



UNIVERSIDAD DE
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

Programa de Infraestructura del Transporte (PITRA)

PROPUESTA: LM-PI-UMP-056-R5

ESTUDIO DEL PROCESO FISICO-QUIMICO DE LA OXIDACION Y SU INCIDENCIA EN EL DAÑO POR HUMEDAD DE ASFALTOS

Preparado por:

Unidad de Materiales y Pavimentos

San José, Costa Rica

Diciembre, 2017

Documento generado con base en el Art. 6, inciso g) de la Ley 8114 y lo señalado en el Cap. IV, Art. 66 Reglamento al Art. 6 de la precitada ley, publicado mediante decreto DE-37016-MOPT.

Preparado por: Unidad de Materiales y Pavimentos del PITRA-
LanammeUCR jose.aguiar@ucr.ac.cr





Información técnica del documento

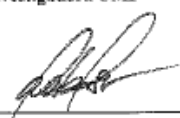

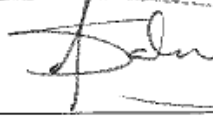
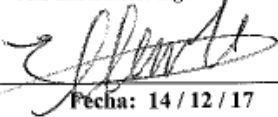


1. Informe LM-PI-UMP-056-R5		2. Copia No. 1
3. Título y subtítulo: ESTUDIO DEL PROCESO FISICO-QUÍMICO DE LA OXIDACION Y SU INCIDENCIA EN EL DAÑO POR HUMEDAD DE ASFALTOS		4. Fecha del Informe DICIEMBRE, 2017
7. Organización y dirección Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales Universidad de Costa Rica, Ciudad Universitaria Rodrigo Facio, San Pedro de Montes de Oca, Costa Rica Tel: (506) 2511-2500 / Fax: (506) 2511-4440		
8. Notas complementarias		
9. Resumen <i>La oxidación del asfalto es un proceso que ocurre en el material debido a la exposición del mismo a factores ambientales. Durante este proceso, el asfalto experimenta transformaciones químicas que tienen repercusiones en sus propiedades químicas y mecánicas. Por tal razón, la oxidación del asfalto es un tema ampliamente estudiado, sin embargo, no está completamente caracterizado.</i> <i>A nivel de laboratorio se aplican diversas técnicas que buscan simular la oxidación del asfalto. Entre ellas se encuentran los envejecimientos térmicos tales como en el horno de película delgada TFO (del inglés Thin Film Oven), horno de película delgada rotacional RTFO (del inglés Rolling Thin Film Oven) y el recipiente de envejecimiento presurizado PAV (Pressure Aging Vessel). En tales procedimientos el material es sometido a temperaturas por encima de los 100 °C y en el PAV a presiones elevadas, lo que causa un envejecimiento oxidativo en el asfalto. A pesar de ello, este tipo de procedimientos no logra simular por completo la oxidación del ligante, puesto que no considera factores ambientales tales como radiación solar, gradientes térmicos, precipitaciones, entre otros. Por lo tanto, analizar los procesos e implicaciones de la oxidación utilizando asfaltos sometidos únicamente a envejecimiento térmico podría generar información incompleta acerca del material. De este modo, surge la necesidad de implementar un procedimiento de envejecimiento que simule de forma más integral la oxidación. Por esa razón, en la presente investigación se busca estudiar los cambios tanto químicos como mecánicos que le ocurren al material tras oxidarse bajo condiciones ambientales: las mismas condiciones a las cuales el asfalto es sometido durante su vida de servicio.</i> <i>Esta investigación tiene como objetivo general estudiar el proceso de oxidación del asfalto, tanto natural como acelerado en el laboratorio y evaluarlo bajo distintos métodos de análisis físico-químicos. Para alcanzar el objetivo propuesto, las muestras de ligante asfáltico oxidadas a la intemperie fueron analizadas mediante diversas técnicas que permiten caracterizar desde las transformaciones químicas en el material, hasta cambios en su microestructura, propiedades adhesivas y respuesta mecánica. Entre las técnicas empleadas se encuentran: espectrometría de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR), termogravimetría, difracción de rayos X, energía superficial, microscopía de fuerza atómica, fuerza de adherencia del bitumen y reología. Los resultados fueron analizados y comparados con los obtenidos para las muestras de asfalto sometidas a envejecimiento térmico, lo cual permitió reconocer las deficiencias de los procedimientos RTFO y PAV.</i> <i>En un futuro próximo se pretende que el conocimiento generado permita establecer una visión integral del proceso de oxidación del asfalto, así como plantear un método acelerado de envejecimiento en el laboratorio que permita simular de manera más efectiva las transformaciones que le ocurren al material durante su vida útil.</i>		
10. Palabras clave Asfalto, Envejecimiento, Oxidación, Reología, Simulación, AFM, DSC, TGA, Goniometría, FTIR, BBS, PAV, RTFO	11. Nivel de seguridad: Ninguno	12. Núm. de páginas 29
13. Preparado por:		
Quim. Alejandra Baldi Sevilla M.Sc Investigadora UMP  Fecha: 14 / 12 / 17	Rafael Ernesto Villegas Villegas Investigador UMP  Fecha: 14 / 12 / 17	Quim. Jorge Salazar Delgado Investigador UMP  Fecha: 14 / 12 / 17
14. Revisado por:		
Ing. Ellen Rodríguez Castro Investigadora UMP Jefa Laboratorio Ligantes Asfálticos  Fecha: 14 / 12 / 17	Ing. José Pablo Aguiar Moya, Ph.D. Coordinador Unidad de Materiales y Pavimentos  Fecha: 14 / 12 / 17	15. Aprobado por: Ing. Guillermo Loria Salazar, Ph.D. Coordinador General PITRA  Fecha: 14 / 12 / 17



TABLA DE CONTENIDOS

1. Resumen ejecutivo _____	6
2. Metodología _____	7
2.1. Acondicionamiento de las muestras de asfalto _____	7
2.1.1. Envejecimiento térmico _____	7
2.1.2. Envejecimiento a la intemperie _____	7
2.2. Caracterización del avance de la oxidación _____	9
2.2.1. Espectrometría de absorción en el infrarrojo _____	9
2.2.2. Reología _____	10
3. Discusión _____	11
3.1. Cinética de oxidación del asfalto _____	11
3.1.1. Comparación entre la oxidación en laboratorio y en campo _____	11
3.1.2. Modelo Cinético _____	13
3.1.3. Cinética de la oxidación en el laboratorio y en campo _____	14
3.2. Reología _____	16
3.2.1. Influencia de la Temperatura y la Velocidad de Carga sobre la Fatiga a Temperaturas Intermedias _____	16
3.2.2. El Modo de Falla _____	18
3.2.3. Composición química _____	23
4. Conclusiones _____	25
5. Referencias _____	26



ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. a) Muestras de asfalto colocadas en moldes antiadherentes de silicón, b) Ubicación de las muestras de asfalto durante el envejecimiento a la intemperie en el techo del edificio B del LanammeUCR _____	7
Figura 2. a) Temperatura y b) lluvia durante los dos años de oxidación en el campo. Las muestras se mantuvieron a 1200 MSNM _____	8
Figura 3. Representación de las superficies expuesta y no expuesta de la película de asfalto envejecida a la intemperie _____	9
Figura 4 . Espectro de infrarrojo del asfalto AB-5 luego de oxidación en el laboratorio (línea gris) y en el campo (línea negra) _____	12
Figura 5. Comportamiento cinético de la producción de a) carbonilos y b) sulfóxidos mediante el mecanismo D1 para el asfalto expuesto a condiciones ambientales _____	15
Figura 6. Influencia de la temperatura en el comportamiento a la fatiga del asfalto Costa Rica 2 oxidado en PAV _____	17
Figura 7. Influencia de la velocidad de carga sobre la región Sol-Gel del asfalto Costa Rica 2 PAV _____	18
Figura 8. Ensayo clásico de fatiga para el asfalto (Costa Rica 2) en el DSR _____	19
Figura 9. Recuperación de módulo luego de una hora de reposo tras el ensayo de fatiga convencional _____	20
Figura 10. Ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado _____	21
Figura 11. Respuesta del ángulo de fase durante el ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado para el asfalto Costa Rica 2 _____	21
Figura 12. Muestra de asfalto fracturada luego del ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado _____	22
Figura 13. Comparación del comportamiento de las componentes elástica, G' y viscosa, G'' en el ensayo de Fatiga a deformación controlada (a) y a esfuerzo controlado (b) del asfalto Costa Rica 2 _____	22
Figura 14. Calibración de la carga en el ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado _____	23
Figura 15. Temperatura de entrecruzamiento en asfalto Costa Rica 2, sometido a 5 ciclos de PAV _____	24
Figura 16. Análisis Químico (FTIR) asfalto de viga de fatiga según norma AASHTO T321-14 y asfalto oxidado en PAV AASHTO R-28 _____	24



ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Asfaltos utilizados en la investigación de la cinética de reacción _____	8
Tabla 2. Área de señales e Índices de oxidación de los espectros de IR de los asfaltos _____	10
Tabla 3. Asfaltos utilizados en la investigación de la reología del asfalto _____	11
Tabla 4. Parámetros de ajuste lineal y Energías de Activación para la producción de carbonilo y sulfóxido en el PAV _____	14
Tabla 5. Temperatura de Sol-Gel de muestras de asfaltos a diferentes niveles de oxidación _____	17



1. Resumen ejecutivo

La oxidación del asfalto ha sido un tema importante de investigación durante décadas. Es bien conocido que la oxidación causa la fragilidad del asfalto, por lo que comúnmente se le relaciona con la fatiga (1,2), una falla que reduce significativamente su vida útil. Adicionalmente, se ha encontrado que las transformaciones químicas que ocurren durante la oxidación son las responsables del desempeño del material a largo plazo (3).

En el laboratorio, el procedimiento más utilizado para simular la oxidación del ligante a largo plazo es el que se realiza en el horno de envejecimiento a presión (PAV, por sus siglas en inglés). Tal procedimiento acelerado busca representar hasta 10 años de oxidación en el campo. Sin embargo, el PAV carece de radiación UV, la cual es considerada como uno de los catalíticos en la oxidación (4), por lo que podría no simular de forma adecuada las condiciones ambientales a las que el asfalto es expuesto durante su vida de servicio (5). Por lo tanto, las transformaciones químicas producto de la oxidación podrían no estar bien caracterizadas, por lo que surge la necesidad de conocer más a fondo el proceso y sus consecuencias. En este sentido, la estimación de los cambios en los grupos funcionales del asfalto que ocurren con la reacción son considerados un buen estimador de los cambios que se dan en el material. Tales cambios pueden cuantificarse mediante espectroscopía de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés). El área de ciertas señales del espectro de IR del asfalto aumenta con la oxidación (6-9). Entre estas señales se reconocen principalmente a las correspondientes a carbonilos y sulfóxidos (10-13), los cuales sirven de indicador para dar seguimiento al avance de la oxidación en el material en el tiempo. De esta forma, al exponer al asfalto a las condiciones ambientales durante un período determinado y cuantificando las áreas de las señales en el IR, es posible conocer la cinética de la oxidación del asfalto. Un descriptor común de la cinética de reacción es la energía de activación (E_a) que es la energía requerida para que una reacción tenga lugar. La energía de activación de la oxidación del asfalto toma valores positivos (14-16), lo que implica que las moléculas de oxidadas (productos) tienen una mayor energía que las no-oxidadas (reactivos). Lo anterior significa que tal reacción requiere una inversión de energía, lo cual explicaría la dependencia de la temperatura observada para la oxidación del asfalto (17, 2).

En general, estudiar la cinética de reacción ayuda a hacer una diferenciación entre materiales según su propensión a la oxidación. Es necesario resaltar que, para representar adecuadamente la cinética de reacción, es indispensable seleccionar el modelo cinético correcto. Es decir, es necesario considerar las condiciones bajo las cuales la oxidación tiene lugar, así como el estado físico de los reactivos y productos. Específicamente, la reacción de oxidación del asfalto es una reacción heterogénea, en donde reactivos están en diferente estado físico. A lo largo de este informe se detallan los hallazgos referentes a la cinética de oxidación.



Adicionalmente, se realizó la caracterización reológica del asfalto conforme avanzó la oxidación, por lo que tales hallazgos serán objeto de análisis en el presente informe, igualmente.

2. Metodología

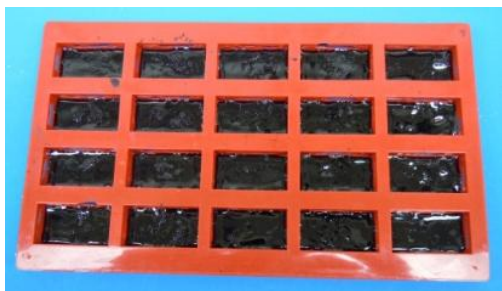
2.1. Acondicionamiento de las muestras de asfalto

2.1.1. Envejecimiento térmico

Las muestras de asfalto fueron sometidas a envejecimiento térmico, de acuerdo con la metodología de diseño Superpave. En esta metodología se establece someter al asfalto a envejecimiento térmico en el Horno Rotatorio de Película Delgada (RTFO, del inglés Rolling Thin Film Oven) (18). Tal procedimiento se considera representativo del envejecimiento que le ocurre al material durante su mezclado y colocación. Por tanto, este tipo de envejecimiento se denomina envejecimiento a corto plazo del asfalto. Una vez finalizado este proceso, el material se somete a un segundo ciclo de acondicionamiento en el recipiente de envejecimiento presurizado (PAV, del inglés Pressure Aging Vessel) (19). El envejecimiento en PAV es más severo que en el RTFO, ya que el asfalto es sometido a condiciones de temperatura y alta presión. Tal procedimiento busca simular el envejecimiento que le ocurre al material a largo plazo, es decir, luego de varios años de servicio en carretera. Adicionalmente, el asfalto fue sometido hasta cinco ciclos consecutivos de envejecimiento en el PAV, con el objetivo de alcanzar un mayor grado de oxidación en las muestras y analizar los cambios físicos, químicos y mecánicos consecuentes.

