



COPPE/UFRJ

**EFEITO DO SOLVENTE E DA TEMPERATURA NA MORFOLOGIA
SUPERFICIAL DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO**

Bianca de Sousa Pizzorno

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientadora: Renata Antoun Simão

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2010

EFEITO DO SOLVENTE E DA TEMPERATURA NA MORFOLOGIA
SUPERFICIAL DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

Bianca de Sousa Pizzorno

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

Examinada por:



Prof.^a Renata Antoun Simão, D.Sc.



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



Prof. Carlos Alberto Achete, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2010

Pizzorno, Bianca de Sousa

Efeito do Solvente e da Temperatura na Morfologia Superficial do Cimento Asfáltico de Petróleo / Bianca de Sousa Pizzorno. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XI, 109 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Renata Antoun Simão

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referencias Bibliográficas: p. 105-109.

1. Filmes de Asfalto. 2. Efeito dos Solventes. 3. Microscopia de Força Atômica. I. Simão, Renata Antoun. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

“Alma! Deixa eu ver sua alma
A epiderme da alma
¡SUPERFÍCIE!
Alma! Deixa eu tocar sua alma
Com a **¡SUPERFÍCIE** da palma
Da minha mão
¡SUPERFÍCIE!...
Easy! Fique bem easy
Fique sem, nem razão
Da **¡SUPERFÍCIE!**
Livre! Fique sim, livre
Fique bem, com razão ou não
Aterrise!...
Alma!
Isso do medo se acalma
Isso de sede se aplaca
Todo pesar não existe
Alma!
Como um reflexo na água
Sobre a última camada
Que fica na
¡SUPERFÍCIE!...
Crise!
Já acabou, livre
Já passou o meu temor
Do seu medo sem motivo
Riso, de manhã, riso
De neném a água já molhou
A **¡SUPERFÍCIE!...**
Alma!
Daqui do lado de fora
Nenhuma forma de trauma
Sobrevive!
Abra a sua válvula agora
A sua cápsula alma
Flutua na
¡SUPERFÍCIE!...
Lisa, que me alisa
Seu suor, o sal que sai do sol
Da **¡SUPERFÍCIE!**
Simple, devagar, simple
Bem de leve
A alma já pousou
Na **¡SUPERFÍCIE!...**
Alma!
Daqui do lado de fora
Nenhuma forma de trauma
Sobrevive!
Abra a sua válvula agora
A sua cápsula alma
Flutua na
¡SUPERFÍCIE!...”

Alma – Zélia Duncan

AGRADECIMENTOS

Agradeço imensamente:

À Deus por me dar a oportunidade de conhecer um mundo mágico diariamente,

À Santo Antônio por ser meu santo protetor,

À professora, orientadora e amiga Renata Antoun Simão que desde meu início na universidade foi minha orientadora e grande amiga. A nossa relação tem alicerces de respeito, confiança e amizade. Obrigada por cada palavra, cada lição, cada momento de gargalhadas e cada conselho. Sua referência me faz acreditar que é possível fazer mil coisas ao mesmo tempo! Obrigada por ser tão importante nesse grande passo!

Aos meus pais Carmen e Elcio pela educação, amor, e atenção a minha formação, e incentivo para que eu continuasse minha caminhada profissional, e para minha Mãe, um muito obrigada especial por ser uma mãezona, mas uma avó maior ainda que ao cuidar do Biel me mostrava o quanto eu podia ficar despreocupada e como vocês podiam se divertir juntos. Te amamos!

Ao meu amado marido, companheiro, amigo Leo, que sempre com muito carinho e me dando toda a força do mundo me incentivou, e compartilhou todos os momentos da minha vida acadêmica, profissional e pessoal, sempre me mostrando que eu podia ir além com palavras amigas e encorajadoras, Te amo!

Ao meu filhote amado Gabriel, que me fez muito completa e corajosa, e o principal responsável por estar sempre procurando melhorar. Cada sorriso, cada abraço, cada carinho e toda a sua compreensão pela minha ausência me deixa muito orgulhosa e agradecida! Obrigada por ser o melhor filho do mundo! Te amo pra sempre!

As minhas irmãs Carla, Rafaela e Mirella por sempre comemorarem comigo cada passo, e estarem em toda a minha história sendo parceiras, amigas, irmãs! Tenho muito orgulho de ser a irmã mais velha de vocês! Amo vocês!

À minha afilhada Yasmim que sempre me faz rir das coisas da vida, e também por me escolher como madrinha de todas as suas bonecas! Isso mostra que deu certo! Amo ser sua madrinha!

À minha avó Judith pelas suas orações e comemorações pelas minhas conquistas,

A todos os professores da UFRJ, em especial o Prof Sergio de Paula Machado por sempre me encorajar a buscar meus objetivos, e a todos os professores da minha vida, em especial os professores da minha amada Escola Técnica Ana Paula Fontan e Ivonilton que contribuíram positivamente em todos os campos da minha vida. Ao Prof Ricardo Aucélio, da PUC, onde comecei a “engatinhar” cientificamente e que sempre de longe acompanha os meus passos.

A Dra Leni Figueiredo Mathias Leite e Professor Dr Carlos Alberto Achete por estarem presente no meu exame de qualificação e assim sendo permitirem uma rica discussão sobre o asfalto.

Aos meus colegas e amigos feitos no departamento, em especial ao Erico, por sempre estar disposto a ajudar e se mostrar um grande companheiro de equipe, Renata por nossas longas conversas, Marta por dividir todo o estresse, Monique por “trocar estresses”, Anastácia pelas conversas sobre os nossos filhotes, Fernanda, Moema, Assef, Daniel e a todos que com muito carinho, atenção, respeito, ajudaram e muito que os dias fossem mais agradáveis,

Aos funcionários Heleno, Jackson, Cinthia e Francisco que sempre estavam dispostos a ajudar,

Ao IMA, em especial ao Laboratório de Apoio Instrumenta pelas análises de FTIR

As minhas amigas de sempre Andreinha, Claudinha e Lilica,

Ao CENPES pelo apoio financeiro,

Enfim, um imenso obrigado a todos que torceram por mim!

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

EFEITO DO SOLVENTE E DA TEMPERATURA NA MORFOLOGIA
SUPERFICIAL DO CIMENTO ASFÁLTICO DE PETRÓLEO

Bianca de Sousa Pizzorno

Fevereiro/2010

Orientadora: Renata Antoun Simão

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Este trabalho tem como objetivo a análise da morfologia dos filmes de Cimento Asfáltico de Petróleo (CAP) preparados pela técnica de “spincoating” associando a composição de estruturas conhecidas na literatura como “bees” e as duas frações fundamentais do CAP, os maltenos e asfaltenos. Para caracterização morfológica foram utilizadas as técnicas de Microscopia Ótica, Microscopia de Força Atômica (AFM), Análises de Infravermelho por transformada de Forrier (FTIR), e Ângulo de contato. O estudo da influência dos solventes na morfologia superficial do filme de CAP possibilitou associar as frações do asfalto aos constituintes dessas estruturas. As frações foram avaliadas quimicamente por FTIR e a técnica ângulo de contato foi utilizada para verificar a interação dos solventes com o CAP. Com o estudo do efeito da temperatura observou-se uma variação efetiva da morfologia superficial do CAP com a segregação e cristalização da parafina na superfície dos filmes.

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

SOLVENT AND TEMPERATURE EFFECT ON THE MORPHOLOGY OF
ASPHALT CEMENT OF OIL

Bianca de Sousa Pizzorno

February/2010

Advisor: Renata Antoun Simão

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of this work was to use surface analysis in order to evaluate differences on the two principals components of asphalt samples, maltenes and asphaltenes, based on the morphology of the “bee” structure observed at the asphalt cement of oil (CAP) and its modification when the binder was diluted in heptane or toluene. The samples were prepared by spincoating. To characterization these samples, films were analyzed by Optical Microscopy, Atomic Force Microscopy (AFM), Fourier-transform infrared (FTIR) spectroscopy and Contact Angle. It was possible to observed the influence of solvents on the morphology of film of CAP and fractions of CAP. The FTIR technique was an important tool to identifying mains groups in the CAP and the contact angle to verify the interaction of solvent with the asphalt. The effect of temperature was also another important point, as there is effective change of surface morphology of the asphalt with increasing temperature. This event can be directly related to the paraffin wax melting and crystallization.

Índice

Capítulo1: Introdução.....	1
Capítulo 2 : Conceitos Fundamentais.....	3
2.1.Asfalto- definição.....	3
2.2 Asfalto – Composição.....	5
2.3 Tipos de asfaltos.....	7
2.3.1. Cimento asfáltico natural	7
2.3.2Asfalto para pavimentação.....	7
2.4. Constituição Físico – Química do asfalto.....	14
2.4.1.Metals em asfaltenos	19
2.5.Asfaltos Industriais.....	20
2.6 Envelhecimento do CAP.....	20
2.7 Requisitos de desempenho.....	22
2.8 Classificação.....	24
2.8.1. Especificações	25
Capítulo 3: Métodos Experimentais.....	27
3.1 Spin coating.....	27
3.2 Separação maltenos e asfaltenos.....	28
3.3. Microscopia ótica.....	29
3.4 Microscopia de Força Atômica (AFM).....	30
3.5 Medidores de adesividade.....	34
3.6 Infravermelho com transformada de Forrier (FTIR).....	36

3.7. Ângulo de contato	37
Capítulo 4 : Revisão Bibliográfica.....	41
4.1 Morfologia do asfalto por microscopia de força atômica.....	41
4.2. Estudo do asfalto à altas temperaturas com o AFM	44
4.3 Efeito de Aditivos na Solubilização de Asfaltenos.....	46
4.4. Efeitos de envelhecimento na compatibilidade, na estabilidade e na morfologia de misturas do Asfalto-Polímero.....	48
4.5. Observação de asfaltos e asfaltos ligados por Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica	50
4.6. Medidas de ângulo de contato.....	51
4.7. Identificação dos componentes do asfalto por AFM.....	52
4.8. Medidas de viscosidade, microscopia ótica e impedância elétrica na determinação asfaltenos em petróleos brasileiros.....	53
Capítulo 5 : Procedimentos Experimentais.....	57
5.1 Preparo dos filmes	58
5.2 Separação das frações do CAP.....	58
5.3 Microscopia ótica.....	62
5.4 Microscopia de Força Atômica	63
5.5 FTIR.....	63

5.6 Medidas de ângulo de contato das amostras.....	64
Capítulo 6: Resultados.....	65
6.1 Separação das frações.....	65
6.2 Análises morfológicas dos filmes de CAP puro e filmes de CAP com ataque superficial de solventes por AFM.....	66
6.3 Análises morfológicas dos filmes das frações do CAP por microscopia ótica e AFM.....	71
6.4 Análises dos filmes por FTIR.....	78
6.5 Influencia do aquecimento na morfologia do filme de CAP 30/45.....	85
6.6 Adesividade.....	90
6.7.Ângulo de contato	92
Capítulo 7: Conclusões.....	98
Capítulo 8:Considerações Finais/ Sugestões para Futuros Estudos....	101
Capítulo 9:Referências Bibliográficas.....	105

Capítulo 1

Introdução

Segundo a tradição, o asfalto é o mais antigo material impermeabilizante utilizado pelo homem. A obtenção do asfalto a partir da destilação do petróleo iniciou-se, nos Estados Unidos, em 1902, e sua utilização mais intensa, em serviços de pavimentação, começou em 1909 (SENÇO, 1997).

Os componentes do asfalto podem ser separados de acordo com sua solubilidade em asfaltenos e maltenos. Os asfaltenos são definidos como uma fração de coloração preta, que são insolúveis em *n*-heptano ou éter. Já os maltenos são constituídos de compostos saturados, compostos aromáticos e resinas, que são solúveis no *n*-heptano ou éter. A relação entre a composição de asfaltenos, maltenos e outros constituintes tem um efeito significativo nas propriedades viscoelásticas dos asfaltos e, conseqüentemente, no desempenho das misturas betuminosas que pavimentam as estradas.

Técnicas de análise de superfície como microscópio de força atômica (AFM) e medidas de ângulo de contato podem ser fundamentais para a compreensão das interações entre os solventes e as frações fundamentais do cimento asfáltico de petróleo (CAP).

Estruturas conhecidas como “abelhas” (bee) que estão presentes na morfologia superficial dos CAPs podem ser observadas através da utilização do microscópio de força atômica (AFM). (MORALES *et al.*, 2003).

O efeito do aquecimento do asfalto avaliado por AFM também leva ao melhor entendimento em função da susceptibilidade térmica do CAP e as variações morfológicas sofridas pelo ligante.

O Objetivo desse trabalho é através da análise da morfologia dos filmes de CAP por AFM traçar uma associação entre a composição das estruturas denominadas de bee e as duas frações fundamentais do CAP, assim como a variação morfológica sofrida pela variação da temperatura.

Neste contexto, este trabalho visa à avaliação da morfologia das 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, Preparo do filme de CAP utilizando a técnica de Spincoating, Microscopia de Força Atômica, Microscopia ótica, Infravermelho por Transformada de Forrier e Ângulo de contato. O Capítulo 4 apresenta-se os artigos referentes ao tema da dissertação resultados de uma pesquisa bibliográfica. O Capítulo 5 refere-se aos procedimentos experimentais adotados para execução deste trabalho. No Capítulo 6 apresenta-se os resultados obtidos dos experimentos adotados. No capítulo 7 contém as conclusões e por fim o capítulo 8 as sugestões para estudos futuros.

Capítulo 2

2.1. Asfalto - Definição

A palavra asfalto tem origem do grego Asphaltu ou Sphallo que se refere ao termo esparramar ou aglutinar (firme, estável, seguro). Possuem origem na natureza orgânica, e são formadas por ação de bactérias anaeróbicas sobre os organismos do plâncton marinho sob ação combinada de pressão e temperatura. É considerado um dos mais antigos materiais de construção utilizados pelo homem.

Registros históricos indicam a utilização do asfalto como impermeabilizantes (Mesopotâmia, Grécia, Roma), em citações bíblicas (“Arca de Nôe”), em mumificação (Egito), entre outros.

As primeiras pavimentações asfálticas no Brasil foram realizadas nas ruas do Rio de Janeiro em 1908 e empregaram asfalto natural, importado de Trinidad, em barris, (PREGO, 1999).

Durante as cinco primeiras décadas do século XX, o transporte popular e industrial no Brasil estava baseado principalmente em bondes, carroças e ferrovias, sendo as ruas e vias principais de escoamento dos produtos constituídas por paralelepípedos ou barro batido. Em 1953, com a criação da PETROBRAS, a produção de combustíveis e subprodutos da destilação do petróleo cresceu aceleradamente.

A partir dessa época, as ruas e estradas começaram a ser maciçamente asfaltadas, aumentando-se o número de rodovias que interligavam diferentes regiões do Brasil, concretizando o sistema rodoviário como o principal meio de transporte do país.

Paralelamente a estes fatos ocorria um acelerado crescimento populacional e com ele uma necessidade cada vez maior de consumo e comodidades. Para atender essa demanda, cada vez mais caminhões transportavam produtos nas rodovias. Os transportes em massa aumentavam aceleradamente e, com o aumento do poder aquisitivo da população, houve um aumento de carros de passeio (MANSUR, 1990). Essa “grande explosão” de veículos ocasionou grandes danos aos revestimentos asfálticos, como trincas, buracos e desprendimentos dos solos. (MANSUR, 1990).

Hoje em dia, verifica-se que, mesmo após inúmeros consertos nas pistas de asfalto em ruas ou rodovias, o problema volta a aparecer após alguns meses ou até mesmo dias. Um exemplo freqüente ocorre nas proximidades dos pontos de ônibus das grandes cidades, que não estão preparados para suportar aos altos esforços mecânicos gerados por estes veículos nessa região, pois se observa a formação de grandes ondulações fora da pista, que acabam por se desprenderem do solo, podendo ocasionar algum acidente de trânsito ou a algum pedestre.

Esse e muitos outros problemas ocorrem com o asfalto devido à falta de estudos mais aprofundados na interação entre seus constituintes.

O asfalto é definido como um líquido viscoso ou semi-sólido, constituído essencialmente de hidrocarbonetos solúveis em tricloroetileno. É substancialmente não volátil e a sua consistência varia em função da temperatura a que é submetido. Possui propriedades adesivas e impermeáveis. É obtido por processos de refino de petróleo e no estado natural em jazidas a céu aberto e filões no subsolo.

2.2. Asfalto – Composição

A composição química dos asfaltos é complexa e varia consideravelmente em função da natureza dos petróleos e do esquema de refino para sua produção. Segundo Whiteok (2003) são constituídos por uma suspensão de micelas de asfaltenos peptizadas pelas resinas, em um meio composto de óleos saturados e de óleos aromáticos. Essa concepção é importante na medida em que ela permite estabelecer as relações entre sua composição química após o fracionamento em grupos genéricos (asfaltenos, resinas, óleos aromáticos e óleos saturados) e suas propriedades mecânicas e reológicas.

A consistência dos asfaltos varia com a proporção de cada um dos componentes presentes.

Ele é constituído de uma mistura de hidrocarbonetos alifáticos, aromáticos e naftênicos, com pequenas quantidades de ácidos orgânicos, bases e componentes heterocíclicos contendo oxigênio, nitrogênio, enxofre (O, N, S) e quantidades traço de metais, principalmente o vanádio e o níquel.

O *betume* é o elemento aglutinante ativo que constitui predominantemente o asfalto. É uma mistura de hidrocarbonetos pesados, solúveis em bissulfato de carbono, tricloroetileno e com grande capacidade de aglutinar agregados.

O asfalto pode ser classificado da seguinte forma dependendo de sua origem podendo ser natural, ou oriundo do petróleo, sendo classificados de acordo com a figura 1:

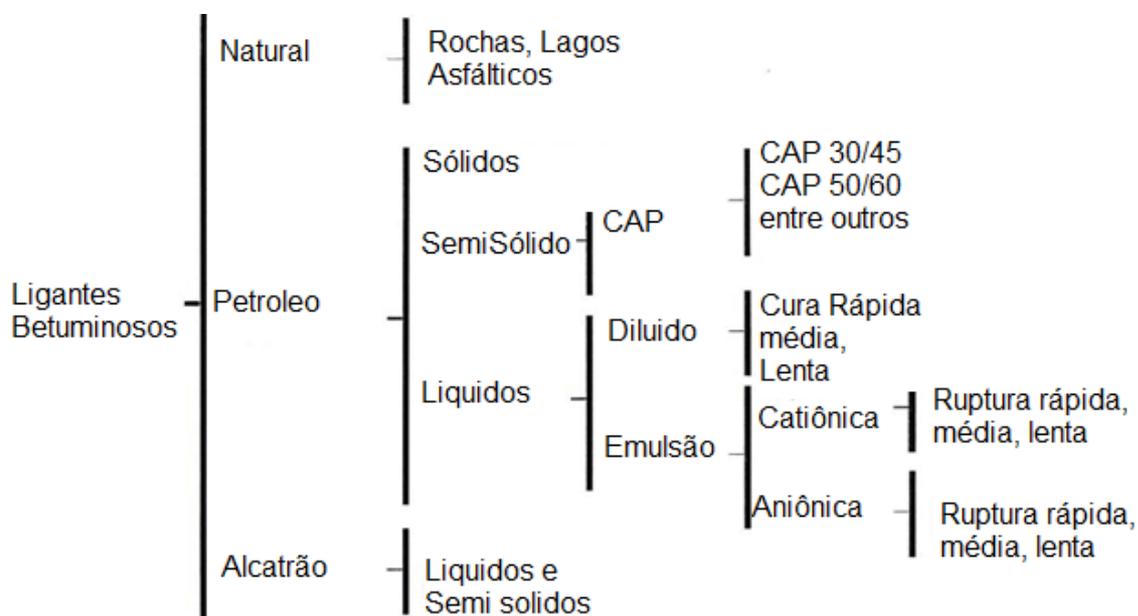


Figura 1: Esquema dos Ligantes Betuminosos (adaptado Specht, 2000)

Os alcatrões são obtidos da destilação de certas matérias orgânicas, principalmente de carvão, ossos e de algumas madeiras resinosas. São utilizados na fabricação de gás e coque e possuem diferenças significativas em relação ao asfalto: maior adesividade, menor susceptibilidade térmica, menor estabilidade, mais rápido envelhecimento.

Os asfaltos possuem consistência variável, cor parda escura ou negra. São provenientes de jazidas ou do refino do petróleo. Possuem como principal constituinte o betume. Entre suas propriedades estão seu poder aglutinante e impermeabilizante, sua flexibilidade, facilidade de trabalho e economia.

2.3. Tipos de Asfaltos

2.3.1 CAN – Cimento Asfáltico Natural

São óleos de petróleo que afloram na superfície terrestre e que pela ação do sol e do vento são destilados naturalmente ocorrendo à evaporação dos gases mais leves. Oriundos de lagos de asfalto (Trinidad, Bermudas), rochas asfálticas (calcários betuminosos), impurezas minerais (areias betuminosas). A figura 2 ilustra os chamados “lagos de asfalto” gerados pela ação da atmosfera e intempéries sobre o petróleo que chegou à superfície.



Figura 2 – “Lagos de Asfalto” (Pitch Lake)

2.3.2. Asfaltos Para Pavimentação

Asfaltos para pavimentação são os cimentos asfálticos, asfaltos diluídos, emulsões asfálticas e asfaltos modificados.

a) CAP - Cimento Asfáltico de Petróleo

São obtidos a partir da destilação fracionada do petróleo. No petróleo estima-se que a quantidade de asfalto está na faixa de 10 a 70% dependendo do tipo do petróleo, conforme a tabela 1. O processo de refinação do petróleo também depende do tipo do petróleo e do seu rendimento em asfalto.

Tabela 1 – Tipos de petróleo com seus respectivos rendimentos em asfalto

ORIGEM DO PETRÓLEO	DENSIDADE g/mL	RESÍDUO DE BETUME
ÁRABE (leve)	0,858	19%
ÁRABE (médio)	0,891	34%
BACHAQUERO	0,975	49%
BOSCAN	1,005	79%

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 as frações, 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 3. O peso molecular dos asfaltenos é da ordem de 3.000.

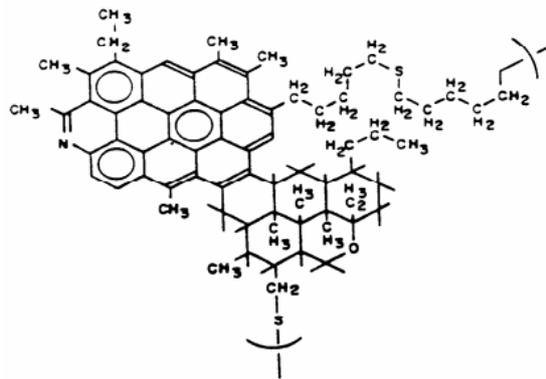


Figura 3 – Molécula hipotética dos asfaltenos (Corbett, 1984).

- Processos de Obtenção

Esses processos variam de acordo com os esquemas de refino existentes. O mais utilizado na sua produção é o da destilação em condição de vácuo. Para tanto o petróleo é aquecido em fornos e enviado para uma torre de destilação atmosférica onde são retiradas as suas frações mais leves: GLP, nafta, querosene, diesel e o resíduo atmosférico que retorna ao forno onde recebe novo aquecimento e a seguir é enviado para uma torre de destilação a vácuo onde as frações de gasóleo são retiradas restando o resíduo de vácuo ou asfalto. A destilação em condições de vácuo se dá a níveis de temperatura da ordem de 400°C e pressões absolutas inferiores a 100 mmHg.

Podem ser obtidos por diferentes processos: Vaporização, Condensação, Fracionamento, destilação à vácuo conforme a tabela 2.

Tabela 2 - Tipos de destilação

TIPO DE PETRÓLEO	TIPO DE DESTILAÇÃO
Pesado	A Vácuo
Médio	Pressão Atmosférica + A Vácuo
Leve	Pressão Atmosférica + Vácuo + Extração Final

Em linhas gerais os processos de obtenção estão descritos a seguir:

- Processamento de Petróleos Pesados (Asfálticos)

Para petróleos com elevado rendimento em asfaltos – tais como Boscan e Bachaquero com 68% e 55% respectivamente - a primeira etapa é suprimida, enviando-se o petróleo diretamente para uma torre de destilação a vácuo, conforme o ilustrado na figura 4.

