

CARACTERIZAÇÃO DO COMPORTAMENTO MECÂNICO DE LIGANTES ASFÁLTICOS A PARTIR DE PROPRIEDADES VISCOELÁSTICAS LINEARES DE SEUS CONSTITUINTES MICROESTRUTURAIS OBTIDAS NO AFM

Tháisa Ferreira Macedo¹
Gustavo Adolfo Badilla Vargas¹
Patrícia Hennig Osmari¹
Francisco Thiago Sacramento Aragão¹
Leni Figueiredo Mathias Leite¹
Renata Antoun Simão²

Universidade Federal do Rio de Janeiro
Programa de Engenharia Civil¹
Programa de Engenharia de Materiais e Metalurgia²

RESUMO

Este trabalho avalia características microestruturais, micro e macromecânicas de três ligantes asfálticos brasileiros. Para tal, inicialmente foram geradas imagens com o uso do microscópio de força atômica (AFM), para a identificação dos constituintes microestruturais dos ligantes (perifase, parafase, *bee* branca e *bee* preta). Em seguida, foram realizados ensaios de nanoindentação com diferentes magnitudes de forças aplicadas para a determinação das propriedades viscoelásticas lineares de compliância de cada constituinte. Ensaios macromecânicos também foram realizados em uma prensa servo-hidráulica, com carregamento uniaxial de compressão nos ligantes avaliados. As características micromecânicas e microestruturais dos ligantes foram usadas como parâmetros de entrada em um modelo analítico de previsão dos resultados dos ensaios realizados na prensa servo-hidráulica. A equivalência observada entre os resultados analíticos e experimentais ilustrou o potencial da modelagem analítica e indicou que as propriedades individuais dos constituintes microestruturais dos ligantes foram obtidas adequadamente.

ABSTRACT

This paper evaluates microstructural, micro- and macromechanical characteristics of three Brazilian asphalt binders. For that, images were initially generated with the atomic force microscope (AFM) to identify the microstructural components of the binders (periphase, paraphase, white bee, and black bee). Then, nanoindentation tests were performed with different load magnitudes to determine the linear viscoelastic creep compliance for each constituent. Macromechanical tests were also performed in a servo-hydraulic universal testing machine with the application of a uniaxial and compressive load for the binders evaluated. The micromechanical and microstructural characteristics of the binders were used as input parameters in an analytical model to predict the experimental results obtained with the servo-hydraulic equipment. The equivalence observed between the analytical and experimental results illustrated the potential of the analytical model and indicated that the individual properties of the binder microstructural components were properly obtained.

1. INTRODUÇÃO

O ligante asfáltico é um material impermeabilizante e sua principal função no pavimento é de unir as partículas de agregados, assim como manter a estabilidade estrutural das misturas asfálticas, tornando-as mais duráveis e resistentes à ação dos ácidos, dos álcalis e dos sais (CERATTI e REIS, 2011).

O estudo do comportamento dos ligantes asfálticos tipicamente inclui caracterizações reológicas e, que permite analisar suas características viscoelásticas, as quais são influenciadas pela temperatura de serviço, a velocidade, o tempo e a intensidade do carregamento.

Porém, além das caracterizações reológicas, é importante o estudo das composições químicas e das análises microestruturais dos ligantes asfálticos, com vistas para um entendimento mais aprofundado desses materiais e para permitir o entendimento sobre as relações entre o seu

comportamento macroestrutural e as suas composições químicas e microestruturais. Nos últimos anos, vem sendo utilizado com mais frequência o Microscópio de Força Atômica (AFM) nos estudos de caracterizações de ligantes asfálticos (LOEBER *et al.*, 1998; JÄGER *et al.*, 2004a; DOURADO *et al.*, 2012; ALLEN *et al.*, 2012; ALLEN *et al.*, 2013; ALLEN *et al.*, 2014; DAS *et al.*, 2015; DAVIS e CASTORENA, 2015; OSMARI *et al.*, 2017).

Por meio do uso do AFM, é possível identificar diferentes constituintes dos ligantes em nanoescala, tais como a catanafase (também denominada de *bee*), a perifase e a parafase (DAVIS e CASTORENA, 2015; MENAPACE *et al.*, 2015; VEYTSKIN *et al.*, 2015) e a safase, que também foi observada por alguns autores. Além da detecção de constituintes dos ligantes por meio de imagens, a ciência foi desenvolvendo novas formas de avaliar e analisar imagens de diferentes condições de envelhecimento dos materiais asfálticos, a partir de caracterizações microestruturais desses constituintes e de suas correlações com a composição química e o comportamento reológico dos ligantes (LOEBER *et al.*, 1998; ALLEN *et al.*, 2014; DAVIS e CASTORENA, 2015; OSMARI *et al.*, 2017).