2.1.2. Envejecimiento a la intemperie

Las muestras de asfalto fueron colocadas en moldes (Figura 1.a) y serán expuestas a la intemperie (Figura 1.b) durante un período de cinco años (20). Las muestras correspondientes al primer año de acondicionamiento fueron retiradas y analizadas. Los resultados obtenidos serán discutidos en las siguientes secciones del presente informe.



a)



b)

Figura 1. a) Muestras de asfalto colocadas en moldes antiadherentes de silicón, b) Ubicación de las muestras de asfalto durante el envejecimiento a la intemperie en el techo del edificio B del LanammeUCR



A lo largo de la investigación de la cinética de reacción, se emplearon cinco asfaltos, descritos brevemente en la Tabla 1.

Tabla 1. Asfaltos utilizados en la investigación de la cinética de reacción

Asfalto	Fuente
AB-1	El Salvador
AB-2	Nicaragua
AB-3	Costa Rica
AB-4	Costa Rica
AB-5	Costa Rica

Las condiciones ambientales durante el período de dos años se resumen en la Figura 2, las mismas fueron brindadas por el Instituto Meteorológico Nacional.

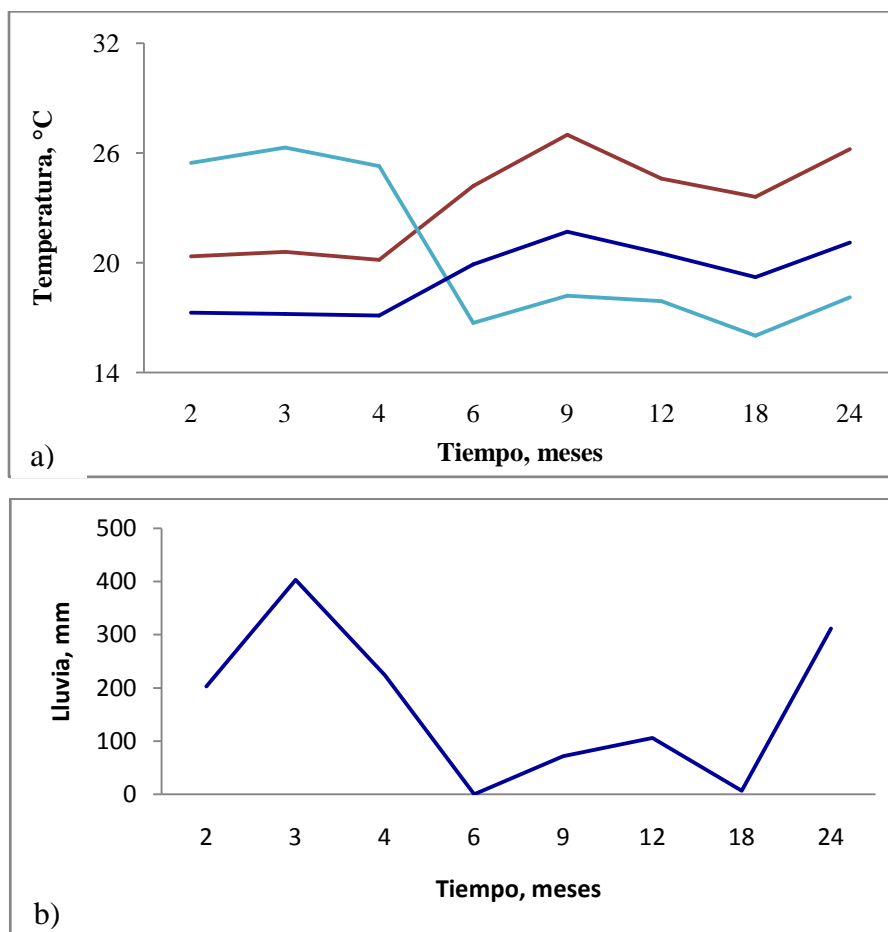


Figura 2. a) Temperatura y b) lluvia durante los dos años de oxidación en el campo. Las muestras se mantuvieron a 1200 MSNM

2.2. Caracterización del avance de la oxidación

2.2.1. Espectrometría de absorción en el infrarrojo

Los espectros de absorción en el infrarrojo se obtuvieron con el espectrofotómetro marca Thermo, modelo Nicolet iS50. Los espectros de las muestras de los asfaltos control y envejecidas térmicamente fueron medidos mediante la colocación de cada muestra directamente en el equipo. En el caso de las películas de asfalto envejecidas a la intemperie, se obtuvo un espectro de ambos lados de la película: la superficie expuesta y la superficie no expuesta a las condiciones ambientales (Figura 3). Se realizaron al menos cinco repeticiones por lado de la película, con el objetivo de obtener buena repetibilidad de los resultados.

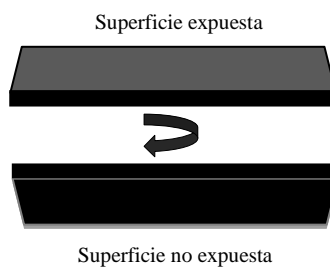


Figura 3. Representación de las superficies expuesta y no expuesta de la película de asfalto envejecida a la intemperie.

El avance de la oxidación se siguió mediante la cuantificación del área de las señales de carbonilos y sulfóxidos del espectro de FT-IR, la cual se realizó con el software Omnic Spectra. Las áreas fueron transformadas a índices (21, 22) de acuerdo con las ecuaciones 1 y 2. El resumen de los resultados obtenidos se encuentra en la Tabla 2.

$$CI = \frac{A_{1700}}{A_{total}} \quad (1)$$

$$SI = \frac{A_{1030}}{A_{total}} \quad (2)$$

donde CI y SI son los índices de Carbonilos y Sulfóxidos para determinado espectro, respectivamente; A_{1700} y A_{1300} son las áreas de carbonilo y sulfóxido, respectivamente; y A_{total} es el área total de las señales del espectro, dado por la ecuación 3.

$$A_{total} = A_{3500} + A_{3050} + A_{2800} + A_{2900} + A_{1700} + A_{1600} + A_{1450} + A_{1380} + A_{1030} + A_{870} + A_{810} + A_{750} + A_{720} \quad (3)$$

donde los subíndices representan la longitud de onda de la señal respectiva.