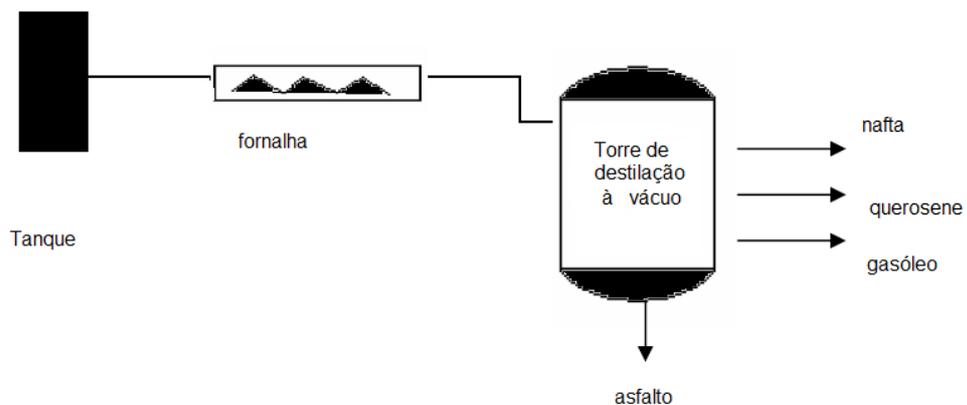


Figura 4 - Processamento de Petróleo Pesados(Asfálticos)(adaptado de Almeida, 1999)

Processamento de Petróleos Leves

A obtenção de asfaltos mais viscosos com penetrações mais baixas, embora seja possível em torres de destilação a vácuo, por motivos de ordem econômica este tipo de asfalto é obtido através de processo extrativo, denominado desasfaltação a propano. A utilização do propano precipita seletivamente os materiais asfálticos e as resinas que se encontram no resíduo de vácuo. Este processo se desenvolve em níveis de temperatura de 240° a 250°C. Em refinarias que dispõem de desasfaltação a propano em seus

esquemas de refino, os asfaltos de penetração intermediária podem ser obtidos ajustando-se a penetração do resíduo de desasfaltação com resíduo de vácuo para os valores de penetração desejados.

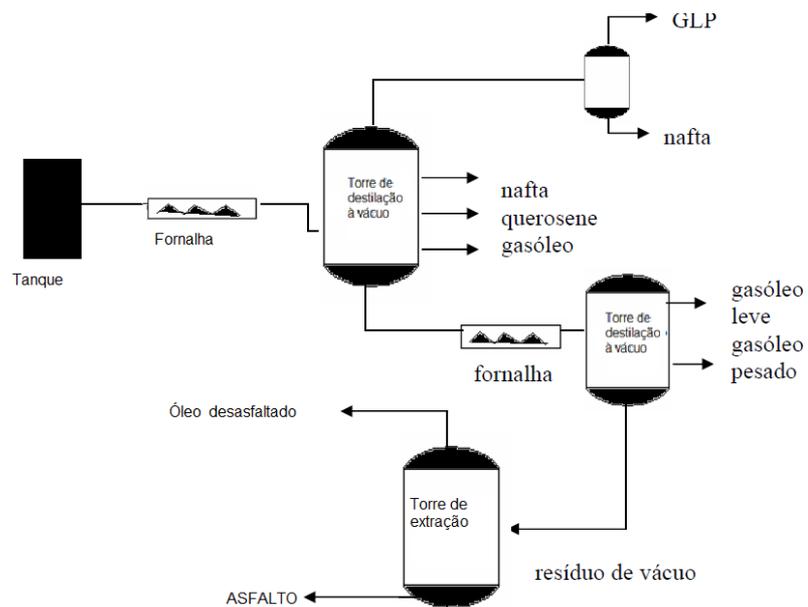


Figura 5 - Processamento de Petróleo Leves (adaptado de Almeida, 1999).

b) ADP – Asfalto Diluído de Petróleo

Os asfaltos diluídos (ADP) são produzidos pela adição de um diluente volátil, obtido do próprio petróleo, que varia conforme o tempo necessário para a perda desse componente adicionado restando o asfalto residual após a aplicação. O diluente serve apenas para baixar a viscosidade e permitir o uso à temperatura ambiente (Hunter, 2000). Após a aplicação os diluentes se evaporam e remanesce um filme de ligante com qualidades do asfalto (resíduo).

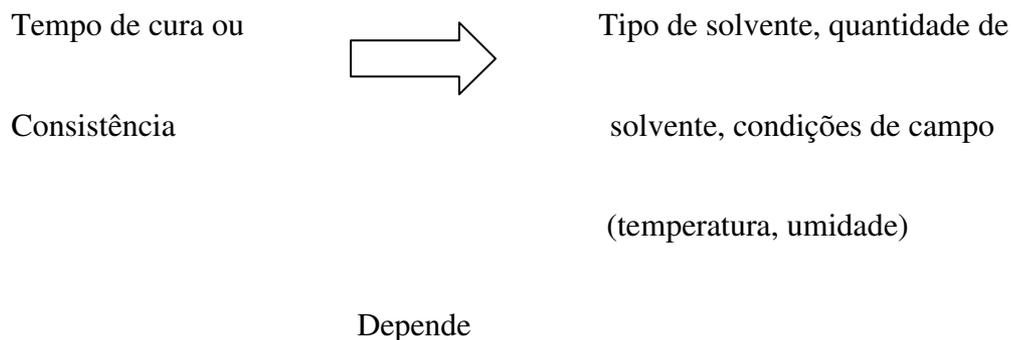


Figura 6 – Fluxograma de obtenção do ADP

c) EAP – Emulsão Asfáltica de Petróleo

Uma emulsão é definida como uma dispersão estável de dois ou mais líquidos imiscíveis. No caso da emulsão asfáltica (EAP) os dois líquidos são o asfalto e a água. A emulsão asfáltica representa uma classe particular de emulsão óleo-água na qual a fase “óleo” tem uma viscosidade elevada e os dois materiais não formam uma emulsão por simples mistura dos dois componentes, sendo necessária a utilização de um produto auxiliar para manter a emulsão estável. Além disso, o asfalto precisa ser preparado por ação mecânica que o transforme em pequenas partículas ou glóbulos (IBP, 1999; Hunter, 2000; Abeda, 2001; Whiteok, 2003).

O produto especial chamado de agente emulsionante ou emulsificante é uma substância que reduz a tensão superficial, o que permite que os glóbulos de asfalto permaneçam em suspensão na água por algum tempo, evitando a aproximação entre as partículas e sua posterior coalescência (junção de partes que se encontravam separadas). A proporção típica entre óleo e água é de 60 para 40%. O tempo de permanência da

separação entre os glóbulos de asfalto pode ser de semanas até meses, dependendo da formulação da emulsão.

A emulsão asfáltica é uma dispersão coloidal de uma fase asfáltica em uma fase aquosa (direta), ou então, uma fase aquosa dispersa em uma fase asfáltica (inversa), com ajuda de um agente emulsificante e é obtida combinando o asfalto aquecido com água, em um meio agitado, denominado moinho coloidal, na presença dos emulsificantes, que tem o objetivo de dar uma certa estabilidade ao conjunto, de favorecer a dispersão e de revestir os glóbulos de betume de uma película protetora, mantendo-os em suspensão (ABEDA, 2001).

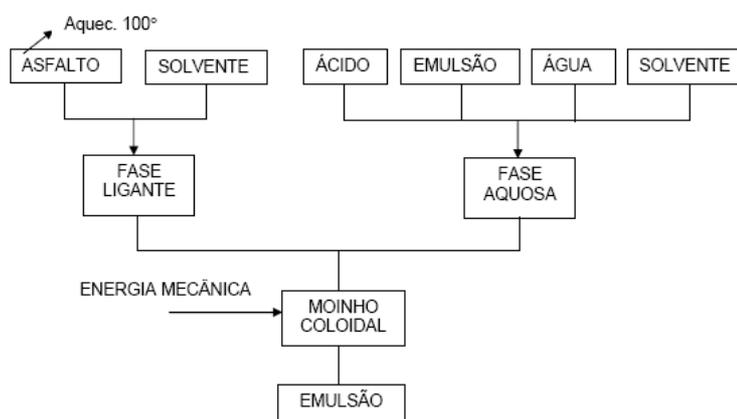


Figura 7- Fluxograma de obtenção da EAP

As emulsões são divididas em catiônicas as quais os emulsificantes são sais de aminas e aniônicas cujo os emulsificantes são sabões. As emulsões catiônicas possuem partículas carregadas positivamente e são adequadas a agregados de qualquer natureza, porém com excelente adesividade nas agregados de natureza sílica - acida. Já as emulsões aniônicas são mais adequadas aos agregados de natureza básica (alcalinos).

d) Asfalto modificado por polímero - CAP's Poliméricos

O objetivo da modificação do CAP é o de torná-lo mais rígido reduzindo assim suas deformações ou torná-lo mais “mole” para aliviar os esforços nas misturas betuminosas oferecendo maior recuperação elástica e melhor comportamento frente à fadiga.

Como efeito da adição de polímeros podemos citar uma elevação da coesão do CAP, redução da suscetibilidade térmica, redução da viscosidade à temperatura de mistura e aplicação.

Ocorre também a elevação de resistência do CAP frente à deformação plástica, fissuração e fadiga.

Outra característica que indica os efeitos positivos na adição de polímero no CAP seria na melhora da adesividade e redução do envelhecimento/oxidação dos CAP's.

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).

2.4. Constituição Físico-Química

Os asfaltos são constituídos de hidrocarbonetos, especificamente naftênicos, aromáticos e parafínicos. Sua composição química é muito complexa com número de átomos de carbono por molécula variando de 20 a 120. (*apud Whiteok, 2003*)

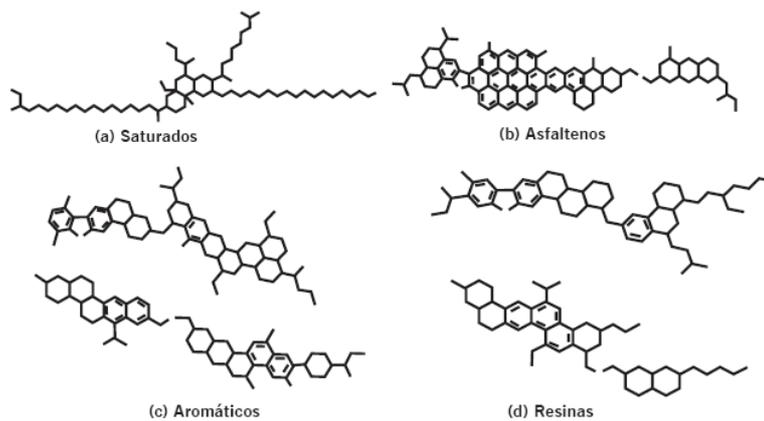


Figura 8 - Representação esquemática dos componentes dos asfaltos (apud WHITEOK, 2003)

O Fracionamento se processa na presença de Éter ou Heptano, sendo a fase dispersa insolúvel nesses solventes constituída de ASFALTENOS envolvidos por uma resina e a fase dispersante solúvel nesses solventes e constituídas de MALTENOS.

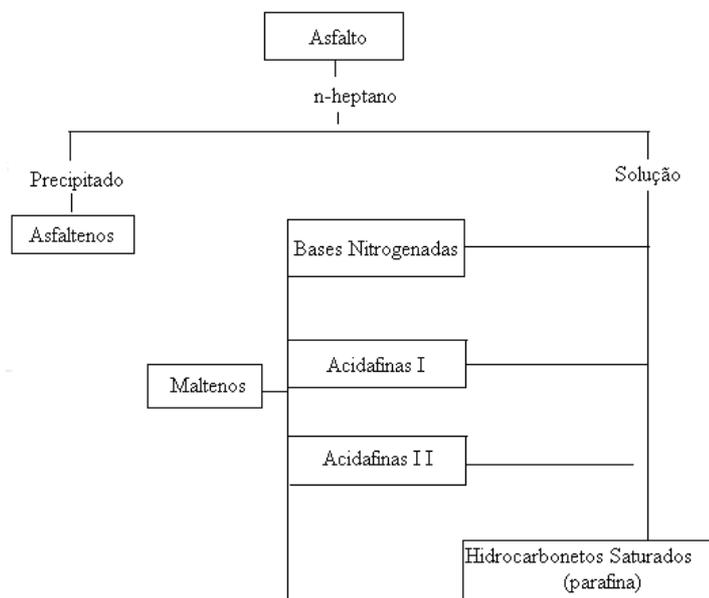


Figura 9 – Organograma de separação dos asfaltenos e maltenos do asfalto (adaptado Whiteok, 2003)

- Asfaltenos: É a parte sólida do produto. Concede rigidez e a coloração típica do produto. Corresponde a 5 a 30% do asfalto e possui alto peso molecular (da ordem de 3000).
- Resinas: Envolve os asfaltenos impedindo a floculação
- Maltenos: é a parte oleosa do CAP ou veículo, possui cor marrom escura. É responsável pelas propriedades plásticas e de viscosidade.

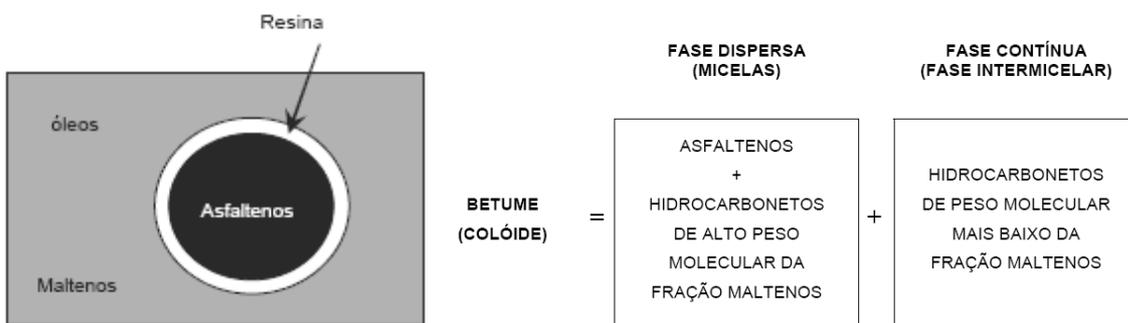


Figura 10 – Dispersão coloidal asfáltica

O modelo de Yen ou modelo de micelas (Yen, 1991) está representado na figura 11. Uma micela é um aglomerado de moléculas em uma solução coloidal.

Um colóide é uma mistura que consiste de grandes moléculas simples, dispersas em uma segunda substância (Leite, 1999; Hunter, 2000).

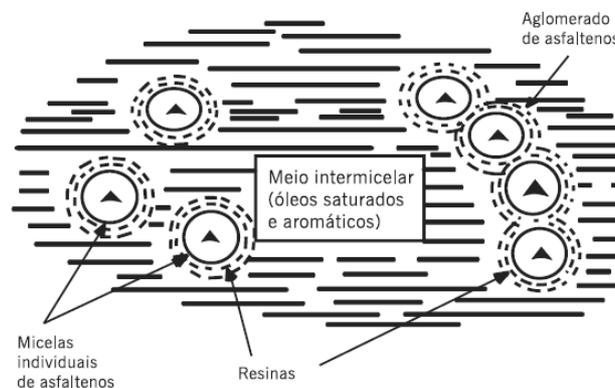


Figura 11 - Modelo de micelas de Yen (1991)

Em presença de quantidade suficiente de resinas e aromáticos, os asfaltenos formam micelas com boa mobilidade e resultam em ligantes conhecidos como Sol. Porém, se as frações não estão bem balanceadas, há formação de estruturas de pacotes de micelas com vazios internos que resultam em ligantes de comportamento conhecido como Gel, sendo um exemplo desse tipo os asfaltos oxidados utilizados em impermeabilizações. Esse comportamento Gel pode ser minimizado com o aumento de temperatura, representado pela figura 12. (WHITEOK, 2003).

Ramos *et al.* (1995) dizem que os asfaltos tipo Sol apresentam maior suscetibilidade térmica por terem óleos intermicelares muito aromáticos, o que os torna mais moles, menos resistentes à aplicação direta das cargas, porém mais suscetíveis a um pleno retorno à posição original após a aplicação da carga. Já os asfaltos tipo Gel são mais resistentes à aplicação das cargas e menos suscetíveis ao retorno, conseqüentemente são mais propensos ao trincamento prematuro. Entretanto, essas e todas as demais propriedades do CAP variam muito com a temperatura, por isso a característica de suscetibilidade térmica de cada ligante é de extrema importância para o comportamento futuro do pavimento (WHITEOK, 2003).

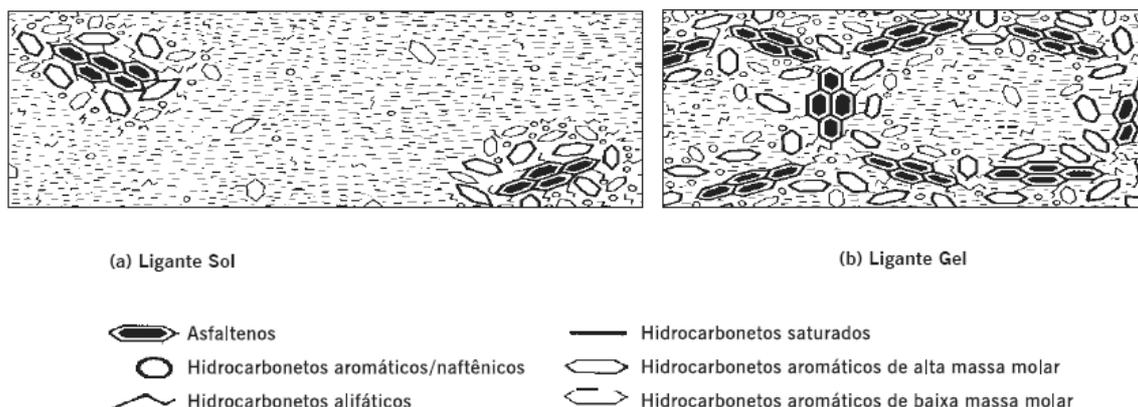


Figura 12 - Representação esquemática do ligante asfáltico de comportamento Sol e Gel (Whiteok, 2003)

Novas proposições de modelo estrutural do asfalto têm surgido, tal como o proposto pelo SHRP (Strategic Highway Research Program)(*apud Leite, 2003*) ilustrado na Figura 13. Foram evidenciados, por meio de técnicas de análise de espectroscopia infravermelha e cromatografia de troca de íons (IEC), numerosos tipos possíveis de interação entre moléculas dos ligantes, incluindo pontes de hidrogênio, ligações π , forças de Van der Waals e atrações polares. O programa SHRP identificou a presença de substâncias anfóteras nos asfaltos, ou seja, que contêm grupamentos ácidos e básicos juntos, que vão controlar a viscosidade do ligante.

O modelo estrutural do programa SHRP não considera válido o conceito de asfaltenos e classifica os compostos constituintes em polares e não-polares.

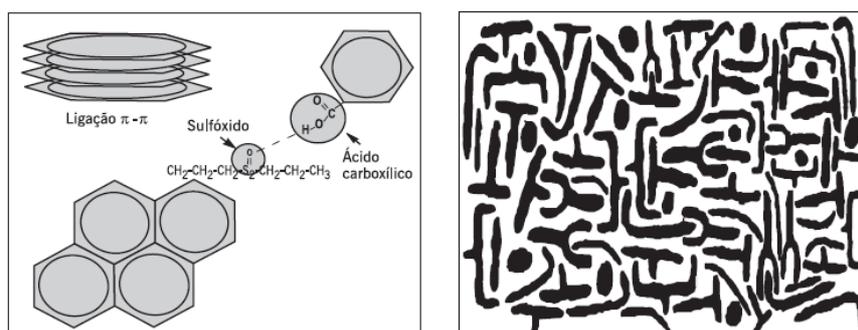


Figura 13 - Modelo de estrutura do asfalto proposto pelo SHRP. É possível perceber que ao invés de estruturas micelares organizadas esse modelo leva em consideração as interações existentes entre substâncias anfóteras no asfalto (apud Leite, 2003).

A composição química também varia com o tipo de fracionamento a que se submete o ligante asfáltico, sendo o método mais moderno atualmente empregado, normalizado pela ASTM D 4124-01, aquele que separa as seguintes frações: saturados, nafteno-aromáticos, polar-aromáticos e asfaltenos. Os asfaltenos são separados primeiro por precipitação com adição de n-heptano, e os outros constituintes, englobados na designação genérica de maltenos, são solúveis no n-heptano e separados por

cromatografia de adsorção. Na Europa utiliza-se método similar conhecido como SARA (S de saturados, A de aromáticos, R de resinas e A de asfaltenos), sendo a separação dos constituintes realizada por cromatografia de camada fina com detecção por ionização de chama (Leite, 1999; Whiteok, 2003). Com o SARA é possível conhecer a composição dos ligantes asfálticos e assim analisar a relação maltenos e asfaltenos que tem um efeito relevante nas propriedades viscoelásticas dos asfaltos e, conseqüentemente, no desempenho das camadas asfálticas que pavimentam as estradas.

2.4.1 Metais em asfaltenos

Os asfaltenos são definidos como hidrocarbonetos precipitados de óleos ou betumes por excesso de *n*-alcanos (normalmente utiliza-se *n*-pentano ou *n*-heptano) e solúveis em tolueno. Do ponto de vista geoquímico, pode-se dizer que os asfaltenos são geomacromoléculas contendo átomos de nitrogênio, enxofre e oxigênio; bem como metais, em especial o vanádio e o níquel (Tissot & Welte, 1984).

Os asfaltenos apresentam a maior porcentagem de heteroátomos (enxofre, oxigênio e nitrogênio) e metais como Ni, V e Fe no petróleo cru, e sua estrutura consiste de aglomerados aromáticos polinucleares com ramificações alquila variadas.

Amostras de asfalto são caracterizadas por quantidades substanciais de Fe, Ni e de V. As altas concentrações desses e de outros metais estão associadas com os asfaltenos, indicando um aumento da capacidade de ligação com metal com o aumento da polaridade e massa molecular das moléculas orgânicas. Na verdade, os metais-traço concentrados nas frações de asfaltenos dos óleos, indicam que pode haver uma relação entre a incorporação dos metais e a gênese dos asfaltenos. Logo, a determinação dos conteúdos de metal nos asfaltenos, pode oferecer informação de significância geoquímica.

2.5. Asfaltos Industriais

Asfaltos Industriais que são os asfaltos oxidados e os asfaltos modificados para impermeabilização.

a)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) 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.

2.6. Envelhecimento do CAP

Um modelo de oxidação dos cimentos asfálticos foi proposto por Petersen e col.(1993), sugerindo que fatores físico-químicos dominam a cinética de oxidação na maioria dos CAP's. Assim, as três principais causas do envelhecimento do ligante Asfáltico seriam: (1) perda de componentes oleosos por volatilização ou adsorção; (2) mudanças na composição por reação com o oxigênio atmosférico; e (3) efeitos tixotrópicos que produzem a estruturação molecular.

A polaridade molecular e a reatividade das frações com o oxigênio seguem a seguinte ordem crescente: asfaltenos, resinas, aromáticos, saturados. Em alguns cimentos

asfálticos mais de 85% das moléculas de hidrocarbonetos facilmente oxidados residem nas frações dos asfaltenos e resinas. Leite e Camillo, 1988 observaram uma correlação linear entre o envelhecimento, em ensaios acelerados, e o teor de asfaltenos do ligante asfáltico. Sabe-se também que a incorporação de oxigênio no ligante asfáltico é bem mais rápida nos compostos que apresentam heteroátomos, podendo haver associações intra e intermoleculares por pontes de hidrogênio. Sendo assim, a formação de moléculas mais complexas e de maior massa molar pode também ser explicada por interações moleculares envolvendo compostos polares.

Durante o processo de envelhecimento ocorre normalmente uma diminuição do teor de aromáticos, que se transforma em resina, que por sua vez em parte se transforma em asfaltenos (Tonial, 2001). Ao final do processo tem-se uma pequena ou nenhuma variação do teor de saturados e resinas, uma diminuição do teor de aromáticos e um aumento no teor de asfaltenos. O calor excessivo e também um dos fatores que contribui para o processo oxidativo. Por outro lado, quando o cimento asfáltico é submetido a baixas temperaturas observa-se o surgimento de trincas térmicas indesejáveis.

O envelhecimento é decorrente a evaporação e oxidação, devido a elevadas temperaturas, ações contínuas de fatores climáticos, fazendo com que haja perda da ductilidade, tornando-o frágil, pois ocorre a transformação dos maltenos em asfaltenos (situação típica em misturas asfálticas antigas).

Os CAP's sofrem transformações químicas quando expostos à radiação solar, águas ácidas e sulfatadas, ações de óleos, graxas, lubrificantes e combustíveis de veículos.

Uma característica interessante se refere ao teor de asfalto presente no CAP: se houver o excesso de asfalto na estrutura (mais de 30%) ocorre a perda de

elasticidade e o asfalto se torna frágil. Se o oposto ocorrer, ou seja, menos de 20% na estrutura, ocorre uma elevada suscetibilidade térmica e uma deformação plástica excessiva.