A partir da técnica avançada de nanoindentação instrumentada, é possível realizar a penetração da ponta com a medição concomitante da força aplicada e a detecção da profundidade de penetração em função do tempo, possibilitando a avaliação da resposta do material, ou seja, suas propriedades mecânicas nas regiões de superfície. A partir desta técnica, é possível avaliar a evolução temporal da resposta em diferentes regimes de carregamento, numa mesma amostra, sem a necessidade de preparo de várias amostras (FISCHER-CRIPPS, 2002 apud AZEVEDO *et al.*, 2009). Porém, por ser uma técnica bastante complexa, ainda existem dúvidas a respeito da forma na qual são obtidas e interpretadas tais propriedades mecânicas, especialmente para os materiais cujas respostas mecânicas são dependentes do tempo de carregamento, como é o caso do viscoelásticos.

Para efeitos de identificação do comportamento do material em campo, é importante o estudo mais aprofundado de seus constituintes em condições que serão expostos durante a vida de serviço no pavimento, ou seja, durante o período de utilização da via. Portanto, por meio de uma caracterização mais específica em laboratório, com foco na microestrutura do ligante asfáltico, é possível entender certos comportamentos do material no campo. Desta forma, o AFM vem contribuir, de forma que, a partir de suas funções, este equipamento pode ser utilizado para a obtenção de características geométricas microestruturais dos constituintes de ligantes em diferentes condições (virgem, envelhecido ou modificado) (OSMARI *et al.*, 2017) e para determinar propriedades mecânicas com o uso ponta que penetra no filme fino de asfalto, tais como a rigidez (JÄGER *et al.*, 2004; TAREFDER *et al.*, 2010), o módulo de relaxação (ALLEN *et al.*, 2012; ALLEN *et al.*, 2013; JELAGIN e LARSON, 2013) e a compliância (VEYTSKIN *et al.*, 2014; VEYTSKIN *et al.*, 2016; MACEDO, 2018; MACEDO *et al.*, 2019a; 2019b), dependendo da forma em que são aplicadas as forças.

Apesar da existência de várias pesquisas na área de ligantes para explorar suas características e comportamentos desde ensaios micro a macro, tais estudos geralmente são realizados de forma mais global, ou seja, sem separar as fases, considerando o material como homogêneo. No entanto, alguns estudiosos caracterizaram as propriedades mecânicas de cada fase individualmente, sugerindo a aplicação de modelos para calcular indiretamente as propriedades do material a partir das medidas de ensaios no AFM (ALLEN *et al.*, 2013; JAHANGIR *et al.*, 2015; MACEDO *et al.*, 2019a). Desta forma, ainda é necessário estudar formas de calcular e/ou obter propriedades viscoelásticas lineares dos constituintes individuais

de ligantes de forma mais direta, isto é, medir diretamente as propriedades dos materiais sem interferência ou a necessidade de recursos extras.

1.1. Objetivo

O objetivo desta pesquisa é avaliar o comportamento mecânico de três ligantes asfálticos e a sua relação com as características dos seus constituintes microestruturais determinadas a partir de ensaios no microscópio de força atômica. Para isso, um modelo analítico baseado na integral de convolução é adotado para prever as respostas mecânicas dos ligantes quando estes são submetidos ao carregamento mecânico em ensaios em uma prensa servo-hidráulica.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste trabalho, foram avaliados três ligantes, um dos quais foi modificado, o ligante C. Tais materiais foram identificados como ligantes A, B e C na Tabela 1, que também mostra os seus respectivos graus PG.

Tabela 1: Classificação dos ligantes.

Ligante	Classificação
A - Refinaria 1	PG - 64-22 S
B - Refinaria 2	PG - 64-22 S
C - Distribuidora	PG - 64-22 V

Os ensaios realizados no AFM consistiram da identificação da morfologia, obtenção das áreas de cada fase e da indentação para determinação da compliância dos constituintes microestruturais dos ligantes. Adicionalmente, foram realizados ensaios em uma prensa servo-hidráulica, ou seja, ensaios macromecânicos, para avaliar a relação entre os comportamentos micro e macroestruturais dos materiais.

2.1. AFM

A Figura 1 apresenta uma imagem de ligante asfáltico gerada no AFM, mostrando que o equipamento AFM gera imagens de morfologia superficial (ou topográficas) com alta resolução, permitindo o estudo de superfícies, em escalas micro e nanométrica, por meio de varredura por sonda ou ponta de prova (PINTO *et al.*, 2013). O AFM pode ser operado de diferentes modos, tais como intermitente, não contato e contato para a obtenção de imagens topográficas e de contraste de fase e obtenção de propriedades mecânicas do material.

Neste trabalho, as imagens de topografia geradas com o uso do AFM foram necessárias para a identificação da microestrutura dos ligantes na condição virgem. A partir das imagens de topografia, foi possível aplicar a técnica de análise digital de imagens proposta por OSMARI *et al.* (2017) para identificar a proporção (fração de área) de cada constituinte, como apresentado na Tabela 2. Com isto, foi possível identificar que o ligante A, não apresentou microestruturas do tipo *bee*. Portanto, tal constituinte não fez parte dos cálculos da compliância global, diferentemente dos ligantes B e C, que apresentaram todas as microestruturas geralmente existentes em ligantes convencionais.

