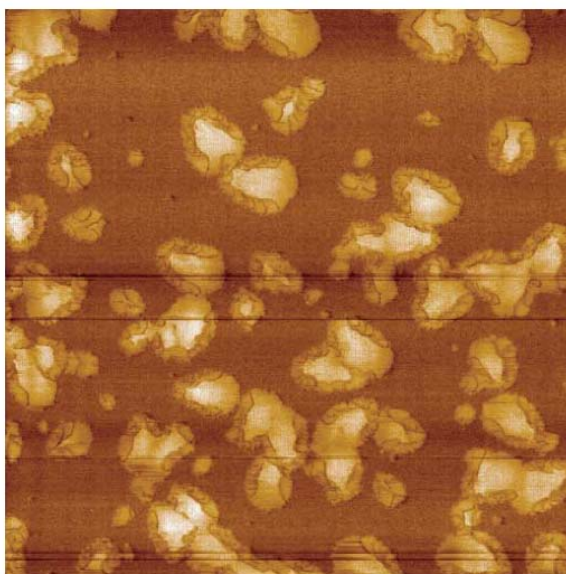


Figura 38 – Imagem de AFM do betume AAZ(15x15 μ m) (MASSON *et al.*, 2005).

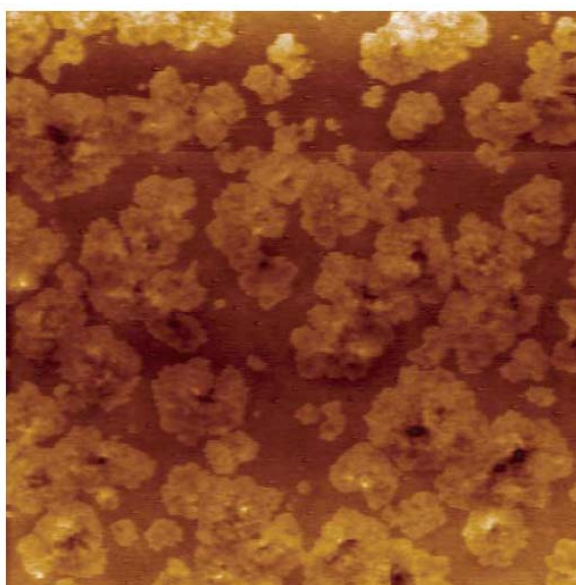


Figura 39 – Imagem de topografia pelo AFM do betume AAM (MASSON *et al.*, 2005).

A falta de correlação entre as composições como dado na Tabela 3 e a estrutura de fase, sugere uma arquitetura molecular complicada. A arquitetura molecular detalhada pode ser obtida por espectroscopia (*Jennings et al.*, 1992; *Pieri et al.*, 1996; *Michon et al.*, 1997). Para alguns betumes, a arquitetura molecular média pode ser extraída baseada em ressonância magnética nuclear (Figura 40). Anéis fundidos formam um plano rígido, tamanho e forma dos quais variam de um betume para outro. Similarmente, betumes podem ser classificados como famílias com três,

quatro ou cinco anéis aromáticos fundidos (Tabela 6). O acordo entre as classificações na Tabela 5 e Tabela 6 sugere que a microestrutura do betume como observado pelo AFM esteja governada por agregação de anéis aromáticos fundidos dentro de domínios de vários tamanhos e formas.

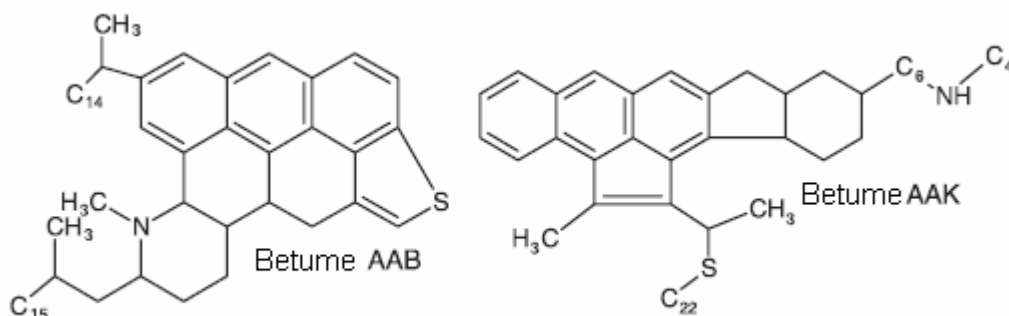
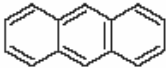
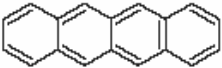
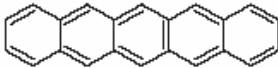
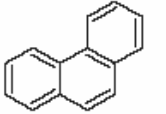
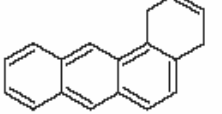
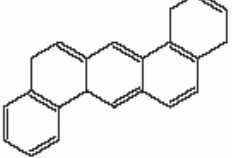
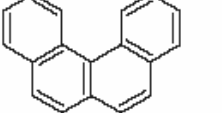
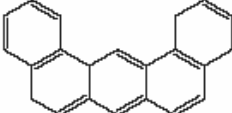
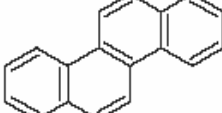
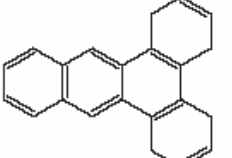
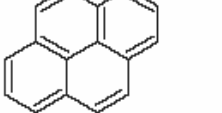
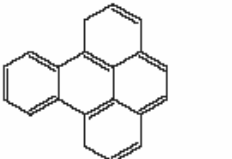


Figura 40 – Média molecular das estruturas pelos betumes AAB e AAK (adaptados de Jennings et al., 1992).

Há três exceções para correlação entre as Tabelas 5 e 6: betumes AAK, ABF e AAS. Isto enfatiza a importância dos grupos funcionais ou outros parâmetros do que a média das estruturas dos anéis em determinada dureza do betume. Nenhuma correlação foi encontrada entre os resultados de AFM e polaridade do betume baseada em índices ácido e base determinado por Branthaver et al. (1992).

Alta correlação foi encontrada entre a quantidade de metal e a fase catana. Uma correlação r^2 maior que 0.96 entre índices de vanádio(V) e níquel (Ni) e a área de superfície recoberta pela fase catana (Figura 41 e 42). Não houve nenhuma correlação com índices de Ferro (Fe). Os cátions Ni^{2+} e VO^{2+} existem no betume (Speight,1999), e são importantes nas interações polares (eletrostática). Assim, pode-se supor que a fase catana consiste de aromáticos empilhados através de cátions de níquel e vanádio.

Tabela 6 - Classificação de betumes de acordo com as estruturas dos anéis aromáticos (MASSON *et al.*, 2005).

Sistema de 3 anéis AAA, AAG, AAK	Sistema de 4 anéis AAB, AAF, AAN, ABF	Sistema de 5 anéis AAM, AAS, AAZ
		
		
		
		
		

Filmes solvente-cast de betumes AAA, AAB, AAG, AAF e AAK foram estudados por AFM por Pauli *et al.*(2001). As morfologias observadas foram diferentes destas observada nos filmes heat-cast como dado pela Tabela 7. Esta observação levou o autor a concluir que os métodos de preparação de filmes podem afetar a morfologia do material no final.

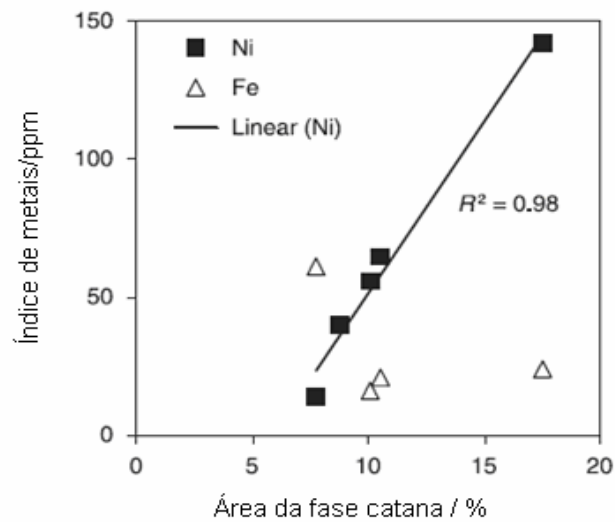


Figura 41 – Correlação entre índices de níquel e de ferro e a área da fase catana através das imagens de detecção de fase pelo AFM do betume (MASSON *et al.*, 2005).

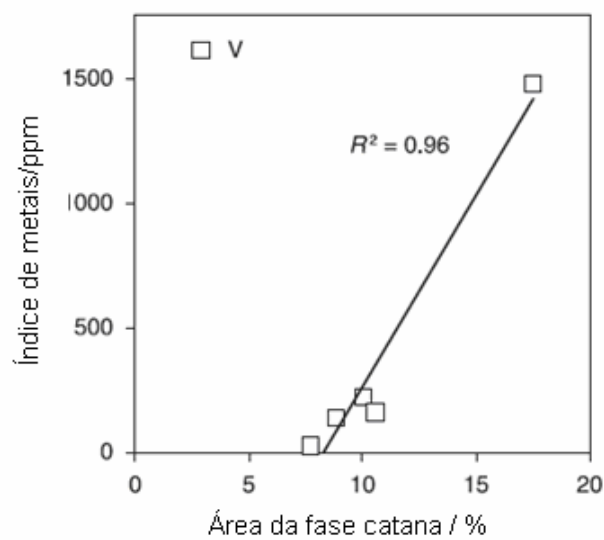


Figura 42 - Correlação entre índices de vanádio e de ferro e a área da fase catana através das imagens de detecção de fase pelo AFM do betume (MASSON *et al.*, 2005).

Tabela 7 – Morfologia dos filmes de betume para dois métodos (PAULI *et al.*, 2001 & MASSON *et al.*, 2005).

Betume	Filme por solvent-cast ^a	Filme por heat-cast ^b
AAA	Sem características	Boa dispersão de aproximadamente 0,15 µm
AAB	Sem características	Fase catana dependentes
AAG	Poucos domínios de 5µm	Muitos domínios ovais de 0,2 µm
AAF	Muitos domínios de 1µm	Fase catana dependentes
AAK	Fase catana e peri-fase	Fase catana sem peri-fase

^a por Pauli *et al.* (2001); ^b por este artigo.

4.6 - Asfalto modificado por ácido polifosfórico: Mecanismos propostos

Dois asfaltos Saudi e Venez foram modificados com ácido polifosfórico. A mudança resultante na microestrutura e na composição foi investigada pelo Microscópio de Força Atômica (AFM) e análises química. O desempenho de ambos asfaltos foi melhorado pelo ácido polifosfórico (PPA), que foi observado no AFM como um enrijecimento de uma das duas principais fases do asfalto. Em um dos asfaltos, o PPA afetou a fase dispersa, em outro afetou a matriz. O efeito do enrijecimento do PPA foi assim dependente do asfalto (BAUMGARDNER *et al.*, 2005).

Abaixo encontra-se a Tabela 8 referente a composição dos asfaltos: Asfaltenos (A), cíclicos (C), resinas (R) e saturados (S).

Tabela 8 – Composição do Asfalto (BAUMGARDNER *et al.*, 2005).

Asfalto	A	R	C	S
Saudi 64-22	9.1	11.2	75.5	4.4
Saudi Modificado 70-22	14.7	10.5	74.4	0.4
Venz 67-22	10.5	21.5	65.2	2.8
Venz modificado 70-22	14.9	15.2	63.1	6.8

A imagem de fricção de AFM para o asfalto Saudi não-modificado e após adição de PPA está exibida na Figura 43 (a) e (b). Este asfalto apresentou dois domínios separados, uma matriz homogênea e domínios dispersos como flocos na matriz. Os flocos são numerosos e quase formam uma fase co-continua. A média de

tamanho dos flocos é aproximadamente $1\mu\text{m}$. A imagem de topografia foi monótona e indicou que a superfície era plana (não apresentado).

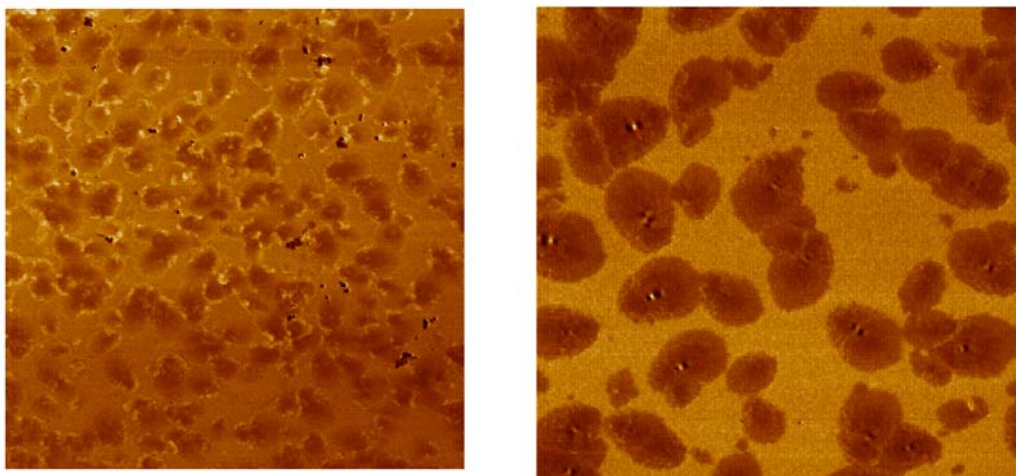


Figura 43 – Imagem de fase do asfalto Saudi em uma escala de $15\mu\text{m} \times 15\mu\text{m}$. (a) não - modificado e (b) modificado por PPA (BAUMGARDNER *et al.*, 2005).

A microestrutura do asfalto Saudi foi afetada pelo PPA. Foram observados domínios ovais de aproximadamente $2\mu\text{m}$ foi então disperso em uma matriz homogênea. Estes domínios foram maiores, mas menos numerosos que os domínios tipo flocos no ligante original e no interior de cada domínio havia uma pequena estrutura “bee” destas observadas por Pauli *et al.* (2001). A imagem de topografia (não apresentada) indicou que a fase dispersa se projetava levemente da superfície da matriz e que os centros dos “bees” foram ainda mais altos e de alguma maneira mais visíveis.

A modificação por ácido polifosfórico conduziu para mudanças na composição química dos ligantes como apresentado na Tabela 8, com a mais importante mudança sendo uma conversão de saturados em asfaltenos. A modificação do ligante de asfalto Saudi com 1,2 %p de PPA aumentou os índices de asfaltenos de 9,1%p para 14,7%p para produzir o Saudi PG 70-22 modificado. Similarmente, a modificação do asfalto Venezuelano com 0,62 %p de PPA aumentou os asfaltenos de 10,5 %p para 14,9%p para produzir o Venz PG70-22 modificado.

A imagem de fricção do asfalto venezuelano não modificado e após adição de PPA está apresentada na Figura 44 (a) e (b). Observam-se pequenos domínios dispersos em uma matriz homogênea. A média de tamanho destes domínios foi de aproximadamente $0,6\mu\text{m}$. A imagem de topografia estava desprovida de quaisquer características e não está apresentada.

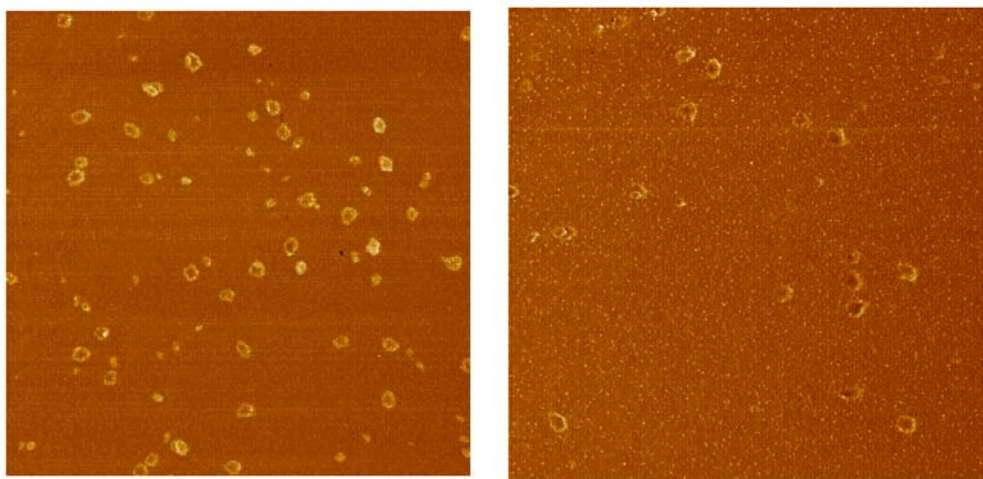


Figura 44 – Imagens de fase do asfalto venezuelano em escala de 15 μ m X 15 μ m, (a) não-modificado e (b) modificado com ácido polifosfórico (BAUMGARDNER *et al.*, 2005).