Tabla 2. Área de señales e Índices de oxidación de los espectros de IR de los asfaltos

Muestra	Área total* A_{total}	Área de carbonilo, A_{1700}	Índice de carbonilo, CI	Área de sulfóxido, A_{1030}	Índice de sulfóxido, SI
AB-1 control	18.08±0.44**	0.0018±0.0020	1.011E-04	0.1212±0.0091	6.702E-03
AB-1 PAV (1 ciclo)	18.99±0.11	0.1080±0.0098	5.688E-03	0.7787±0.0202	4.100E-02
AB-1 PAV (2 ciclos)	19.23±0.20	0.1721±0.0305	8.947E-03	1.041±0.063	5.416E-02
AB-1 PAV (3 ciclos)	19.23±0.14	0.2330±0.0237	1.212E-02	1.041±0.014	5.439E-02
AB-2 control	18.06±0.34	0.0203±0.0097	1.123E-03	0.1729±0.0679	9.574E-03
AB-2 PAV (1 ciclo)	18.84±0.36	0.0482±0.0076	7.076E-03	0.7601±0.1982	4.035E-02
AB-2 PAV (2 ciclos)	19.00±0.14	0.2256±0.0482	1.187E-02	0.8067±0.0293	4.245E-02
AB-2 PAV (3 ciclos)	19.30±0.12	0.2943±0.0294	1.524E-02	0.9616±0.0445	4.981E-02
AB-3 control	18.40±0.23	0.0009±0.0019	5.047E-05	0.1280±0.0169	6.958E-03
AB-3 PAV (1 ciclo)	18.88±0.28	0.1086±0.0230	5.755E-03	0.7883±0.0135	4.176E-02
AB-3 PAV (2 ciclos)	18.87±0.30	0.1745±0.0125	9.247E-03	0.9597±0.0476	5.086E-02
AB-3 PAV (3 ciclos)	19.16±0.18	0.2634±0.0297	1.374E-02	1.047±0.084	5.462E-02
AB-4 control	17.70±0.43	0.0068±0.0018	3.840E-04	0.1130±0.0048	6.386E-03
AB-4 PAV (1 ciclo)	19.00±0.17	0.1040±0.0180	5.472E-03	1.109±0.113	5.838E-02
AB-4 PAV (2 ciclos)	19.37±0.14	0.1804±0.0285	9.310E-03	1.246±0.037	6.429E-02
AB-4 PAV (3 ciclos)	19.47±0.22	0.2414±0.0302	1.240E-02	1.308±0.091	6.721E-02
AB-5 control	17.79±0.77	0.0081±0.0029	4.543E-04	0.1075±0.0382	6.039E-03
AB-5 PAV (1 ciclo)	18.65±0.22	0.1096±0.0140	5.876E-03	0.7167±0.0360	3.844E-02
AB-5 PAV (2 ciclos)	18.76±0.19	0.1842±0.0185	9.817E-03	0.8169±0.0426	4.354E-02
AB-5 PAV (3 ciclos)	19.03±0.14	0.2880±0.0113	1.513E-02	0.9853±0.0150	5.177E-02
AB-5 intemperie (2 meses)	19.67±0.67	0.0538±0.0150	2.733E-03	0.4777±0.0430	2.428E-02
AB-5 intemperie (3 meses)	19.40±0.41	0.0647±0.0252	3.335E-03	0.0499±0.0490	2.573E-02
AB-5 intemperie (4 meses)	19.64±0.37	0.0643±0.0152	3.273E-03	0.5325±0.1107	4.409E-02
AB-5 intemperie (6 meses)	19.27±0.35	0.0727±0.0108	3.773E-03	0.0543±0.0223	4.144E-02
AB-5 intemperie (9 meses)	19.87±0.85	0.1218±0.0604	6.131E-03	0.8804±0.1449	4.432E-03
AB-5 intemperie (12 meses)	19.90±0.46	0.1288±0.0220	6.476E-03	0.8788±0.0570	4.417E-02
AB-5 intemperie (18 meses)	16.26±5.46	0.1490±0.0601	9.161E-03	1.320±0.447	8.114E-02
AB-5 intemperie (24 meses)	16.60±0.95	0.1477±0.0475	8.900E-03	1.198±0.245	7.220E-03

*Las áreas presentadas representan el promedio de al menos cinco mediciones

**Intervalo de confianza

2.2.2. Reología

Los materiales utilizados en el estudio corresponden a asfalto en Costa Rica, Bolivia, Nicaragua y Guatemala, cuya clasificación por grado de viscosidad se detalla en la Tabla 3. Los asfaltos fueron sometidos a procedimientos de envejecimiento térmico en el RTFO y en el PAV. Adicionalmente, las muestras fueron sometidas hasta 5 ciclos consecutivos de PAV, con el objetivo de lograr una oxidación más severa en el material.



Tabla 3. Asfaltos utilizados en la investigación de la reología del asfalto

Asfalto	Grado de viscosidad
AB-2	AC-30
AB-3	AC-30
AB-5	AC-40
AB-6	AC-20
AB-7	AC-30
AB-8	AC-30

Las propiedades mecánicas de los asfaltos se midieron con un reómetro de corte dinámico (DSR, por sus siglas en inglés). Para encontrar el rango de temperatura por debajo del cual el asfalto es susceptible a la fractura, a las muestras se les realizó un barrido de temperatura desde los 5 a 65°C, con una tasa de calentamiento de 0.5 °C/min, con velocidades angulares variables y con mediciones al 1% de deformación controlada. Se utilizó una geometría de 8 mm y 2mm de espesor de la muestra. En el caso de las pruebas de fatiga se realizó una calibración de la carga a utilizar, para ello se empleó una velocidad de 10 rad/s a diversas temperaturas utilizando las geometrías previamente indicadas.

3. Discusión

3.1. Cinética de oxidación del asfalto

3.1.1. Comparación entre la oxidación en laboratorio y en campo

El procedimiento de envejecimiento en el laboratorio consiste en someter al asfalto a condiciones extremas de presión y temperatura, de forma que se acelere la oxidación. Sin embargo, durante la exposición del asfalto a la oxidación en campo, éste experimenta cambios químicos que son significativamente diferentes a aquellos producidos en el laboratorio. Lo anterior responde a que los factores ambientales, tales como radiación solar y humedad, producen tales cambios, y estas condiciones no pueden ser reproducidas en el horno PAV. A manera de ilustrar esto, la Figura 4 muestra la comparación entre espectros de IR de un asfalto (AB-5) que ha sido oxidado en el PAV y el mismo asfalto oxidado bajo condiciones ambientales durante 2 años.