Os resultados das frações de área foram necessários para serem combinados com as informações de compliância individual dos constituintes dos ligantes e fornecer as propriedades homogeneizadas dos materiais, usadas mais adiante como parâmetros de entrada em um modelo analítico de previsão das respostas mecânicas dos materiais nos ensaios na prensa servo-hidráulica.

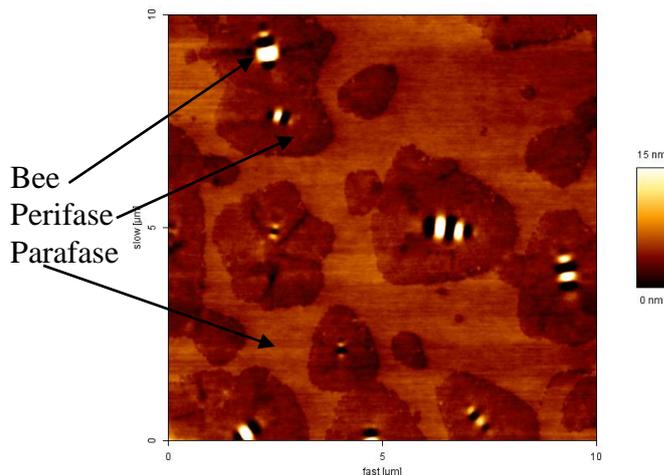


Figura 1: Diferentes constituintes microestruturais do ligante asfáltico (MACEDO *et al.*, 2019b).

Tabela 2: Frações de área dos constituintes dos ligantes.

Material	Catanafase (%)		Parafase (%)	Perifase (%)
	Bee branca	Bee preta		
A	-	-	6,79	93,21
B	4,72	5,86	26,70	62,72
C	2,25	2,73	30,79	64,23

A ponta utilizada para a geração das imagens e a realização dos ensaios de nanoindentação no AFM foi de silício, modelo TAP150-G. O valor nominal da constante elástica da haste fornecida pelo fabricante foi de 5 N/m. Antes da obtenção das imagens e da realização das nanoindentações, a ponta foi submetida a uma calibração com uma placa de vidro, feita individualmente para cada amostra de ligante.

Por meio das imagens dos diferentes ligantes, foi possível identificar quatro constituintes microestruturais (também chamados de fases) na maioria das amostras dos ligantes: perifase, parafase, *bee* branca e *bee* preta. Após a verificação das fases, foi possível realizar as nanoindentações por meio de ensaios de compliância de cada constituinte.

As amostras de ligantes foram preparadas com a aplicação do método *heat cast* e com o uso do *spin coater*. Tal método é aplicado da seguinte forma: aquecimento do ligante em estufa, a 140°C, e posterior aplicação sobre a placa de vidro (limpa e seca) e da rotação com o uso do *spin coater* para a homogeneização do ligante na placa de vidro (MACEDO *et al.*, 2018). Após a amostra pronta, esta permaneceu em placa de Petri, por no mínimo 24 h, antes de iniciarem os ensaios de nanoindentação.

O ensaio de compliância consistiu da aplicação de uma força constante de forma contínua em cada fase encontrada nas microestruturas dos ligantes. O procedimento de ensaio para a determinação da compliância de cada fase individual dos ligantes foi baseado nas seguintes etapas, conforme metodologia apresentada por MACEDO (2018):

- As imagens topográficas de 10 x 10 µm² foram obtidas no modo intermitente e, posteriormente, a ponta foi retraída e o modo foi alterado para o de contato. A partir da pesquisa de OSMARI *et al.* (2017), foi possível identificar um elemento de volume

representativo de área de $40 \times 40 \mu\text{m}^2$, sendo, desta forma, o tamanho mais apropriado para a avaliação de características microestruturais relacionadas à topografia de superfícies dos ligantes. Em contrapartida, para ensaios de nanoindentação para fins de determinação de propriedades mecânicas dos constituintes individuais e microestruturais dos ligantes, tamanhos menores de áreas de superfícies são analisados para facilitar a identificação da fase e o posicionamento da haste do equipamento sobre cada constituinte específico a ser analisado;

- A fase a ser indentada foi selecionada para realizar a nanoindentação, com a aplicação de forças constantes de magnitudes variando entre 30 e 100 nN. Para acompanhar a deformação da amostra de ligante, o deslocamento vertical da ponta (*tip*) na superfície foi registrado pelo alongamento cerâmico piezoelétrico do AFM em relação à amostra ao varrer uma área de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$;
- O registro da deformação na amostra foi avaliado, de baixo para cima, em uma imagem de $128 \times 128 \text{ pixels}^2$, com uma frequência de linha de 10 Hz, analisando no tempo total de 12,8 s;
- Por meio de gráficos de deformação versus tempo, a linearidade das respostas mecânicas das diferentes fases dos ligantes foram verificadas a partir da observação do cumprimento dos requisitos da homogeneidade e da superposição;
- O software “JPK” do equipamento AFM foi empregado para a obtenção do perfil de linha na imagem de $0,001 \times 0,001 \mu\text{m}^2$ e, assim, foi registrada a deformação sofrida pela amostra durante a nanoindentação na superfície topográfica dos ligantes.