Com a modificação de ligante de asfalto Venezuelano com PPA, a fase dispersa permanecia inafetada, mas seu contraste com a matriz foi reduzido (Figura 44 (b)).

O efeito da modificação por PPA em ligantes Venezuelanos foi de reduzir o peso molecular médio levemente de 2100 g/mol para 1700 g/mol, e elevou os conteúdos de asfaltenos e saturados, a custa de cíclicos e resinas (Tabela 8).

Com a modificação por PPA do asfalto Saudi, o contraste entre a matriz e o domínio disperso foi aumentado como visto em comparação da Figuras 43 (a) e (b). Ou a fase dispersa torna-se mais dura ou a matriz torna-se mais mole. Isto pode ser explicado por um processo físico-químico onde PPA primeiro reage com o betume, seguido por segregação de material polar de uma matriz não polar, a reordenação para domínios com limites bem definidos. Em acordo com o contraste de fase, a matriz modificada seria mole e mais adesiva do que em ligantes não modificados, ao passo que a fase dispersa se endureceria e seria menos adesiva.

O processo físico - químico proposto não trata a natureza da reação entre PPA e o ligante. Orange *et al.* (2004) fez a hipótese que o PPA protona sítios básicos, o qual induz a perda de ligações de hidrogênio e a desagregação de asfaltenos, com o resultado sendo uma boa dispersão de pequenos domínios asfaltenos. Baseado nos resultados de GPC, o PPA dispersa associados de asfaltenos em menores domínios na solução. Com o ligante considerado aqui, a dispersão deve ser incompleta, já que as Figuras 43 (a) e (b) não indicam dispersão, mas uma maior associação de material polar.

4.7 - Efeito da Adição de Anidrido Maleico em Misturas Betuminosas

Herrington e col. (1999) investigaram a modificação reológica do ligante betuminoso (grau 180/200) por anidrido maleico, através dos seguintes ensaios: viscosidade dinâmica a 60°C, penetração a 25°C e determinação do módulo complexo G^* no reômetro DSR. A reação foi feita em diversas condições, com vazão controlada de nitrogênio ou ar, temperatura igual a 120 °C ou 150°C, sob agitação. O processo se completou após 6 horas da adição completa do anidrido maleico. O tempo final de reação foi estimado através dos espectros no infravermelho de amostras coletadas nos tempos 0, 1, 2 e 6 horas de reação. Descobriu-se que após 5 a 6 horas, o sistema alcançava o equilíbrio, evidenciado pela constância na intensidade das bandas do espectro no infravermelho. A influência da atmosfera utilizada não foi importante, pois os resultados do índice de suscetibilidade térmica (IST) foram próximos. O IST aumentou com o aumento da concentração de anidrido, alcançando um valor igual à - 0,1 para a modificação com 4% m/m e indicando que o ligante modificado é menos suscetível a variações de temperatura. A viscosidade aumentou em relação à amostra de controle e o ângulo de fase diminuiu, mostrando que a amostra teve aumento em sua consistência e tornou-se mais elástica (Herrington e col., 1999).

Capítulo 5

Procedimentos Experimentais

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para preparação e análise das amostras, bem como as amostras selecionadas. Diferentes amostras de asfalto com ou sem adição de polímero, foram preparadas para a realização de medidas de ângulo de contato e de microscopia de força atômica a temperatura ambiente e também superfícies planas de dois diferentes agregados. Os agregados foram observados por microscopia óptica e foram caracterizados através de medidas de ângulo de contato com a água.

5.1 - Seleção das amostras

Quatro diferentes amostras de asfalto foram selecionadas para a investigação: Lote 1861/04, Lote 2000/04, Lote 784/05 e o Lote SBS. Na Tabela 9, encontram-se as composições dessas amostras. As amostras dos Lotes 1861/04 e 2000/04 foram modificadas por ácido polifosfórico, nas frações de 0,5% e 1% respectivamente. A amostra 784/05 foi modificada com 3% de anidrido maleico. A amostra Lote SBS contém polímero em sua composição.

O agregado selecionado são as pedras de São Francisco. De acordo com as informações obtidas no Laboratório de Geotecnia da Prof^a Laura Goretti, as pedras de cor clara apresentam baixa adesividade ao ligante enquanto que as pedras escuras apresentaram boa adesividade.

Tabela 9 – Composição das amostras de asfalto

Amostras	Asfaltenos %m/m	Enxofre total %m/m	Nitrogênio básico total %m/m	SARA (%m/m) Saturados Aromáticos Resinas Asfaltenos	Metais (mg/kg) Fe V Ni
L2000 /04 (Petróleo Roncador) (CAP 1685/04 + 1% ácido fosfórico))			0,28		– 60 40
L1861 /04 (Petróleo Roncador) (CAP 1685/04 + 0,5% ácido fosfórico))			0,34		– 51 24
L784 /05 (CAP 50/60 Lubnor) (3% anidrido maleico 175°C)			0,19	10 40 18 32	– 10 78
CAP30/45 (REDUC)			0.1		– 100 28
SBS CAP (REDUC)					

5.2 - Preparação das amostras

As amostras de asfaltos puro e modificado foram espalhadas sobre uma lâmina de metal e secos ao ar. Duas diferentes técnicas de preparação de amostras por “heat - cast” foram testadas. Inicialmente amostras de asfalto foram aquecidas até a temperatura de mistura e pipetadas sobre uma lâmina de vidro. A superfície destas amostras apresentou-se abauladas, o que impedia a utilização das mesmas para realização de ensaios de medidas de ângulo de contato. Por outro lado, nenhum problema foi encontrado para realizar a análise destas amostras por microscopia de força atômica (AFM). Assim, estas amostras foram utilizadas para a análise de morfologia, presença de diferentes fases e obtenção de curvas de força por distância por AFM. Outras amostras foram preparadas por “spin-coating” para a realização de medidas de ângulo de contato. Como o sistema de “spin-coating” existente no laboratório não permite deposição a altas temperaturas, o método utilizado foi de aquecer o substrato em uma placa de aquecimento e transferi-lo para o sistema de “spin-coating” rapidamente, imediatamente antes da deposição.

O asfalto puro e com polímero adicionado foram aquecidos aproximadamente a 165°C e depositados assim sobre as placas. Essas amostras foram submetidas a análises no goniômetro para obtenção do ângulo de contato através de gotas de água e dimetilformamida sobre o asfalto.

As pedras de São Francisco de cor clara e escura foram polidas e suas superfícies observadas por microscopia óptica para então serem submetidas à análise no goniômetro.

5.5 - Medidas de ângulo de contato das amostras

Foi empregado o goniômetro Ramé-Hart, modelo NRL, do IMA/UFRJ, operado em ar e a temperatura ambiente. As medidas de ângulo de contato foram feitas a partir de dois líquidos: um polar (água) e outro apolar (dimetilformamida). As gotas foram depositadas sobre as amostras de asfalto e para cada segundo foram medidos os ângulos de contato da gota com o asfalto. As imagens das gotas foram captadas por uma câmara digital.

5.6 - Método de Análise de AFM

Para a análise em AFM foi utilizado o equipamento JPK (Nano Wizard AFM) e haste Veeco, modelo TAP150, com haste de frequência de ressonância de 119 a 158 KHz e constante de mola de 5 N/m.

As imagens dos filmes de asfalto foram obtidas pelo modo não - contato e após a imagem, a agulha era afastada da amostra e o modo de contato ativado para a realização do mapa. O mapa consistiu em medidas de curvas de força por distância em imagens de 10x10 μ m. As curvas foram obtidas em uma grade de 16 X 16 pontos onde a agulha foi aproximada do filme tocando-o no centro da cada grade. Após cada mapa, o modo de não - contato foi novamente ativado e em seguida realizada outra varredura para observação das modificações induzidas na imagem pelas curvas.

Capítulo 6

Resultados

6.1 - Medidas de ângulo de contato

6.1.1 - Ângulo de contato dos lotes 1861/04, 2000/04, 784/05 e Cap 30/45

As amostras dos lotes 1861/04, 2000/04, 784/05 e Cap 30/45 foram analisadas no goniômetro com dois líquidos: água (polar) e dimetilformamida (apolar).

As Tabelas 10 e 11 abaixo demonstram os valores obtidos dos ângulos de contato para o lote 1861/04 com os dois líquidos citados acima. Observa-se na Tabela 10 que os valores de ângulo com a água obtidos para todas as quatro gotas não são discrepantes variando pouco com o tempo. Todos os valores variam entre 92° e 98,8°, variação menor que 10%. Na Tabela 11 observa-se que o ângulo de contato das amostras do lote 1861/04 com o dimetilformamida é bem menor que o encontrado para a água variando entre 48,9° e 59,2°, variação menor que 20% . Novamente, não se observa uma variação significativa do ângulo de contato com o tempo.

Tabela 10 – Ângulos de contato do Lote 1861/04 com o líquido água.

Tempo (s)	Gota 1	Gota 2	Gota 3	Gota 4
0	95.5	94.8	94.4	92.4
2	95.7	94.9	93.9	93.6
4	95.8	95.1	94.0	92.0
6	96.0	95.1	92.9	92.4
8	96.1	95.1	93.2	92.3
10	96.1	95.0	93.3	92.3
12	96.3	94.8	93.4	92.5
14	96.6	94.2	93.5	93.7
16	96.7	93.8	93.5	93.1
18	98.8	93.6	93.8	94.0

Tabela 11 – Ângulos de contato do Lote 1861/04 com o líquido dimetilformamida.

Tempo (s)	Gota 1	Gota 2	Gota 3	Gota 4
0	54.1	48.9	49.7	56.9
2	54.0	50.9	50.6	56.4
4	53.8	49.1	49.5	55.6
6	53.9	49.0	49.7	55.9
8	53.0	49.0	49.7	56.0
10	53.8	50.1	50.3	55.9
12	53.7	50.0	49.6	55.8
14	53.9	49.1	49.2	59.2
16	53.8	49.0	49.2	56.5
18	53.9	50.0	49.5	56.5

As imagens realizadas quando a gota entra em contato com o asfalto (*Lote 1861/04*) estão representadas na figura 45 (com líquido água) e na figura 46 (com líquido dimetilformamida).

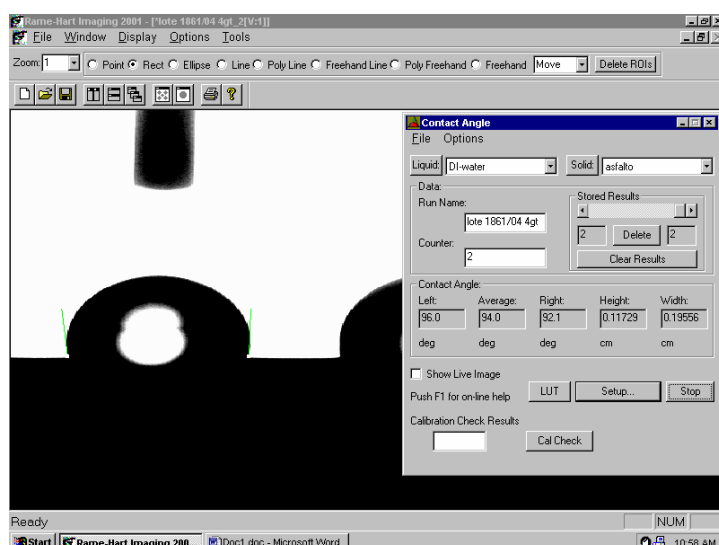


Figura 45 – Gota de água sobre o asfalto (Lote 1861/04)

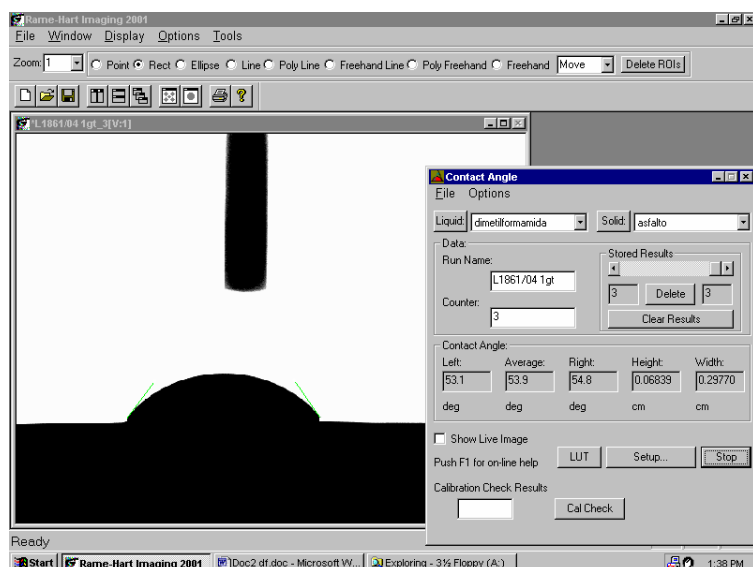


Figura 46 – Gota de dimetilformamida sobre o asfalto (Lote 1861/04)

As Tabelas 12 e 13 abaixo demonstram os valores obtidos dos ângulos de contato para o lote 2000/04 com os líquidos: água e dimetilformamida. Observa-se para o lote 2000/04 uma pequena diminuição do ângulo com o tempo de exposição da superfície à água para todas as gotas com exceção da gota 1. Os ângulos de contato medidos variam entre 92,9° e 98,2°, variação menor que 10% dos valores medidos. Já os ângulos de contato das amostras do lote 2000/04 com a dimetilformamida não apresentam variação significativa com o tempo, apresentando valores entre 56,2° e 58,2°, variação menor que 5% do valor medido.

Tabela 12 – Ângulos de contato do Lote 2000/04 com o líquido água.

Tempo (s)	Gota 1	Gota 2	Gota 3	Gota 4
0	92.9	97.7	97.4	95.8
2	95.1	96.9	95.3	93.9
4	93.5	96.1	95.1	94.1
6	93.0	98.2	94.3	94.2
8	92.8	96.5	94.2	94.4
10	92.0	95.4	94.4	93.8
12	92.1	95.5	94.5	93.9
14	95.1	95.5	94.6	95.0
16	95.6	95.7	94.8	94.1
18	95.9	95.6	95.1	94.3

Tabela 13 – Ângulos de contato do Lote 2000/04 com o líquido dimetilformamida.

Tempo (s)	Gota 1	Gota 2	Gota 3	Gota 4
0	56.0	58.0	57.5	56.2
2	57.1	57.8	56.7	56.2
4	56.3	57.8	57.8	56.5
6	56.2	57.8	57.0	56.2
8	56.6	57.8	57.3	56.4
10	57.8	57.7	57.2	57.3
12	56.8	57.8	57.5	56.9
14	57.1	58.2	57.3	56.2
16	56.6	57.6	56.7	56.5
18	58.1	57.9	57.5	56.9

As imagens da gota em contato com o asfalto (Lote 2000/04) estão representadas na figura 47 (com líquido água) e na figura 48 (com líquido dimetilformamida).

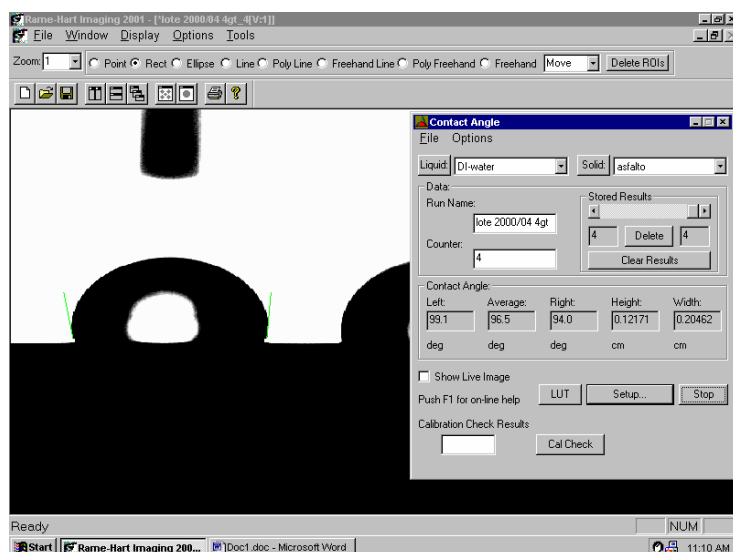


Figura 47 – Gota de água sobre o asfalto(Lote 2000/04)

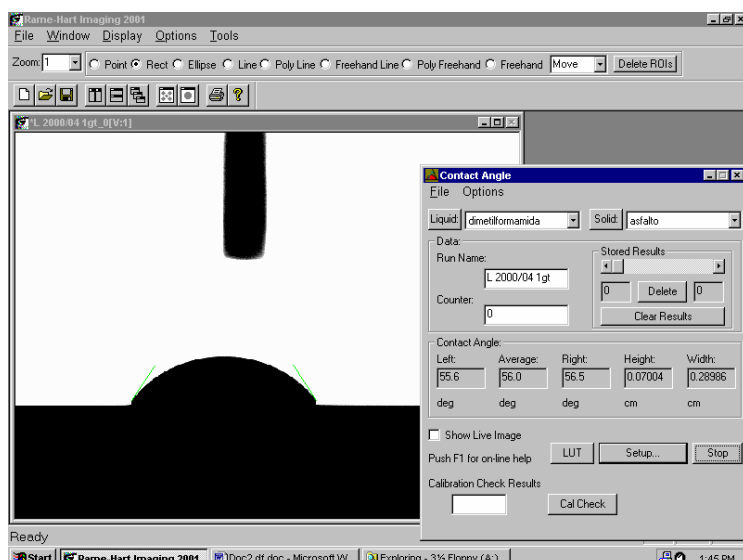


Figura 48 – Gota de dimetilformamida sobre o asfalto (Lote 2000/04)

As Tabelas 14 e 15 mostram os valores obtidos dos ângulos de contato para o lote 784/05 com o líquido polar e apolar. O ângulo de contato medido das amostras do lote 784/05 com a água varia entre 89,1° e 93,8°, variação menor que 5% dos valores medidos, não sendo observada nenhuma diminuição significativa do ângulo de contato com o tempo de exposição da superfície à água. Por outro lado, observa-se na Tabela 15 que os ângulos de contato entre as amostras do lote 784/05 com o líquido apolar é significativamente menor do que o observado com o líquido polar apresentando valores entre 56,1° e 64,5°, variação menor que 20%.