O índice de envelhecimento (IE) é traduzido em função de uma relação de viscosidade entre o ligante asfáltico antes e após o envelhecimento simulado. Isso porque ocorre um processo de oxidação do ligante através de elevadas temperaturas, evaporação dos óleos, e com isso as resinas se transformam em asfaltenos. Sendo assim ocorre um aumento da viscosidade do CAP, tornando-o mais frágil (quebradiço e comprometendo seu comportamento frente à esforços repetitivos, ou seja, os agentes externos acima citados transformam maltenos em asfaltenos, caracterizando uma situação muito típica em misturas asfálticas antigas.

2.7. Requisitos de Desempenho

2.7.1. Consistência

O asfalto é um material termoplástico, isto é sua consistência varia consideravelmente com a temperatura. Historicamente a consistência de um asfalto é medida pelo ensaio de penetração a 25°C. A penetração é uma medida da profundidade que uma agulha padrão penetra numa amostra de asfalto sob condições cuidadosamente controladas. O ponto de amolecimento é outra medida empírica de consistência, que corresponde a aproximadamente a temperatura na qual o asfalto torna-se “mole”(como se fosse um ponto de fusão que o asfalto não possui). Esta temperatura é visualizada quando uma bola empurra para baixo o CAP contido num pequeno anel (Ring and Ball) até tocar o fundo do recipiente.

2.7.2.Ductilidade

Este ensaio permite determinar o comprimento máximo (em cm) que um determinado corpo de prova de um cimento asfáltico pode alcançar quando tracionado a 25°C a uma velocidade de 5 cm/min.

2.7.3.Ensaio de durabilidade

Os asfaltos sofrem envelhecimento (endurecimento) de curto prazo quando misturados com agregados minerais em usinas devido a seu aquecimento. O envelhecimento de longo prazo do ligante ocorre durante a vida útil do pavimento que estará submetido a diversos fatores ambientais. Os ensaios de envelhecimento acelerado designados de “efeito do calor e do ar” são usados para tentar simular o envelhecimento do ligante na usinagem. Um novo ensaio de avaliação do envelhecimento do asfalto passou a ser conhecido como *Rolling Thin Film Oven Test* – estufa de filme fino rotativo (RTFOT) ou película delgada rotacional. Esse ensaio também mede o envelhecimento por oxidação e evaporação, porém de forma mais severa por estar continuamente expondo nova porção do ligante ao efeito do ar. Nesse ensaio, uma fina película de asfalto de 35g é continuamente girada dentro de um recipiente de vidro a 163°C por 85 minutos, com uma injeção de ar a cada 3 a 4 segundos.

O endurecimento do asfalto durante o ensaio, que causa queda na penetração e aumento no ponto de amolecimento, de acordo com dados reportados na literatura, tem-se correlacionado bem com o endurecimento do ligante que ocorre durante a usinagem de uma mistura asfáltica.

2.7.4.Solubilidade

Este é um ensaio de pureza para verificar se houve contaminação. Como o betume é uma mistura de hidrocarbonetos de consistência sólida, líquida ou gasosa, de

completamente solúvel em bissulfeto de carbono (CS_2), que por ser um solvente apolares tem a tendência de solubilizar compostos apolares que constituem o asfalto, portanto a porção insolúvel, que é a impureza é detectada por esse ensaio. É conhecido também como teor de betume no asfalto.

2.7.5. Ponto de fulgor

Este ensaio é visto como um indicador na prevenção de incêndio. O ponto de fulgor é a temperatura na qual os vapores emanados durante o aquecimento do CAP se inflamam em contato com a chama.

2.8 Classificação

Os cimentos asfálticos de petróleo podem ser classificados segundo a viscosidade e a penetração. A viscosidade dinâmica ou absoluta indica a consistência do asfalto e a penetração indica a medida que uma agulha padronizada penetra em uma amostra em décimos de milímetro. No ensaio penetração se a agulha penetrar menos de 10 dmm o asfalto é considerado sólido. Se penetrar mais de 10 dmm é considerado semi-sólido.

A Resolução ANP N° 19, de 11 de julho de 2005 estabeleceu as novas Especificações Brasileiras dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP) definindo que a classificação dos asfaltos se dará exclusivamente pela Penetração. Os quatro tipos disponíveis comercialmente são os seguintes:

CAP 30/45; CAP 50/70; CAP 85/100 e CAP 150/200

O par de vapores significa os limites inferior e superior permitidos para a Penetração, medida em décimos de milímetro.

A antiga classificação por Viscosidade ficou suprimida a partir desta resolução. Os antigos asfaltos CAP 7; CAP 20 e CAP 40 passaram a ser denominados pelo parâmetro Penetração e não mais a Viscosidade.

2.8.1. Especificações

A seguir são mostradas as especificações atuais para os cimentos asfálticos produzidos no Brasil segundo a classificação por penetração.

Tabela 3 – Novas especificações dos CAP'S (ANP, 2005)

Especificações dos Cimentos Asfálticos de Petróleo (CAP) Classificação por Penetração
RESOLUÇÃO ANP Nº 19, de 11 de julho de 2005

CARACTERÍSTICAS	UNIDADES	LIMITES				MÉTODOS	
		CAP 30-45	CAP 50-70	CAP 85-100	CAP150-200	ABNT	ASTM
Penetração (100 g, 5s, 25°C)	0,1mm	30 - 45	50 - 70	85 - 100	150 - 200	NBR 6576	D 5
Ponto de amolecimento, mín	°C	52	46	43	37	NBR 6560	D 36
Viscosidade Saybolt Furol	s					NBR 14950	E 102
a 135 °C, mín		192	141	110	80		
a 150 °C, mín		90	50	43	36		
a 177 °C		40 - 150	30 - 150	15 - 60	15 - 60		
OU							
Viscosidade Brookfield	cP					NBR 15184	D4402
a 135°C, SP 21, 20 rpm, mín		374	274	214	155		
a 150 °C, SP 21, mín.		203	112	97	81		
a 177 °C, SP 21		76 - 285	57 - 285	28 - 114	28 - 114		
Índice de susceptibilidade térmica (1)		(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)	(-1,5) a (+0,7)		
Ponto de fulgor mín	°C	235	235	235	235	NBR 11341	D 92
Solubilidade em tricloroetileno, mín	% massa	99,5	99,5	99,5	99,5	NBR 14855	D2042
Ductilidade a 25° C, mín	cm	60	60	100	100	NBR 6293	D 113
Efeito do calor e do ar (RTFOT) a 163 °C, 85 min		D 2872					
Varição em massa, máx (2)	% massa	0,5	0,5	0,5	0,5		
Ductilidade a 25° C, mín	cm	10	20	50	50	NBR 6293	D 113
Aumento do ponto de amolecimento, máx	°C	8	8	8	8	NBR 6560	D 36
Penetração retida, mín (3)	%	60	55	55	50	NBR 6576	D 5

2.9 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.

O agente melhorador de adesividade é um composto orgânico tensoativo que adicionado ao CAP em misturas asfálticas, tem a função de conferir a aderência do ligante às superfícies dos agregados que, por características mineralógicas, tenham deficiência de adesividade, além de permitir uma durabilidade maior da massa asfáltica devido à sua maior resistência à desagregação. O objetivo é garantir melhor desempenho do pavimento.

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. Spin Coating

O método de “spin-coating” esquematizado na Figura 14 resume-se em depositar gotas de uma solução sobre um substrato aquecido que apresenta um movimento de rotação. Ocorre a evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição.

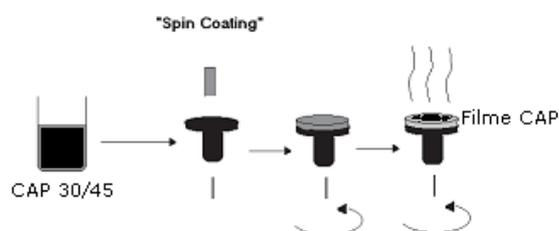


Figura 14- Esquema do processo de obtenção de filmes por “spin-coating”

As amostras de asfalto serão tratadas para a obtenção de filmes através dessa técnica que possibilita o controle da espessura. Outros fatores que podem determinar a espessura dos filmes são: concentração dos reagentes, velocidade de deposição, solvente e umidade atmosférica.

3.2. Separação de maltenos e asfaltenos

É de importância significativa o processo de separação de maltenos e asfaltenos e a posterior determinação do teor destas frações na amostra de asfalto que será estudada.

Para que esta separação seja feita, a amostra é submetida primeiramente a refluxo com n-heptano, que como foi citado anteriormente é um solvente capaz de solubilizar somente a fração maltênica. A fração de asfalto é então precipitada e através de uma filtração à vácuo separada dos maltenos. Usa-se tolueno para solubilizar o asfalto precipitado.

Os solventes são evaporados com o uso de um evaporador rotatório. E sendo assim é possível obter o teor de cada uma das frações asfálticas.

É importante destacar que os asfaltenos em conjunto com as resinas constituem a fase dispersa dos óleos brutos, enquanto que os maltenos (saturados e aromáticos) constituem a fase contínua. A precipitação dos asfaltenos depende da estabilidade destes complexos sistemas coloidais. A composição atua como a principal responsável pela causa da deposição dos asfaltenos. Na figura 15 segue uma seqüência esquemática da forma como ocorre a precipitação dos asfaltenos devido a introdução de um solvente no meio (Belon *et al.*, 2007).

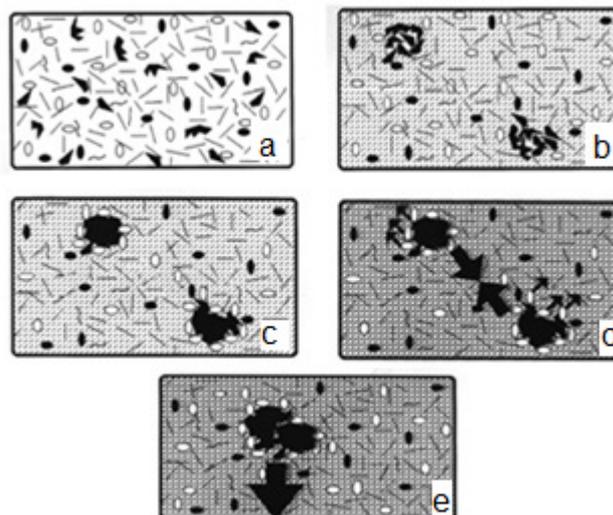


Figura 15 – Esquema de flocculação e deposição dos asfaltenos (a) estrutura micelar (b) adição do solvente (c) início da flocculação dos asfaltenos (d) aglomeração (e) precipitação dos asfaltenos (Belon *et al*, 2007 , adaptada)

3.3. Microscopia ótica

A observação das estruturas encontradas na natureza utilizando microscopia ótica, como uma extensão natural da observação a olho nu, representou papel importante no surgimento das ciências naturais e continua sendo uma técnica importante em inúmeras ciências. A partir de 1863, quando Sorby apresentou à Royal Society suas observações sobre as estruturas dos aços, a observação dos materiais por microscopia ótica esteve sempre presente no centro do conjunto das tecnologias e de campos da ciência que viriam a se aglutinar no que hoje é conhecido como “Ciência e Engenharia dos Materiais”.

O microscópio ótico tem basicamente dois conjuntos de lentes, a ocular(que fica próxima ao olho do observador ou dispositivo fotográfico) e a objetiva (que fica perto

do objeto a ser examinado). Unindo os dois conjuntos de lente um tubo ótico com “comprimento ótico” padronizado, geralmente com 160 mm. Na pratica microscópios modernos têm um grande numero de outros elementos óticos incorporados ao caminho da luz dentro do “tubo”, como filtros, analisadores, prismas, espelhos, lentes “zoom”, etc. A figura 16 mostra o esquema de um microscópio moderno, indicando os diversos elementos

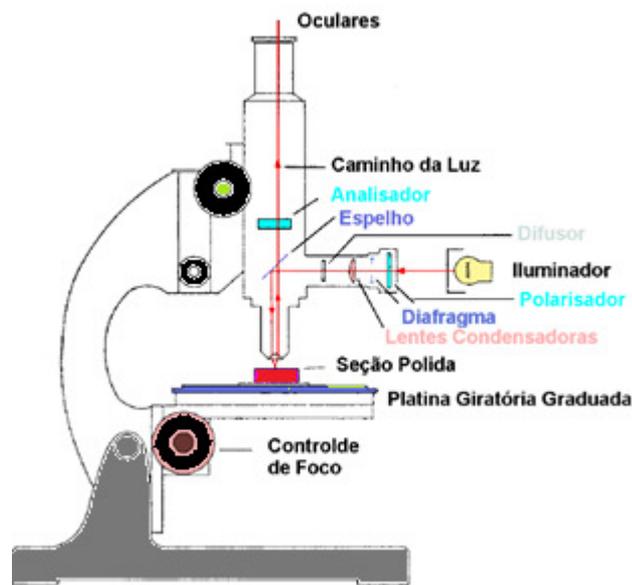


Figura 16 – Esquema de um microscópio ótico (adaptada Goldstein)

3.4. Microscopia de força atômica (AFM)

Nos anos 80 teve início o desenvolvimento de um grupo de técnicas microscópicas que recebeu a denominação de microscopias de varredura de sonda (MVS ou “scanning probe microscopy - SPM”). Scanning Probe Microscopy (SPM) é uma família de microscópios onde uma sonda ou agulha varre a superfície da amostra, registrando ponto a ponto algum tipo de interação. A cada tipo de interação a microscopia recebe um nome específico.

Todas as modalidades da microscopia de ponta de prova fazem uso de um conjunto de cerâmicas piezoelétricas para varredura (scanner), como representado na figura 17, que tem a propriedade de realizar deslocamentos a nível subnanométrico com alta precisão através da aplicação de uma voltagem entre dois eletrodos .

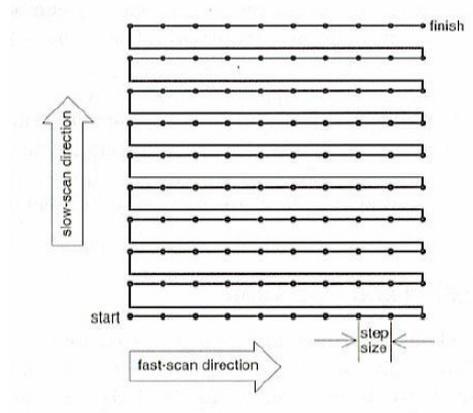


Figura 17 – Varredura do scanner

Aplicando-se potenciais elétricos podemos realizar varreduras nas direções x e y e também movimentar a sonda na direção perpendicular a superfície (direção z) para percorrer a amostra de forma a se obter uma imagem.

Compreender o princípio de funcionamento do microscópio de força atômica é fundamental para entender as sua gama de aplicações. Ele trabalha de forma semelhante a uma agulha de toca disco antigo, onde, no lugar da agulha (probe), se encontra o cantilever, que consiste de uma haste flexível em cuja parte inferior é crescida uma ponta com dimensão de poucos microns.

Durante esta varredura, é utilizado um sistema de alinhamento com feixe de laser que incidindo sobre o cantilever e refletindo em um sensor de quatro quadrantes, que fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle, que

corrige a posição do cantilever de forma a manter a força constante com a amostra, durante a varredura e permitir a obtenção da imagem.

Um esquema de um microscópio de força atômica está apresentado na *Figura 17*. Observa-se que um AFM contém:

- Ponteira para analisar a superfície da amostra com alguns microns de comprimento e de diâmetro na ponta menor que 10nm;
- 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.

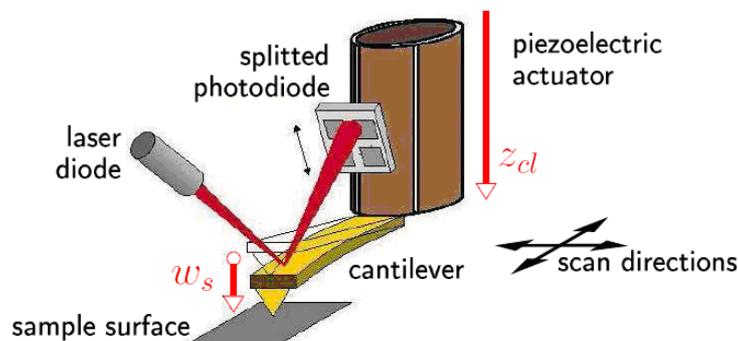


Figura 17 – Funcionamento do AFM

Forças repulsivas e atrativas surgem entre os átomos da ponteira e da amostra. O gráfico apresentado na figura 18 apresenta essas forças:

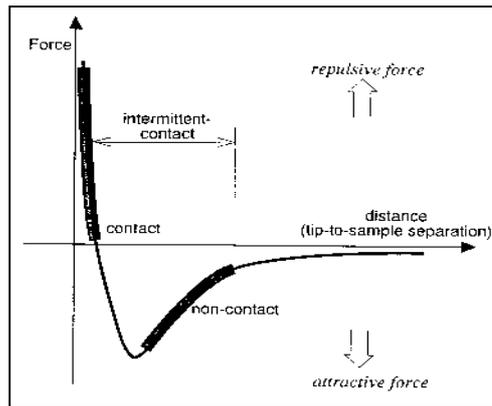


Figura 18 – Gráfico força x distância

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

- 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 AFM 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 19*.

O modo contato intermitente (a haste vibra na frequências próximas à frequência de ressonância) a amplitude de vibração é mantida constante 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 (quando por exemplo, a amostra é muito frágil e é suscetível de sofrer danos pela agulha) . 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 19*:

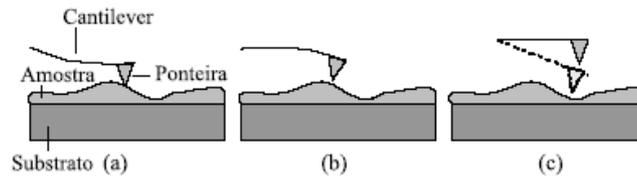


Figura 19 - Representação esquemática dos modos de operação em AFM: (a)

modo contato, (b) modo não-contato e (c) modo intermitente

3.5.– Medidas de Adesividade e Módulo de Elasticidade com AFM

Através de curvas de força por distância é possível perceber as relações de interação entre a ponteira e a amostra. Neste tipo de análise a agulha é aproximada da amostra e as forças atrativas e repulsivas se referem a interação entre os átomos da ponteira e da amostra.

Há vários tipos de informação que pode ser obtidos da curva força-distância. Observando a figura 20, 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.

Fatores que modificam a curva:

- Temperatura, umidade relativa do ar
- Hidrofobicidade ou Hidrofilicidade da amostra
- Possibilidade de deformação plástica da amostra
- Atração entre a ponteira e a amostra

Dados que podem ser tirados da curva:

- Dureza local
- Adesão local
- Deformação plástica

Durante um ensaio de curva de força por distância por 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. 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.

3.6- Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR)

A Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier, o FTIR, permite a determinação automatizada dos parâmetros de maior importância na caracterização de amostras no geral. Já que o espectro obtido possui para energias características uma banda de vibração referente a um tipo de ligação presente na amostra analisada. Sendo uma metodologia que:

- origina rapidamente informações sobre a amostra (30 s / amostra),

- não é poluente,
- não necessita de pessoal especializado para ser operada em rotina,
- é versátil, podendo ser direcionada para outras determinações complementares,

A metodologia de análise por FTIR não constitui um processo de análise absoluto. Essa técnica pode ser usada para identificação e caracterização de compostos inorgânicos, orgânicos e poliméricos. O que se mede nesta análise, essencialmente, é a fração da energia transmitida ou absorvida em relação à incidente em determinado comprimento de onda ou número de onda, sendo eles referentes a grupos funcionais.

3.7 – Ângulo de Contato

O ângulo de contato também pode ser denominado ângulo de molhabilidade. Por isso é importante conceituar molhabilidade, que seria a tendência de um líquido espalhar-se sobre uma superfície e é medida pelo ângulo de contato entre o líquido e a superfície.

Para uma gota em equilíbrio com seu vapor e em contato com uma superfície sólida, observa-se a existência de uma linha comum para as três fases, conhecida como linha de contato. Essa configuração origina a definição macroscópica do ângulo de contato μ , como sendo o ângulo resultante entre a linha tangente à interface líquido-vapor e a linha paralela à superfície do sólido. (Wolf *et al*, 2004)

Num sentido microscópico, a molhabilidade de uma superfície sólida é o resultado das interações moleculares existentes entre ambos os fluidos e o substrato sólido, se revelando como a relação entre forças de coesão e adesão.

Nota-se que a medida que as forças de adesão são aumentadas em relação as forças de coesão, mais afinidade a superfície sólida terá pela fase líquida (com maior densidade), ou seja, menor será o ângulo de contato. Este resultado tem sido confirmado

por simulações da dinâmica molecular de fluidos simples (Shan *et al* 1993, Sikkenk *et al* 1987), nos quais as moléculas interagem entre si por meio de potenciais de interação simplificados.

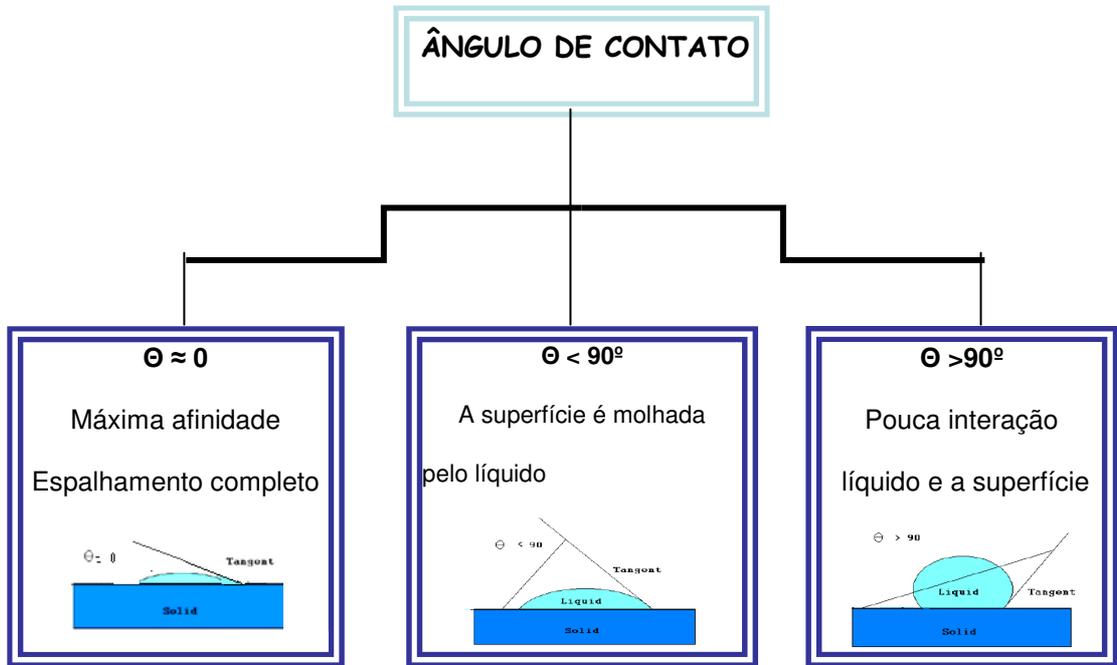


Figura 21 - Fluxograma para ângulo de contato

Na figura 22 é possível perceber que a interação entre o líquido é modelada por vetores onde:

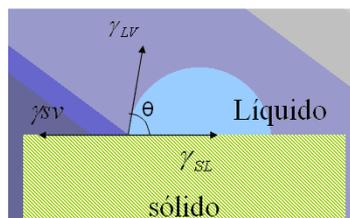


Figura 22 -Definição do ângulo de contato (θ) entre uma gota líquida e uma superfície plana e horizontal.

- γ_{LV} - Tensão Superficial do líquido em equilíbrio com o vapor

- γ_{SL} - Energia da interface sólido – líquido.
- γ_{SV} - Energia de superfície do sólido apenas quando este se encontra no vácuo

Através da análise da figura 22 é possível obter a equação de Young:

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \qquad \gamma_S - \gamma_{SV} = \pi_e$$

Onde, θ é o ângulo de contato obtido na análise, γ_S 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).

π_e pressão de espalhamento

É importante destacar que a adsorção de vapor em sólidos de baixa energia de superfície, como é o caso dos polímeros, é **desprezível**.

$$\text{Logo } \gamma_{SV} = \gamma_S$$

Trabalho de adesão, W_a , entre o sólido e o líquido pode ser expressa pela

equação de Dupré :

$$W_a = \gamma_{LV} + \gamma_{SV} - \gamma_{SL}$$

Equação Young-Dupré:

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

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

$$W_a = 2\gamma LV$$

Logo $\theta = 0$ 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.

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.