2.2 Prensa servo-hidráulica - MTS

Além dos ensaios com o uso do AFM, também foram realizados ensaios de compressão axial em amostras dos três ligantes avaliados neste estudo. Para isto, foi utilizada uma prensa servo-hidráulica para verificar o comportamento mecânico global dos ligantes quando sujeitos a um carregamento monotônico compressivo.

Para os ensaios, foi produzido um molde cilíndrico, como apresentado na Figura 2, com suas dimensões. Antes da colocação do ligante no molde, este e o ligante a ser ensaiado foram aquecidos a 135°C em uma estufa e em seguida levados a uma balança para pesagem e inclusão do ligante no molde.

Após a preparação do conjunto molde-ligante, este foi deixado ao ar para que a temperatura atingisse e se mantivesse igual à do ambiente climatizado do laboratório (25°C). Logo após esta etapa, o conjunto foi deixado em uma câmara para a amostra ser condicionada por 24 h e ensaiada na temperatura de 25°C . O ensaio consistiu na aplicação de um êmbolo sobre o ligante com um carregamento compressivo axial, com a amostra confinada, sob carga de contato de 50 N, seguida pela aplicação de um incremento de força na taxa constante de 10 N/s até atingir uma carga de 200 N.

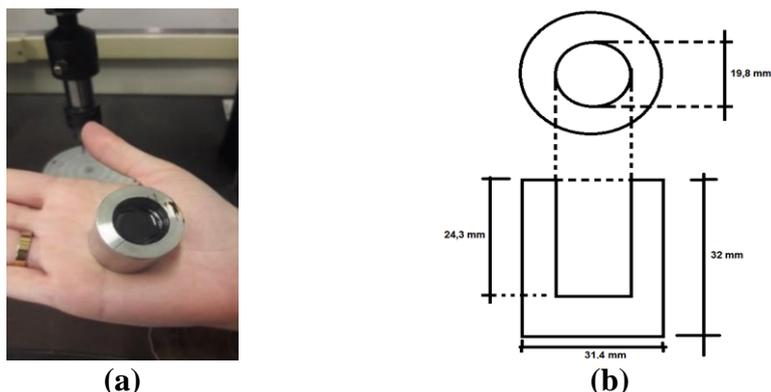


Figura 2: Molde cilíndrico (a) e dimensões (b) para ensaio de compressão axial (MACEDO, 2018).

3. RESULTADOS

3.1 AFM

Para a verificação da linearidade das respostas dos constituintes dos ligantes, foram gerados gráficos de deformação versus tempo. Nos ensaios de compliância das amostras dos ligantes A, B e C no AFM, foram aplicadas forças constantes de 30 nN, 40 nN, 70 nN e 100 nN, seguindo a metodologia desenvolvida por MACEDO (2018). Os resultados das deformações demonstraram que os requisitos dos princípios de superposição e homogeneidade foram atendidos para cada ligante com o intervalo de forças de 30 a 100 nN. Desta forma, foi possível calcular as propriedades viscoelásticas lineares (compliâncias) dos constituintes individuais dos ligantes.

A Tabela 3 apresenta os valores máximos de deformações encontrados para cada fase dos ligantes estudados, mostrando que a perifase do ligante B foi a fase que deformou mais em relação às demais fases e aos outros ligantes. Já para os ligantes A e C, a parafase e a perifase, respectivamente, foram as fases que se deformaram mais em relação às outras fases. Estes três valores estão destacados em negrito na Tabela 3. Estes resultados mostram que cada fase dos ligantes apresenta características e propriedades mecânicas específicas.

Tabela 3: Máximas deformações verificadas no tempo máximo de ensaio de compliância de cada ligante.

Fases	Máxima deformação dos ligantes		
	A	B	C
Parafase	4,86E-03	9,89E-03	1,49E-03
Perifase	3,56E-03	1,06E-02	2,42E-03
Bee branca	-	2,36E-03	2,30E-03
Bee preta	-	5,42E-03	1,51E-03
Maior deformação	4,86E-03	1,06E-02	2,42E-03

A Figura 3 mostra os gráficos de evolução da compliância com o tempo de aplicação de carga para cada fase dos ligantes. Nota-se que o gráfico correspondente ao ligante B foi plotado com uma escala diferente da adotada para os demais ligantes para facilitar a visualização dos resultados.