Tabela 14 – Ângulos de contato do Lote 784/05 com o líquido polar (água).

Tempo (s)	Gota 1	Gota 2	Gota 3	Gota 4
0	93.3	91.9	90.6	90.9
2	93.3	92.1	90.9	91.7
4	93.2	91.4	90.1	90.9
6	93.3	91.5	90.3	91.0
8	93.4	90.7	90.5	90.1
10	93.8	90.9	90.5	90.1
12	93.5	91.0	90.6	89.1
14	93.3	90.8	90.4	90.2
16	93.2	90.9	90.6	89.1
18	93.1	90.4	90.3	90.4

Tabela 15 – Ângulos de contato do Lote 784/05 com o líquido apolar (dimetilformamida).

Tempo (s)	Gota 1	Gota 2	Gota 3	Gota 4
0	61.9	65.2	58.2	66.5
2	61.4	65.0	58.1	63.7
4	60.6	64.9	57.9	64.5
6	60.2	63.3	58.1	64.2
8	60.5	63.0	56.8	63.8
10	60.1	62.7	57.1	64.1
12	60.2	62.8	56.0	63.1
14	60.3	62.6	56.2	61.9
16	60.1	62.5	56.1	61.9
18	59.5	61.5	56.0	61.7

As imagens da gota em contato com o asfalto (Lote 784/05) estão representadas na figura 49 (com líquido água) e na figura 50 (com líquido dimetilformamida).

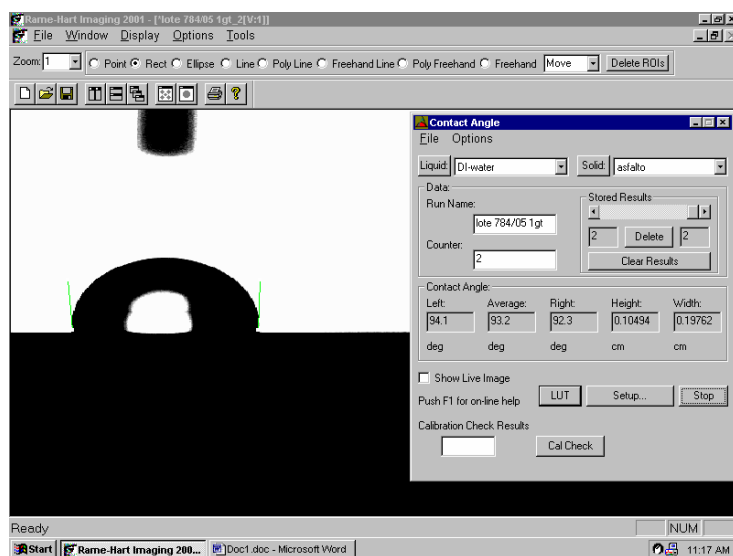


Figura 49 – Gota de água sobre o asfalto (Lote 784/05)

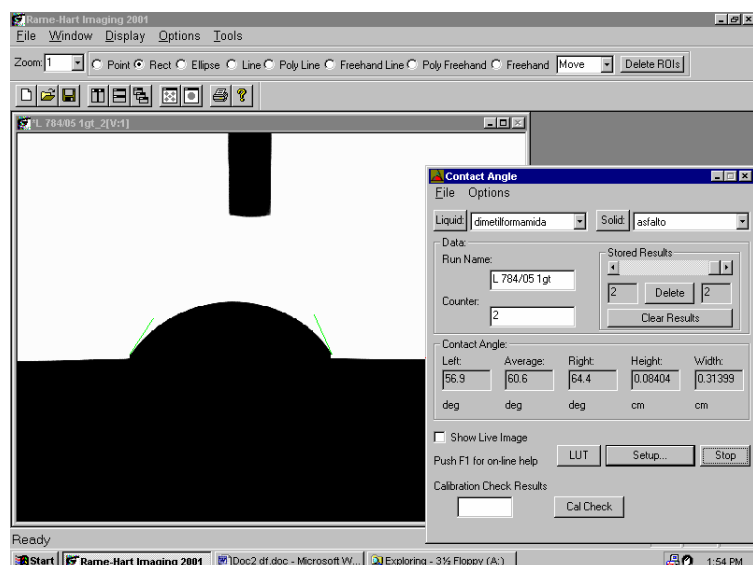


Figura 50 – Gota de dimetilformamida sobre o asfalto (Lote 784/05)

As Tabelas 16 e 17 mostram os valores obtidos dos ângulos de contato para o CAP40 com o líquido polar (água) e apolar (dimetilformamida). Observa-se que o ângulo de contato entre a água e a superfície do CAP40 não varia com o tempo de exposição da superfície à gota e que os valores medidos variam entre 91,6° e 97,4°, variação da ordem de 6%. Já para os ângulos de contato entre a amostra CAP40 e a dimetilformamida observa-se uma redução do ângulo de contato em relação aos medidos para a água, com valores variando entre 52,2° e 55,4°, variação menor que 5%.

Tabela 16 – Ângulos de contato do Cap 30/45 com o líquido polar (água).

Tempo (s)	Gota 1	Gota 2	Gota 3	Gota 4
0	97.4	93.8	94.0	92.5
2	97.3	93.9	94.0	92.6
4	94.8	93.9	94.1	92.6
6	95.0	94.0	94.1	92.8
8	95.0	94.1	94.2	92.9
10	95.1	94.2	94.3	93.0
12	95.3	94.4	94.3	94.1
14	95.5	94.5	94.4	91.6
16	95.5	94.5	94.5	93.5
18	95.6	93.7	93.5	92.7

Tabela 17 – Ângulos de contato do Cap 30/45 com o líquido apolar (dimetilformamida).

Tempo (s)	Gota 1	Gota 2	Gota 3	Gota 4
0	54.2	52.2	54.3	54.9
2	53.5	53.4	54.8	55.5
4	53.5	53.3	55.2	55.6
6	54.1	54.2	55.2	55.4
8	53.5	53.4	54.9	55.4
10	54.1	53.4	54.7	55.4
12	54.0	52.9	54.8	55.2
14	54.0	53.8	54.5	55.3
16	54.0	52.8	55.0	55.4
18	53.9	53.2	54.6	55.3

As imagens da gota em contato com o asfalto () estão representadas na Figura 51 (com líquido, água) e na Figura 52 (com líquido, dimetilformamida).

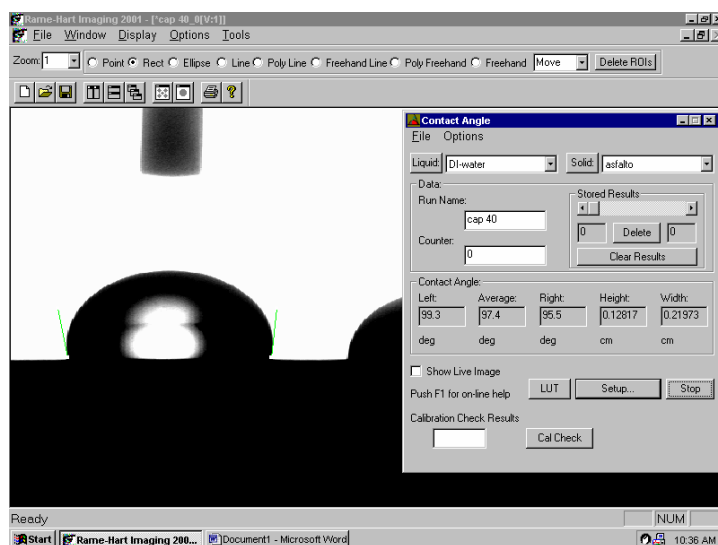


Figura 51 – Gota de água sobre o asfalto (Cap 30/45).

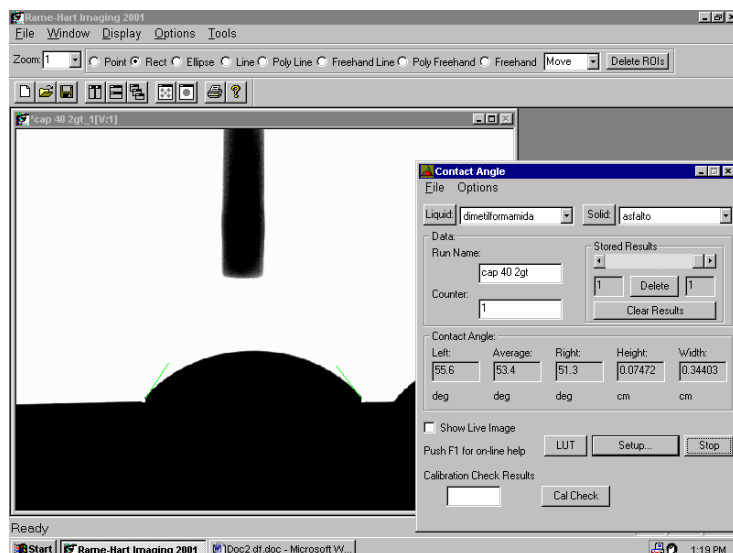


Figura 52 – Gota de dimetilformamida sobre o asfalto (Cap 30/45).

Os gráficos de 1 a 8 abaixo representam a variação dos ângulos de contato com o tempo fazendo uma média para todas as gotas. Observa-se que os ângulos medidos não variam com o tempo dentro da faixa de erro observada, podendo-se assim dizer que as superfícies de todos os lotes analisados são estáveis ao contato com os líquidos de teste, dentro da faixa de tempo de análise (10 segundos).

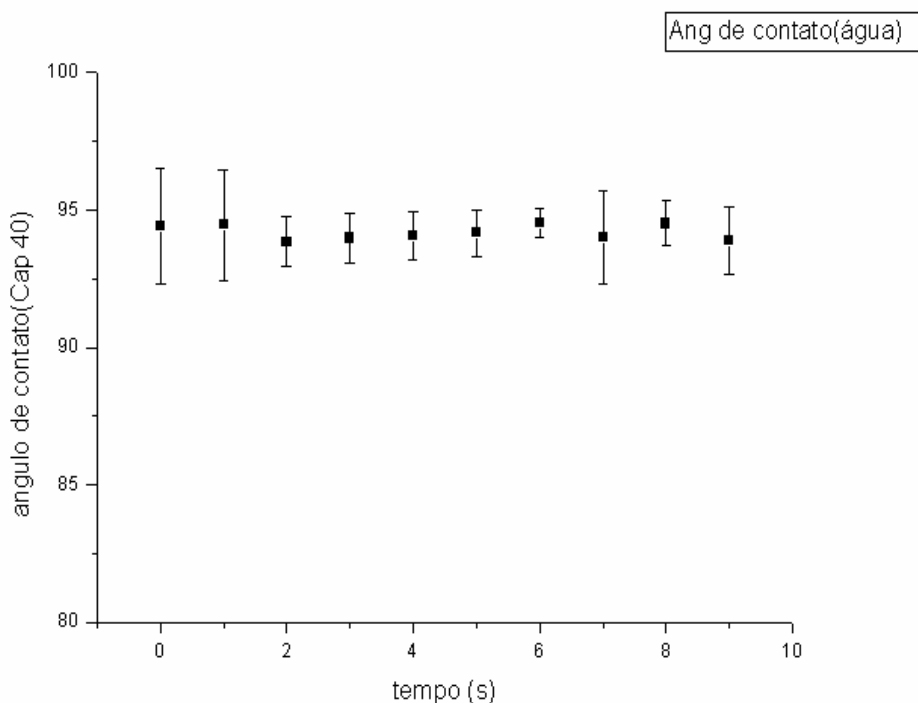


Gráfico 1 - Representação da faixa de erro do ângulo de contato com a água sobre o Cap 30/45.

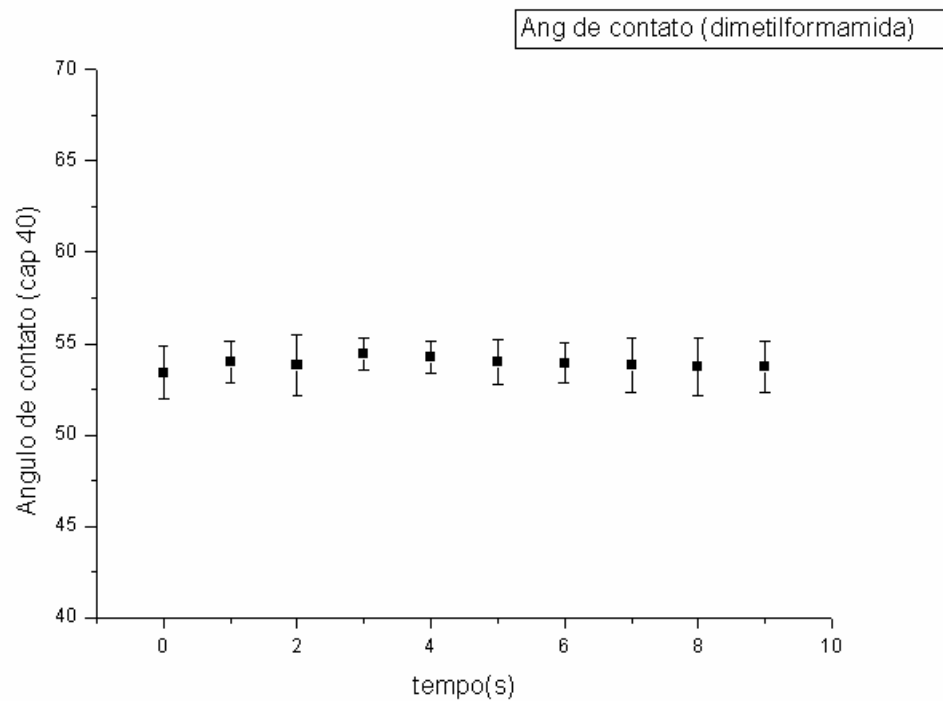


Gráfico 2 - Representação da faixa de erro do ângulo de contato com a dimetilformamida sobre o Cap 30/45.

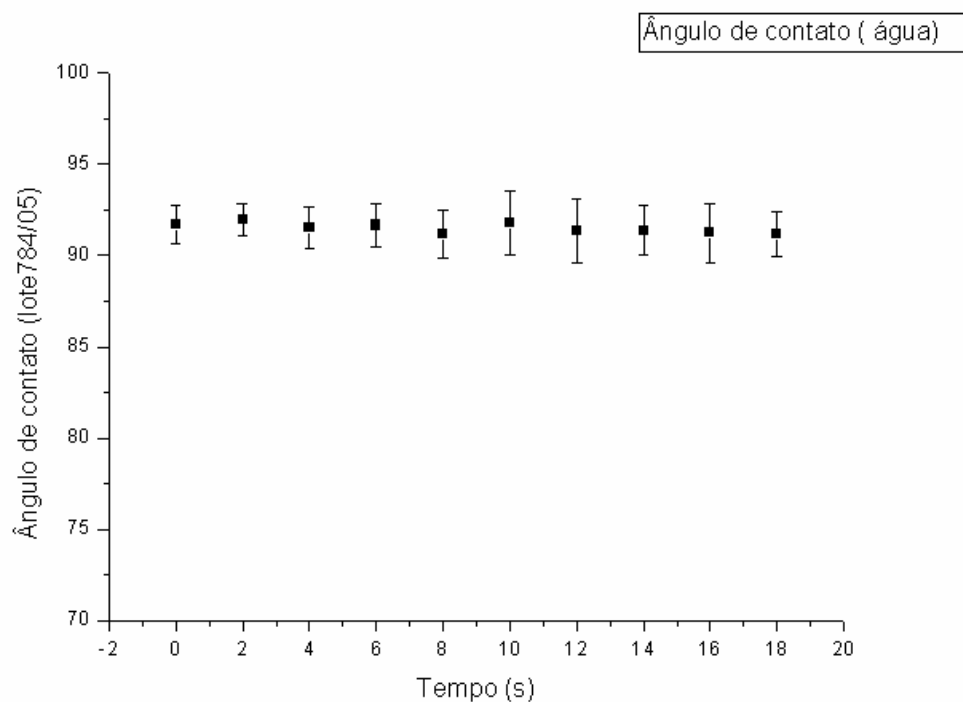


Gráfico 3 - Representação da faixa de erro do ângulo de contato com a água sobre a amostra do lote 784/05.