Capítulo 4

Revisão Bibliográfica

4.1 Morfologia do asfalto por microscopia de força atômica

Masson *et al* (2005), discutiu em seu estudo a análise por microscopia do asfalto, pois este era um material muito pouco estudado por microscopia por sua opacidade e propriedades adesivas. Com o advento das microscopias avançadas o estudo, que antes se limitava aos asfaltenos após a precipitação por solventes, se tornou possível para o asfalto no estado sólido e assim viabilizou o estudo das morfologias superficiais do asfalto, e possibilitou estudos das frações constituintes do betume.

A partir daí surgiram observações de uma estrutura cuja aparência de abelhas (“bees”) tinham como características protuberâncias e depressões, que os autores denominaram de fase catana.

Masson *et al* (2005) 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 4 referente as características dos betumes estudados neste artigo (MASSON *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.

Nas imagens obtidas por AFM foi possível perceber 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).

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 5 fornece alguns detalhes da fase catana nos betumes onde foi observado.

Tabela 5 - Características da fase catana nos betumes (MASSON *et al.*, 2005 adaptada).

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, bees isolados MA, bees dependentes

No betume PC, foi observado não somente a fase catana, mas também outras fases. 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, mas ausente nas fases catana, peri-fase e para-fase dos betumes AAS e ABA (não apresentado).

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.

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 .

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 μm , boa dispersão em contraste com outros betumes e uma matriz não homogênea .

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. As imagens de topografia indicaram que os domínios existentes são ligeiramente proeminentes na superfície, como apresentado pelo betume AAM. Os domínios dispersados neste betume não foram homogêneos na composição. Eles contêm menores domínios em flocos visíveis e escuros. Interessantemente, a fase contínua contém a sal-fase. A fase contínua no betume AAZ 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 pela topografia. 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.

4.2- Estudo do asfalto a altas temperaturas com o AFM

Moraes *et al* (2009) observaram a caracterização microestrutural das amostras por AFM com microscópio JPK. Através do SARA do CAP foi possível perceber o teor de 12% de asfaltenos. Observou-se a região denominada catana onde protuberâncias e depressões características dos bees foram observadas como mostra a figura 23.

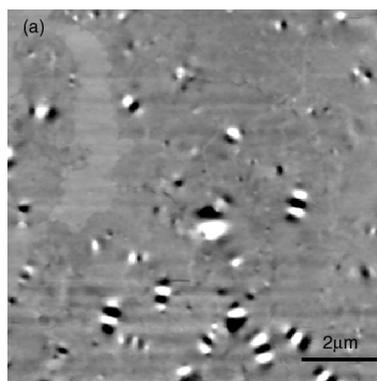


Figura 23 –Estrutura denominada bee (Moraes *et al*,2009)

A amostra então foi aquecida de 25°C até 50°C em uma taxa de 0.3°C/min, a temperatura foi mantida em 50°C durante 83 minutos e, em seguida, a amostra foi resfriada de volta a 25°C no mesmo ritmo. A partir da figura 3, pode-se observar que, após tratamento térmico, a fase escura se tornou claramente não contínua formando uma rede de partículas que é de até 3 Nm superior ao da matriz, apresentando um tamanho de partícula típica de 100 nm até 200 nm. Foi observado que a morfologia da abelha observados na superfície da amostra de betume analisado é muito dependente da temperatura e do tempo, bem como o aquecimento que a amostra foi submetido. A

superfície da amostra, como observado por microscopia de força atômica (AFM), apresenta três fases distintas: a fase de abelha, uma matriz em torno das abelhas e, finalmente, uma fase dura dispersa na fase macia. Ambos, o perfil de abelhas, bem como a distribuição das duas fases da matriz dependem fortemente sobre a do tipo de aquecimento da amostra. Amostras recentemente preparadas, observada à temperatura ambiente, logo após um processo de aquecimento suave vai apresentar uma maior densidade da fase mais dura na superfície. Esta fase não é mais uma fase contínua, mas é composto de características de 100 nm de diâmetro. Esses recursos podem estar relacionados com a dispersão de asfaltenos na matriz maltênica. Após o aquecimento, a fase de asfaltenos será a fase predominante sobre a superfície, como observado nas figuras 24 e 25. Quando o aquecimento é lento o suficiente os asfaltenos floculam. Com a redução da temperatura, as cadeias lineares da parafina precisa de tempo para induzir as forças de Van de Waals entre elas e promover o alinhamento e organização, a fim de induzir a formação dos cristais de parafinas. A redução da temperatura também provoca a agregação de asfaltenos para as parafinas. O tempo é um parâmetro fundamental na agregação de asfaltenos porque as moléculas precisam estar mais perto de si, do ponto de vista estrutural, para permitir a inter e intra associações moleculares, resultantes das atrações polar, pontes de hidrogênio e ligações $\pi - \pi$.

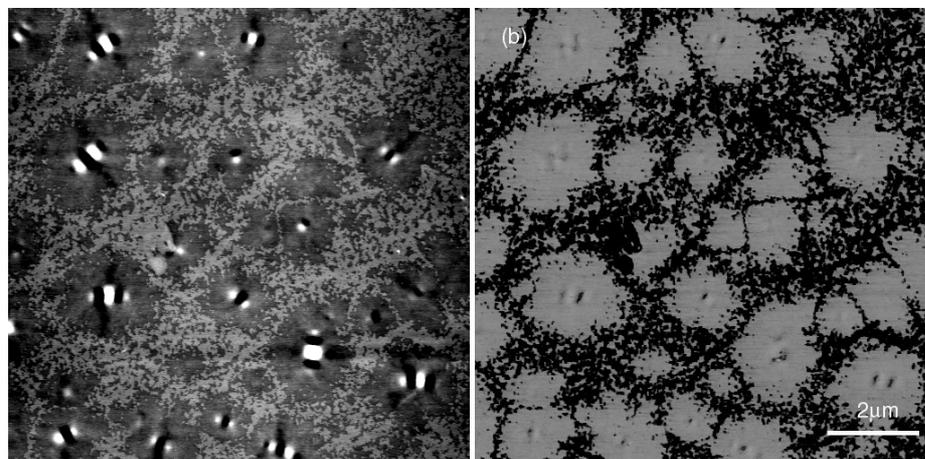


Figura 24 : Ação da temperatura(Moraes *et al*,2009)

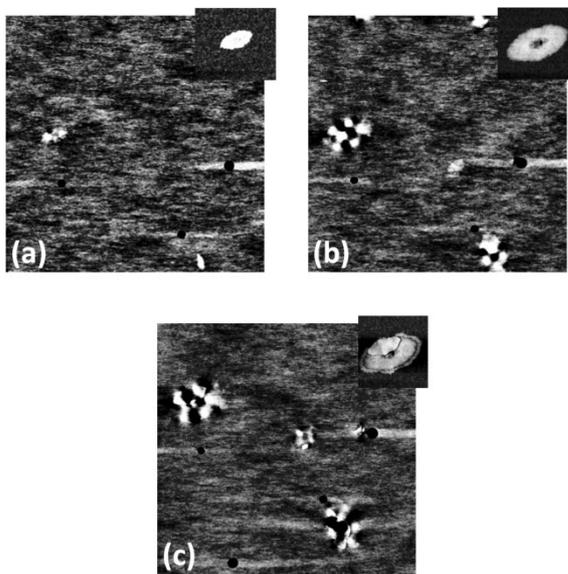


Figura 25 : Morfologia do CAP após tratamento térmico(Moraes *et al*,2009)

4.3 – Efeito de Aditivos na Solubilização de Asfaltenos

Fernandes *et al* (2006) observaram as estruturas químicas dos asfaltenos que possuem uma cadeia lateral de quinze carbonos com grau de insaturação variando de completamente saturado a três insaturações, o que lhe propicia um efeito bastante pronunciado na estabilização e solubilização de asfaltenos.

Este trabalho teve por objetivo avaliar o efeito dos aditivos lauril sulfato de sódio, cera de carnaúba e líquido casca da castanha de caju (LCC), como agentes de solubilização de asfaltenos provenientes do ligante asfáltico 50/70 processado na Lubnor, Fortaleza-Brasil. Em adição, o trabalho visa caracterizar o comportamento dos asfaltenos isolados, no ligante asfáltico e na presença dos aditivos por microscopia de força atômica (AFM).

Para isso partiu-se da separação dos asfaltenos e utilizou-se aditivos na solubilização de asfaltenos. O efeito dos aditivos: líquido da casca da castanha do caju (LCC), da cera de carnaúba (CERA) e do lauril sulfato de sódio (LSS), como agentes de solubilização de asfaltenos, foram analisados qualitativamente. O aumento da absorvância é proporcional ao aumento da concentração de asfaltenos no sobrenadante e caracteriza uma maior dissolução dos asfaltenos em n-hexano.

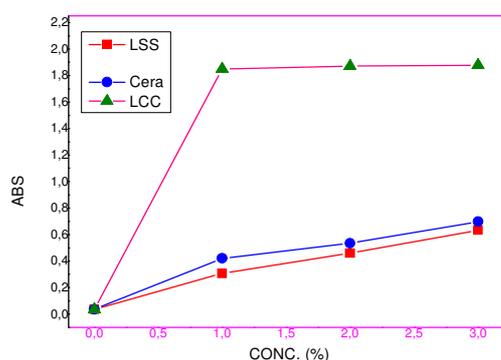


Figura 26 – Efeito do aditivo na solubilização dos asfaltenos (Fernandes *et al* (2006) – adaptada)

De acordo com o gráfico obtido os resultados mostram que os aditivos naturais apresentaram melhor desempenho no processo de solubilização dos asfaltenos. O LCC apresentou o melhor resultado, seguido da cera de carnaúba. Por último o “surfactante” comercial lauril sulfato de sódio.

Estes resultados indicam que substâncias de ocorrência natural como a cera de carnaúba e o LCC podem ser utilizados como aditivos na estabilização e/ou solubilização dos asfaltenos, provavelmente, com maior eficiência que alguns aditivos comerciais.

Microscopia de Força Atômica

Nas imagens por AFM é possível perceber uma área sobre a superfície do filme de ligante asfáltico puro depositado sobre a mica. É possível visualizar em destaque um perfil conhecido como “*perfil de abelha*” já reportado na literatura como atribuído à estrutura dos asfaltenos. Foram analisadas as alturas A e largura L destas estruturas, com valores médios encontrados de aproximadamente 0,037 μm e 1,06 μm , respectivamente.

Na superfície do ligante asfáltico modificado com polímero EVA 4% e 2% de LCC nota-se a presença de partículas de grande calibre relativa ao polímero. Observa-se ainda a fase com *perfil de abelha* relativa aos asfaltenos, contudo em menor número e dispersa no meio das partículas mais altas. Medidas de A e L médias já citadas anteriormente resultaram em 0,028 μm e 1,13 μm , respectivamente.

A análise do filme de EVA depositado sobre a superfície da mica demonstrou o diâmetro médio dessas partículas foi encontrado em torno de 0,97 μm . Já das partículas presentes na mistura de ligante asfáltico e EVA a 4%, o diâmetro médio ficou em torno de 1,15 μm . A porcentagem de aumento foi de 15,6%. Este fato demonstra o intumescimento do polímero que, provavelmente, adsorveu parte da fração maltênica do ligante, mudando, portanto, a proporção relativa dos componentes do ligante.

Foi possível também observar a organização micelar dos asfaltenos na presença de clorofórmio. Os asfaltenos no ligante encontram-se geralmente estabilizados por resinas, num estado de perfeito equilíbrio coloidal. Além das resinas, alguns solventes orgânicos também podem estabilizar os asfaltenos, entre estes os solventes orgânicos benzênicos e o clorofórmio.

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

Germinario *et al.*(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.

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.

A rugosidade acentua-se com o passar do tempo assim como a dureza na superfície. Na relação da rugosidade X tempo e da fase X tempo. Tanto a rugosidade como a fase mostra seus valores crescentes com o tempo.

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 nanômetro e em um nível do micron.

A auto-organização conduz à formação de micelas, a floculação (figura 27) e à formação do colóide estéricos.

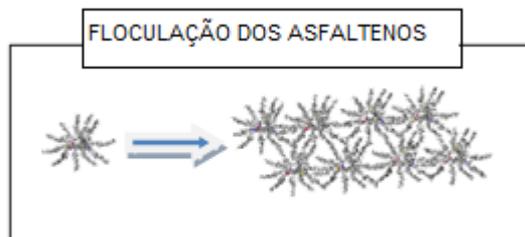


Figura 27 – Floculação dos asfaltenos (Germinario et al. 2002, adaptada).

Um aumento na concentração de asfaltenos conduz a um aumento no tamanho das micelas e o endurecimento do asfalto.

4.5 – 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 AFM e SEM com ajuda da Microscopia de Fluorescência para melhor entendimento das mudanças estruturais ocorridas em asfalto quando adicionado polímero.

Através do AFM 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 o de força atômica. Apesar da baixa resolução, os estudos revelaram uma rede de moléculas asfaltenicas 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 AFM, com estrutura de redes formadas por fases lisas e ásperas e superpostas por uma estrutura periódica (“bee”) *Estruturas tipo “bee” são*

visíveis, simetricamente alinhadas com uma alternância típica clara e escura (linhas) de 120-200 nm de largura.

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

Obteve-se também imagem de asfaltos ligados por Microscopia de Fluorescência onde as partículas pretas são agregados de partículas de asfaltenos.

As imagens do asfalto ligado ao polímero foram também adquiridas pelo SEM. A forma dos agregados foi modificada provavelmente pela saída do óleo. A presença de polímeros na mistura de asfalto resulta na formação de agregados redondos 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 AFM é ainda adesão da agulha para a amostra. A viscosidade destes sistemas a temperatura ambiente é muito alta, então uma diminuição na temperatura quando se observa estas amostras, poderiam ser a solução para aumentar a resolução da microscopia de força atômica.

4.6 – Medidas de ângulo de contato

Negulescu *et al.* (2005) em seu artigo adicionou no asfalto AC30 um copolímero e um agente stripping. 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.

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 6). 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 6- Ângulos de contato com os líquidos: água e formalmida (Negulescu et al., 2005, adaptada)

<i>Amostra</i>	<i>θ água</i>	<i>θ formalmida</i>
<i>AC-30</i>	103.9	79.5
<i>AC-30 + copolímero</i>	96.3	86.2
<i>AC-30 + agente stripping</i>	80.6	76.0

4.7 - Identificação dos componentes microestruturais do asfalto por AFM

Jager *et al* (2004) em seu artigo descreve a grande variação dos ligantes asfálticos, resultando nas variações dos constituintes e composição. Microscopia de

força atômica foi usada tanto para obter a topografia da superfície ou propriedades de resistência e adesão do asfalto.

A forma de abelha (“bee”) é observada por AFM, mostrando protuberâncias e vales na topografia da superfície.

O mapa de força foi feito e assim foi determinado a resistência e adesão em quatro regiões diferentes nas amostras de asfalto como mostra a figura 28.

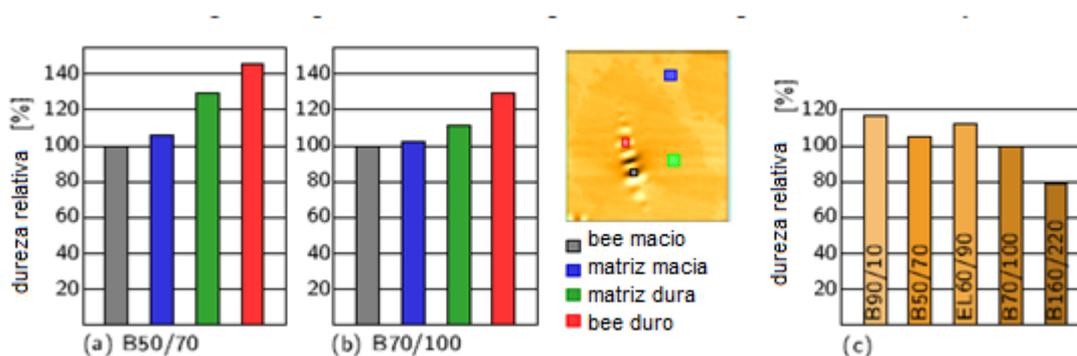


Figura 28: Valores médios de resistência à deformação[%] das quatro fases do CAP (a) B50/70 e (b) B70/100; (c) média de resistência à deformação [%] para os diferentes asfaltos (Jager *et al* (2004) – adaptada)

Em ordem de estabilidade, a interação química-mecânica entre a estrutura (quatro fases), asfaltenos e resinas se comportam como um material sólido, resultando no aumento da resistência e dureza. A matriz macia, pode ser composta por saturados e aromáticos. Foi possível também observar que a forma de abelha (“bee”) possui uma estrutura conectada em seus diversos constituintes onde esses emergem e são imersos na superfície do asfalto.

4.8 - Medidas de viscosidade, microscopia ótica e impedância elétrica na determinação da precipitação de asfaltenos em petróleos brasileiros.

Garreto *et al* (2006) deu enfoque na flocculação dos asfaltenos e ação de solventes. A formação de fases sólidas durante as operações de produção e refino do petróleo pode provocar sérios prejuízos e os asfaltenos são frações pesadas de petróleos com tendências para precipitação e deposição. Uma melhor compreensão do comportamento dos asfaltenos é essencial para reduzir os impactos negativos causados por estas frações. Medidas do início de precipitação dos asfaltenos, em geral são executadas em condições distintas das encontradas durante a produção, e também, verificam-se erros bastante significativos para petróleos com baixos teores de asfaltenos e com partículas de outras naturezas em suspensão.

Foi feita então uma avaliação de diferentes técnicas para determinação do início de precipitação dos asfaltenos em nove amostras de petróleos brasileiros com características diferentes. As amostras de petróleos foram designadas P1- P9. Através de microscopia ótica (microscópio Olympus BX51/BX52) observou-se nos petróleos a presença de partículas sem a aparência fractal característica dos asfaltenos. O início de precipitação foi induzido pela adição de heptano ao sistema petróleo tolueno (2:1) e determinado por microscopia ótica e viscosimetria, ambas à temperatura de $(28 \pm 1)^{\circ}\text{C}$. As medidas de viscosidade cinemática foram executadas em viscosímetros capilares (Cannon-Fenske). O início de flocculação dos asfaltenos representa um aumento da viscosidade do sistema devido ao aumento do volume de sólidos em suspensão.

Na Tabela 7 encontram-se os valores de início de precipitação dos asfaltenos para vários petróleos. Em geral verificou-se uma boa concordância entre as determinações por microscopia e viscosimetria revelando que flocculação (viscosimetria) ou precipitação trata-se do mesmo fenômeno. Para o petróleo P7 (teor de asfaltenos menor que 5%) não foi possível determinar o início de precipitação, seja pela não ocorrência deste ou pela restrição nas técnicas empregadas, e, neste caso, uma terceira

técnica, a espectroscopia de impedância, será avaliada para uma confirmação mais sustentável. Dentre as duas técnicas, a viscosimetria forneceu em geral valores mais baixos que a microscopia revelando maior sensibilidade ao fenômeno de precipitação.

Tabela 7 - Início de precipitação dos asfaltenos nos petróleo P1 a P9.(Garreto *et al* (2006) – adaptada)

Petróleo	IP (mL /g) Microscopia	IP (mL/g) Viscosimetria
P1	11,2	11,3
P2	7,4	4,2
P3	4,4	2,6
P4	4,8	5,3
P5	4,5	2,3
P6	4,5	5,3
P7	-	-
P8	10,2	8,9
P9	8,1	6,6

4.9. Revisão Crítica e Proposta de Trabalho

Através dos estudos feitos com a literatura, a proposta do trabalho se baseia no estudo morfológico utilizando microscopia de força atômica (AFM), com a qual estruturas denominadas na literatura como “abelhas” encontradas nessa análise (Masson, *et al*, 2005) ainda possuem composição desconhecida. As amostras de CAP são levadas ao AFM para primeiramente ser feita sua análise morfológica superficial. Nesse estudo foram encontradas como esperado estruturas denominadas de abelhas. A partir dessa observação partiu-se para a avaliação da influência dos solventes na composição desses “perfis de abelhas” (Loeber, *et al*, 1996). Através da técnica de AFM será observado se os bees eram constituídos por diferentes materiais. Utilizando a solubilidade das frações nos solvente heptano (maltenos) e tolueno (asfaltenos) se iniciará o estudo das frações que constituem o bee. Primeiramente, ocorrerá o ataque na

superfície do filme de CAP com n-heptano, com o objetivo de solubilizar a fração maltênica e avaliar a interferência dessa solubilização na morfologia da “abelha”. Em seguida, em outro filme de CAP puro, a superfície será atacada por tolueno de forma a também avaliar as possíveis modificações na estrutura da “abelha” e com isso possibilitar conclusões a respeito da composição do perfil de abelha.

É importante também avaliar assim como Jager *et al* (2004), as diferentes regiões do filme de CAP 30/45, associando-as ao maior ou menor módulo de elasticidade.

No estudo da influencia da temperatura na morfologia dos ligantes, Moraes *et al* (2009), demonstrou em seu estudo que a morfologia superficial do asfalto sofre influencias com o aumento gradual da temperatura. Assim, estudar e avaliar essas modificações também se torna fundamental para o presente trabalho.

Capítulo 5

Procedimentos Experimentais

Este capítulo descreve os materiais e métodos utilizados para preparação e análise da amostra de CAP 30/45. Primeiramente é descrito o procedimento de preparo da amostra de CAP para análises por AFM, Microscopia ótica, FTIR e ângulo de contato. Em seguida o procedimento de separação das frações maltênicas e asfaltênicas e determinação do teor de asfaltenos. As frações separadas foram submetidas às mesmas técnicas de análise de superfícies.

5.1- Preparo dos filmes

Materiais:

- CAP 30/45 - Origem da Amostra: REDUC
- Tolueno UV/HPLC Espectrocópico VETEC
- n-Heptano 95% UV/HPLC Espectrocópico VETEC

As amostras do CAP 30/45 foram preparadas seguindo as seguintes etapas segundo o estudo de Moraes *et al* (2009):

Cerca de 5 g de CAP são aquecidas em placa de aquecimento até atingir cerca de 170°C, ponto de amolecimento do CAP. O filme de CAP é obtido pelo método de “spin-coating”, o qual se resume em depositar gotas da solução inicial do asfalto sobre um substrato aquecido (placa de vidro) que apresenta um movimento de rotação, espalhando o asfalto. Ocorre a evaporação dos solventes mais voláteis no momento da deposição.

Os filmes de asfalto obtidos são resfriados a temperatura ambiente e acondicionado

em um dessecador com temperatura e umidade controladas (25°C, 50%) por no mínimo 24 horas para posteriores análises morfológicas.

Para o estudo da influência dos solventes na morfologia das “abelhas” o filme de CAP pronto é atacado com 200 µL de tolueno, para solubilizar a fração asfáltica e para solubilização da fração maltênica o filme de CAP puro é atacado com 200 µL de n-heptano. Os filmes de CAP puro são levados ao spincoating para que assim ocorra o ataque (“spike”) com esses solventes.

5.2 – Separação das frações do Cimento Asfáltico de Petróleo

É de importância significativa o processo de separação de maltenos e asfaltenos e a posterior determinação do teor destas frações na amostra de asfalto que será estudada.

Segundo Duyck *et al*, 2006, para que esta separação seja feita, cerca de 4 gramas da amostra de CAP 30/45 é submetida primeiramente a refluxo com 120 mL n-heptano, durante 1 hora a 95°C que como foi citado anteriormente é um solvente capaz de solubilizar somente a fração maltênica. O heptano contendo a fração maltenica, foi separado por meio de uma filtração à vácuo (figura 29), utilizando uma membrana de éster celulose, 45 mm de diâmetro e porosidade equivalente a 0,45 µm, dos asfaltenos, que por precipitarem ficam retidos no filtro. Usa-se tolueno para solubilizar o asfalto precipitado. As soluções, cada qual com a fração específica, são levadas ao evaporador rotatório (figura 30) onde o solvente é evaporado restando somente as frações para análises posteriores.

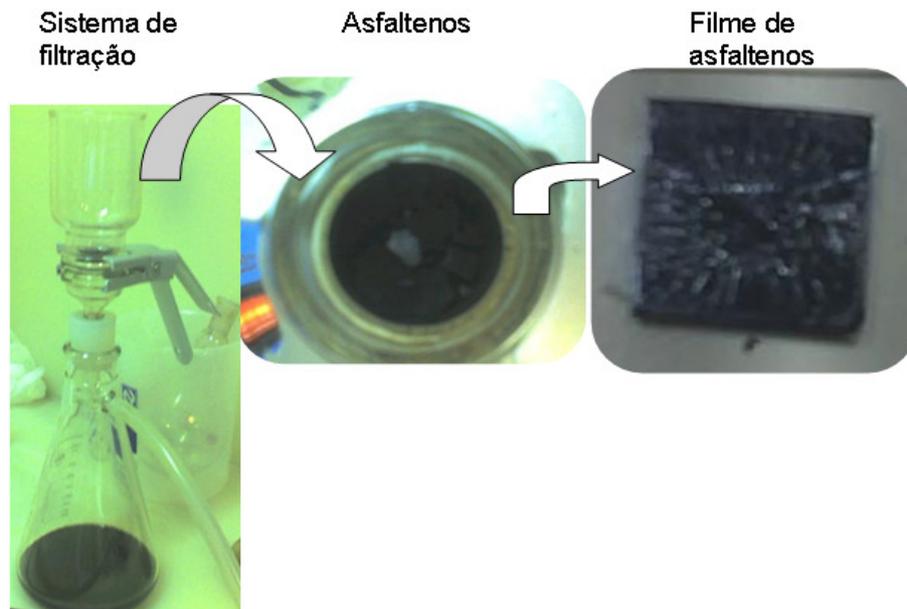


Figura 29 – Sistema de Filtração utilizado para separar os asfaltenos precipitados da solução de n-heptano e maltenos.