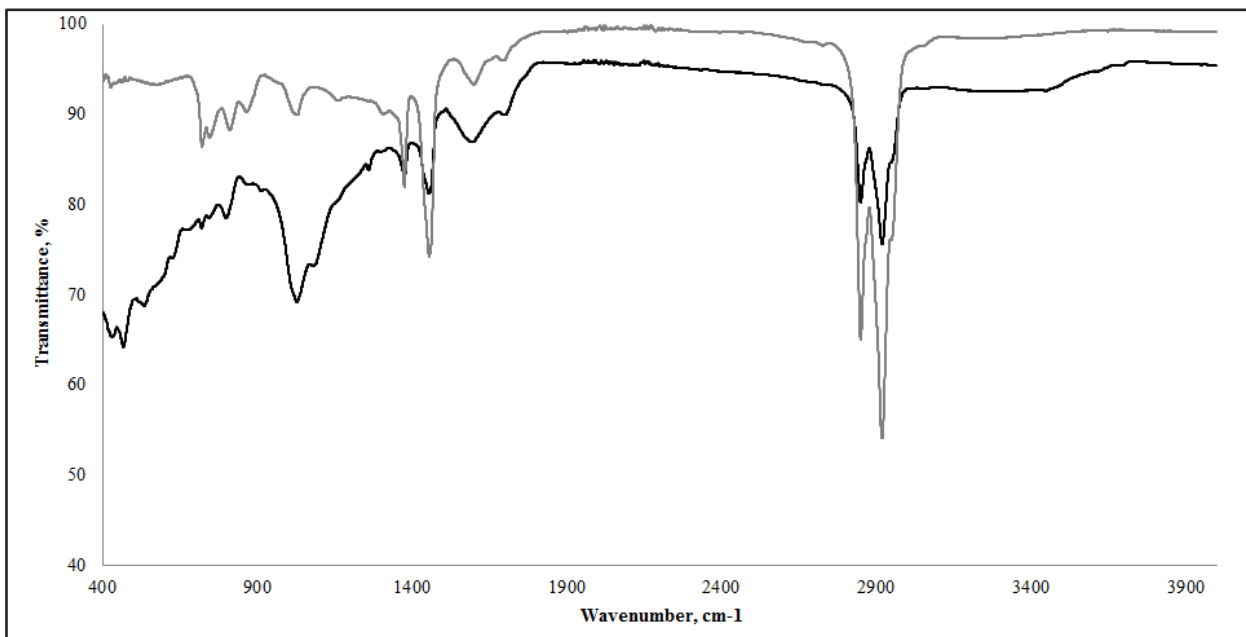


Figura 4 . Espectro de infrarrojo del asfalto AB-5 luego de oxidación en el laboratorio (línea gris) y en el campo (línea negra)

A pesar de que los carbonilos y sulfóxidos se relacionan más comúnmente con la oxidación, es posible notar en la Figura 3 que la oxidación del material genera cambios químicos que van más allá de estos dos grupos funcionales. Por ejemplo, hay una reducción significativa en el contenido de carbonos alifáticos, tal como se observa en las señales a 2800 y 2900cm⁻¹. El incremento en el área de la señal del enlace carbono-carbono doble, localizada a 1600cm⁻¹ también se observa en la Figura 3. Se cree que estos cambios específicos ocurren mediante un mecanismo de radicales libres, promovido por la radiación UV (23).

Con base en lo anterior, se es posible notar:

1. Los carbonilos y los sulfóxidos están presentes luego de ambos tipos de oxidación, en laboratorio y en campo.
2. El procedimiento de oxidación en laboratorio involucra temperatura y presión alta, comparado con las condiciones de campo.
3. La radiación UV, un posible catalítico para la oxidación, está ausente durante la simulación de la oxidación en el laboratorio.

Además de estos puntos, se asume que la aparición de carbonilos y sulfóxidos está relacionada exclusivamente con la difusión de oxígeno en la lámina de asfalto, y que tal mecanismo ocurre durante ambos tipos de oxidación (acelerada y real). Por lo tanto, solamente la formación de



carbonilos y sulfóxidos se toman en esta parte del análisis como indicadores de la oxidación, de forma que sea posible hacer una comparación entre el envejecimiento en campo y en el laboratorio.

3.1.2. Modelo Cinético

Antes de seleccionar un modelo cinético apropiado que describa la oxidación del asfalto, y con base en las consideraciones de la sección anterior, se establecen los siguientes supuestos:

1. Se asume que la producción de carbonilos y sulfóxidos con se debe solamente al oxígeno del aire.
2. Con base en lo anterior, la oxidación del asfalto es una reacción heterogénea en la cual el oxígeno (gaseoso) reacciona con las moléculas del asfalto (fluido).
3. Para reaccionar, el oxígeno debe difundir hacia el interior de la película de asfalto. En consecuencia, el modelo de cinético seleccionado debe describir tal mecanismo de transporte.
4. El procedimiento de oxidación efectuado en el laboratorio es isotérmico. La oxidación en campo es considerado isotérmico también ya que los cambios en temperatura no se consideran abruptos (ver Figura 2).

Con base en las consideraciones previas, se eligió la ecuación de rapidez de Ozawa (Ecuación 4) para reacciones heterogéneas en condición isotérmica (24).

$$\alpha = e^{(-E_a/R \cdot T)} \cdot t \quad (4)$$

donde E_a es la energía de activación del proceso, R es la constante de los gases, T es la temperatura y α es el grado de conversión de reactivos en productos en el tiempo t .

El grado de conversión α , está estrictamente relacionado con el mecanismo por el cual la reacción tiene lugar y, por ende, una ecuación descriptiva para éste debe seleccionarse en concordancia. Por ejemplo, las reacciones heterogéneas (tal como la formación de carbonilos y sulfóxidos en el asfalto) difieren de las reacciones homogéneas en la movilidad restringida de los reactivos en el sistema. En este sentido, es necesario considerar que, para reaccionar, el oxígeno debe estar disponible en el sistema y, por tanto, la difusión aparece como su principal mecanismo de transporte. Adicionalmente, dado que el envejecimiento oxidativo involucra una película de asfalto, el modelo que describe adecuadamente la velocidad de reacción sería el modelo de difusión dimensional (D1) descrito en la Ecuación 5 (25).

$$\alpha^2 = k \cdot t \quad (5)$$

donde k es una constante.