Os maiores valores de compliância foram obtidos para os ligantes A e C e corresponderam ao da parafase seguido pelo da perifase, para o ligante A; e da *bee* branca seguida da parafase, da perifase e da *bee* preta, para o ligante C. Já o ligante B apresentou maiores valores de compliância para as fases perifase e parafase (quase idênticos), seguidos dos da *bee* preta e da *bee* branca. Estudos complementares estão sendo realizados pelos autores para entender com maior profundidade as relações entre as características físicas, mecânicas, químicas e de morfologia de superfície microestrutural dos ligantes.

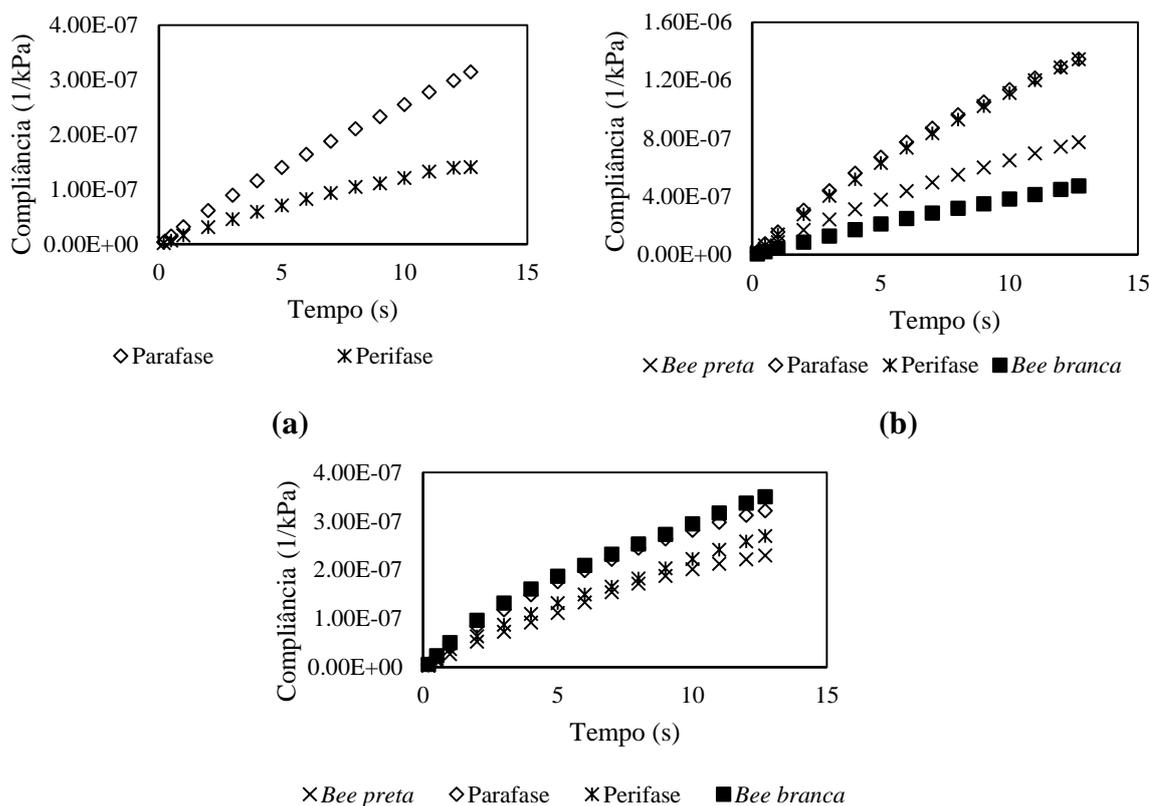


Figura 3: Compliâncias dos componentes microestruturais dos ligantes A, B e C.

A partir das curvas de compliância dos constituintes microestruturais mostradas na Figura 3, foram calculadas as compliâncias globais homogeneizadas para cada ligante, considerando a média ponderada das compliâncias individuais pelas suas respectivas frações de áreas apresentadas na Tabela 2. A Figura 4 apresenta estes resultados e indica que o ligante B foi o mais deformável, enquanto que os ligantes A e C apresentaram compliâncias semelhantes e menores do que as do B.

As compliâncias homogeneizadas foram, então, modeladas com uma função polinomial de terceiro grau, como indicado na Equação 1. Os coeficientes A, B, C e D desta equação foram obtidos a partir da regressão dos valores das compliâncias homogeneizadas, e são mostrados na Tabela 4.

$$D(t) = At^3 + Bt^2 + Ct + D \quad (1)$$

Tabela 4: Coeficientes obtidos a partir da regressão dos dados experimentais utilizados nas equações das curvas médias de compliância.