Figura 30 - Evaporador Rotatório utilizado no procedimento de separação

Para o estudo das morfologias dos asfaltenos e maltenos, após o procedimento

de separação das frações, os filmes são preparados por casting, onde as frações são vertidas na placa de vidro e o solvente residual é evaporado.

É possível também verificar o teor de asfalto na amostra de CAP 30/45 e assim compará-lo com o seu SARA oferecido pela PETROBRAS. Este padrão tem como objetivo padronizar as ações analíticas para determinação semiquantitativa de hidrocarbonetos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA) por cromatografia em camada fina e detecção por ionização de chama.

A tabela 8 apresenta a composição química típica SARA de um asfalto usado para fins rodoviários(Liberatori, 2006):

Tabela 8 - Composição Química Típica de um Asfalto (Liberatori, 2006 – adaptada)

FRAÇÃO	TEOR E PESO MOLEC. MÉDIO	NATUREZA QUÍMICA
Saturados	5 a 20% - 200 a 5000	Apolar
Aromáticos	40 a 65% - 200 a 3000	Apolar
Resinas	15 a 30% - 500 a 50000	Aromáticos polares
Asfaltenos	5 a 25% - 10^3 a 10^5	Poliaromáticos polares

Na tabela 9 temos um SARA fornecido pela PETROBRAS. É possível perceber que para o CAP 30/45 o teor de asfaltenos está em torno de 11%.

Tabel 9– SARA CAP 30/45 - REDUC – CENPES / PETROBRAS

Origem			CAP 30/45
Nº da amostra	753/02	754/02	755/02
ENSAIOS	RASF	EABS	5% EABS
Teor de asfaltenos, %p/p	11,7	< 0,5	-
Teor de enxofre, %p/p	-	3,7	-
Carbono aromático, %			-
Fracionamento químico, %			
Saturados	2,6	11	2,5
Aromáticos	42	54	42,6
Resinas	45	34	44,4
Asfaltenos	11	1,1	10,5
Teor de parafinas	Não há fusão	Não há fusão	-
Teor de metais V/Ni/Fe, ppm	140/ 40/ 9	-	-
Viscosidade a 60°C, P	7197	405,7	3814
Penetração a 25°C, 100g, 5s, dmm	25	-	35
IST	- 1,4	-	- 1,5
Origem			CAP 30/45

No procedimento de separação utilizado no presente trabalho também foi possível verificar o teor de asfaltenos presente na amostra de CAP 30/45. A determinação é feita após a evaporação do tolueno, da mistura tolueno e asfalto, que

ocorre no evaporador rotatório. Após este procedimento, a fração asfaltenica é pesada e assim é possível determinar o teor de asfalto na amostra analisada. O teor encontrado para amostra em questão, foi de 13%, valor este que possui uma diferença percentual em torno de 16%, em comparação com o SARA obtido pelo CENPES.

5.3 – Microscopia Ótica

Foi utilizado o microscópio ótico Olympus BX60M, como mostra a figura 31, para as análises morfológicas dos filmes feitos com as frações maltênicas e asfaltenicas após o processo de evaporação. O microscópio é integrado ao computador e através do software Snap as imagens são fotografadas e tratadas no computador. Foram realizados zoom de 25, 50, 100, 200 vezes o tamanho real da região analisada, todas obtidas à temperatura ambiente.



Figura 31 – Microscópio Ótico Olympus utilizado nas análises morfológicas

5.4 – Microscopia de Força Atômica

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 puro, e das frações de asfaltenos e maltenos foram obtidas pelo modo contato intermitente à temperatura ambiente. Para a determinação do mapa de adesão após a obtenção da 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 μm . 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.

Para o estudo do efeito da temperatura na morfologia dos filmes foi utilizado um dispositivo acoplado ao AFM que possui um controlador de temperatura permitindo fazer a leitura no microscópio e analisar a variação da estrutura morfológica do filme em função da variação da temperatura.

5.5 – Infravermelho com Transformada de Fourier - FTIR

Os espectros de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos usando o espectrofotômetro PerkinElmer 1720-X na região entre 4000-400 cm^{-1} , através da técnica de refletância interna múltipla (MIR). Este equipamento situado no Laboratório de Apoio Instrumental – LAPIN, no Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano forneceu os espectro dos asfaltenos e maltenos que foram obtidos por meio de filme vazado diretamente sobre pastilhas de KBr e o espectro do CAP 30/45 puro obtido pela medição direta da amostra num suporte específico do equipamento.

5.6 - Medidas de ângulo de contato das amostras

Foi empregado o goniômetro Ramé-Hart, modelo NRL, operado em ar e a temperatura ambiente. As medidas de ângulo de contato foram feitas a partir de três líquidos: um polar (água) e outros dois apolares (tolueno e n-heptano). 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. Foi também feito o estudo de energia de superfície para observar o comportamento do CAP em função da temperatura

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 – Separação dos maltenos e asfaltenos

Como já discutido anteriormente a determinação do teor de asfaltenos e maltenos nas amostras a serem estudadas é muito importante para análises conclusivas no AFM. Quantificar o teor de asfaltenos é muito importante, pois esta quantidade e as características dos asfaltenos influenciam nas propriedades físicas e reológicas das misturas, sendo os asfaltenos responsáveis pela viscosidade do ligante. O comportamento do asfalto depende se o mesmo é pobre em componentes leves e exibe maior teor de asfaltenos pois é possível verificar a coagulação ou precipitação dos asfaltenos.

O método de separação foi eficiente e foi possível assim obter filmes constituídos apenas das frações fundamentais do CAP 30/45. Para obter o teor de asfaltenos na amostra a determinação é feita após a evaporação do tolueno, da mistura tolueno e asfalto, que ocorre no evaporador rotatório. Após este procedimento, a fração asfáltica é pesada e assim é possível determinar o teor de asfalto na amostra analisada. O teor encontrado para amostra em questão, foi de 13%, valor este que possui uma diferença percentual em torno de 16%, em comparação com o SARA obtido pelo CENPES. A diferença de valores pode surgir, por exemplo, pela evaporação incompleta do solvente, que seria o provável motivo da diferença de valores encontrados.

Os filmes de maltenos e asfaltenos foram produzidos pelo método de deposição por “casting”, onde o filme é vertido sob o substrato, ou seja, o vidro na dimensão 1 cm x 1 cm e ocorre a evaporação do solvente residual.

Na figura 32, é possível observar nitidamente que o filme 1 cm x 1 cm constituído da fração maltênica é homogêneo enquanto que o filme constituído pela fração asfáltica apresenta muita trinca e deformações perceptíveis a olho nú.



(a)

(b)

Figura 32 – Imagens fotográficas dos filmes 1 cm x 1 cm de(a) maltenos (b) asfaltenos

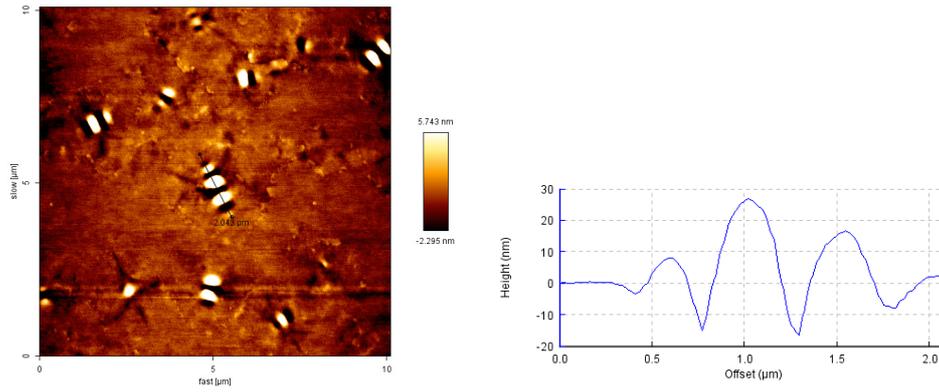
6.2 – Análises morfológicas dos filmes de CAP puro e filmes de CAP com ataque superficial de solventes por AFM

Para o estudo morfológico do filme de CAP foi utilizada a técnica de microscopia de força atômica (AFM), que tem como princípio básico fazer uma varredura no filme em questão utilizando um sistema de alinhamento com feixe de laser que incidindo sobre o cantilever e refletindo em um sensor de quatro quadrantes, fornece informação de posição para o sistema de realimentação e controle, que corrige a posição do cantilever de forma a manter o contato com a amostra, durante a varredura e permitir a obtenção da imagem.

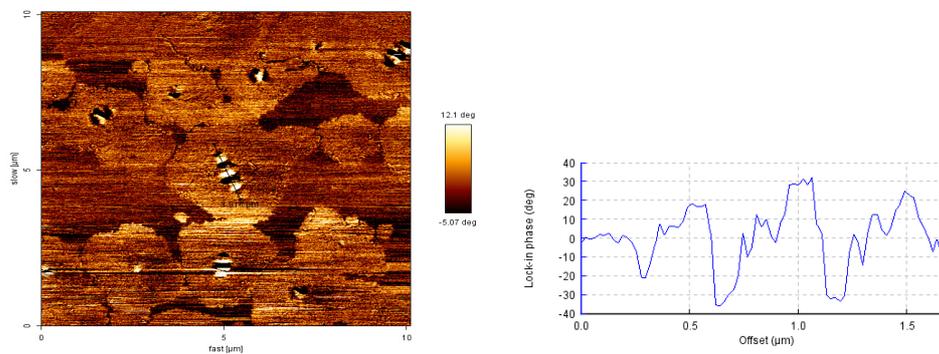
O estudo morfológico realizado nesse trabalho foi baseado na microscopia de força atômica (AFM), onde estruturas denominadas na literatura como “abelhas” encontradas nessa análise (Masson *et al*, 2005) possuem composição desconhecida.

O filme de CAP 30/45 puro foi levado ao AFM. Todas as imagens foram obtidas pelo modo de contato intermitente e a temperatura ambiente.

Na figura 33 é possível perceber a estrutura dominante em forma de abelha. Foram obtidas imagens topográficas e de contraste de fase para cada filme analisado. No perfil de linhas, realizado sobre o bee central, é observado as protuberâncias e depressões características da estrutura de abelha.

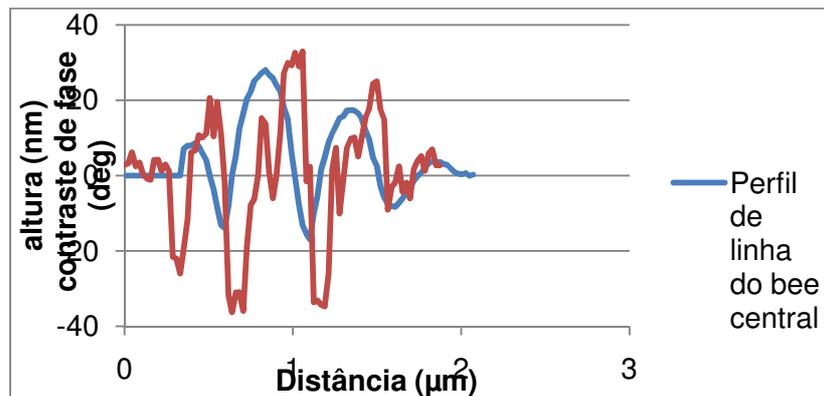


(b)



(c)

(d)



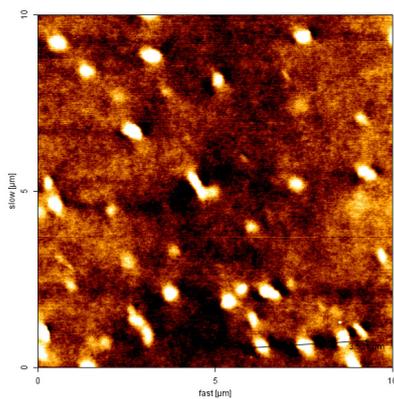
(e)

Figura 33 - (a) topografia filme CAP 30/45 (b) perfil de abelha da imagem topográfica (c) contraste de fase filme CAP 30/45 (d) perfil do contraste de fase (e) Sobreposição gráfica do perfil de linha do bee central destacado e o contraste de fase

Através desse estudo foi possível observar regiões com maior e menor elasticidade dentro do bee e que as depressões topográficas coincidem com a alternância entre os diferentes materiais que constituem o bee.

Para a avaliação da influência do solvente nessa estrutura foi feito um ataque superficial utilizando primeiramente o n-heptano, solvente capaz de solubilizar a fração maltênica do asfalto. Após o spike, o filme seco foi levado para o AFM para obtenção da imagem.

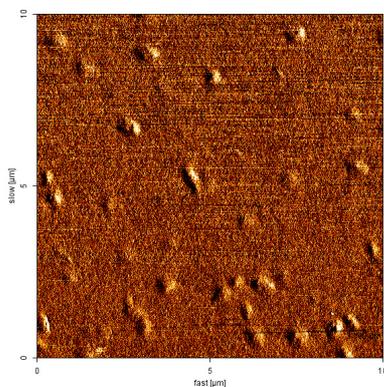
Na figura 34, o filme de CAP com ataque superficial de n-heptano apresentou somente as protuberâncias da estrutura dominante em forma de abelha segundo as imagens obtidas no AFM.



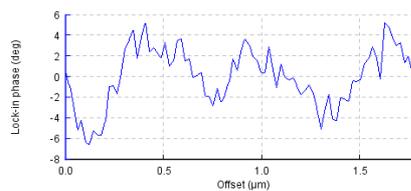
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 34 - (a) topografia filme CAP 30/45 com spike de n-heptano (b) perfil de abelha da imagem topográfica (c) contraste de fase filme CAP 30/45 com spike de n-heptano (d) perfil do contraste de fase

A mesma avaliação da influência do solvente na estrutura de abelha foi feita para verificar a fração asfáltica, e para isto foi feito um ataque superficial utilizando o tolueno, solvente capaz de solubilizar a fração asfáltica do asfalto. Após o spike, o filme seco foi levado para o AFM para obtenção da imagem e assim chegar à conclusões quanto ao composição dos bees.

Na figura 35 é possível verificar pela imagem obtida pelo AFM que o filme de CAP com ataque superficial de tolueno não apresentou nem protuberâncias nem depressões.

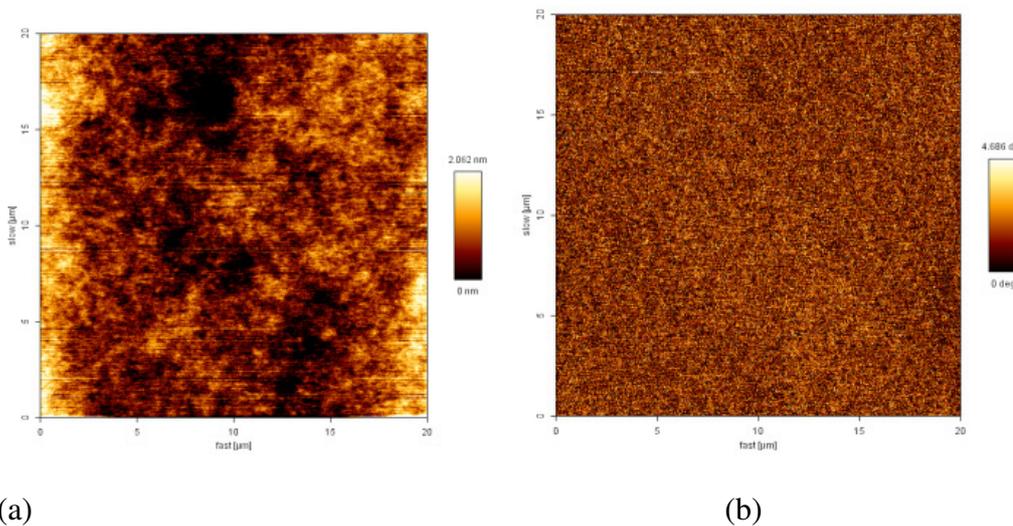


Figura 35 - (a) topografia filme CAP 30/45 com ataque superficial de tolueno (b) contraste de fase filme CAP 30/45 com ataque superficial de tolueno

É importante destacar que nos filmes de CAP com ataque superficial de tolueno não foram observadas nem protuberâncias e nem depressões e que nos filmes com

ataque superficial de n-heptano as protuberâncias pertencentes as “abelhas” ficaram parcialmente presentes o que leva a concluir que provavelmente ela é uma superestrutura complexa constituída em sua totalidade da fração de asfaltenos, que sendo insolúvel ao n-heptano resiste ao ataque superficial.

6.3- Análises morfológicas dos filmes das frações do CAP por microscopia ótica e AFM.

Após o procedimento de separação as frações maltênicas e asfáltênicas obtidas foram utilizadas para elaboração de filmes que foram levados também para análises morfológicas.

Para o filme de asfaleno obtido após o procedimento de separação foi possível perceber, já à olho nu, trincas e deformações inerentes aos asfaltenos. A figura 36 mostra com grande nitidez essas trincas observadas com o auxílio do microscópio ótico.

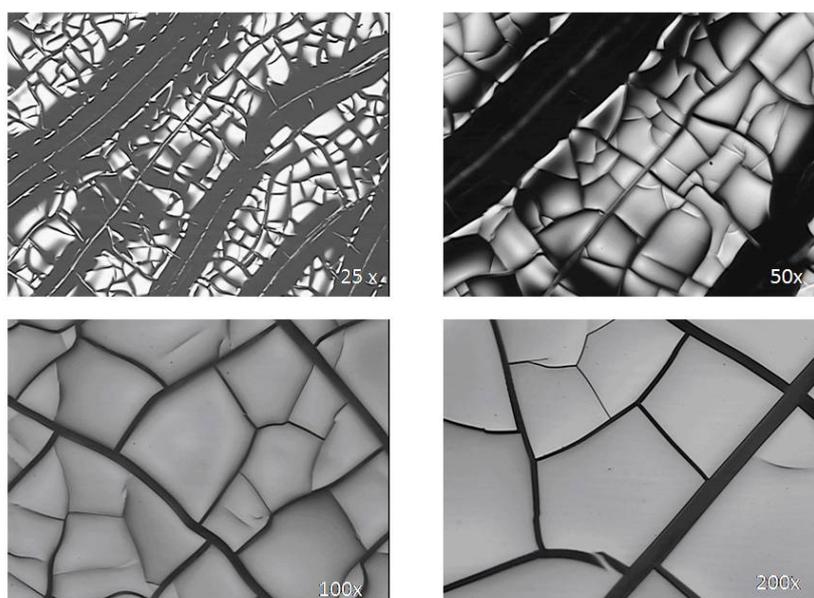


Figura 36 – Imagem obtida por microscopia ótica com aumentos de 25, 50, 100 e 200 vezes.

Na análise do filme de asfaltenos no AFM, como mostra a figura 37, foi possível observar nesses filmes as trincas e com o zoom nas regiões fora da trinca observar os asfaltenos dispersos. Na figura 38, através da análise do perfil de linha é possível visualizar a depressão formada em virtude da trinca presente

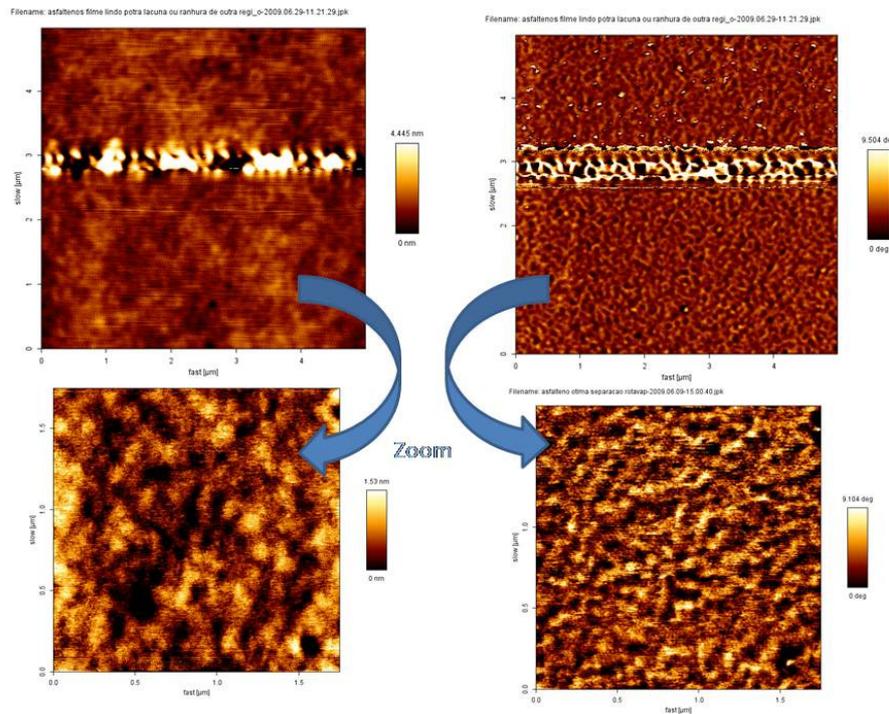


Figura 37 - Imagens do filme de asfaltenos no AFM.

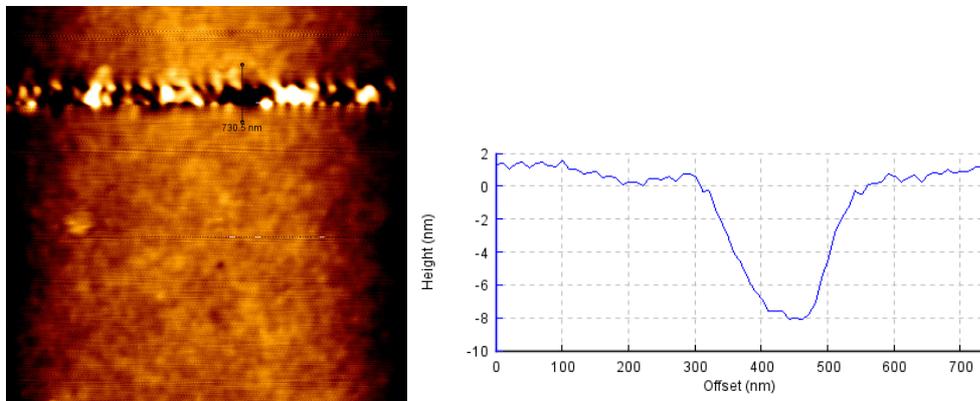


Figura 38 – Perfil de linha da trinca

Com a observação da morfologia de filmes constituídos somente da fração de asfaltenos e sua visível tendência a formação de trincas foi possível traçar um paralelo em relação ao envelhecimento do asfalto e aumento do teor de asfaltenos nesses filmes envelhecidos. Segundo Tonial (2001), Germinario *et al.*(2002) durante o processo de envelhecimento ocorre normalmente uma diminuição do teor de aromáticos, parte se transformando em asfaltenos. Ao final do processo, ocorre uma diminuição dos aromáticos e um aumento no teor dos asfaltenos, com pequena ou nenhuma variação do teor de saturados e resinas.

Logo é possível perceber que a medida que o asfalto envelhece ocorre um aumento do teor de asfaltenos na composição. Isso é o que fragiliza o asfalto. É curioso observar essa relação, uma vez que o envelhecimento do CAP aumenta o teor de asfaltenos e de uma forma correspondente, o filme de asfaltenos analisado apresenta trincas e deformações correspondendo igualmente ao comportamento do asfalto envelhecido.

Quanto à tipologia, as trincas *isoladas* podem ser: transversais curtas (TTC) ou transversais longas (TTL), longitudinais curtas (TLC) ou longitudinais longas (TLL), ou ainda de retração (TRR). As trincas *interligadas* são subdivididas em: trincas de bloco (TB) quando tendem a uma regularidade geométrica, ou ainda (TBE) quando as trincas de bloco apresentam complementarmente erosão junto às suas bordas; ou trincas tipo couro de jacaré (J) quando não seguem um padrão de reflexão geométrico de trincas como as de bloco e são comumente derivadas da fadiga do revestimento asfáltico, ou ainda (JE) quando as trincas tipo couro de jacaré apresentam complementarmente erosão junto às suas bordas (Motta *et al*, 2008).