El modelo de difusión D1 describe la velocidad de reacción que ocurre en un plano infinito (1-dimensional) y para el cual el grado de conversión (α) es proporcional al espesor de la capa de producto (26). Si se observa una relación lineal al representar el cuadrado de la conversión de un



determinado proceso en función del tiempo, puede considerarse que la ley de rapidez D1 describe adecuadamente dicho proceso. En tal caso, la pendiente sería igual a $-E_a / RT$ y la intersección sería cercana a cero. De acuerdo con el propósito de este documento, el grado de conversión de carbonilo y sulfóxido en el asfalto se cuantificará en el tiempo de acuerdo con las ecuaciones 6 y 7.

$$\alpha_{C=O} = CI_t - CI_i \quad (6)$$

$$\alpha_{S=O} = SI_t - SI_i \quad (7)$$

donde $\alpha_{C=O}$ y $\alpha_{S=O}$ corresponden al grado de conversión de carbonilo y sulfóxido, respectivamente; CI_t y SI_t son los índices de carbonilo y sulfóxido en el tiempo t , respectivamente; CI_i y SI_i son los índices iniciales de carbonilo y sulfóxido, respectivamente.

3.1.3. Cinética de la oxidación en el laboratorio y en campo

Con el fin de analizar el comportamiento cinético de los asfaltos expuestos a condiciones de oxidación acelerada, las muestras descritas en la Tabla 1 se sometieron a varios ciclos de PAV. El cuadrado del grado de conversión correspondiente a los grupos carbonilo y sulfóxido de las muestras se cuantificó en el tiempo. Se encontró una relación lineal entre las variables (Tabla 4), que apoya que el mecanismo de difusión D1 es seguido por las moléculas de oxígeno para reaccionar con el ligante.

Tabla 4. Parámetros de ajuste lineal y Energías de Activación para la producción de carbonilo y sulfóxido en el PAV

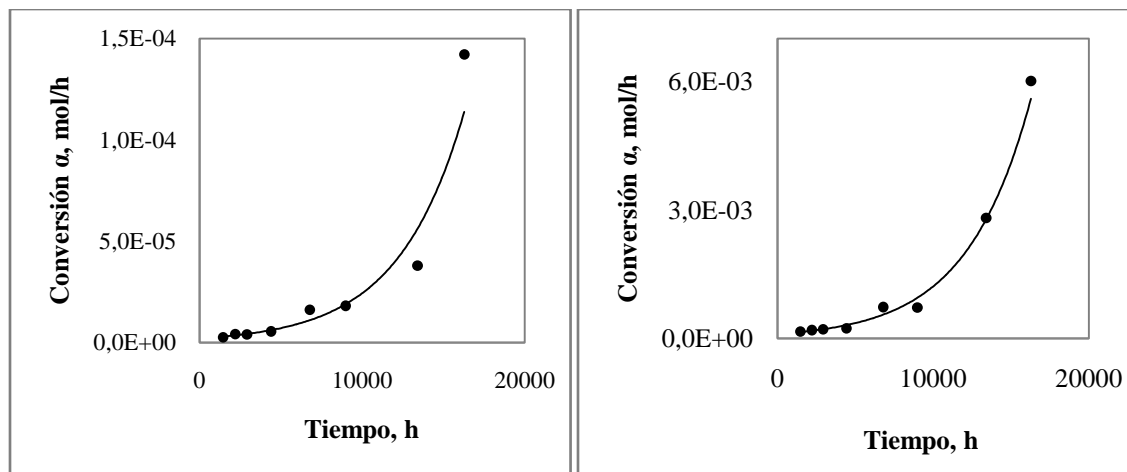
Asfalto	Carbonilo				Sulfóxido			
	R ²	Pendiente	Intercepto	E _a , kJ/mol	R ²	Pendiente	Intercepto	E _a , kJ/mol
AB-5	0.9555	2.325E-06	-3.758E-05	40.24	0.9680	1.301E-05	2.374E-04	34.90
AB-4	0.9972	1.481E-06	-1.759E-05	41.64	0.9699	1.244E-05	1.128E-03	35.04
AB-3	0.9652	1.938E-06	-2.674E-05	40.80	0.9603	1.325E-05	3.716E-04	34.84
AB-2	0.9998	2.049E-06	-2.359E-05	40.63	0.8922	8.399E-06	2.718E-04	36.26
AB-1	0.9906	1.415E-06	-1.428E-05	41.78	0.7648	1.372E-05	4.017E-04	34.74

Se encontró que la energía de activación para la formación de sulfóxido es ligeramente menor que la de la formación de carbonilo, lo que significa que la producción de sulfóxido requiere menos inversión de energía y, por consiguiente, se produce fácilmente. En otras palabras, los asfaltos son más propensos a desarrollar sulfóxidos que carbonilos.

Según la Tabla 4, los valores de las energías de activación para la producción de carbonilo y sulfóxido son similares para los cinco asfaltos utilizados en este estudio. En consecuencia, se consideró que la selección de un asfalto para el envejecimiento en el campo sería representativo del comportamiento cinético de los cinco asfaltos, con respecto a la aparición de estos grupos



funcionales. Por esta razón, el asfalto AB-5 fue seleccionado aleatoriamente para ser sometido a oxidación ambiental durante dos años. Por lo tanto, de forma similar a las muestras tratadas con PAV, el cuadrado del grado de conversión de carbonilo y sulfóxido para el asfalto oxidado en el campo se cuantificó en el tiempo (Figura 5).



a)

b)

Figura 5. Comportamiento cinético de la producción de a) carbonilos y b) sulfóxidos mediante el mecanismo D1 para el asfalto expuesto a condiciones ambientales

Según la Figura 5, se pueden observar dos etapas diferentes para la producción de carbonilo y sulfóxido: la primera etapa (hasta 6 meses) corresponde a un aumento lento de la conversión, seguido de un aumento exponencial de la conversión (de 9 a 24 meses). Estos hallazgos son consistentes con hallazgos previos (27), en los cuales la oxidación (cuantificada por cambios en el contenido de carbonilo de la muestra) se describe como una reacción en dos etapas, cada una con una tasa diferente.

De acuerdo con la Ecuación 4, la E_a se calcula a partir de la pendiente del ajuste lineal. Por lo tanto, suponiendo que los primeros 6 meses coincidan con una relación lineal, la E_a se calculó de esta manera para este conjunto de datos. Sin embargo, para obtener la energía de activación para la segunda etapa de las reacciones (de 9 a 24 meses, que se ajustan a un comportamiento exponencial) la ecuación exponencial resultante se linealizó. Los resultados muestran que, en el caso de la producción de carbonilo, la E_a aumenta de 64.65 kJ/mol (para la etapa lineal) a 98.32 kJ/mol (para la etapa exponencial). Se encontró una tendencia similar para la producción de sulfóxido, para la cual la E_a aumenta de 57.86 kJ/mol a 92.53 kJ/mol, para las etapas lineal y exponencial, respectivamente. Estos hallazgos podrían explicarse por el hecho de que en las primeras etapas del proceso de oxidación, la producción de carbonilo o sulfóxido involucra un mecanismo que requiere menos energía que para las últimas etapas, para las cuales la necesidad de energía aumenta probablemente debido a la mayor energía de los compuestos y productos iniciales. Estos hallazgos



son consistentes con los valores reportados (28) en los que la reacción de velocidad alta muestra una E_a menor que la reacción de velocidad constante.