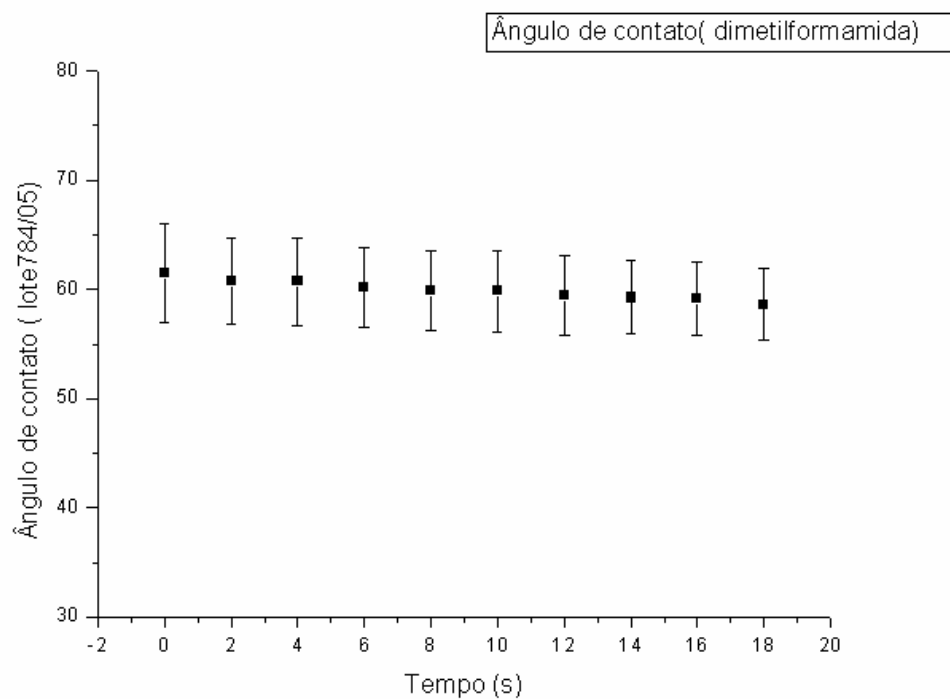


Gráfico 4 – Representação da faixa de erro do ângulo de contato com a dimetilformamida sobre a amostra do lote 784/05.

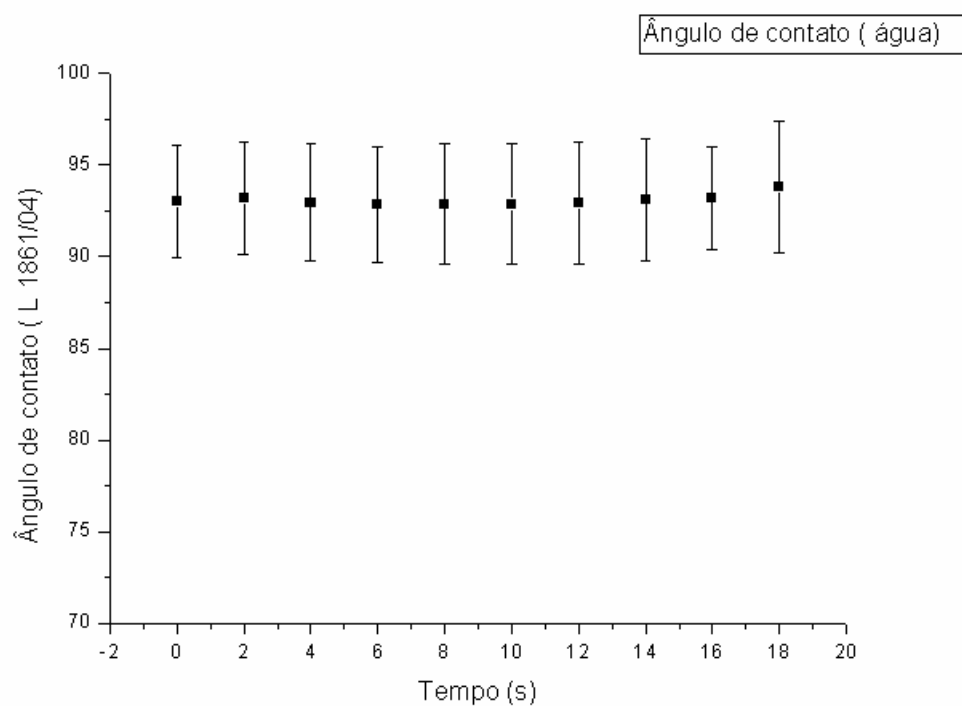


Gráfico 5 - Representação da faixa de erro do ângulo de contato com a água sobre a amostra do lote 1861/04.

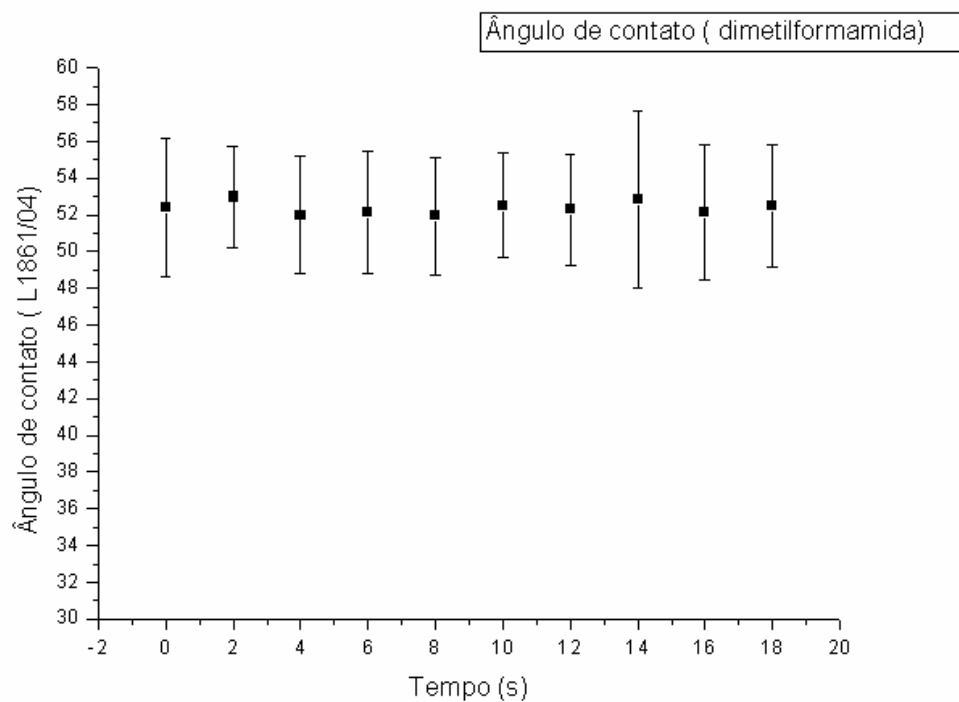


Gráfico 6 - Representação da faixa de erro do ângulo de contato com a dimetilformamida sobre a amostra do lote 1861/04.

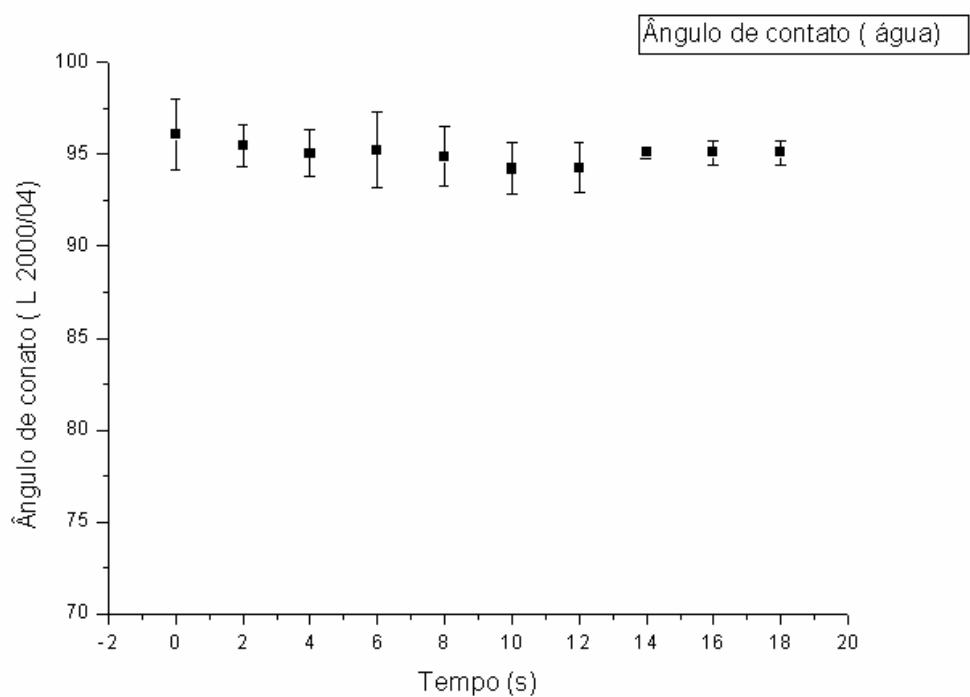


Gráfico 7 - Representação da faixa de erro do ângulo de contato com a água sobre a amostra do lote 1861/04.

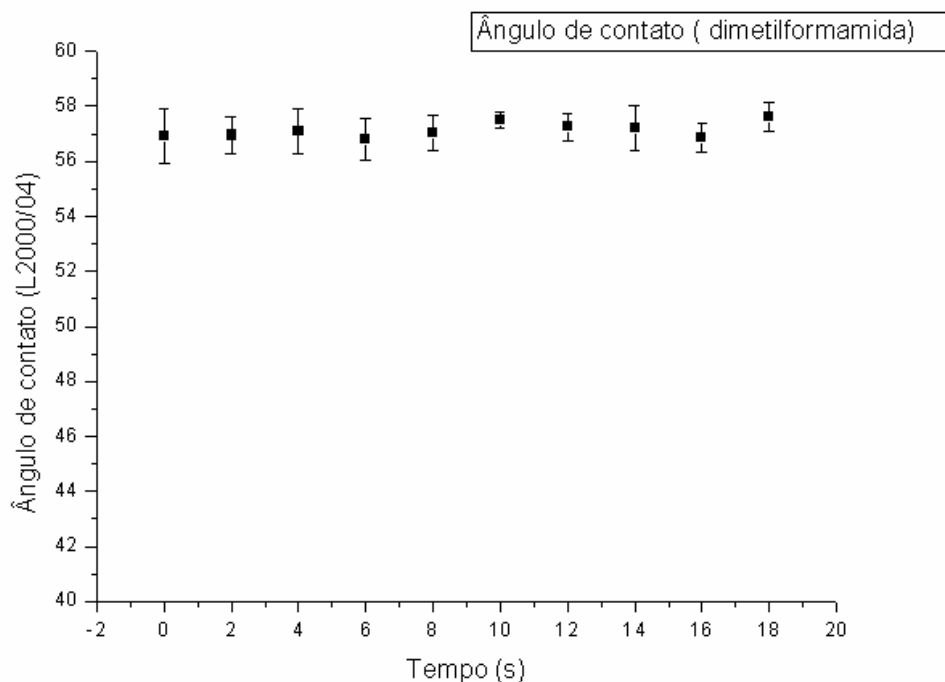


Gráfico 8 - Representação da faixa de erro do ângulo de contato com a dimetilformamida sobre a amostra do lote 2000/04.

Observa-se que todos os lotes analisados apresentam ângulo de contato com a água da ordem de 90° enquanto que o ângulo de contato com a dimetilformamida são sempre menores que 62° . Isso revelou uma maior adesividade do asfalto com o líquido apolar (dimetilformamida) do que com o polar (água). Ao realizarmos uma média de todos os resultados obtidos, observamos que o ângulo de contato não varia, dentro da faixa de erro experimental, com o tempo. Assim, foi feita uma média dos resultados obtidos para todos os tempos e de todas as gotas. Estes resultados estão apresentados na Figura 53. Comparando os diferentes lotes, pode-se afirmar que o ângulo de contato com a água dos diferentes asfaltos não varia consideravelmente com sua composição, mas que o ângulo de contato com o líquido apolar (dimetilformamida) varia consideravelmente dentre as diferentes amostras analisadas, apresentando maior valor para o lote 784/05 e menores para os lotes 1861/04 e o Cap 30/45, valores iguais dentro do erro experimental.

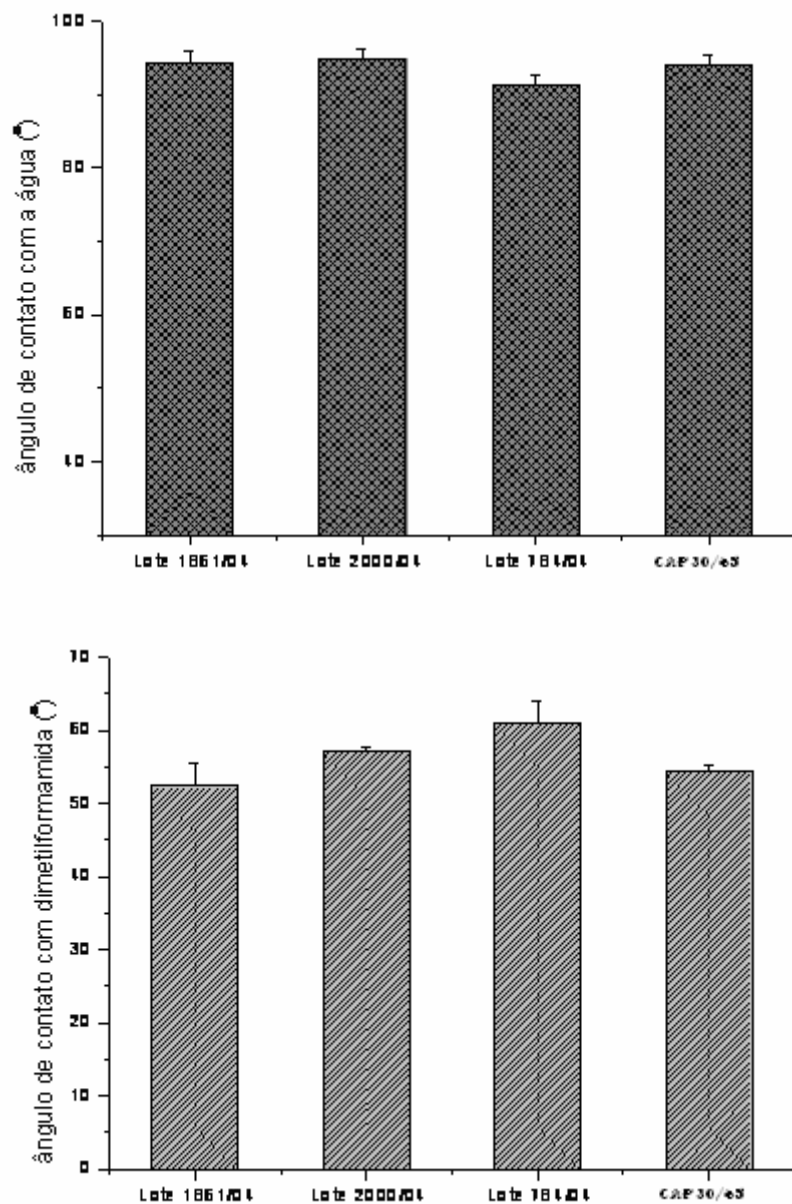


Figura 53 – Gráfico de barras indicando a variação de todos os ângulos de contato medidos para todas as amostras.

6.1.2 - Ângulo de contato do asfalto modificado (SBS)

Para o asfalto com polímero adicionado, o perfil dos ângulos de contato medido para cada segundo está representado pela Tabela 18:

Tabela 18 – Medidas de ângulo de contato para uma gota de água sobre o asfalto modificado ao longo do tempo.