Uma das causas prováveis para essas trincas é o envelhecimento oxidativo do ligante que por aumentar o teor de asfaltenos geram trincas como um dos tipos dos defeitos de superfície.

A figura 39 (Rodrigues, 2006) demonstra o asfalto que o envelhecimento oxidativo que gera trincas tipo couro de jacaré, por exemplo.



Figura 39- Semelhança entre um filme de asfaltenos(principal componente para fragilidade e formação de trincas) e as trincas do asfalto na pavimentação

Na análise do filme de maltenos obtido após o procedimento de separação no microscópio ótico foi possível verificar a presença das protuberâncias, assim como no filme de CAP que sofreu spike de n-heptano, confirmando que filmes que apresentam asfalteno não dissolvidos são identificados com a presença das protuberâncias referentes aos bees

A figura 40 mostra as imagens obtidas pelo microscópio ótico e com nitidez é possível observar essas protuberâncias.

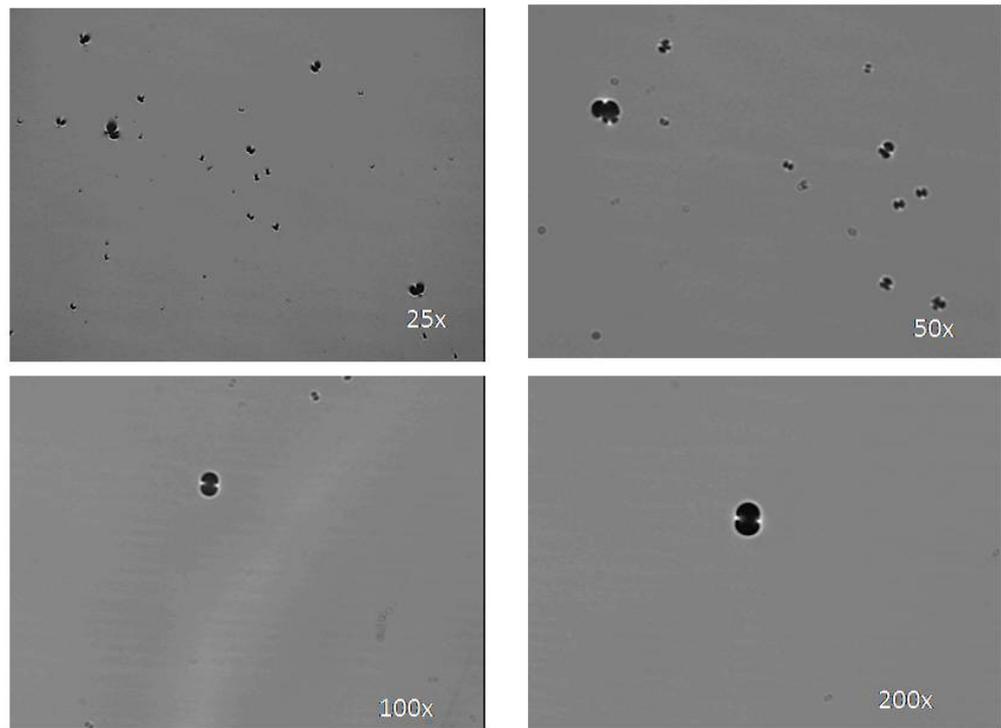


Figura 40 - Microscopia ótica do filme de maltenos

Nas análises do filme de maltenos por AFM foi possível perceber as mesmas estruturas (protuberâncias) observadas no microscópio ótico como mostra a figura 41.

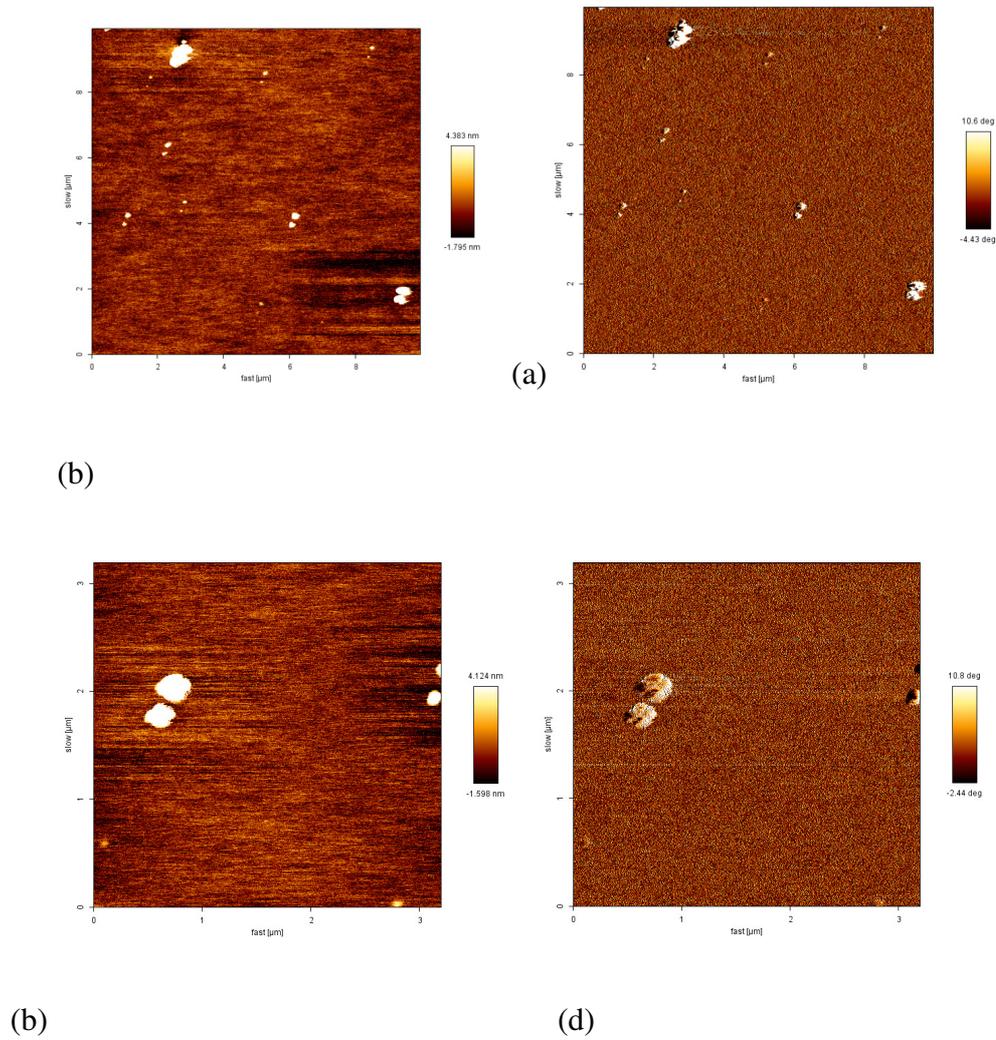
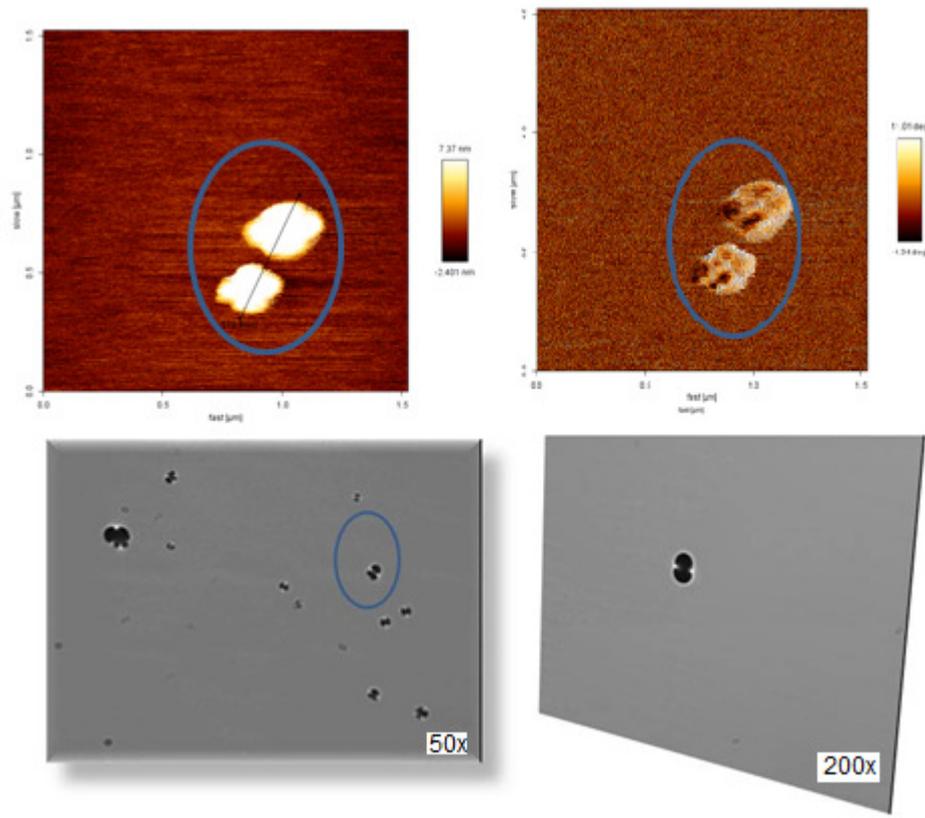
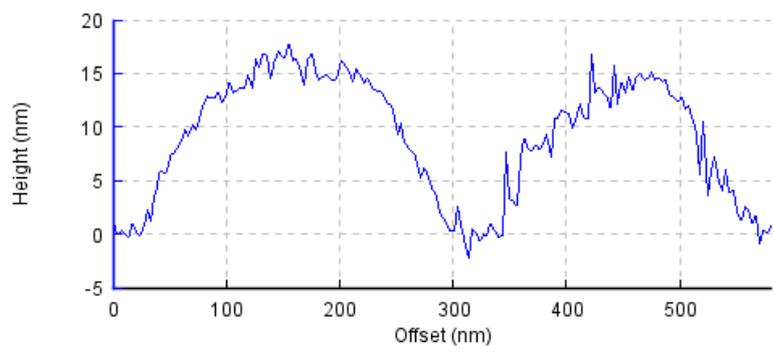


Figura 41 - Imagens do filme de maltenos no AFM (a) perfil da estrutura imagem 10x10 μm (b) contraste de fase imagem 10x10μm (c)(d) zoom 3x3μm

A figura 42 demonstra uma associação entre as imagens de microscopia ótica e AFM é possível verificar o mesmo comportamento morfológico nas duas técnicas.



(a)



(b)

Figura 42 - Associação das imagens obtidas no AFM e MO (b) perfil da estrutura encontrada no filme

6.4 – Análises dos filmes por FTIR

A espectroscopia vibracional no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) é uma ferramenta poderosa na determinação de grupos funcionais e nos estudos de conformação e estrutura de macromoléculas. Ela também permite a obtenção do espectro vibracional completo da molécula. Esta técnica estuda a interação da radiação eletromagnética na região do infravermelho com a matéria, estudando a transição das vibrações normais moleculares.

Como foi dito anteriormente o ligante asfáltico é tradicionalmente considerado como um sistema coloidal constituído de micelas de asfaltenos de alto peso molecular dispersas em um meio oleoso de baixo peso molecular, constituído de maltenos.

Estudos revelam que a estabilização de asfaltenos, é controlada principalmente pela polaridade do grupo cabeça do composto anfifílico e pelo comprimento da cauda hidrocarbônica, e que a capacidade de estabilização do asfalteno será aumentada quanto melhor forem as interações ácido-base entre as duas espécies (Chang e Fogler, 1994).

Os asfaltenos no ligante encontram-se geralmente estabilizados por resinas, num estado de perfeito equilíbrio coloidal. Além das resinas, alguns solventes orgânicos também podem estabilizar os asfaltenos, entre estes os solventes orgânicos benzênicos e o clorofórmio.

A análise espectrométrica do CAP foi realizada apenas como uma ferramenta na identificação dos principais grupos constituintes do CAP, já amplamente discutidos na literatura (Masson *et al.*, 2001; Lamontagne *et al.*, 2001).

A espectroscopia no infravermelho médio (MIR) (4000 a 666 cm^{-1}) com transformada de Fourier (FTIR) pelo método de refletância é uma boa prática para avaliação mais completa dos materiais, ou seja, análise do interior e superfície.

A figura 43 apresenta o espectro do CAP 3045 puro com as bandas destacadas.

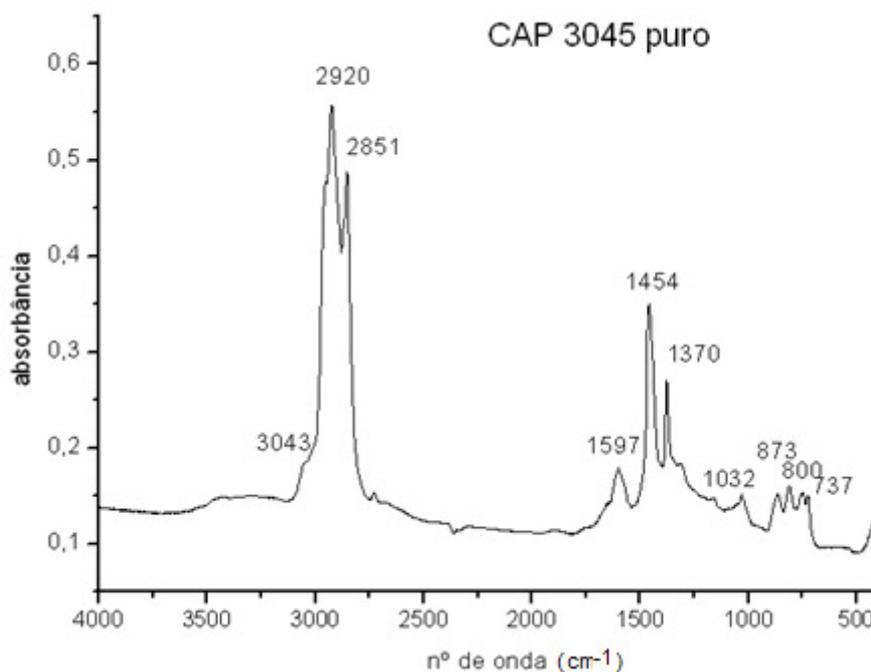


Figura 43 – FTIR do filme de CAP 30/45 puro

Na tabela 10 a seguir temos a comparação das bandas obtidas no espectro e as bandas encontradas na literatura (Hernández et al, 2003).

Tabela 10 – Comparação das bandas da literatura com as obtidas pelo espectro do CAP ((Hernández et al, 2003- adaptada).

Número de onda (cm ⁻¹) conforme referências	Atribuições das principais bandas do CAP conforme as citadas referências.	Número de onda (cm ⁻¹) observados para o CAP 30/45
722	δ_r (CH ₂) _n , n > 4	737
750 a 870	δ C-H em aromáticos substituídos	758 - 873
1030	ν S=O	1032
1310	ν SO ₂	1312
1376	δ_{sim} CH ₃	1370
1460	δ_{ass} CH ₂ , CH ₃	1454
1600	ν C=C	1597
1700	ν C=O	1703
2860	ν C-H (CH ₂)	2851
2920	ν C-H (CH ₃)	2920

O espectro de FTIR do CAP apresenta as seguintes bandas características: um dublete em 2920 e 2851 cm⁻¹ relacionado à deformação axial do CH₂ e CH₃. O pico em 1597 cm⁻¹ corresponde às bandas conjugadas das ligações C=C e C=O. Os picos em 1454 cm⁻¹ e 1370 cm⁻¹ são relativos às deformações axiais simétrica e assimétrica do CH₃, respectivamente. A banda em 1032 cm⁻¹ é característica do grupamento sulfóxido (C₂S=O). Já as bandas próximas a 873 e 800 cm⁻¹ correspondem à deformação fora do

plano do anel da ligação C-H, enquanto que a banda em 737 cm⁻¹ é característica da vibração dos 4 hidrogênios adjacentes ao anel aromático.

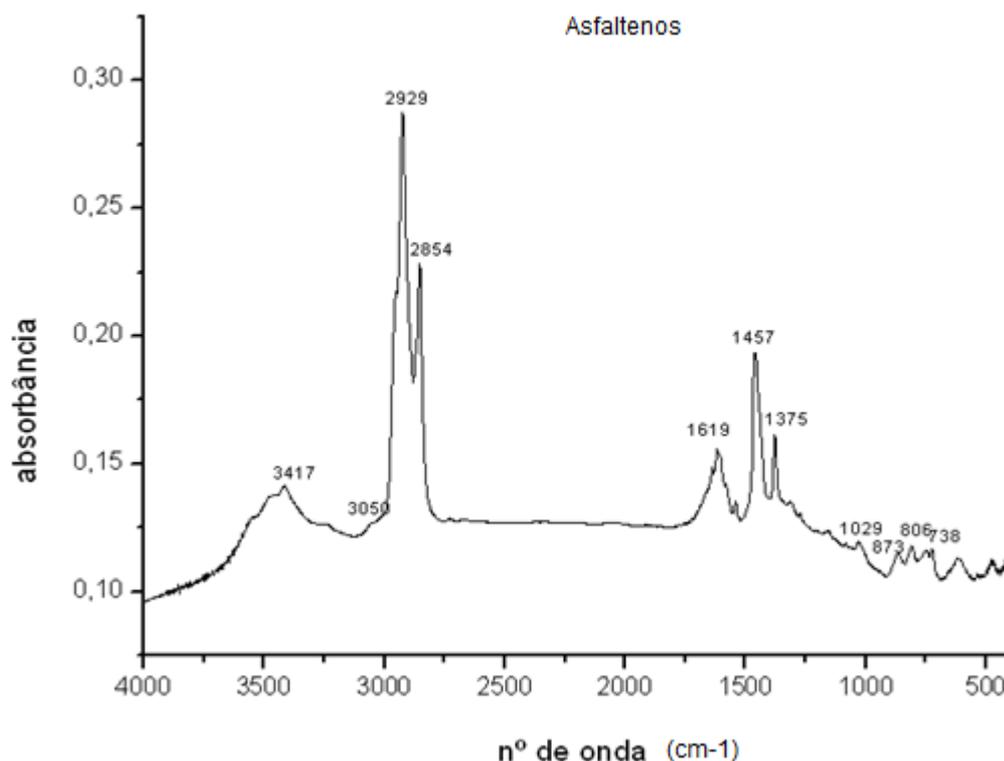


Figura 44 – FTIR asfaltenos

Já para os asfaltenos, o espectro de infravermelho dos asfaltenos é mostrado na figura 44 observam-se bandas de absorção em 3050 cm⁻¹ correspondendo a vibrações axiais de ligações C-H de carbonos sp² de grupos aromáticos; bandas em 2920 e 2849 cm⁻¹ indicando vibrações de estiramentos axiais de grupos CH₃ (alifático), banda em 1600 cm⁻¹ de vibrações de estiramento C=C e vibrações de C-H em 1450 cm⁻¹ e 1370 cm⁻¹ relacionados, respectivamente, a deformações assimétricas e simétricas de grupos metílicos. O pico de absorção em 1030 cm⁻¹ corresponde ao grupo funcional sulfóxido.

Outras bandas em 807, 860 e 748 cm^{-1} foram relacionados com a deformação C–H de grupos aromáticos.

Na tabela 11 a seguir temos a comparação das bandas obtidas no espectro dos asfaltenos e as bandas encontradas na literatura.

Tabela 11 – Comparação das bandas da literatura com as obtidas pelo espectro dos asfaltenos(Hernández et al, 2003- adaptada).

Número de onda (cm^{-1}) conforme referências	Atribuições das principais bandas do CAP conforme as citadas referências.	Número de onda (cm^{-1}) observados para Asfaltenos
748-807-860	δ C-H em aromáticos substituídos	738-806- 873
1030	ν S=O	1029
1370	δ_{sim} CH ₃	1375
1450	δ_{ass} CH ₂ , CH ₃	1457
1600	ν C=C	1619
2849	ν C-H (CH ₂)	2854
2920	ν C-H (CH ₃)	2929
3050	ν C-H sp ²	3050
3450	ν O-H	3417

Para a fração maltênica também foi obtido o espectro, porém não foi encontrado na literatura números de ondas referentes a essa fração.

Fazendo o estudo dois três espectros foi possível observar regiões cujos comportamentos eram muito próximos. Porém na faixa de 1600 cm^{-1} a 1800 cm^{-1} ,foi possível notar diferenças de comportamento entre o CAP puro e as frações maltênicas e asfaltênicas, conforme as figuras 45 e 46.

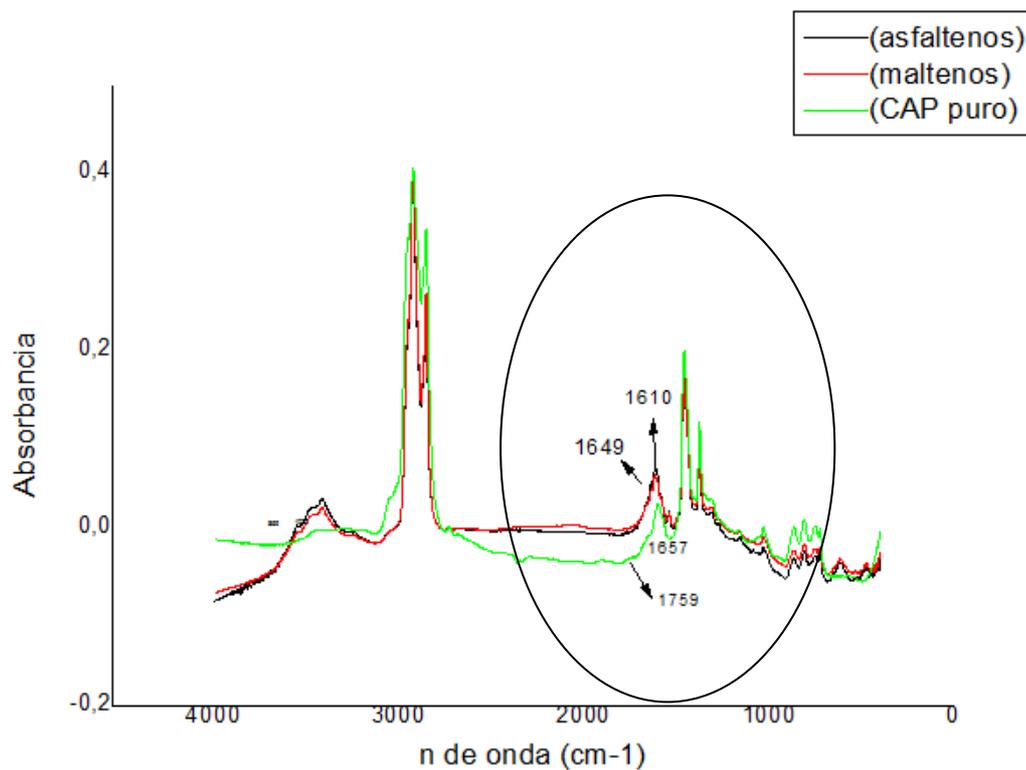


Figura 45 – Espectros do CAP puro, maltenos e asfaltenos

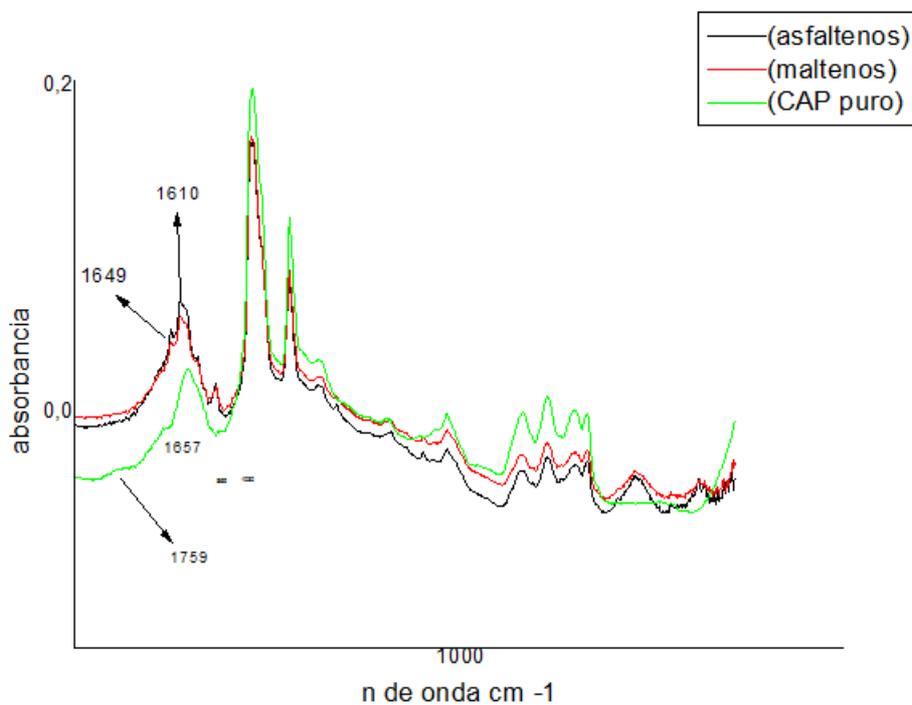


Figura 46 – Zoom da região destacada

É possível observar diferentes relações entre a banda em 1700 cm^{-1} que se refere a vibrações de estiramento do grupo C=O, e das bandas em torno de 1600 cm^{-1} de vibrações de estiramento C=C.