Además, es importante resaltar las diferencias en los valores de E_a encontrados entre los asfaltos oxidados en el laboratorio y en condiciones ambientales. Por ejemplo, la formación de carbonilo después de la oxidación en campo muestra una energía de activación que duplica el valor correspondiente obtenido en el laboratorio. Lo anterior indica que la reacción de oxidación acelerada lograda con el PAV está siendo catalizada, probablemente por la presión de aire más alta aplicada a lo largo del procedimiento. En consecuencia, las moléculas se llevan a una ruta alternativa con energía de activación reducida. Una observación similar se aplica para la formación de sulfóxido. Sin embargo, se puede observar que la energía de activación para la producción de sulfóxido es menor tanto para la oxidación en laboratorio como en campo, lo que significa que los sulfóxidos se forman más fácilmente en el aglutinante, en comparación con los carbonilos.

3.2. Reología

El estudio de la fatiga en los asfaltos a temperaturas intermedias de servicio es dinámico y debe contemplar tres áreas esenciales. A saber, el comportamiento sol-gel del asfalto, el modo de carga y la composición química. Las tres áreas aportan elementos de peso en la respuesta del material y a la vez brindan herramientas para dilucidar el comportamiento del asfalto en condiciones propensas a fatiga.

3.2.1. Influencia de la Temperatura y la Velocidad de Carga sobre la Fatiga a Temperaturas Intermedias

Los ensayos de fatiga en mezcla asfáltica se realizan a $(20.0 \pm 0.5) ^\circ\text{C}$, temperatura a la cual muchos de los asfaltos no son susceptibles a fatigarse. Esta condición generalizada en el ensayo se basa en la comodidad de alcanzar y controlar dicha temperatura, generando situaciones particulares cuando se realiza el ensayo. Por ejemplo:

- De acuerdo con la norma AASHTO T321-14 los especímenes de mezcla asfáltica se fallan a una sola temperatura (20°C), sin considerar la temperatura intermedia de desempeño del asfalto obtenida previamente en el DSR.
- Tanto en el DSR como en la viga de fatiga de mezcla asfáltica, no se tiene certeza de si la temperatura escogida para el ensayo refleja fielmente fatiga o si más bien se observa una deformación permanente en el espécimen.
- Cuando se comparan diferentes asfaltos a fatiga en el DSR es de suma importancia realizar el ensayo a una temperatura donde se tenga la certeza de que todas las muestras se fatiguen.

Con base en lo anterior, antes de realizar un ensayo de fatiga a temperaturas intermedias es necesario considerar el comportamiento del ligante asfáltico con la temperatura, para saber si el



material es susceptible a la deformación o a la fractura. Por lo tanto, para encontrar el rango de temperaturas en el cual el asfalto experimenta fatiga a temperaturas intermedias, se realizó el barrido de temperatura en el DSR desde los 5 a 65 °C, con una tasa de calentamiento de 0,5 °C/min, con velocidad angular 10 rad/s y con deformación de 1%, utilizando una geometría de 8 mm y un espesor de muestra de 2mm, con el fin de conocer la Región Sol-Gel donde el asfalto es susceptible fractura. El estado Sol es líquido, comprendido por una suspensión coloidal de partículas sólidas con tamaños muy pequeños. La Gel es sólida constituida por al menos dos fases, con una líquida inmovilizada y atrapada por la fase sólida (Figura 6).

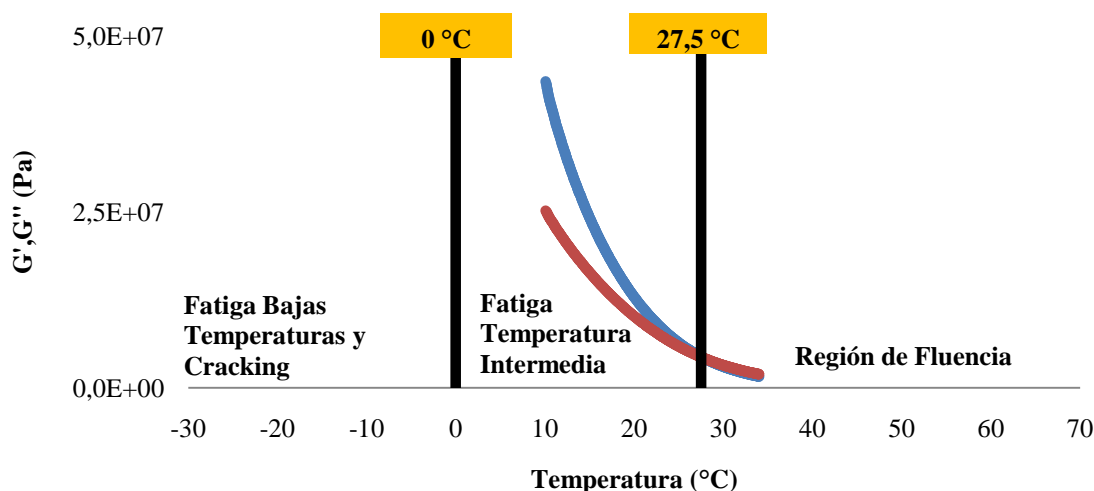


Figura 6. Influencia de la temperatura en el comportamiento a la fatiga del asfalto AB-5 oxidado en PAV

En la Figura 6, el inicio de la región Sol-Gel se da a la temperatura a la cual la componente viscosa y la componente elástica tienen la misma magnitud ($G'=G''$), en esta región el módulo del material es bajo pero está asociado a la influencia de la componente elástica y cuando la carga es aplicada el material es susceptible a la fractura. Conforme la temperatura disminuye, el módulo aumenta brindando al material mayor capacidad de soporte hasta un punto donde su resistencia es máxima. Al seguir disminuyendo la temperatura cada vez más la estructura se tensiona y la movilidad molecular es baja, puesto que se reduce el volumen libre de las moléculas, al punto que, con un pequeño esfuerzo aplicado, o de forma espontánea, el material se fractura. Cabe resaltar que la ubicación de la región Sol-Gel es dependiente de la temperatura, la carga y la composición química del material. Además, a temperaturas por debajo de esta región, la estructura molecular del material no puede pasar de un estado Gel a un estado Sol y por ende la única forma de disipar energía es fracturándose. En la Tabla 5 se muestra la variación en la temperatura de Sol-Gel (temperatura de entrecruzamiento) de acuerdo con el grado de oxidación del asfalto.