Tempo (s)	Ângulo de contato
0	83.8
1	83.8
2	82.9
3	82.8
4	84.0
5	83.1
6	82.6
7	82.7
8	81.6
9	82.3
10	82.2
11	80.7
12	81.2
13	82.1
14	81.4
15	80.7
16	82.7
17	82.6
18	82.4
19	82.0

A cada cinco segundos foram medidos os ângulos de contato da gota de água sobre a amostra do asfalto modificado como apresenta a Tabela 19:

Tabela 19 – Ângulos de contato para cada gota de água depositada sobre a amostra (asfalto modificado) em relação ao tempo.

Tempo (s)	Ang de contato Gota 1	Ang de contato Gota 2	Ang de contato Gota 3	Ang de contato Gota 4
0	85.2	85.0	78.9	84.7
5	83.3	81.5	80.9	85.1
10	85.6	82.1	78.3	83.5

O Gráfico 9 abaixo representa a faixa de erro dos devidos ângulos de contato para a amostra do asfalto modificado.

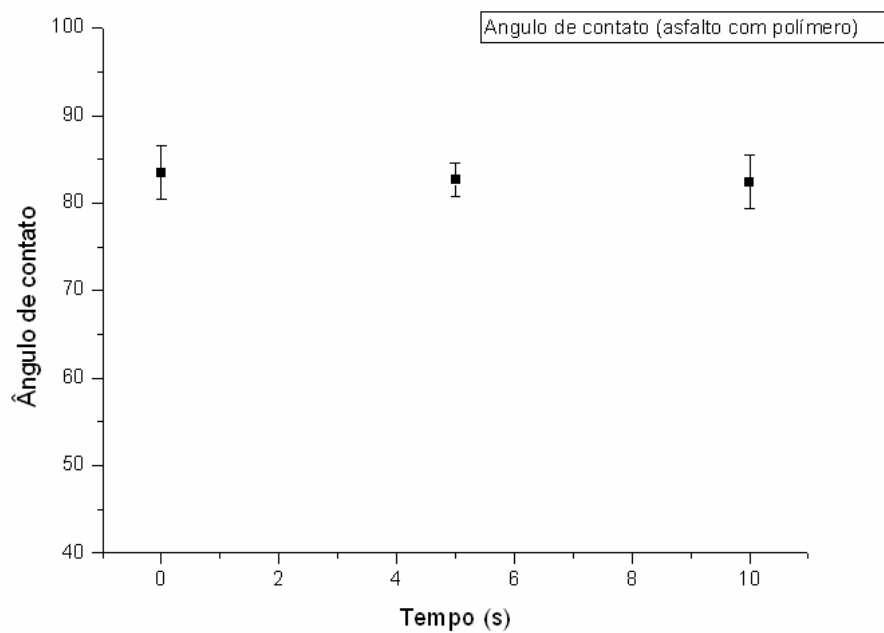


Gráfico 9 - Gráfico representante da faixa de erro dos ângulos de contato medidos sobre a amostra do asfalto modificado.

6.2 - Análise das pedras de São Francisco no goniômetro

As pedras também foram submetidas à análise no goniômetro. A imagem da figura 54 a seguir apresenta o perfil da gota depositada sobre pedra de São Francisco de cor mais clara.

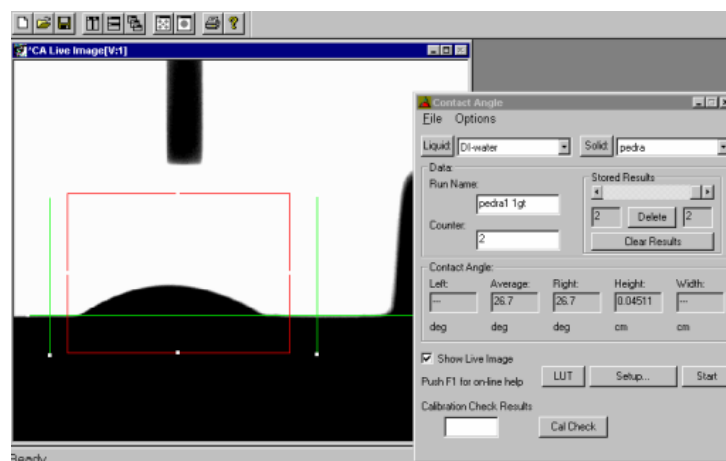


Figura 54 - Perfil da gota de água depositada sobre a pedra de São Francisco de cor clara.

A imagem da figura 55 representa o perfil da gota depositada sobre pedra de São Francisco de cor mais escura.

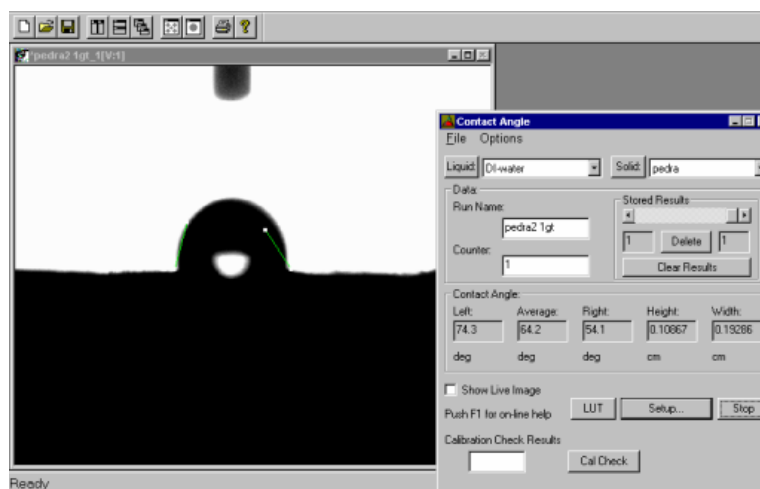


Figura 55 - Perfil da gota de água depositada sobre a pedra de São Francisco de cor escura.

As medidas dos ângulos de contato tornam-se complicadas na superfície da pedra devido ao alto grau de porosidade como mostra a figura 56.

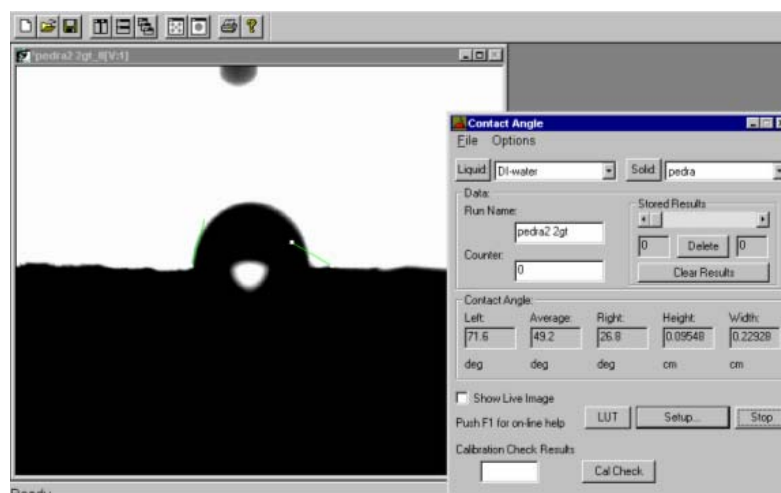


Figura 56 – Representação das medidas dos ângulos de contato prejudicadas pela superfície da pedra devido a sua porosidade.

A Tabela 20 representa os ângulos de contato das gotas de água sobre a pedra de São Francisco de cor clara.

Tabela 20 – Ângulos de contato de gotas de água sobre a pedra de cor mais clara.

Tempo (s)	Ângulo de contato	Ângulo de contato
	Gota 1	Gota 2
0	22.1	45.2
5	26.4	45.8
10	26.7	38.6

A Tabela 21 representa os ângulos de contato de gotas de água sobre a pedra de São Francisco de cor escura.

Tabela 21 – Ângulos de contato de gotas de água sobre a pedra de cor mais escura.

Tempo (s)	Ângulo de contato	Ângulo de contato
	Gota 1	Gota 2
0	78.4	71.6
5	64.2	75.6
10	70.4	73.9

Os ângulos de contato para pedra de cor clara apresentam-se menores comparados com os da pedra escura. Isto mostra que a pedra de cor clara apresenta uma maior interação com a gota de água (maior molhabilidade) do que a pedra de São Francisco de cor escura.

6.3 - Imagens das pedras de São Francisco pelo Microscópio Ótico

Através do Microscópio Ótico foram realizadas imagens das pedras de São Francisco apresentadas pelas figuras 57, 58, 59 e 60 .As pedras de coloração escura apresentam uma granulação que se apresenta em cor escura, enquanto que as pedras de coloração clara apresentam uma superfície mais homogênea. Encrustações bastante refletoras, que aparecem muito claras, podem ser observadas em ambas as pedras.

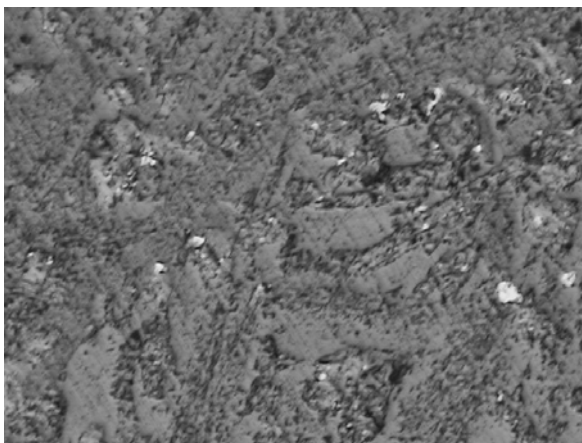


Figura 57 – Imagem obtida pelo Microscópio Ótico da pedra de São Francisco com aumento de 50x (de cor escura).

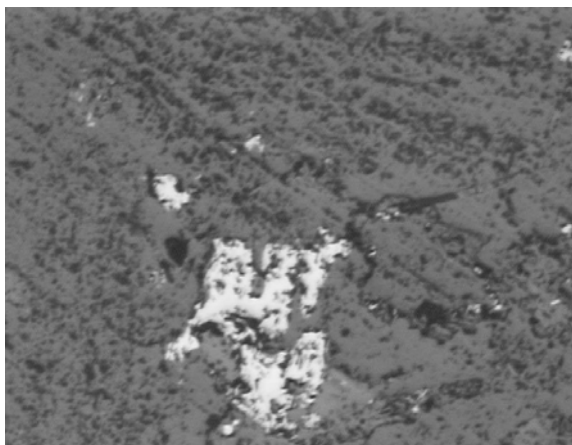


Figura 58 - Imagem obtida pelo Microscópio Ótico da pedra de São Francisco com aumento de 100x (de cor escura).

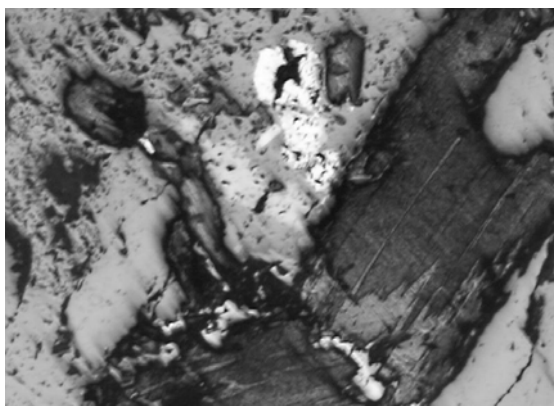


Figura 59 - Imagem da pedra de São Francisco (de cor clara) obtida pelo Microscópio Ótico com aumento de 50x.

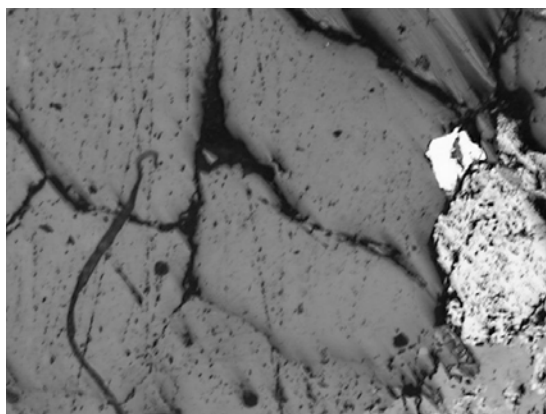


Figura 60 - Imagem da pedra de São Francisco (de cor clara) obtida pelo Microscópio Ótico com aumento de 50x.

6.4 - Imagens obtidas dos lotes de asfalto pelo AFM

6.4.1 - Imagens de AFM do Cap 30/45

As imagens fornecidas do Cap 30/45 pelo Microscópio de Força Atômica estão apresentadas a seguir pelas Figuras 61, 62, 63 e 64. As imagens de topografia mostram um fundo liso e fase dispersada com estruturas “bees” (sucessões de linhas escuras e claras) como a Figura 61. Pela imagem de contraste de fase da Figura 62 pode-se perceber a presença de uma fase mais clara.

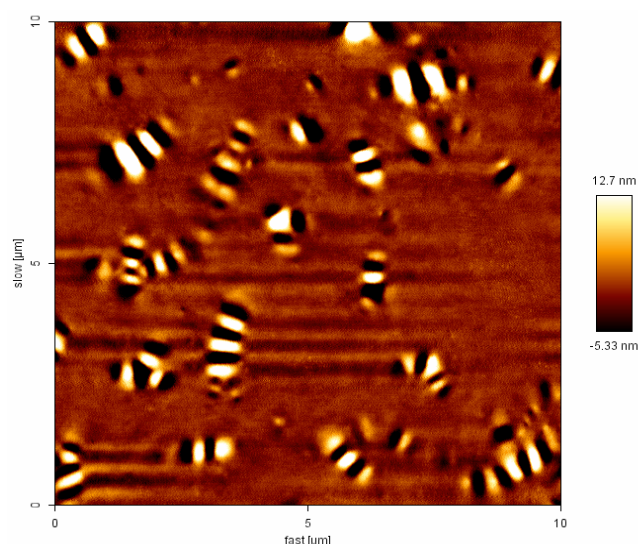


Figura 61 - Imagem de topografia do Cap 30/45

Como descrito anteriormente, várias curvas de força por distância foram realizadas sobre a imagem apresentada na Figura 62, e ao resultado desta experiência chamamos de mapa. As curvas são realizadas afastando a ponteira da

amostra de uma distância pré determinada e depois trazendo a ponteira de volta ao contato. Ao afastar novamente a ponteira da amostra, esta pode ser deformada por indentação (ao entrar em contato) ou por deformação adesiva (ao ser retirada à ponteira). A indentação leva a formação permanente da amostra como um buraco (região mais escura) e a deformação adesiva, a uma protuberancia relacionada ao material aderido a ponteira, que apareceria como pontos claros na imagem.

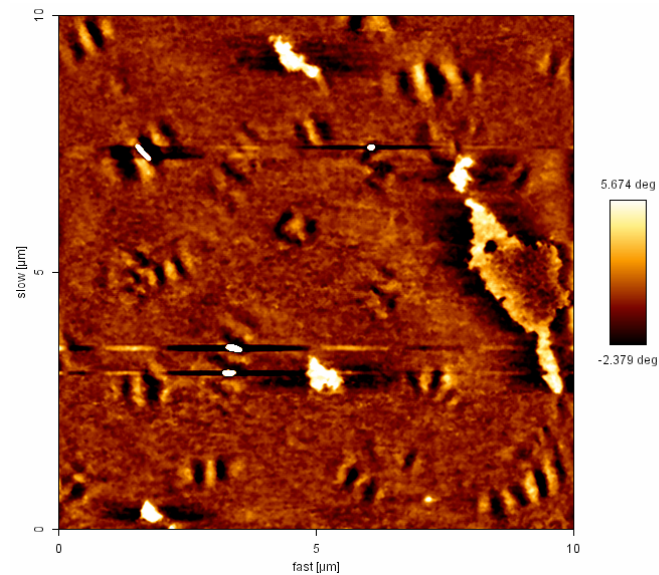


Figura 62 - Imagem de contraste de fase da Figura 61.

Através da realização do mapa sobre a região da Figura a, observa-se que não houve marcação na região onde se encontra a fase mais clara. Isso pode ser visto melhor pela imagem de topografia da Figura 63.

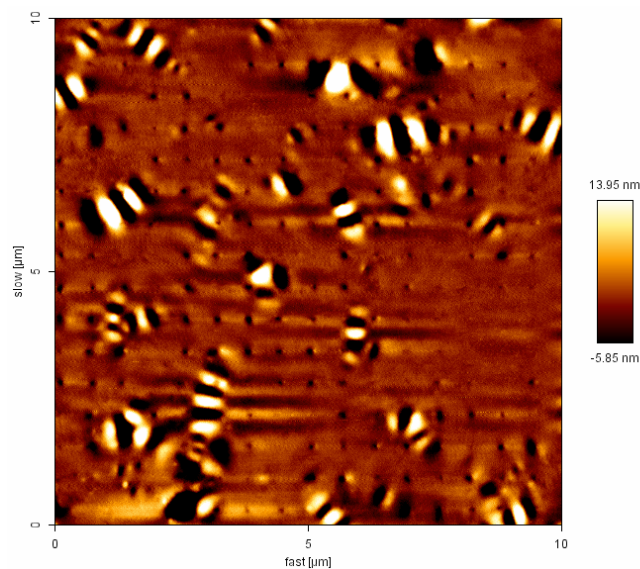


Figura 63 - Imagem de topografia da Figura 61 após o mapa.