Ocorreu uma diminuição das bandas na região entre 1500 a 2000 cm^{-1} referentes a compostos oxigenados no CAP puro em relação aos espectros das frações maltênicas e asfaltênicas.

Observa-se o aparecimento de ombro entre 1700 e 1650 cm^{-1} , na banda 1657 cm^{-1} referente ao CAP puro quando comparado com os espectros das frações. Verifica-se o crescimento da banda em 1759 cm^{-1} na seqüência devido a oxidação do CAP puro, o aumento da banda em 1700 cm^{-1} é correspondente a C=O (carbonila). Uma simples explicação para o aumento destas absorções envolve a formação de ligações carbono-oxigênio devido à oxidação fotoquímica de alguns hidrocarbonetos do óleo.

Na banda de 1610 cm^{-1} de fato existe uma maior exposição da fração asfaltênica, rica em C=C. O mesmo é verificado para a banda em 1649 cm^{-1} se manifestando com maior intensidade nos asfaltenos,

Essa técnica foi uma ferramenta útil para o estudo de grupamentos característicos do ligante asfáltico e dos asfaltenos, destacando os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos, com bandas bem características para esses compostos, que fazem parte da composição química do ligante asfáltico e dos asfaltenos.

6.5–Influência do aquecimento na morfologia do filme de CAP 30/45

As propriedades do CAP estão relacionadas com a proporção relativa dos componentes de suas frações. Os saturados influenciam negativamente a susceptibilidade térmica e os aromáticos contribuem para a melhoria de propriedades físicas do ligante. As resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos e estes contribuem com o aumento da viscosidade e tornando os asfaltos menos susceptíveis a variações de temperatura.

Foi possível perceber a mudança morfológica do filme de CAP em função da temperatura. Inicialmente o filme estava sendo aquecido e a leitura acompanhando o aquecimento. Quando a temperatura estava em torno de 40⁰C, as estruturas denominadas abelhas adquiriram uma grande mobilidade unindo-se umas as outras como mostra a figura 47.

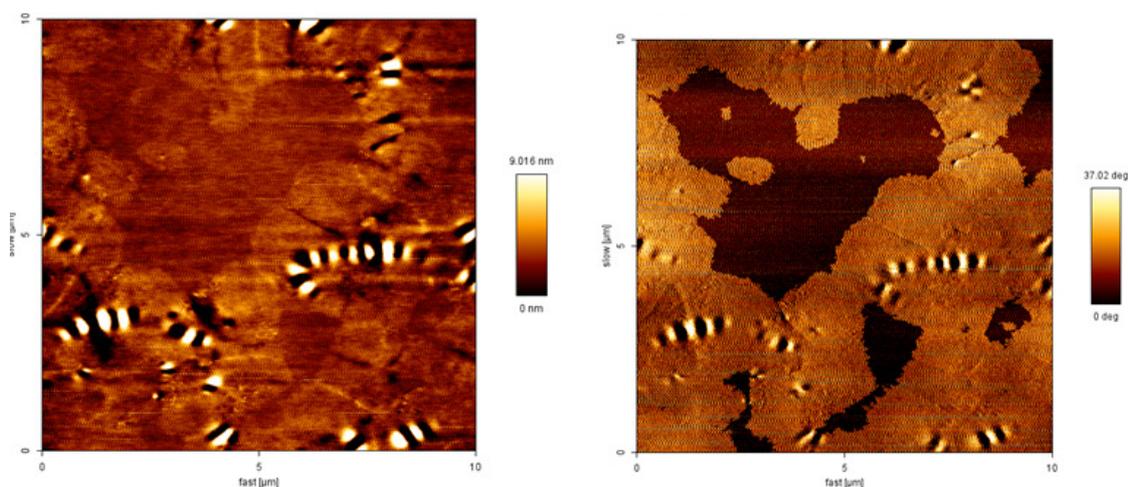


Figura 47 – Início do aquecimento. Aumento da permeação das placas de resina e crescimento dos bees.

Após a obtenção da imagem expressa na figura 66 a amostra de CAP 30/45 foi aquecida a T= 50⁰ C por cerca de 60 minutos. Essa temperatura está na

faixa do ponto de fusão das parafinas. É possível perceber as parafinas emergindo para a superfície, como mostra a figura 48.

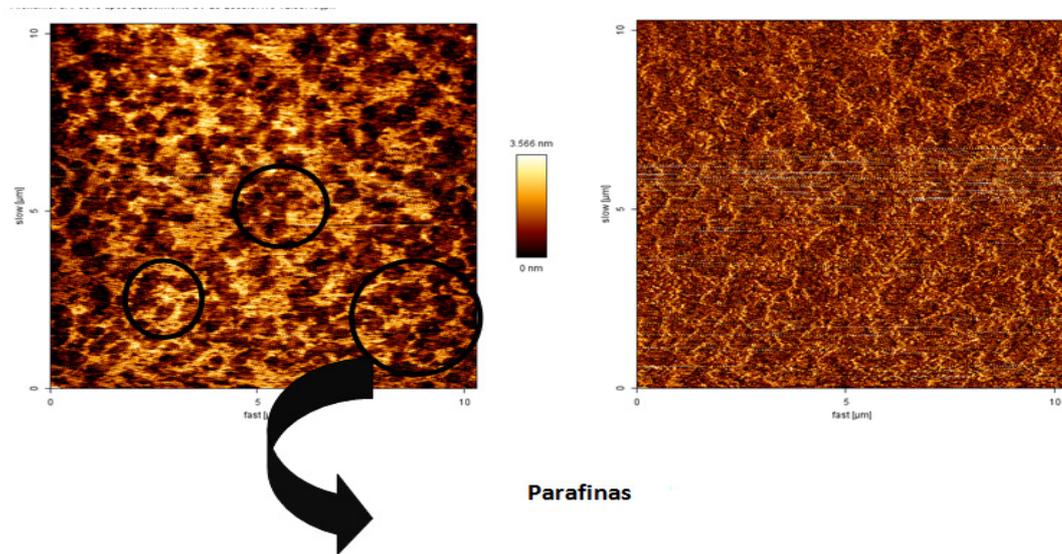


Figura 48 – Parafinas emergem para superfície

Esse mesmo filme foi aquecido a $T=60^{\circ}$, e ao chegar a essa temperatura parou-se o aquecimento e esperou-se chegar a $T=25^{\circ}$ para varredura no AFM. O resultado está expresso na figura 49, isso para “desorganizar” a superfície de parafina e verificar a nova morfologia. Foi possível ainda perceber as parafinas, porém as estruturas na forma de abelhas aparecem se reconstruindo.

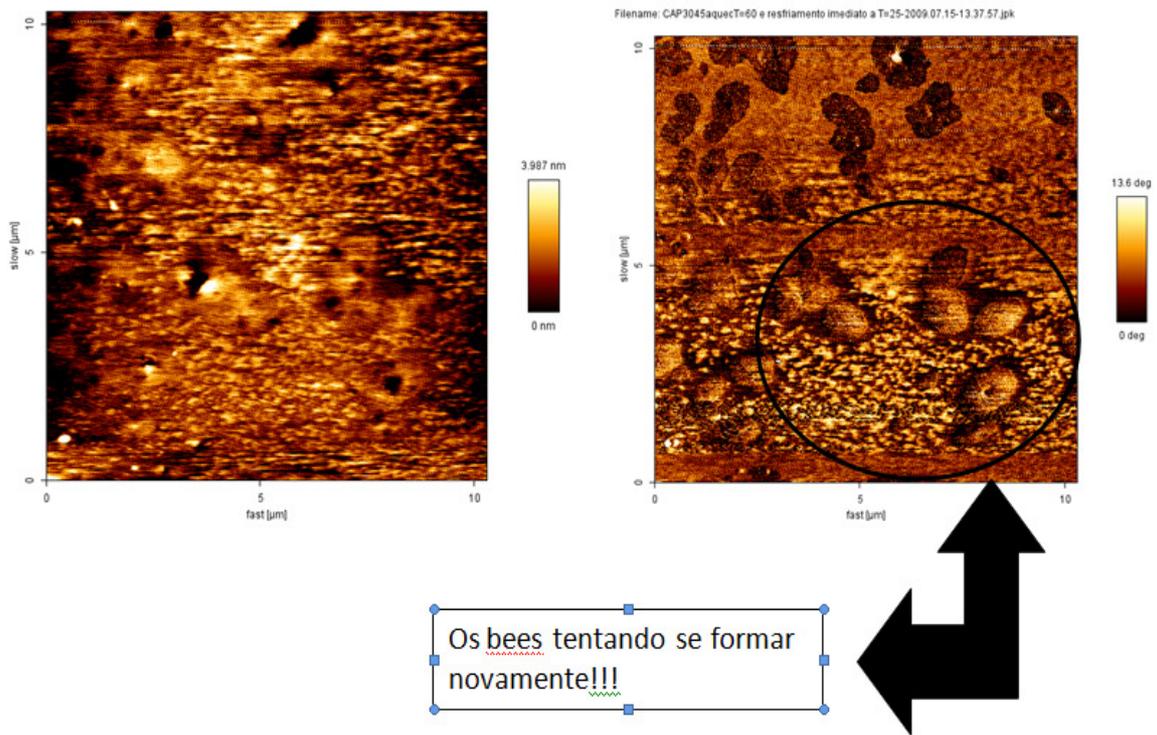


Figura 49 - Parafinas e bees se reestruturando

A amostra foi então aquecida até $T=100^{\circ}\text{C}$ e cerca de 30min estabilizou em $T=25^{\circ}\text{C}$ para que fosse feita a leitura no AFM. Na figura 50, fica ainda mais clara a reconstrução dos “bees”.

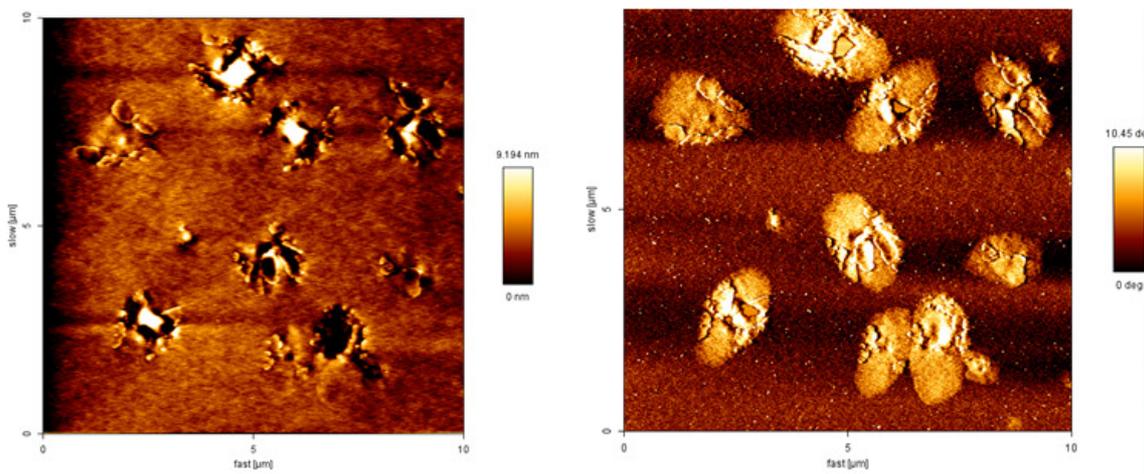


Figura 50 - Reconstrução dos “bees”

Após o experimento de aquecimento a amostra foi acondicionada em um dessecador à temperatura ambiente e umidade controlada 50% por 24 horas e levada ao AFM. Na figura 51 é possível verificar os “bees” totalmente reconstruídos e as parafinas cristalizadas na superfície com uma estrutura lamelar.

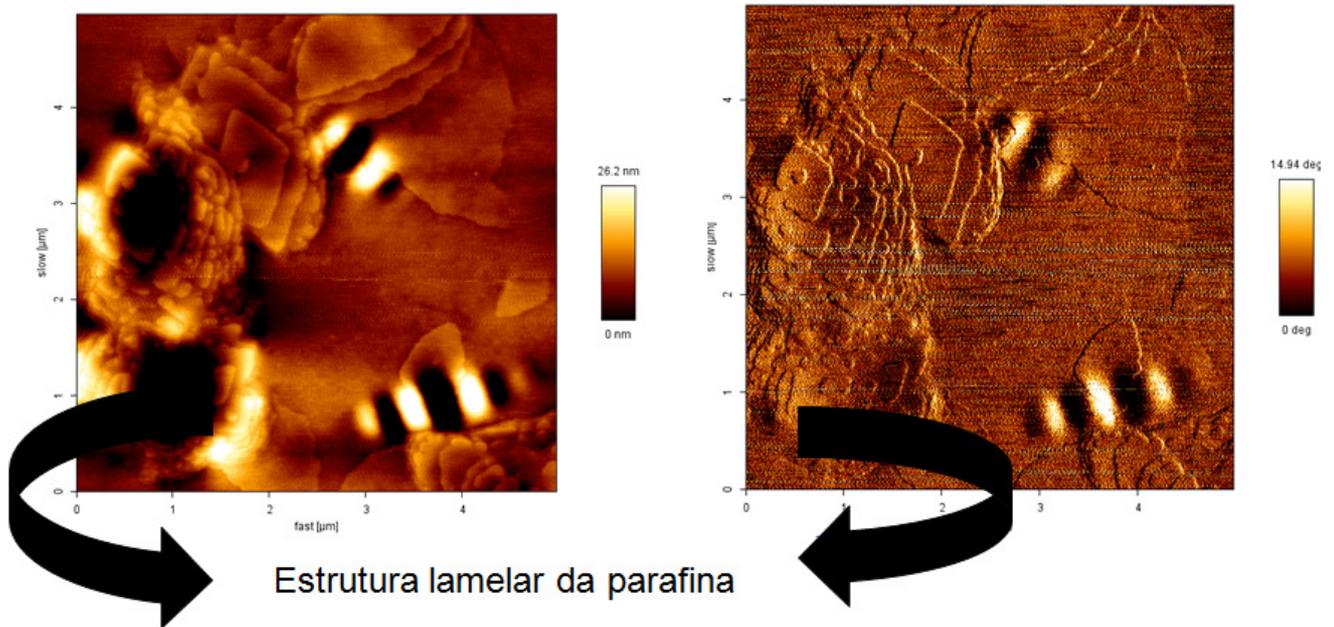


Figura 51 - Bees e Parafinas cristalizadas em estrutura lamelar na superfície

As parafinas presentes em excesso de ligante emergirem pode ser uma das causas de acontecimentos cotidianos, que descrevem o “derretimento” do asfalto em rodovias, como mostra a figura 52.

Devido aos sucessivos aquecimentos, as parafinas vão ocupando a superfície, e como o ponto de fusão delas é em torno de 60⁰C, tornando o asfalto susceptível a grandes variações de temperatura.



Figura 52 – Derretimento do asfalto de rodovias causado por excesso de ligante

6.6 - Adesividade

Nesse estudo o filme de CAP puro foi levado ao AFM para que com o mapa de força fosse traçado regiões com maior e menor resistências à deformação dentro da estrutura de abelhas encontradas nesse filme, que foi subdividida em quatro domínios, a região escura do bee, região clara do bee, região escura da matriz e região clara da matriz como mostra a figura 53.

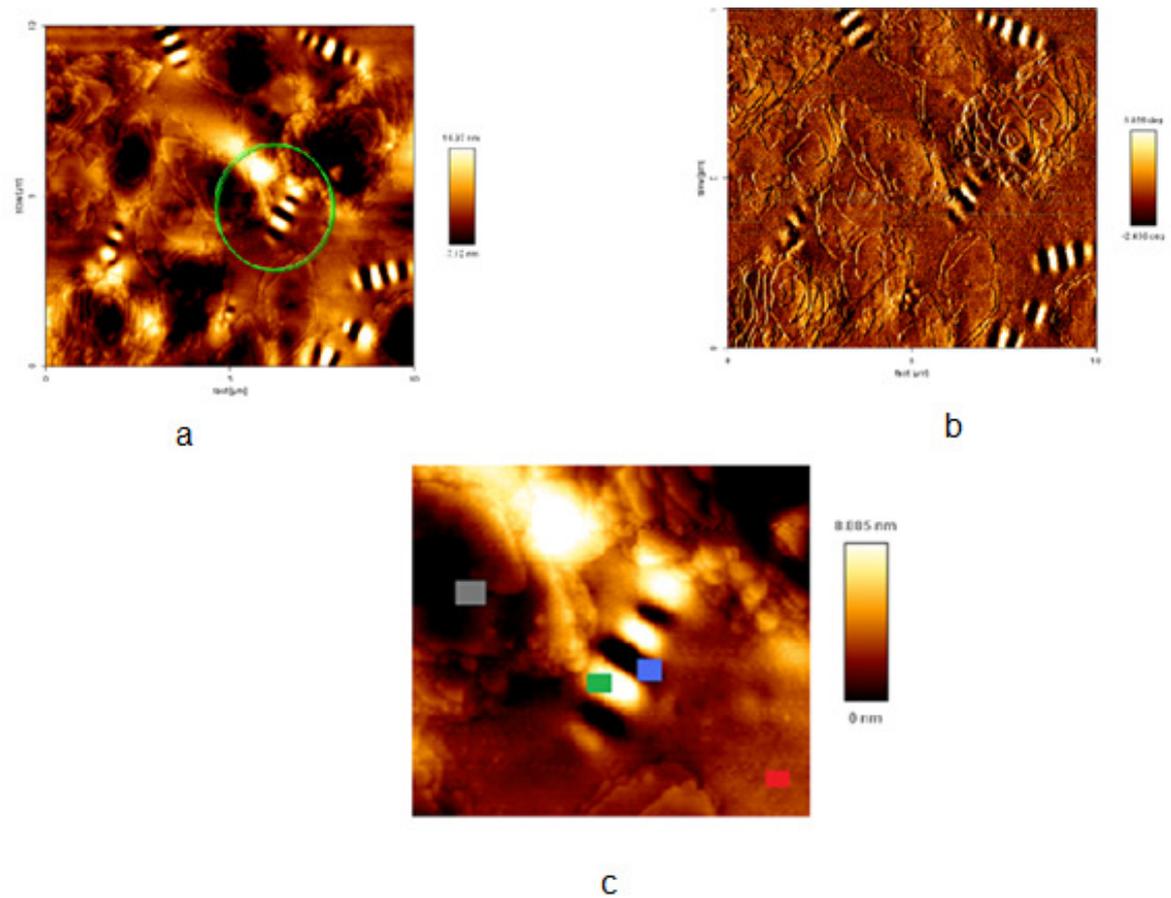
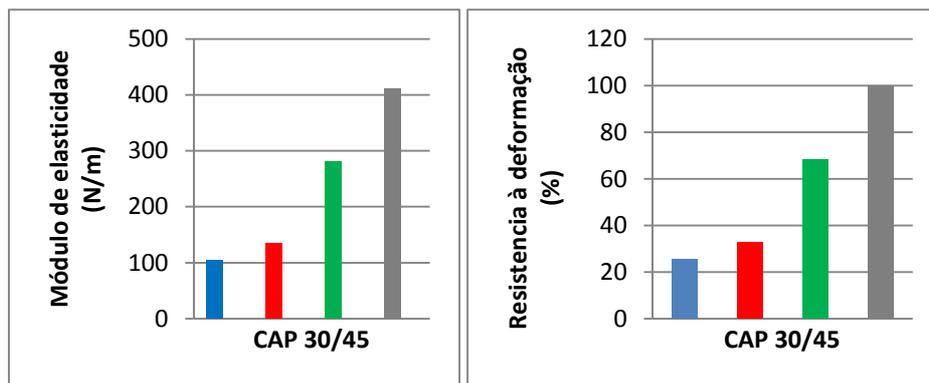
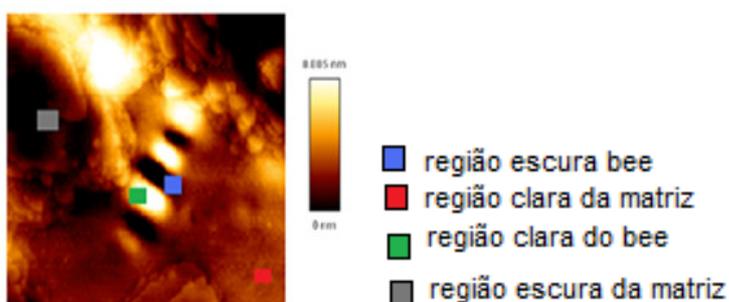


Figura 53 – (a) Região definida para o estudo das regiões de maior e menor dureza do filme de CAP 30/45- Topografia (b) Contraste de fase (c) destaque das regiões estudadas

A partir das regiões estudadas foi possível obter a relação disposta em gráficos como mostra a figura 54, onde foram determinadas regiões de diferentes graus de dureza.



(a)



(b)

Figura54- Gráficos referentes a resistência à deformação das regiões estudadas (b)

regiões analisadas

Com este estudo foi possível verificar que a região escura do bee apresentou menor resistência à deformação e portanto pode ser classificada como a região mais macia das regiões analisadas. Em seguida a região mais clara da matriz, possivelmente constituída de pequenas moléculas de saturados e aromáticos, é também uma região que apresentou baixa resistência à deformação. Em relação ao estudo de Jager *et al* (2004), porém ocorreu uma inversão entre a resistência à deformação com relação a região escura da matriz e clara do bee. Essa inversão observada no CAP 30/45 estudado no presente trabalho em relação ao CAP da literatura têm como razões prováveis o fato das parafinas emergirem à superfície, formando estruturas lamelares, claramente observadas

nas imagens de AFM, que por apresentarem estas estruturas, tornam mais rígidas essa região e assim sendo uma maior resistência à deformação na região mais escura da matriz em relação a clara do bee.

6.7 – Ângulo de contato

As amostras de Cap 30/45, foram analisadas no goniômetro com três líquidos: água (polar), tolueno (apolar) e n- heptano. As Tabelas 12, 13 e 14 abaixo demonstram os valores obtidos dos ângulos de contato com os três líquidos citados acima. Observa-se na Tabela 12 que os valores de ângulo com a água obtidos não são discrepantes variando pouco com o tempo. Todos os valores variam entre 114,5° e 104,3°, variação menor que 9%, e a figura 55 mostra a gota de água sob o asfalto. Na Tabela 13 observa-se que o ângulo de contato da amostra com tolueno é menor que o encontrado para a água. E na tabela 14 o ângulo de contato entre a gota de n heptano e o filme de CAP 30/45 é ainda menor.

Foi feita uma análise de variação do angulo de contato com o passar do tempo. As gotas de água e dos dois solventes apolares foram disposta sob o filme. Foi possível observar que a gota de água possuiu uma pequena variação do ângulo nos primeiros 60 minutos. Já para os solventes apolares, os ângulos de contato foram obtidos nos 30 minutos iniciais, porém a gota se espalhou no intervalo de 40minutos para 60 minutos, e isso pode ser verificado nas figuras 56 e 57.