Ligante	Coeficiente		
	A	B	C
A	1,00E-11	- 6,00E-10	2,00E-08
B	1,80E-10	- 6,11E-09	1,49E-07
C	7,00E-11	- 2,00E-09	4,00E-08

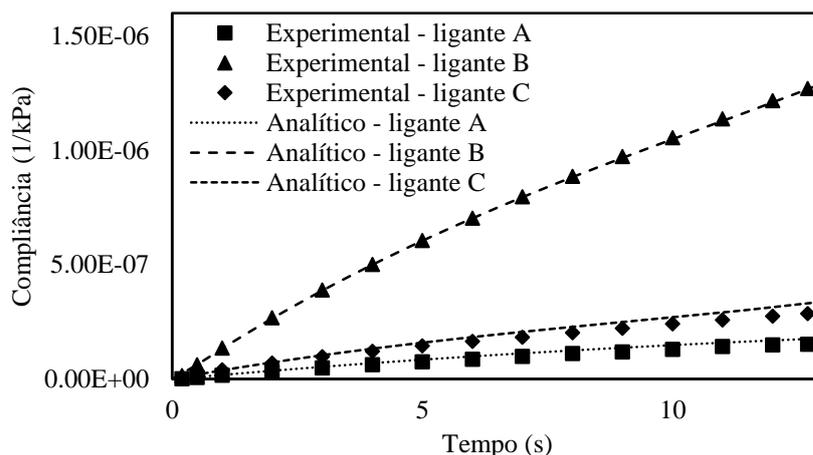


Figura 4: Compliâncias globais dos ligantes A, B e C calculadas a partir da ponderação das compliâncias dos seus constituintes microestruturais pelas correspondentes frações de área.

3.2 Resultados experimentais dos ensaios de compressão axial na MTS

A partir dos ensaios de compressão axial realizados com os diferentes ligantes na prensa servo-hidráulica (MTS), foi possível obter as evoluções de deformação em relação ao tempo, como mostra a Figura 5. Assim como nos resultados da Figura 4, em que são apresentadas as compliâncias homogêneas dos ligantes obtidas a partir dos resultados de ensaios no AFM, a Figura 5 também indica que os ligantes A e C apresentaram deformações menores do que às do ligante B, mostrando que este foi o mais deformável também nos ensaios na prensa servo-hidráulica.

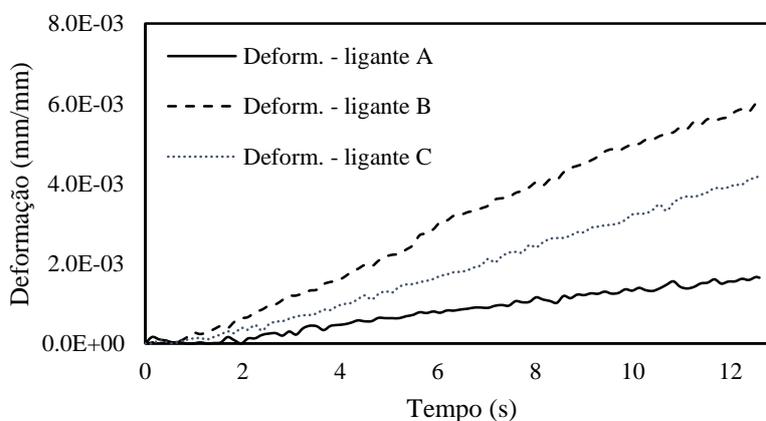


Figura 5: Evolução de deformação para os diferentes ligantes A, B e C nos ensaios na prensa servo-hidráulica.

3.3 Comparações entre os resultados de deformação do AFM e da prensa servo-hidráulica

Para permitir a identificação da relação entre os resultados dos ensaios nas escalas micro (AFM) e macro (MTS), foi aplicado um procedimento proposto por MACEDO *et al.* (2019b), que se baseia na aplicação da integral de convolução mostrada na Equação 2. Para tal, as funções de compliância homogeneizadas, calculadas a partir da ponderação das compliâncias individuais dos constituintes dos ligantes pelas suas respectivas frações de área, foram usadas como os parâmetros $D(t)$ na Equação 2. Estas funções foram descritas matematicamente a partir dos coeficientes da Tabela 4 para cada ligante avaliado.

$$\varepsilon(t) = \int_0^t D(t - \tau) \frac{d\sigma}{d\tau} d\tau \quad (2)$$

A fim de resolver a Equação 2, na qual $\varepsilon(t)$ é a função de evolução da deformação com o tempo de aplicação de carga, a função de tensão aplicada considerada foi $\sigma(t) = c t H(t)$, na qual “c” corresponde à taxa constante de aplicação da carga, *i.e.*, 33,62 kPa/s, a letra “t”, corresponde ao tempo e o “H (t)” é a função descontínua degrau unitário (Heaviside). Para tais condições, fazendo uma mudança da variável de integração, é possível simplificar a Equação 2, como mostra a Equação 3.

$$\varepsilon(t) = c \int_0^t D(t) dt = 33,62 \left[\frac{A}{4} t^4 + \frac{B}{3} t^3 + \frac{C}{2} t^2 + Dt \right] \quad (3)$$