Através da imagem de contraste de fase da Figura 64 nota-se que não houve marcação tão expressiva como na Figura 63. Apresentando-se fases mais escuras ao redor dos “bees” além de uma fase mais clara.

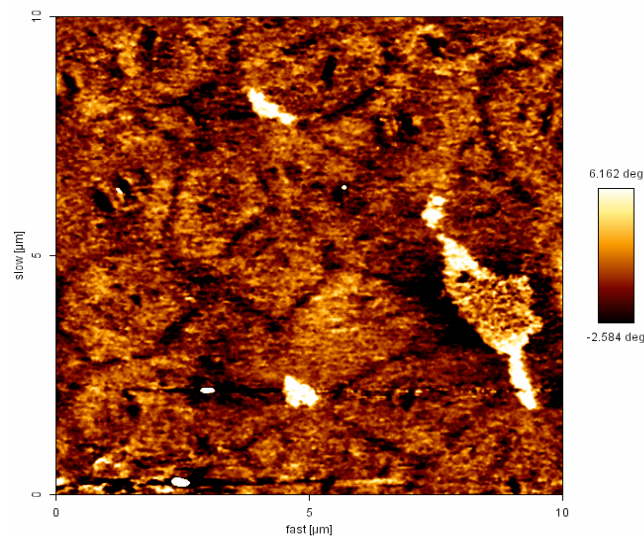


Figura 64 – Imagem de contraste de fase da Figura 62 após a realização do mapa.

Outras imagens foram obtidas do Cap 30/45. Estas estão representadas pelas Figuras 65 (imagem de topografia) e 66 (imagem de contraste de fase).

Pela Figura 65 do Cap 30/45, encontra-se uma matriz lisa com “bees” independentes situados em uma parte mais clara. Na imagem de contraste de fase da Figura 66 observa-se uma fase mais clara onde está localizado o “bee” e uma outra mais escura contornando-a.

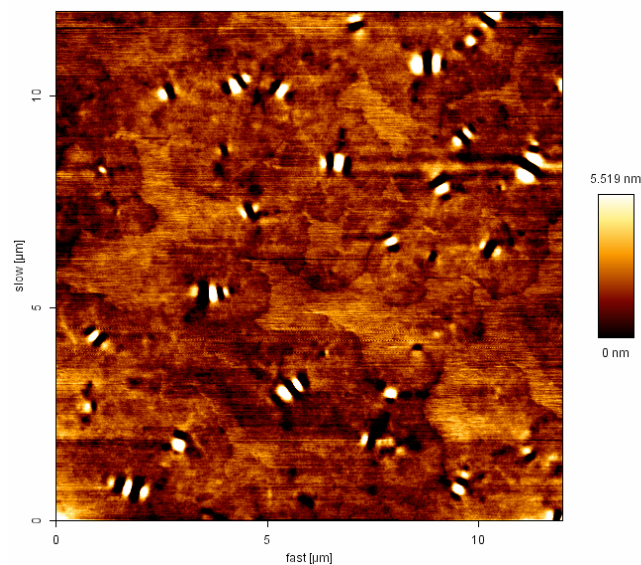


Figura 65 – Imagem de topografia do Cap 30/45

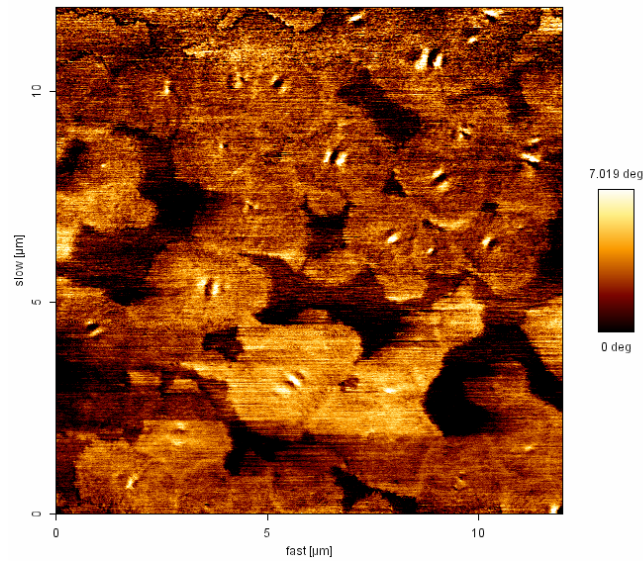


Figura 66 – Imagem de contraste de fase da Figura 65

Abaixo se encontram as Figuras 67 (imagem de topografia) e 68 (imagem de contraste de fase) referentes às imagens das Figuras 65 e 66 após o mapa. Nota-se que a região mais clara do contraste de fase foi marcada e a região mais escura não ocorreu o mesmo.

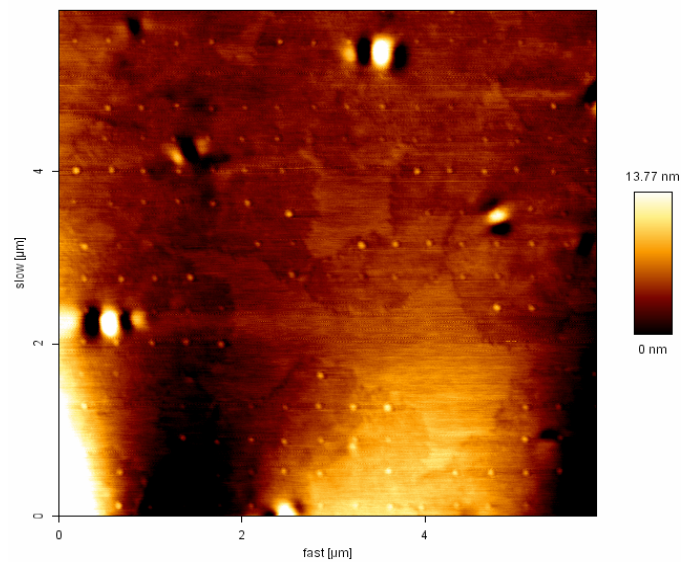


Figura 67 – Imagem de topografia da Figura 65 após a realização do mapa

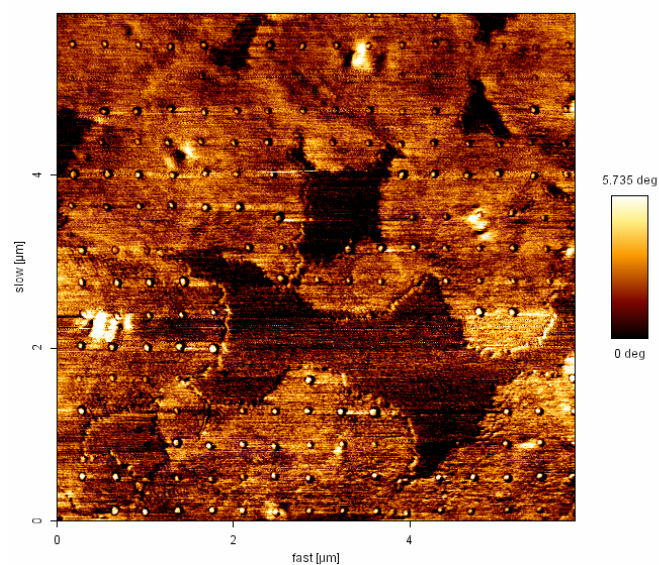


Figura 68 – Imagem de contraste de fase da Figura 66 após a realização do mapa.

A figura 69 representa uma imagem de topografia do Cap 30/45 após algumas varreduras com uma força maior na área central. Depois de ser varrida com uma área maior, podemos perceber que a interação da agulha com a amostra por força lateral deformou a amostra e esta deformação apareceu como “bees” maiores e mais numerosos.

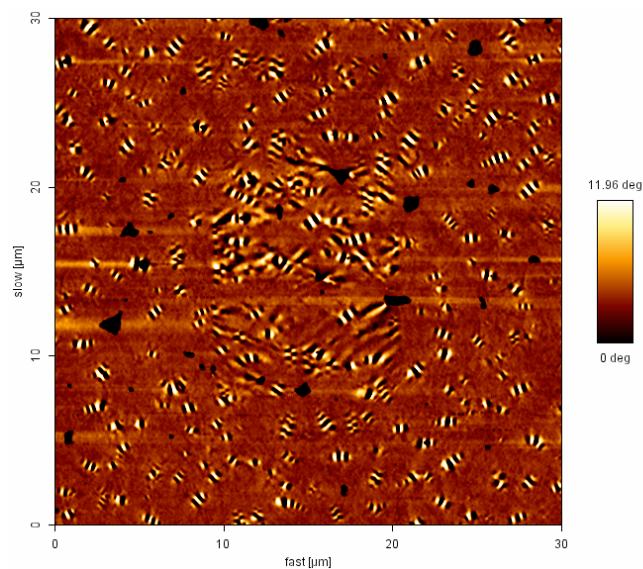


Figura 69 – Imagem ampliada de AFM do asfalto Cap 30/45 após realização do mapa em uma específica região.

6.4.2 - Imagens de AFM do Lote 1861/04

As imagens a seguir das Figuras 70, 71, 72, 73, 74 e 75 são referentes ao lote 1861/04. A matriz apresenta-se com uma superfície de baixa rugosidade (lisa), contendo estruturas “bees” não independentes, interligados uns aos outros em forma de estrelas. Ao redor dos “bees” encontram-se partes mais rugosas e mais claras em comparação com a matriz. Na imagem de contraste de fase notam-se duas fases, uma mais clara ao redor do “bee” e outra mais escura em toda matriz.

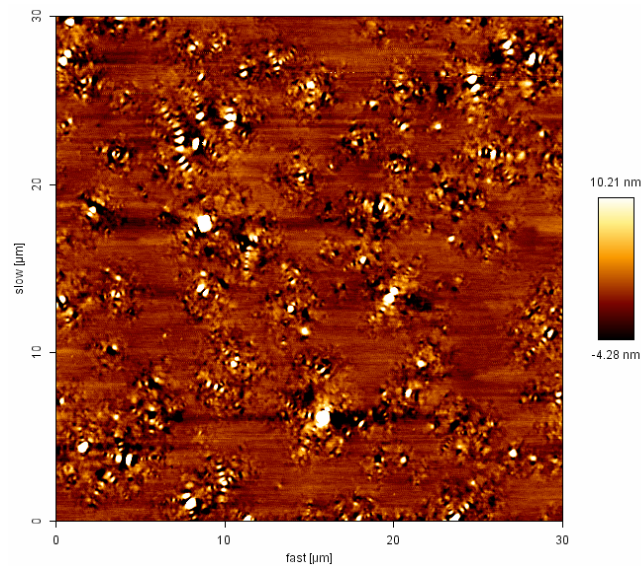


Figura 70 - Imagem de topografia do Lote 1861/04

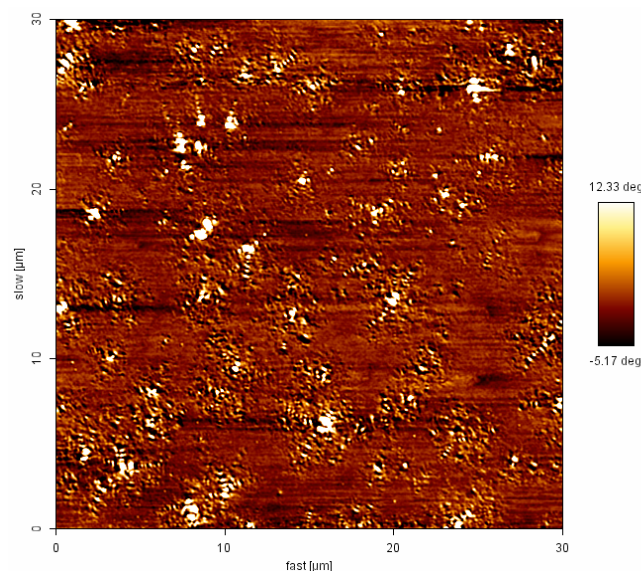


Figura 71 - Imagem de contraste de fase da Figura 70 do Lote 1861/04

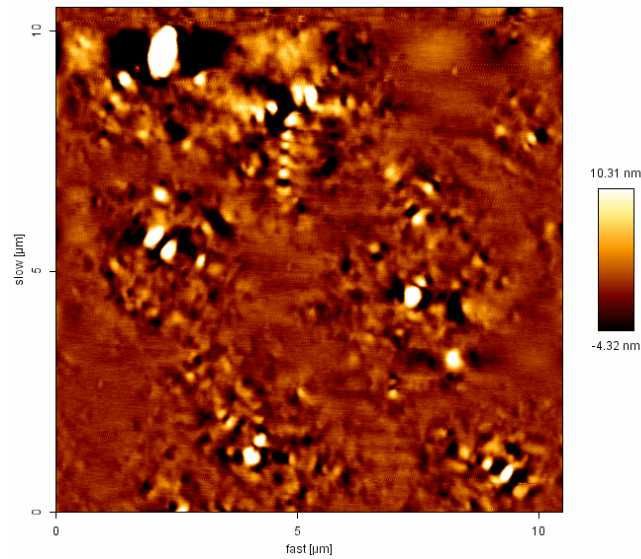


Figura 72 - Imagem ampliada de topografia do Lote 1861/04 da Figura 70

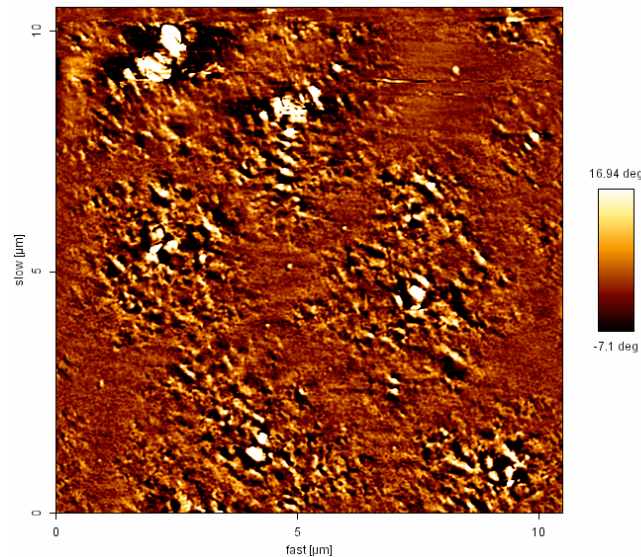


Figura 73 - Imagem ampliada de contraste de fase do Lote 1861/04 da Figura 71.

As Figuras 74 e 75 são imagens realizadas sobre a Figura 72 após a realização do mapa. Observa-se que quase toda a região foi marcada com exceção a partes lisas da matriz. Na topografia observa-se a formação de ondas provocadas pela força de retirada da agulha em cada ponto específico do mapa na imagem. Apesar de uma clara deformação, observa-se pela imagem de topografia que a variação total de altura (escala a direita da imagem) é muito pequena, de 10,31 nm a 16,49 nm. Isto indica que a deformação foi muito superficial. Nesta imagem de topografia abaixo (Figura 74), observa-se que após a realização do mapa de adesividade, a amostra ficou mais elevada nas regiões onde a agulha tocou.

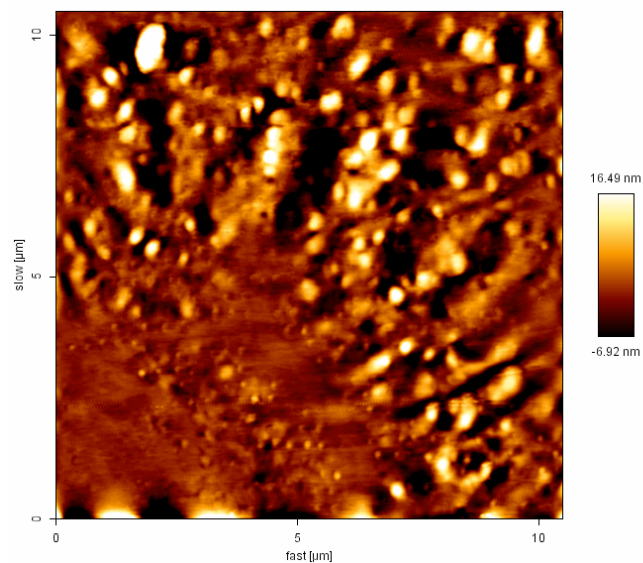


Figura 74 - Imagem de topografia do Lote 1861/04 feita após a realização do mapa sobre a Figura 72.

A imagem de contraste de fase da Figura 75 nota-se os pontos bem visíveis mais claros provocados pela realização do mapa na região. Na parte inferior da imagem ao lado esquerdo não houve a marcação.