Tabela 12 - Ângulo de contato do CAP 30/45 com a gota de água

Tempo (min)	ângulo de contato
0	114.5
5	112.9
10	112.2
15	109.3
20	111.8
25	113.2
30	112.1
40	111.5
45	112.3
50	112.2
55	110.2
60	104.8

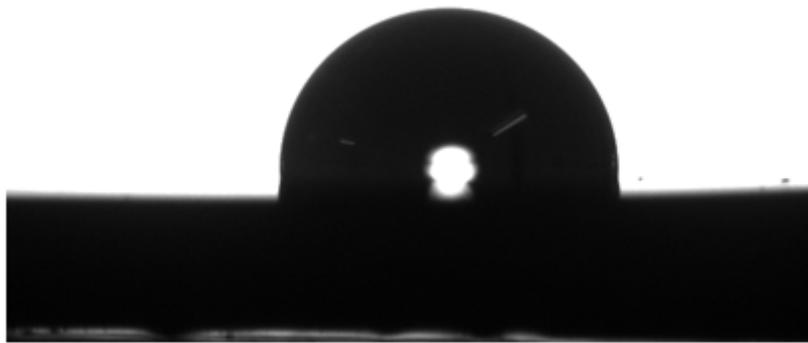
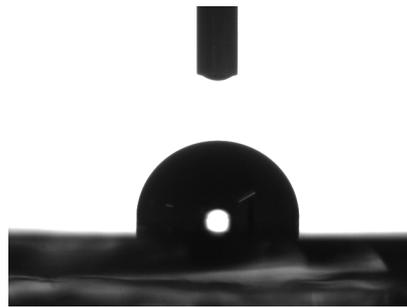


Figura 55– Gota de água sob o CAP 30/45

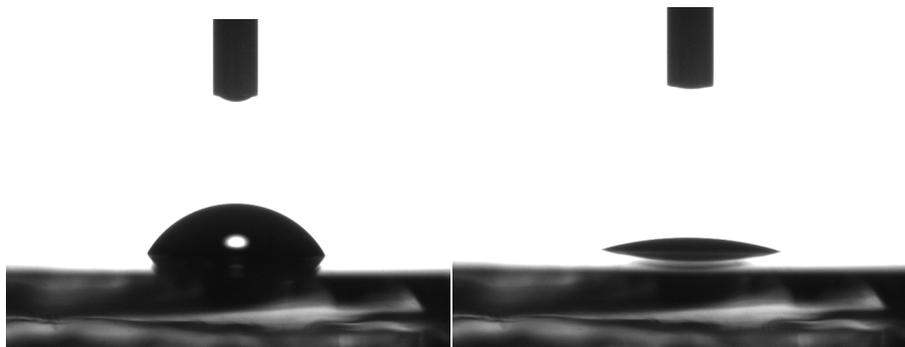
Tabela 13 – Ângulo de contato do CAP 30/45 com o solvente tolueno

Tempo (min)	ângulo de contato
0	98.4
5	77.7
10	51.5
15	41.2
20	38.4
25	33.1
30	29.7
40	0

45	0
50	0
55	0
60	0



(a)



(b)

(c)

Figura 56- Gota de tolueno no filme de CAP 30/45 (a) gota no t= 0 min (b) gota no t=20 min (c) gota no t=40 minutos

Tabela 14 – Ângulo de contato do CAP 30/45 com o solvente n heptano

Tempo (min)	ângulo de contato
0	89,9
5	69,9
10	47,7
15	37,8
20	33,2
25	20,4
30	21,7
40	0
45	0
50	0
55	0

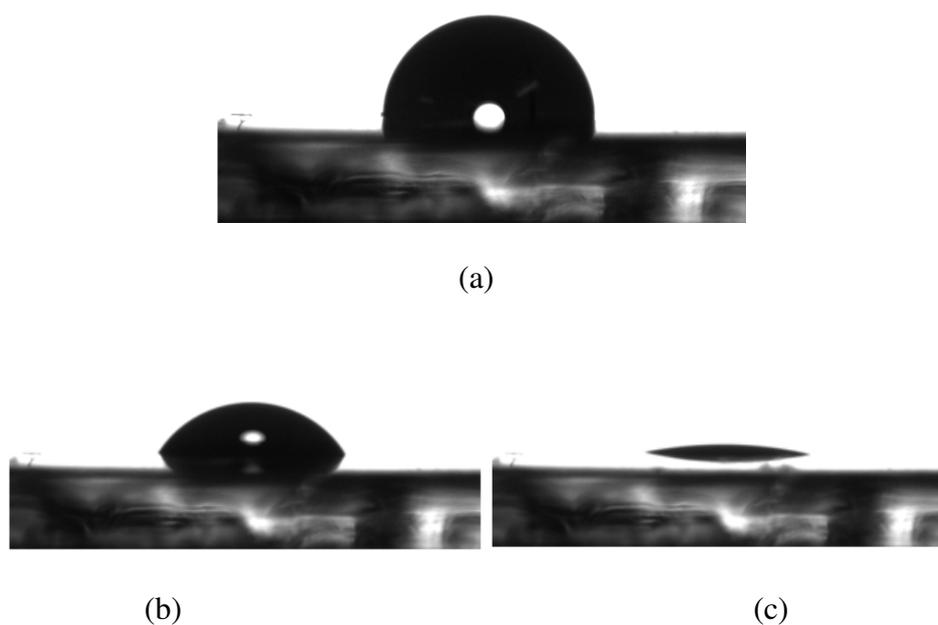


Figura 57- Gota de n heptano no filme de CAP 30/45 (a) gota no $t= 0$ min (b) gota no $t=20$ min (c) gota no $t=40$ minutos

Esta técnica foi uma ferramenta útil, pois demonstrou como o previsto a interação efetiva dos solventes apolares heptano e tolueno usado no presente trabalho em função da molhabilidade desses solventes com o tempo na superfície dos filmes de CAP 30/45.

Capítulo 7

Conclusões

Através das imagens obtidas foi possível concluir que a estrutura com “perfil de abelha” possui protuberâncias e depressões e que esta mesma estrutura é desfeita com a ação de solventes específicos que dissolvem cada uma das principais frações constituintes do CAP. É importante destacar que nos filmes de CAP com ataque superficial de tolueno não foram observadas nem protuberâncias e nem depressões e que nos filmes com ataque superficial de n-heptano as protuberâncias pertencentes as “abelhas” ficaram parcialmente presentes o que leva a concluir que provavelmente ela é uma superestrutura complexa constituída em sua totalidade da fração de asfaltenos, que sendo insolúvel ao n-heptano resiste ao ataque superficial.

Nos filmes feitos pelas frações do CAP foi possível concluir que nos filmes de asfaltenos a evaporação do solvente gera filmes com muitas trincas, sendo possível visualizá-las de modo eficiente e claro no microscópio ótico e no AFM. Sabendo que no envelhecimento do CAP o teor de asfalteno é aumentado, tornando assim o asfalto mais susceptível às trincas que podem ser justificadas pelos asfaltenos quando fazemos uma analogia com os filmes de asfaltenos. Já quando analisamos os filmes de maltenos, podemos verificar a presença das protuberâncias, que também são observadas no filme de CAP com ataque de heptano, tanto na microscopia ótica quanto no AFM. A única diferença é que essas protuberâncias lembram a morfologia das abelhas.

.No CAP puro, como é sabido, há uma estrutura micelar envolvendo organizadamente e de forma simplificada os maltenos como matriz e os asfaltenos envoltos pelas resinas, segundo o modelo de Yen descrito anteriormente.

O que possivelmente ocorre é que com a adição do solvente n- heptano, que solubiliza os maltenos, portanto a matriz, a intensidade das ligações é mais fracamente afetada por se tratar da matriz do sistema micelar.

No entanto, a solubilização dos asfaltenos com o tolueno, “quebra” e assim sendo desconfigura a estrutura organizada que envolve ligações e interações químicas, as quais geram essa organização micelar.

A técnica de FTIR foi uma ferramenta útil para o estudo de grupamentos característicos do ligante asfáltico e dos asfaltenos, destacando os grupamentos alifáticos, aromáticos e heteroátomos, com bandas bem características para esses compostos, que fazem parte da composição química do ligante asfáltico e dos asfaltenos e maltenos.

Com o estudo do aquecimento gradual foi possível observar o rearranjo estrutural das frações que constituem o CAP, pois ao atingir o ponto de fusão das parafinas elas emergem à superfície. Esse afloramento das parafinas na superfície pelo aquecimento pode ser uma das causas de acontecimentos cotidianos que descrevem o “derretimento” do asfalto em rodovias. Devido aos sucessivos aquecimentos, as parafinas vão ocupando a superfície, e como o ponto de fusão delas é em torno de 60⁰C, ela fragiliza a estrutura, tornando o asfalto susceptível à altas temperatura, muito comuns no clima do Brasil.

Como as resinas melhoram a ductibilidade e dispersão dos asfaltenos e estes contribuem com o aumento da viscosidade os tornando menos susceptíveis a variações de temperatura, foi possível observar a resistência da morfologia do CAP mesmo sendo exposto a grande variação de temperatura quando a amostra foi resfriada a temperatura ambiente e armazenada por 24 horas para análise no AFM.

No estudo de adesividade, foi possível relacionar as regiões mais macias e mais resistentes do filme de CAP 30/45. Assim foi possível concluir que a parte escura associada ao bee é a menor módulo de elasticidade, seguida da matriz mais clara(ambas em sua totalidade constituídas de maltenos), e as de maior módulo de elasticidade são as partes clara do bee (asfaltenos) e escura da matriz(parafina), que por se organizar numa estrutura lamelar, oferece assim uma estrutura mais rígida, resistente à deformação

Para o estudo de ângulo de contato, foi possível perceber que para o intervalo de 60 minutos, a água não possui uma dispersão efetiva na superfície do filme de CAP 30/45. Quando porém foram utilizados solventes apolares, capazes de solubilizar cada qual frações específicas do asfalto, foi possível verificar o espalhamento efetivo desses solventes, e portanto não foram obtidos ângulos de contato para um tempo superior a 30 minutos. Isso se dá devido a solubilidade efetiva das frações maltênicas e asfálticas do CAP com esses solventes.

Capítulo 8

Considerações Finais e Sugestões para Futuros Estudos

Estudos preliminares na adição de polímeros nos ligantes asfálticos foram feitos no presente trabalho de pesquisa.

A metodologia consiste basicamente na adição de polímeros no momento que o CAP 30/45 atinge o seu ponto de amolecimento. Com o auxílio de um misturador ilustrado na figura, ocorria a mistura desses polímeros com o ligante e assim sendo foi possível produzir os filmes utilizando a técnica de spincoating descrita anteriormente. Assim sendo os filmes foram levados ao AFM para a análise morfológica



Figura 58 – Misturador do ligante com o polímero

Foram feitos estudos preliminares da morfologia dos ligantes asfálticos com adição de polímeros. Misturas de asfaltos com polímeros formam um sistema multifásico como podemos verificar nas figuras obtidas por AFM da mistura de CAP 30/45 com os seguintes polímeros: Politereftalato de etileno (PET), Polietileno de alta densidade (PEAD), Polietileno de baixa densidade (PEBD).

O PEAD utilizado sob forma de grãos de coloração preta foi moído para posterior adição ao CAP. O PEBD utilizado foi obtido pela trituração de sacolas plásticas e o PET pela moagem de garrafas feitas à base de PET.

Tais sistemas contêm uma fase rica em polímero, uma fase rica em maltenos absorvida pelo polímero e uma fase formada pelos asfaltenos.

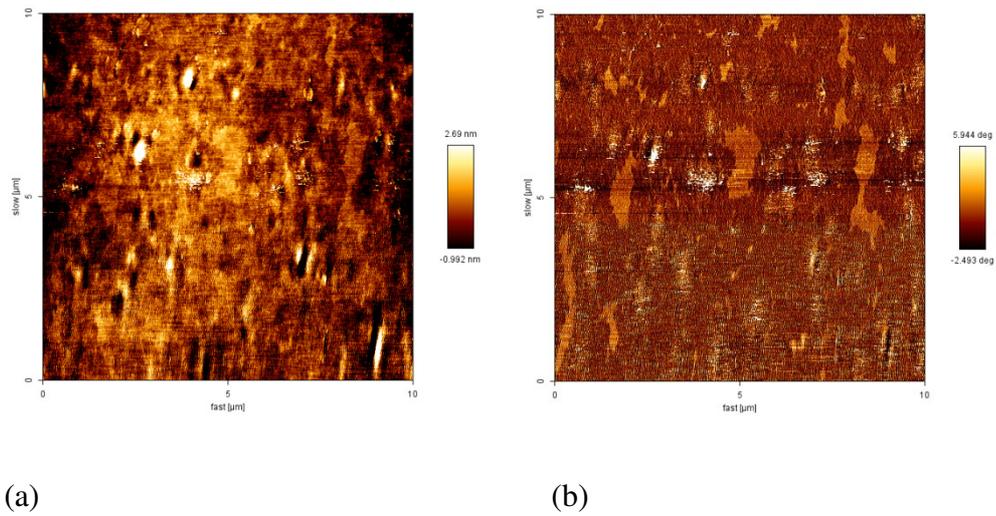


Figura 59 – Imagem AFM do filme de CAP +PET - (a) Imagem topográfica (b) contraste de fase

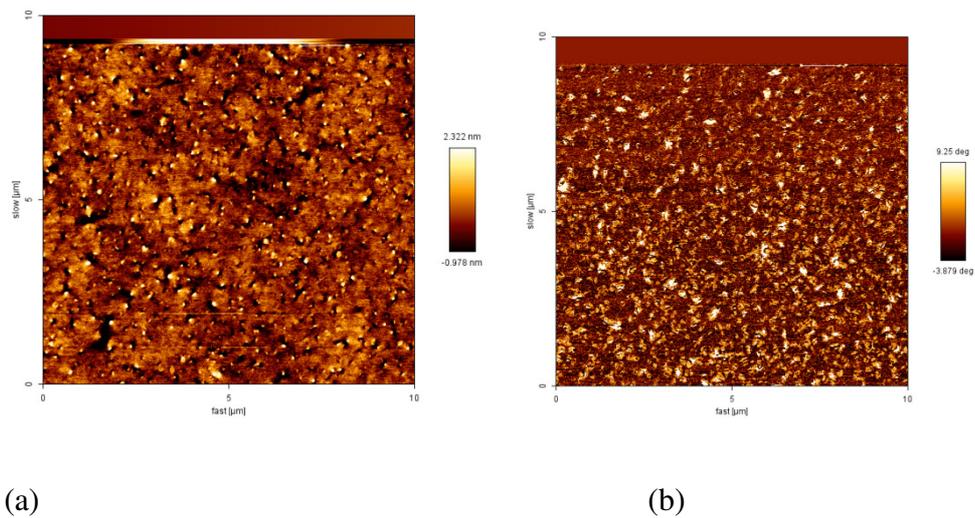
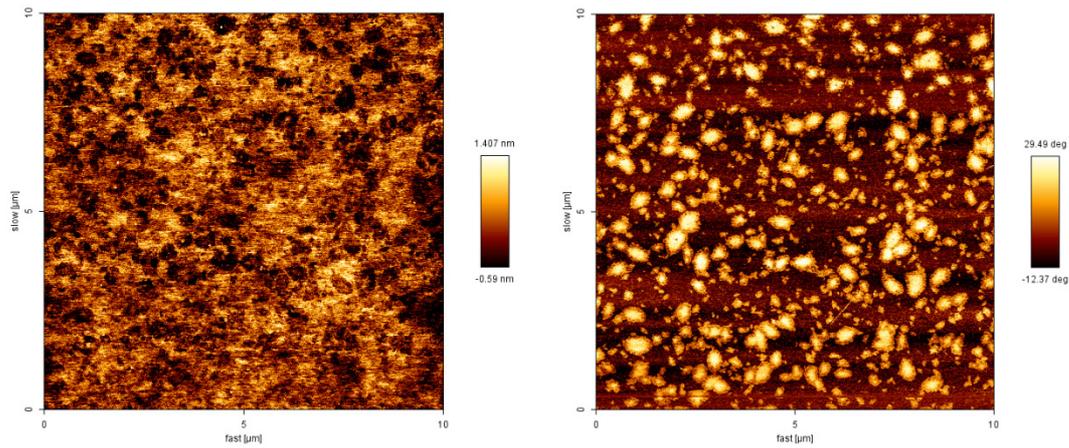


Figura 60 – Imagem AFM do filme de CAP +PEAD- (a) Imagem topográfica (b) contraste de fase



(a)

(b)

Figura 61 – Imagem AFM do filme CAP +PEBD- (a) Imagem topográfica (b) contraste de fase

O principal objetivo em se combinar CAP com polímeros é inibir a formação de trincas por fadiga e prolongar a vida útil dos pavimentos, além de aumentar a resistência ao acúmulo de deformação permanente a altas temperaturas e a formação de trincas por origem térmica quando submetidos a baixas temperaturas. Por esta razão estudos futuros poderão auxiliar nas conclusões das estruturas observadas nas imagens obtidas através de técnicas de superfície como microscopia de força atômica, mapa de força, ângulo de contato entre outras. O estudo de tratamento térmico também será útil uma vez que será possível acompanhar possíveis modificações nas morfologias superficiais desses filmes.

Sugestões Para Estudos Futuros

Como sugestões para trabalhos futuros:

- Estudo mais aprofundado da influencia da adição desses polímeros e de outros na morfologia do ligante asfáltico com o uso das seguintes técnicas: Utilização de AFM e Ângulo de contato;

-Verificação da influencia do tratamento térmicos nas misturas asfálticas com polímero utilizando o compartimento de aquecimento próprio do AFM;

- Curva de força para as diferentes regiões encontradas nos filmes obtidos pela mistura de polímeros com o CAP;

- Estudos das frações maltênicas e asfaltênicas separadamente, e adição de parafinas nessas frações e em CAPs com teor de parafina conhecido;

- Desenvolver e investigar métodos de produção nos quais misturas asfálticas possam ser produzidas em temperaturas mais baixas. As denominadas “misturas mornas” surgem pela adição de substâncias que diminuam essa temperatura, diminuindo com isso o envelhecimento e formação de trincas, além de ser útil para o meio ambiente uma vez que ocorre a redução de componentes voláteis. A análise por técnicas de superfície dessas misturas é um estudo interessante para auxiliar no entendimento da morfologia dessas misturas.

Capítulo 9

Referências Bibliográficas

ABEDA – ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DAS EMPRESAS DISTRIBUIDORAS DE

ASFALTO: Abeda, 2001. “*Manual básico de emulsões asfálticas. Solução para pavimentar sua cidade.*” Rio de Janeiro

COMISSÃO DE ASFALTO (IBP), 1999,- *Informações básicas sobre materiais asfálticos*, Instituto Brasileiro de Petróleo, 6 edição

ABNT, 1998. “*Materiais betuminosos determinação da penetração*”. NBR 6576. Associação Brasileira de Normas Técnicas. Brasil.

BELON, A.M.O. E NUNHEZ, J.R., 2007, “Modelo preditivo para a formação de coque em tubos devido ao craqueamento térmico do petróleo com o uso de um modelo termodinâmico de equilíbrio de fases”, *XV Congresso Interno de Iniciação Científica*, caderno de resumos, p.343. UNICAMP .

BINNING, G.; QUANTE, C.F.; GERBER, C., 1986, “Atomic Force Microscopy”. *Phys. Rev. Letts.*, New York, v. 56, n. 9, p.930-933

CASTRO, S. R., BOTARO, V. R. , 2004 “Modificação de misturas asfálticas: empregos de polímeros recicláveis e melhoria das condições de pavimentação das estradas de Minas Gerais.” *Dequiufop. DNER-ME 247*

CHANG, C., FOGLER, H. S. , 1994. Stabilization of asphaltenes in aliphatic solvents using alkylbenzene-derived amphiphiles. *Langmuir*, v.10, p. 1749-1757,

- CORBETT, L.W.,1969, "Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution-Adsorption Chromatography, and Densimetric Characterization," *Analytical Chemistry*, volume 41, pp. 576-579.
- DUYCK,C, 2002, "Determinação de elementos de traço em petróleo bruto e suas fases visando aplicações geoquímica." Tese de Doutorado em Ciências – Departamento de Química, Universidade Católica do Rio de Janeiro, PUC.
- GERNINARIO, L., T. CUTSHALL, T., L., 2002, "Aging Effects Compatibility,Stability and Morphology of Asphalt-Polymer Blends", *Eastman Chemical Company*, Kingsport, TN USA.
- GARRETO, M. S. ,LUCAS,E.S.,2008, "Determinação do Parâmetro de Solubilidade do Meio Dispersante de Asfaltenos em Solução-modelo.", *31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química*, SBQ, São Paulo.
- HERNÁNDEZ, R.P., ANAYA, D.M., GALACIA, G.M., ESPINOSA, 2003 "Microstructural Study of Asphaltenes Precipitated with Methylene Chloride and n-Hexane", *Fuel* 82: 977-982
- HUNTER, R.N., 2000. "Asphalts in road construction". London: Thomas Telford Ed
- IBP – INSTITUTO BRASILEIRO DE PETRÓLEO, 1999. "Informações básicas sobre materiais asfálticos".Rio de Janeiro: IBP – Comissão de Asfalto
- JAGER, A., LACKNER, R.; EISENMENGER-SITTNER, C. AND BLAB, R,2004 "Identification of Microstructural Components of Bitumen by Means of Atomic Force Microscopy (AFM)". *PAMM · Proc. Appl. Math. Mech.* 4, 400–401
- JIN, H., GAO, G., ZHANG, Y., 2001 Improved properties of polystyrene modified asphalt through dynamic vulcanization". *Polymer Testing*, v. 21, p. 633-640,

- LAMONTAGNE J., KISTER J., DURRIEU F., PLANCHE J-P., MOUILLET V, 2001
“New investigations on ageing of polymer modified asphalts by infrared
microspectry imaging”. *Anais da 52st Pittsburgh Conference*, New-Orleans,
USA
- LEITE, L.F.M. 1999. “*Estudo de preparo e caracterização de asfaltos modificados por
polímeros*”. Rio de Janeiro, 1999. Tese de Doutorado em Ciências - Instituto de
Macromoléculas, Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- LEITE, L.F.M. E CAMILLO, M.C.F. , 1988 “*Caracterização de Cimentos Asfálticos
através da Técnica de HP-GPC*”. *Anais do 9º Encontro de Asfalto*, p. 231-260
- LIBERATORI, L. A., 2006. “Melhoradores de Adesividade para Misturas Asfálticas” -
*IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Biocombustíveis – 18º Encontro de
asfalto*
- 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”. *Journal of Microscopy*, 182, pp.32
- LU, X., ISACSSON, U., 2001. “Modification of road bitumens with thermoplastic
polymers.” *Polymer Testing*, v. 20, p. 77-86
- MANSUR, R. J, 2005 “*Origem e Utilização de Compostos Químicos Durante a
História*”, ed. Atual .ed. 1, Brasil, 231 p
- 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
- MEDINA, J.; MOTTA, L. M. G., 2005.; *Mecânica dos Pavimentos*. Rio de Janeiro:
Editora UFRJ, 574p.

- MORAES, M. B. ; SIMAO, R. ; LEITE, L. , 2009 . “The Structure of bitumen as revealed by hot stage atomic force microscopy”,. In: *V LASPM 2009*, 2009, Valparaíso, April 2009. V LASPM 2009
- MORALES, M. G., PARTAL, P., NAVARRO, F. J., *et al.* “Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen”. *Fuel*, v. 83, p.31-38, 2004.
- NEGULESCU, I. 2005 “*Louisiana Perspective on Adhesion and Cohesion Determination*”, Louisiana State University, Baton Rouge, LA.
- 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
- PETERSEN, J. C., , 1984. Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability – State of the art – TRB., *Transportation Research Record 999*
- POLACCO G, STASTNA J, BIONDI D, ZANZOTTO L. , 2006. Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts. *Current Opinion in Colloid and Interface Science.*; 11(4):230-245
- SENÇO, W. DE., 1997. “*Manual de técnicas de pavimentação*”. São Paulo: Ed. Pini, v.1, 746p
- SPEIGHT, J.G.; LONG, R.B.; TROWBRIDGE, T.O. 1984, “Factors Influencing the Separation of Asphaltenes from Heavy Oil Petroleum Feedstocks”. *Fuels*, v.63, 616-621.
- WHITEOK D., , 1990 “*The Shell bitumen handbook*”. 5. ed. Cambridge
- “*Spin Coater Theory*”– Disponível www.brewerscience.com/.../technical/spintheory/

acesso dia 08 de Novembro 2009

SIKKENK, J. H. , INDEKEU, J. O. ; VAN LEEUWEN, J. M. J. , 1987 “Molecular-dynamics simulation of wetting and drying at solid-uid interfaces.” *Phys. Rev. Lett.*, 59:98

TISSOT, B.; WELTE, D. H. ,1984“ *Petroleum formation and occurrence*”. Heidelberg: Springer Verlang, 2 ed. 699 p.

TONIAL, I.A. , 2001. “*Influência do envelhecimento do revestimento asfáltico na vida de fadiga de pavimentos*”. 2001. 244 f. Dissertação (Mestrado) – Coordenação dos Programas de Pós-graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro

X. SHAN AND H. CHEN. , 1993. “Lattice Boltzmann model for simulating ows with multiple phases and components” *.Physical Review E*, 47(3):1815-1819

WOLF, F.G., SANTOS,L.O.E E PHILIPPI, P. , 2005. “Modelagem da molhabilidade sobre superfícies sólidas pelo método Lattice – Boltzmann baseado em mediadores de campo” - *3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás*, Salvador

YEN, T.F. 1991, “Asphaltene/resin plus oil interconversion: an investigation into colloidal model of asphaltenes.” Workshop the chemical components and structure of asphaltic materials. Italy.