Como observado por MACEDO *et al.* (2019b), este procedimento analítico é um processo eficiente e não requer o uso de programas baseados em métodos numéricos, como o método dos elementos finitos, para a previsão do comportamento mecânico global de compósitos a partir de informações dos seus constituintes. Isso gera economia de tempo e de recursos relacionados à aquisição destes programas, que geralmente são caros, e ao treinamento de profissionais para a realização de simulações computacionais complexas. Cabe ressaltar, no entanto, que o uso destes programas pode fornecer detalhes importantes sobre as microestruturas, tais como as distribuições de tensões e deformações microestruturais, o que não é possível a partir do procedimento expedito adotado neste trabalho. Por este motivo, MACEDO *et al.* (2019) propuseram um procedimento semelhante de previsão do comportamento mecânico global de ligantes a partir de características microestruturais dos seus constituintes que se baseou em simulações numéricas usando o programa de elementos finitos ABAQUS.

A Figura 6 mostra uma comparação entre os resultados obtidos analiticamente e a partir dos ensaios de laboratório realizados na prensa servo-hidráulica e indica que foi possível obter boas previsões a partir do modelo analítico, como já havia sido observado por Macedo *et al.* (2019b) para um outro ligante. Além de ilustrar o potencial da modelagem analítica, esta correspondência também confirma que as propriedades viscoelásticas dos constituintes microestruturais dos ligantes foram obtidas adequadamente.

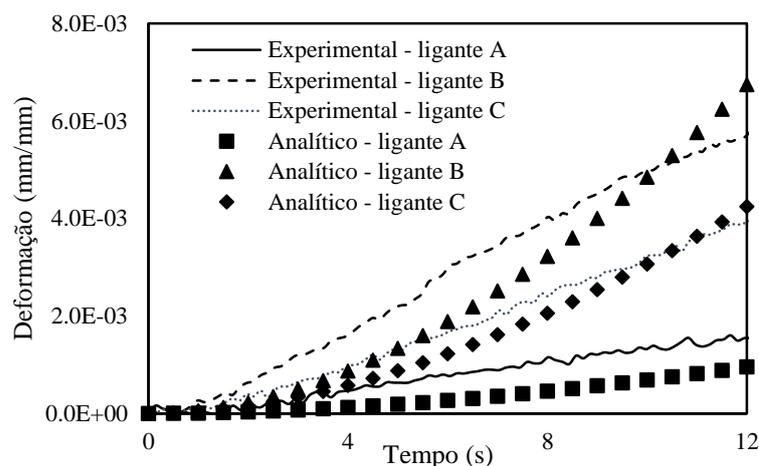


Figura 6: Comparação entre as evoluções de deformação do ensaio de carregamento compressivo e monotônico obtidas analiticamente e em laboratório.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho avaliou os comportamentos micro e macroestruturais de três ligantes asfálticos a partir de ensaios em um AFM e em uma prensa servo-hidráulica. Com base nos resultados obtidos dos ensaios, conclui-se que:

- Por meio do procedimento experimental adotado por Macedo *et al.* (2019b), foi possível determinar as distintas propriedades viscoelásticas lineares de compliância dos constituintes microestruturais dos diferentes ligantes asfálticos avaliados. Estas propriedades foram diferentes entre os constituintes;
- As compliâncias e as proporções dos constituintes dos ligantes podem ser usadas para o cálculo das compliâncias homogeneizadas globais dos materiais, que também foram diferentes entre os ligantes;
- As compliâncias homogeneizadas dos ligantes podem ser usadas para a previsão do comportamento global dos materiais em ensaios mecânicos realizados em laboratório. Neste trabalho, um procedimento analítico baseado na integral de convolução foi adotado e a boa correspondência entre os seus resultados e os obtidos a partir de ensaios em uma prensa servo-hidráulica indicou o potencial da modelagem analítica e ainda que as propriedades viscoelásticas lineares dos constituintes microestruturais dos ligantes foram obtidas adequadamente.

Agradecimentos

Este trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) - Código de Financiamento 001, do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação Carlos Chagas Filho de Amparo à Pesquisa do Estado do Rio de Janeiro (FAPERJ).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Allen, R. G., Little, D. N, Bhasin, A. (2012) *Structural characterization of micromechanical properties in asphalt using atomic force microscopy*. Journal of Materials in Civil Engineering. 24: 1317–1327.
- Allen, R. G., Little, D. N, Bhasin, A., Lytton, R. L. (2013) *Identification of the composite relaxation modulus of asphalt binder using AFM nanoindentation*. Journal of Materials in Civil Engineering. 25: 530-539.
- Allen, R. G., Little, D. N, Bhasin, A., Glover, C. J. (2014) *The effects of chemical composition on asphalt microstructure and their association to pavement performance*. International Journal of Pavement Engineering. 15: 1-14.