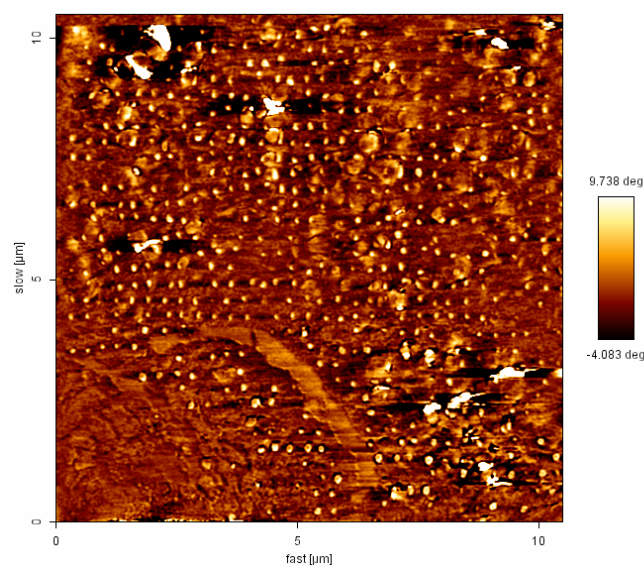


Figura 75 - Imagem de contraste de fase do Lote 1861/04 feita após a realização do mapa sobre a Figura 73.

6.4.3 - Imagens de AFM do Lote 2000/04

As Figuras a seguir são referentes ao lote 2000/04. Podemos observar a presença de estruturas “bees” dependentes umas das outras em formas de estrelas

como o lote 1861/04. A matriz é lisa e cercando os “bees” encontra-se uma região mais rugosa, porém um pouco menos que do lote 1861/04.

Nas Figuras 76, 77, 78 e 79 podemos observar claramente nas imagens de topografia, uma superfície bastante lisa e nas imagens de contraste de fase, uma fase mais clara ao redor dos “bees” seguida de caminhos escuros ao redor destes.

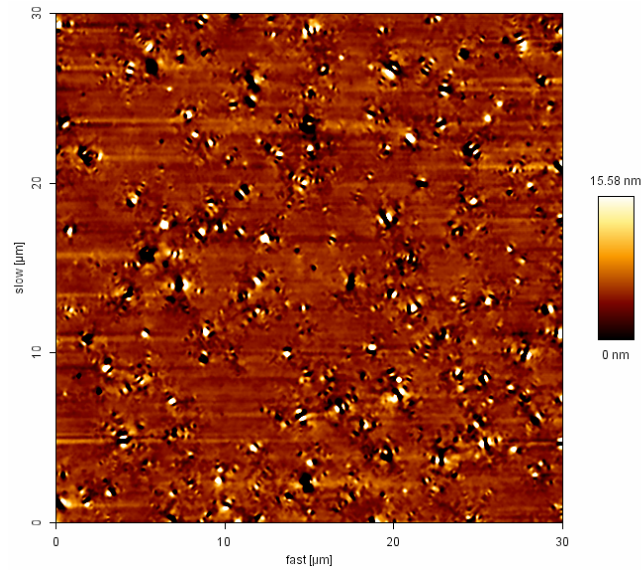


Figura 76 - Imagem de topografia do Lote 2000/04.

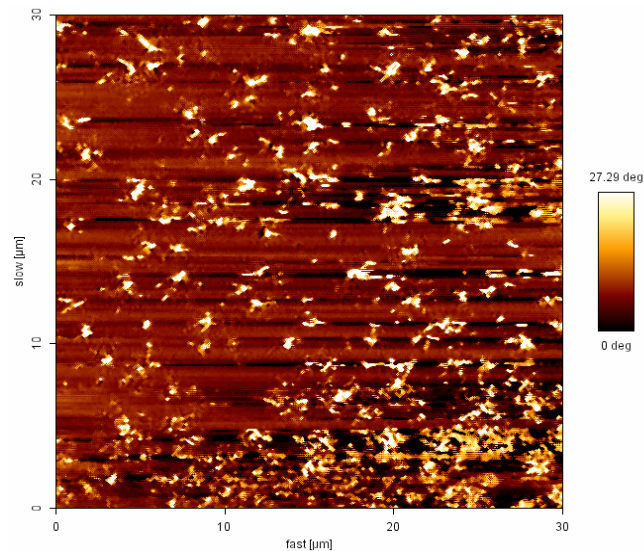


Figura 77 - Imagem de contraste de fase da Figura 76 do Lote 2000/04.

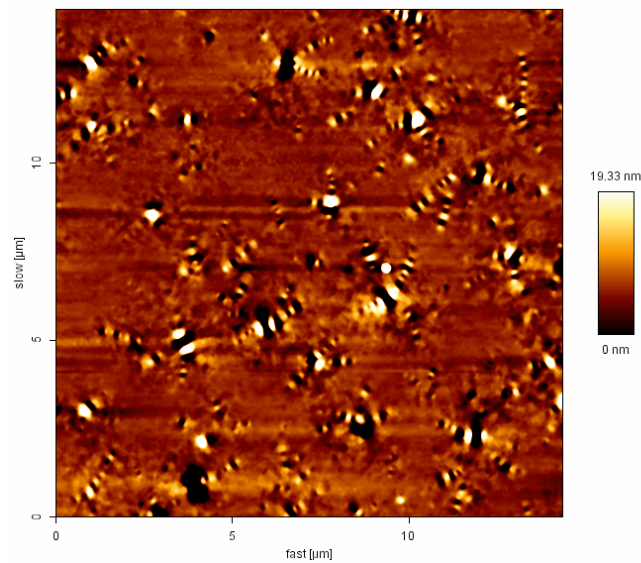


Figura 78 - Imagem ampliada de topografia da Figura 76 do Lote 2000/04.

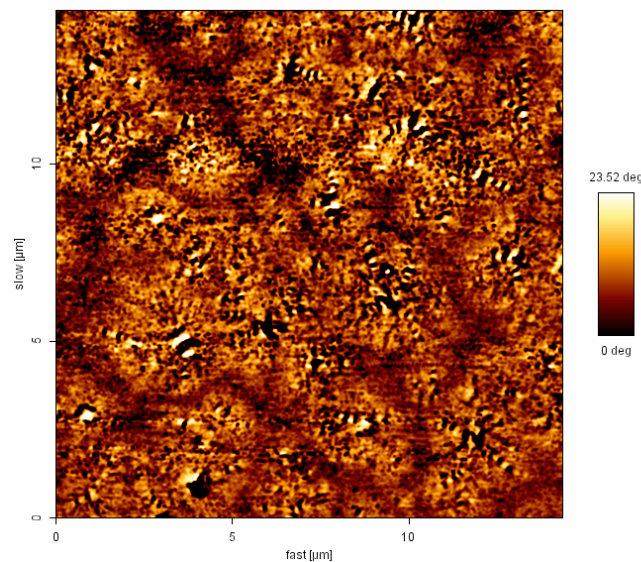


Figura 79 - Imagem ampliada de contraste de fase da Figura 77 do Lote 2000/04.

6.4.4 - Imagens de AFM do Lote SBS

As imagens abaixo a seguir, são do lote SBS e apresentam diferentes fases. Encontram-se estruturas “bees” independentes uns dos outros e uma matriz não homogênea como observado nas imagens de topografia. Nas imagens de topografia nota-se uma fase mais clara marcada com forma de “pontos”, além de uma matriz de cor mais escura vista melhor pela Figura 80 e ao redor destas uma superfície mais lisa onde estão os “bees”. Na Figura 81 de contraste de fase, observa-se que ao redor dos “bees” há uma fase os cercando e outra mais escura pontilhada.

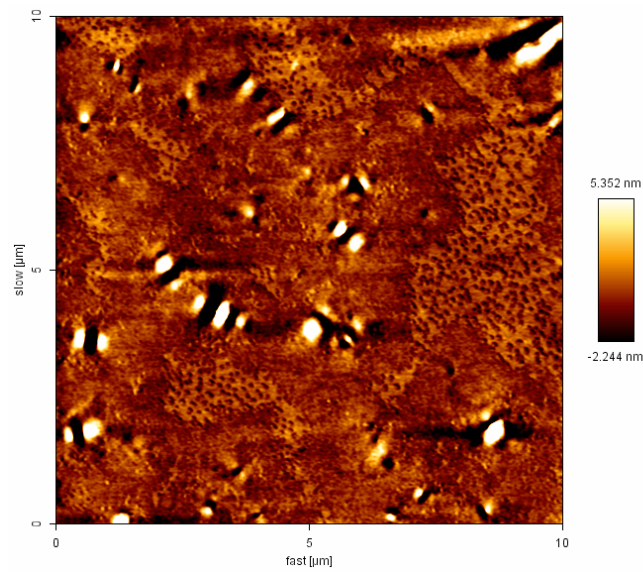


Figura 80 - Imagem de topografia do lote SBS.

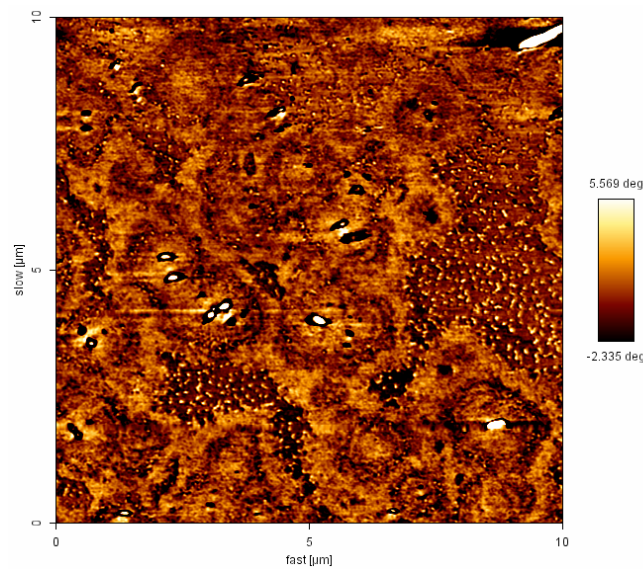


Figura 81 - Imagem de contraste de fase da Figura 80

As Figuras 82 e 83 são as imagens do lote SBS antes da realização do mapa sobre esta região. Pela imagem de contraste de fase da Figura 83, observa-se claramente duas fases bem distintas, uma mais clara e outra mais escura. Há também uma inversão de contraste de fase, onde o “bee” se localiza dentro da fase escura ao contrário dos outros lotes.

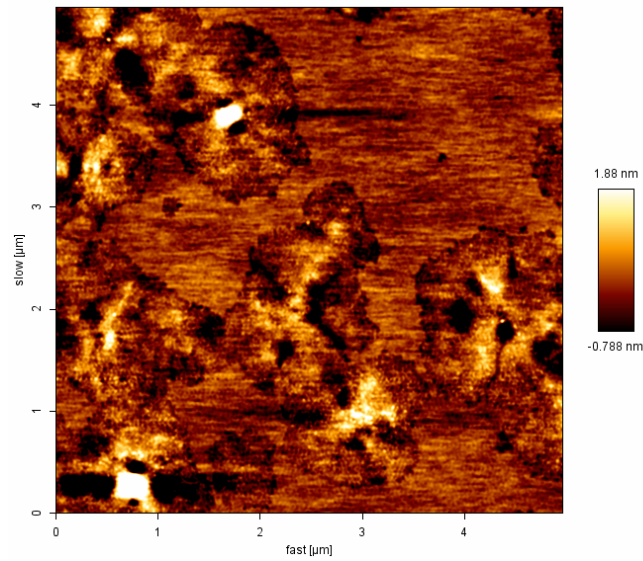


Figura 82 - Imagem de topografia do lote SBS.

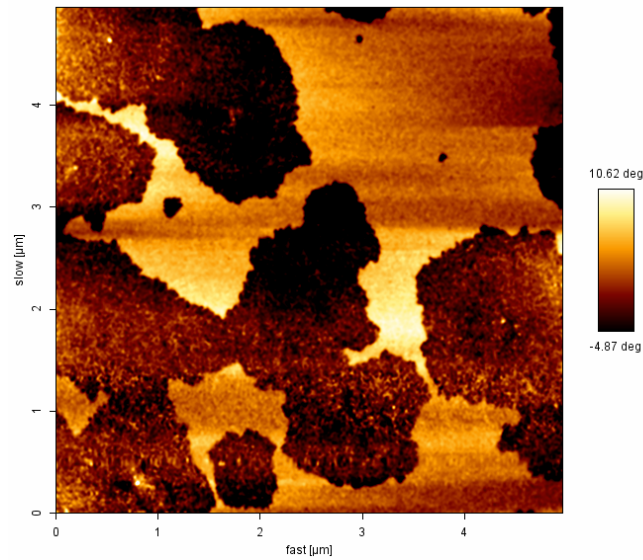


Figura 83 - Imagem de contraste de fase da Figura 82.

As Figuras 84 e 85 são referentes às mesmas imagens das Figuras 82 e 83 após a realização do mapa. Pela imagem de contraste de fase, a fase mais escura foi à única marcada após o mapa onde se encontra o “bee”.

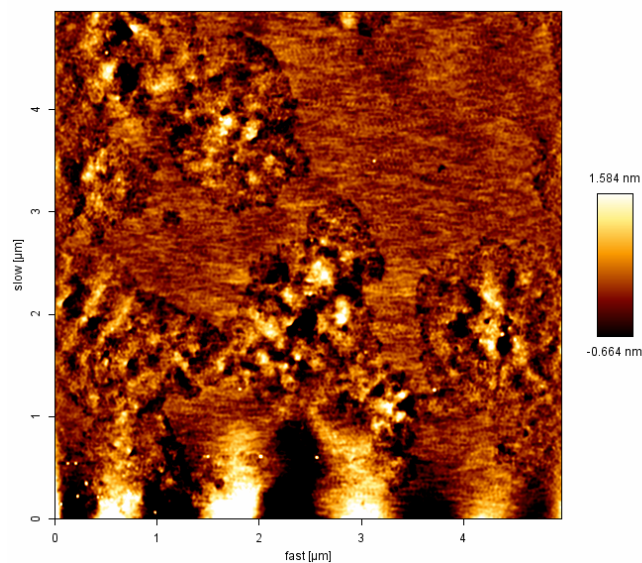


Figura 84 - Imagem de topografia do lote SBS feita após a realização do mapa sobre a região da Figura 82.

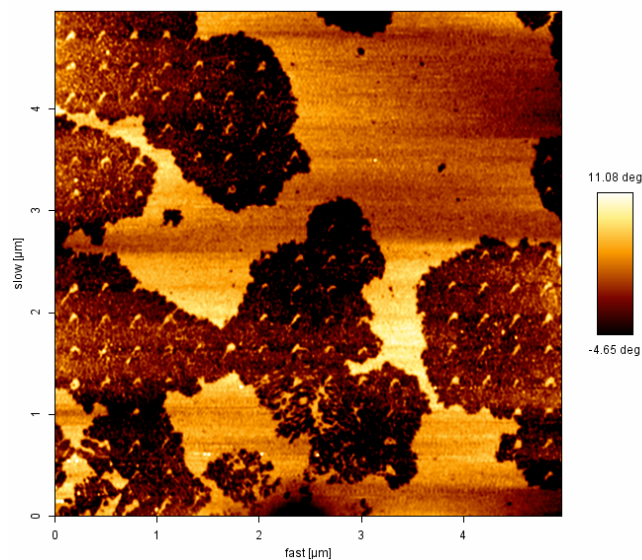


Figura 85 - Imagem de contraste de fase feita após a realização do mapa sobre a região da Figura 83.

6.4.5 - Imagens de AFM do Lote 784/05

Abaixo estão representadas as Figuras 88, 89, 90, 91, 92 e 93 do Lote 784/05 em diferentes escalas de imagens de topografia e contraste de fase. Pode-se notar a ausência de estrutura “bee”, com estruturas arredondadas e marcadas ao centro. As imagens de topografia demonstram domínios mais claros dispersos na matriz em forma de flocos. Nas imagens de contraste de fase observam-se domínios claros e escuros espaçados em uma matriz rugosa.

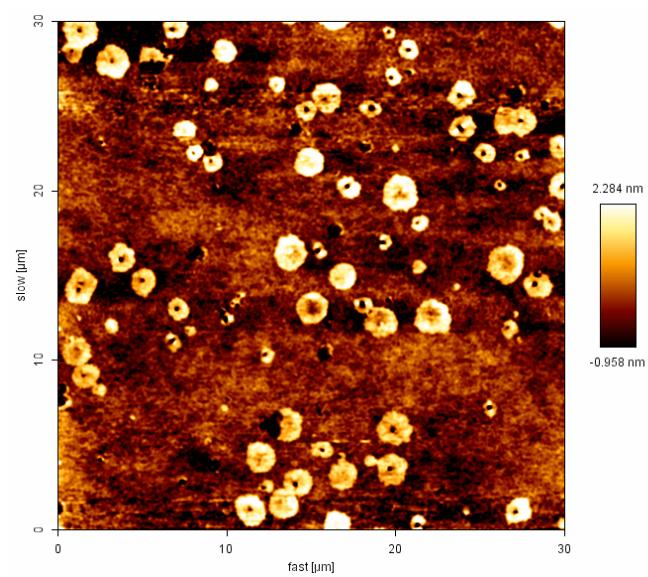


Figura 88 - Imagem de topografia do Lote 784/05.

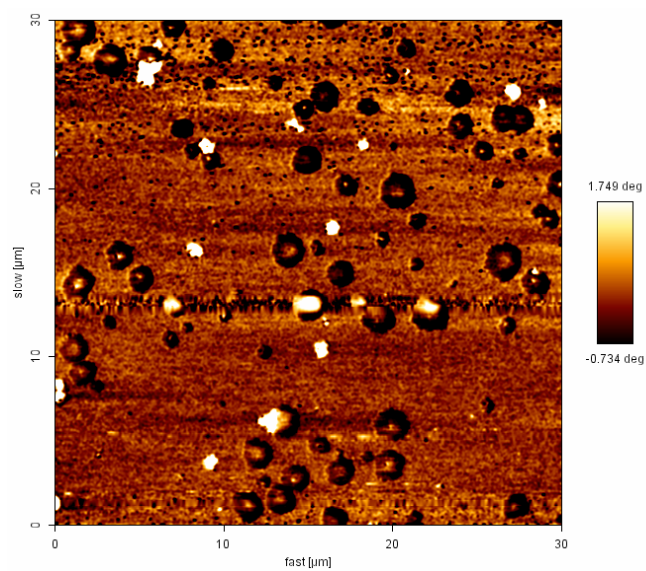


Figura 89 - Imagem de contraste de fase da Figura 88.

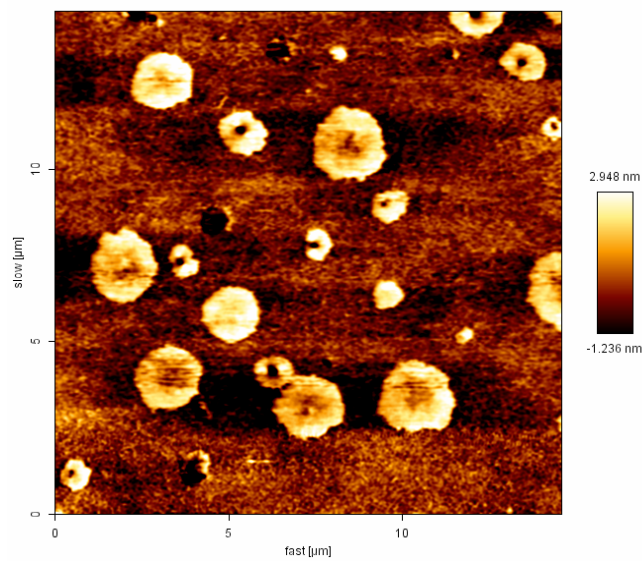


Figura 90 - Imagem de topografia ampliada da Figura 88.

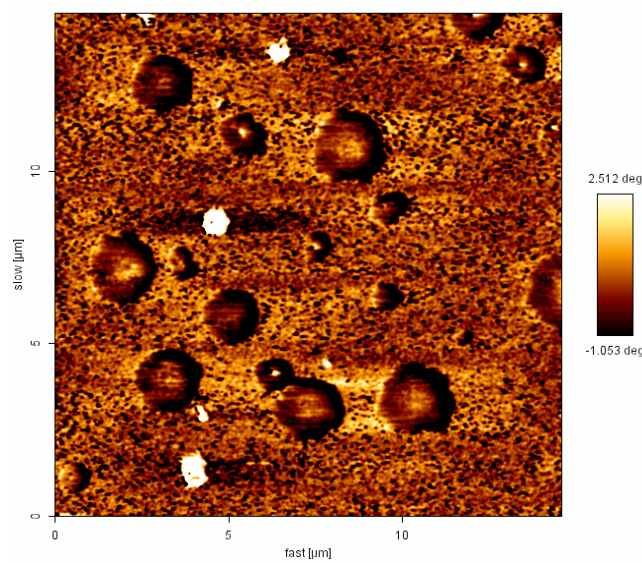


Figura 91 - Imagem de contraste de fase ampliada Figura 89.

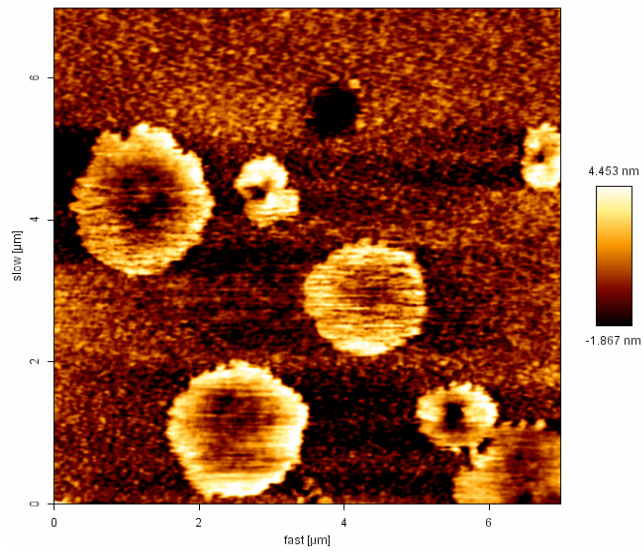


Figura 92 - Imagem de topografia ampliada da Figura 90.

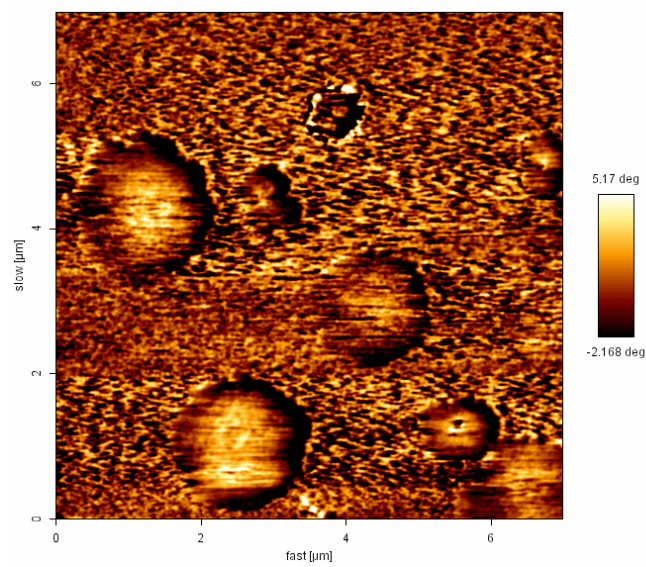


Figura 93 - Imagem de contraste de fase ampliada Figura 91.

Capítulo 7

Conclusões e Sugestões

7.1 Resultados obtidos pelo ângulo de contato

1. Através do ângulo de contato conclui-se que as pedras de cor clara demonstram ter menor adesividade com o asfalto já que seus ângulos de contato diferem mais dos ângulos encontrados para os lotes de asfaltos do que para a pedra de cor mais escura.
2. Apesar de a literatura indicar um aumento na adesividade com a introdução de ácido fosfórico no asfalto, não se observou mudanças significativas no ângulo de contato para esses, já que no gráfico de barras para o líquido dimetilformamida existe uma diferença de menos de 10% em comparação ao Cap 30/45.
3. Para o Lote 784/05, os ângulos de contato com a água se apresentaram um pouco menores em relação aos lotes: Cap 30/45, 1861/04 e 2000/04. Isso revela que, o lote 784/05 tem maior força adesiva com a gota de água depositada do que os outros lotes. Vale ressaltar que esta força adesiva não é muito diferente dos demais lotes, já que todos os ângulos de contato para os lotes de asfaltos não-modificados por polímeros são muito parecidos.
4. Os ângulos de contato com a água para o Lote SBS mostraram-se menores em relação aos outros filmes de asfalto. Isto revela uma maior interação da gota de água depositada com o asfalto modificado por polímero, portanto maior força adesiva em comparação aos outros lotes.

7.2 Resultados obtidos pelo Microscópio de Força Atômica

1. Os filmes de asfaltos preparados por deposição de gotas e por “spin-coating” não apresentaram mudanças na estrutura, visto pelas imagens de AFM.
2. No Cap 30/45, a fase ao redor do “bee” é sempre mais clara, ocorrendo similarmente com os lotes 1861/04 e 2000/04.

3. Pela a literatura, o ácido fosfórico aumenta a resistência à deformação permanente, isso pode ser visto pela imagem do lote 1861/04 feita após a realização do mapa. A imagem se apresentou com ondas e com uma diferença mínima na altura em relação à imagem obtida antes do mapa. Já para o Cap 30/45 que não há ácido fosfórico em sua composição, foi grande a deformação ocorrida na superfície após a aplicação de uma força maior no momento de varredura.

4. A imagem de contraste de fase encontrada ao redor do “bee” para os lotes 1861/04 e 2000/04 se mostrou particulada diferente da imagem de contraste de fase encontrada do Cap 30/45.

5. Os “bees” do Lote 1861/04 em comparação com os do Lote 2000/04, visto nas imagens de topografia, são maiores e ao redor destes encontra-se uma região mais rugosa. Já pelas imagens de contraste de fase para o Lote 2000/04, a fase particulada ao redor do “bee” é mais acentuada do que para o Lote 1861/04.

6. Pelo contraste de fase, a fase mais clara é a parte mais macia da região já que pelo mapeamento esta foi evidentemente marcada dando um maior deslocamento. Como os asfaltenos são as partes mais rígidas na composição do asfalto, supõe-se que eles não se encontram nesta região e sim nas regiões mais escuras do contraste de fase.

7. Como a região mais clara é mais marcada pela a realização do mapa, conclui-se que o “bee” está localizado na parte mais macia contornada por uma mais escura e rígida que deve ser os asfaltenos.

8. As imagens do Lote 784/04 mostraram-se totalmente diferentes das encontradas nos outros lotes. Como o Lote 784/04 é o único que apresenta em sua composição anidrido maleico, supõe-se que de alguma forma o anidrido reaja com as estruturas do asfalto, causando a mudança vista pelas imagens de AFM.

9. O Lote SBS apresentou contraste de fase ao redor do “bee” diferente dos outros lotes. Na parte mais escura que contorna o “bee” é mais rígida e menos elástica já que nesta região foi marcada após a realização do mapa. O SBS tem uma deformação elástica devido ao polímero em sua composição, não deformando assim a superfície, apenas a marcando. A parte mais clara é menos rígida porém mais elástica, pois não houve alteração nessa área.

10. Como o "bee" está localizado em áreas mais macias da superfície, supõe-se que este seja resultado de uma deformação devido à varredura em lugares mais moles causando "ondas" na superfície, vistas nas imagens de AFM por sucessões de cores claras e escuras.

7.3 Sugestões

1. Fazer filmes apenas com asfaltos para assim serem analisados através do microscópio de força atômica (AFM).
2. Realização de mapas com diversas forças empregadas.
3. Obter sempre imagens de AFM dos CAPs antes e depois de adicionado a algum componente.
4. Análises de Lotes com um único tipo asfalto.
5. Obtenção de curvas de força por distância entre a pedra (agregado) e os filmes de asfalto.
6. Análise antes e após o envelhecimento de diferentes Caps com composições conhecidas no microscópio de força atômica.
7. Medidas de ângulo de contato de gotas de asfalto sobre a pedra através de um goniômetro operado a quente.

Referências Bibliográficas

ALMEIDA, J., A., TOMÉ, J., R., 1999, *Informações básicas sobre materiais asfálticos*, Instituto Brasileiro de Petróleo, 6 ed.

BAUMGARDNER, G., L, MASSON, J-F, HARDEE, J.R, MENAPACE, A.M., WILLIAMS, A.G., 2005. “ Polyphosphoric Acid Modified Asphalt: Proposed Mechanisms”, Canada.

BRANDSCH, R., BAR, G., WHANGBO, M.-H., 1997, “On the factors affecting the contrast of height and phase images in tapping mode atomic force microscopy”, *Langmuir*, pp. 6349–6353.

BRANTHAVER, J.F., CATALFOMO, M.W., PETERSEN, J.C., 1992, “Ion exchange chromatography separation of SHRP asphalts”, *Fuel Sci. Technol. Int.* 10, pp. 855–885.

EISENSCHITZ, E AND LONDON, F, ZS. PHYS, 1930, “Teoria Quântica para as Forças de Van der Waals” pp. 60, 491.

FOWKES F. M., 1964, *Ind. Eng. Chem.* 56, 40.

FUKUI M., 1992, “Técnicas de Microscopia de Tunelamento de Elétrons (MTE) e Microscopia de Força Atômica (MFA) aplicadas ao estudo de superfícies de grafite e diamante”, *BAE/22623*, T/UNICAMP.

GERNINARIO, L., T. & CUTSHALL, T., L., 2002, “Aging Effects on Compatibility, Stability and Morphology of Asphalt-Polymer Blends”, Eastman Chemical Company, Kingsport, TN USA.

JENNINGS, P.W., DESANDO, M.A., RAUB, M.F., et al., 1992. “NMR spectroscopy in the characterization of eight selected asphalts”, *Fuel Sci. Technol. Int.* 10, pp. 887–907, Kaelble D. H., *J. Adhes*, 1970.

LOBER, L., SUTTON, O., MOREL, J., VALETTON, J.-M & MULLER, G., 1995, “New direct observations of asphalts and asphalt binders by SEM and AFM”, França.

LOEBER, L., SUTTON, O., MOREL, J., VALLETON, J.-M., MULLER, G., 1996, "New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy". *J. Microsc.* 182, pp.32–39.

LOBER, L., ALEXANDRE, S., MULLER, G., TRIQUIGNEAUX, J.-C., JOLIVET, Y., MALOT, M., 1999, "Bituminous emulsions and their characterization by atomic force microscopy", França.

MARK, J.E., EISENBERG, A., GRAESSLEY, W.W., MANDELKERN, L., SAMULSKI, E.T., KOENIG, J.L. & WIGNALL, G.D. ,1993a, *Physical Properties of Polymers*. 2 ed, capítulo 2, American Chemical Society, Washington, DC.

MARK, J.E., EISENBERG, A., GRAESSLEY, W.W., MANDELKERN, L., SAMULSKI, E.T., KOENIG, J.L. & WIGNALL, G.D., 1993b, *Physical Properties of Polymers*, 2 ed, p. 229, American Chemical Society, Washington, DC.

MASSON, J. F., PRICE, T., COLLINS, P., 2001, "Dynamics of bitumen fractions by thin-layer chromatography/flame ionization detection", *Energy Fuels*, pp. 955–960.

MASSON, J, F, LEBLOND. V., MARGESON. J., 2005, " Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy". Institute for Research in Construction, National Research Council Canada, Ottawa, Ontario, Canada.

MICHON, L., MARTIN, D., PLANCHE, J.-P., HANQUET, B., 1997a, "Estimation of average structural parameters of bitumens by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy", *Fuel*, pp.9–15.

MICHON, L., HANQUET, B., DIAWARA, B., MARTIN, D., PLANCHE, J.-P., 1997b, "Asphalt study by neuronal networks: correlation between chemical and rheological properties", *Energy Fuels*, pp.1188–1193.

NEGULESCU, I. I., 2005, "Louisiana Perspective on Adhesion and Cohesion Determination", Louisiana State University, Baton Rouge, LA.

NOY, A., SANDERS, C.H., VEZENOV, D.V., WONG, S.S., LIEBER, C.M., 1998, "Chemically-sensitive imaging in tapping mode by chemical force microscopy: relationship between phase lag and adhesion", *Langmuir*, pp. 1508–1511.

ORANGE. G. D.DUPUIS,J.V.MARIN, F. FARCAS, C. SUCH. B. MARCANT, 2004, "Chemical Modification of Betumen through Polyphosphoric Acid: Properties-Microstructure Relationship", *Euraphalt & Eurobitume Congress*, livro 1, pp. 733-745, Vienna.

OWENS. D. K., WENDT R. C., J.,1969, "Appl. Polym. Sci".

PAULI, A.T., BRANTHAVER, J.F., ROBERTSON, R.E. & GRIMES, W., 2001," Atomic force microscopy investigation of SHRP asphalts". Symposium on Heavy Oil and Resid Compatibility and Stability, pp. 110–114, Petroleum Chemistry Division, American Chemical Society, San Diego, California.

PFEIFFER, J.P.H. & SAAL, R.N.J., 1940, *Asphaltic bitumen as a colloid system*. J. Phys. Chem, 44, pp.139–149.

RABOCKAI, T., 1979, *Físico-Química de Superfícies*, Departamento de Assuntos Científicos da Secretaria-Geral da Organização dos Estados Americanos.

SPEIGHT, J.G.,1999, *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 3 ed, Marcel Dekker, New York.

WU, S. J., 1971, Polym. Sci. Part C.