- Azevedo, E. C.; Claro Neto, S.; Chierice, G. O.; Lepienski, C. M. (2009) *Aplicação de indentação instrumentada na caracterização mecânica de poliuretana derivada de óleo de mamona*. Polímeros: Ciência e Tecnologia. 19(4): 336-343.
- Ceratti, J. A. P.; Reis, R. M. M. de. (2011) *Manual de dosagem de concreto asfáltico*. São Paulo: Oficina de Textos; Rio de Janeiro: Instituto pavimentar. 151p.
- Das, P. K., Baaj, H., Tighe, S., Kringos, N. (2015) *Atomic force microscopy to investigate asphalt binders: a state-of-the-art review*. Road Materials and Pavement Design, pp. 1-26.
- Davis, C., Castorena, C. (2015) *Implications of physico-chemical interactions in asphalt mastics on asphalt microstructure*. Construction and Building Materials. 94: 83-89.
- Dourado, e. R.; Simão, r. A.; Leite, L. F. M. (2012) *Mechanical Properties of Asphalt Binders Evaluated by Atomic Force Microscopy*. Journal of Microscopy, v. 245, n.2, pp. 119-128.
- Loeber, L., Muller, G., Morel, J., Sutton, O. (1998) *Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach*. Fuel. 77: 1443-1450.
- Fischer-Cripps, A.C. (2002). *Nanoindentation*. Mechanical engineering series. Springer-Verlag, New York.
- Jäger, A., Lackner, R., Eisenmenger-Sittner, C., Blab, R. (2004) *Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy*. Road Materials and Pavement Design. 5: 9-24.
- Jahangir, R., Little, D., Bhasin, A. (2015) *Evolution of asphalt binder microstructure due to tensile loading determined using AFM and image analysis techniques*. International Journal of Pavement Engineering. 16: 337-349.
- Jelagin, D., Larson, P. L. (2013) *Measurement of the viscoelastic properties of bitumen using instrumented spherical indentation*. Experimental mechanics. 53: 1233-1244.
- Macedo, T. F. Osmari, P. H. Aragão, F. T. S.; Leite, L. F. M.; Simão, R. A. (2018) *Avaliação de métodos de preparação de amostras de ligante asfáltico para ensaios no microscópio de força atômica*. Revista Transportes. 26(3): 21-32.
- Macedo, T. F. (2018). *Caracterização microestrutural de propriedades viscoelásticas de ligantes asfálticos usando a microscopia de força atômica*. Tese de Doutorado, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- Macedo, T. F.; Leite, L. F. M.; Badilla-Vargas, G. A.; Osmari, P. H.; Simão, R. A.; Aragão, F. T. S. (2019a) *Characterization of the linear viscoelastic creep compliance of asphalt binder microstructural components using the atomic force microscope*. In: 98th Annual Meeting of the Transportation Research Board (TRB), Washington, D.C.
- Macedo, T. F.; Osmari, P. H.; Badilla-Vargas, G. A.; Leite, L. F. M.; Aragão, F. T. S.; Simão, R. A. (2019b) *Previsão analítica do comportamento mecânico de um ligante asfáltico a partir de caracterizações no microscópio de força atômica*. Congresso Íbero Latino Americano (CILA) 2019, (revisão em andamento).
- Menapace, I., Masad, E., Bhasin, A., Little, D. (2015) *Microstructural properties of warm mix asphalt before and after laboratory simulated long-term ageing*. Road Materials and Pavement Design. 16: 2-20.
- Osmari, P. H., Aragão, F. T. S., Leite, L. F. M., Simão, R. A., Motta, L. M. G., Kim, Y. R. (2017) *Chemical, microstructural, and rheological characterizations of binders to evaluate aging and rejuvenation*. Transportation Research Record. 2632: 14-24.
- Pinto, E. P.; Ramos, G. Q. e Fonseca Filho, H. D. da. (2013) *O microscópio de força atômica (AFM): importante ferramenta no estudo da morfologia de superfícies na escala nanométrica*. Estação Científica (UNIFAP). Macapá, jul.-dez. 3(2): 41-50.
- Tarefder, R. A., Zaman, A. M., Uddin, W. (2010) *Determining hardness and elastic modulus of asphalt nanoindentation*. International Journal of Geomechanics. 10: 106-116.
- Veytskin, Y., Bobko, C., Castorena, C. (2014) *Nanoindentation investigation of asphalt binder and mastic viscoelasticity*. International Journal of Pavement Engineering, 17: 363-376.
- Veytskin, Y., Bobko, C., Castorena, C. (2016) *Nanoindentation and atomic force microscopy investigations of asphalt binder and mastic*. Journal of Materials in Civil Engineering. 28: 1-16.
- Veytskin, Y. *Nanomechanics of Asphalt Binder and Mastic Viscoelasticity and Cohesion*. PhD. Thesis. Civil Engineering/ Faculty of North Carolina State University. Raleigh, North Carolina, EUA, 2015.