Tabla 5. Temperatura de Sol-Gel de muestras de asfaltos a diferentes niveles de oxidación

Asfaltos	T (°C) (G''>G')			Clasificación
	Original	RTFO	PAV	
AB-6	< 10 °C	12,1	22,5	AC-20
AB-7	< 10 °C	13,1	25,1	AC-30
AB-2	< 10 °C	13,2	22,5	AC-30
AB-8	< 10 °C	17,2	27,9	AC-30
AB-3	< 10 °C	12,5	25,5	AC-30
AB-5	< 10 °C	16,4	27,7	AC-40

Otro aspecto importante a considerar es que el asfalto es un material derivado del petróleo, de composición heterogénea y su comportamiento es viscoso o elástico dependiendo de la temperatura. A temperaturas bajas se comporta como un sólido y conforme esta incrementa su comportamiento es líquido (29). Lo anterior refleja que el comportamiento del asfalto a fatiga no es estático, por lo tanto, no está asociado a una temperatura única. Esto puede relacionarse a que las fracciones del asfalto tienen consistencias distintas a distintas temperaturas, por lo que su comportamiento debe ser dinámico y ligado a la velocidad de carga. Por lo tanto, resulta importante analizar la influencia de la velocidad de carga sobre el comportamiento a fatiga a temperaturas intermedias de los asfaltos. Para lograr lo anterior se realizó un barrido de temperatura de 5 a 65°C similar al mostrado en la Figura 7, el cual se realizó a una frecuencia de 10 rad/s, que corresponde a una velocidad de tráfico de 3.2 km/h (30, 31). Sin embargo, en carretera los vehículos no circulan a una sola velocidad, por el contrario, podrían encontrarse desde velocidades cuasi-estáticas hasta muy altas. Por esta razón, es necesario caracterizar dos frecuencias, una que representa una velocidad cuasi-estática y otra que representa la velocidad máxima de diseño de la carretera (Figura 7).

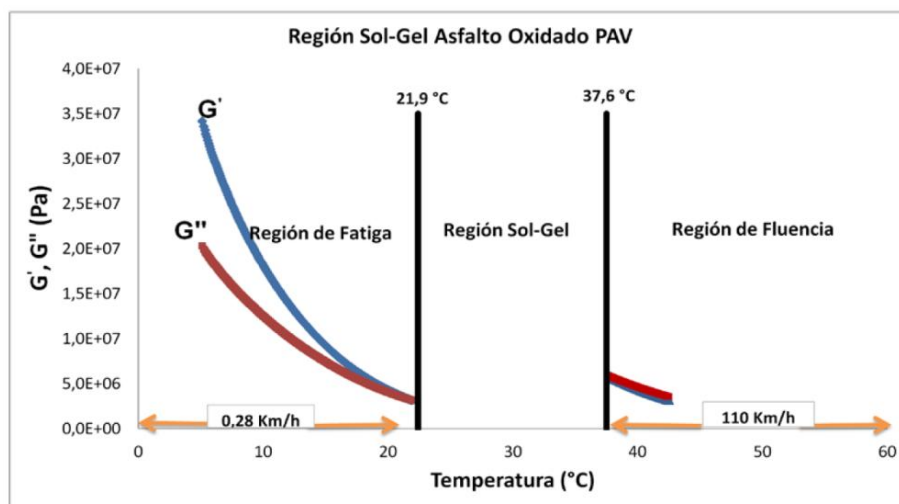


Figura 7. Influencia de la velocidad de carga sobre la región Sol-Gel del asfalto AB-5 PAV



En la Figura 7 se muestra el ámbito de la región Sol-Gel, la cual está comprendida entre 21,9-37,6°C para uno de los asfaltos evaluados. Los límites de esta región corresponden a las temperaturas a las cuales $G'=G''$ a las velocidades de 0.28 km/h (21,9°C) y de 110 km/h (37,6°C). El comportamiento a fatiga en la región Sol-Gel es dependiente de la velocidad de carga; a carga constante, una alta velocidad de aplicación de carga favorece la fatiga del material, mientras que una baja velocidad de aplicación favorece la deformación. En la Región de Fluencia, que está por encima de los 37,6°C, se espera que el asfalto exhiba una deformación, siempre que la velocidad de carga no supere los 110 km/h. Por otro lado, en la Región de Fatiga por debajo de los 21,9°C el asfalto es más propenso a la fatiga, sin importar la velocidad de carga. Nótese que, en general, altas velocidades de carga rigidizan el asfalto y la probabilidad de fatiga se da a temperaturas más altas, por el contrario, bajas velocidades de carga favorecen la deformación del asfalto

3.2.2. El Modo de Falla

Las pruebas de fatiga en el asfalto están diseñadas generalmente a deformación controlada, puesto que generan formas de medir relativamente cómodas para el usuario, a considerar:

- La fácil comparación de mediciones de ligantes de módulos muy distintos y la simplificación de ajustes reométricos en el ensayo.
- La nula calibración de la carga que se le aplica al asfalto para obtener un número de ciclos de carga pertinentes para observar la respuesta del material.

Por otro lado, los ensayos a deformación permanente tienen sus limitaciones importantes y no reflejan la respuesta del material a fatiga, algunos aspectos a considerar son:

- Se induce al material a un nivel de deformación el cual no está relacionada con el efecto de la carga sobre el mismo.
- Para inducir en el material un nivel de deformación determinado, la carga aplicada es variable de acuerdo con la respuesta propia del material. Para ligantes con una diferencia marcada de sus módulos, la prueba no es equitativa, pues para el material de mayor módulo el reómetro aplica una carga mayor que para el otro asfalto de menor módulo. Esto para lograr el nivel de deformación deseado, pues el asfalto presenta un comportamiento pseudoplástico ya que la viscosidad o el módulo disminuyen conforme aumenta el esfuerzo de corte.
- En los cálculos de diseño se controla la carga y se calcula la respuesta del material, que en dado caso puede ser una deformación. Por ende, los ensayos a fatiga realizados a deformación controlada muchas veces no son consistentes con los cálculos de diseño, puesto que la carga aplicada es muy dependiente de la capacidad de deformación que tenga el ligante asfáltico.



- El efecto de la deformación controlada y la velocidad de corte constante provoca una respuesta de relajación en el asfalto que lo inducen a un comportamiento tixotrópico.

Históricamente, el método más utilizado para evaluar la fatiga en el DSR consiste en aplicar una deformación controlada del 10 %, a una frecuencia de 10 rad/s con una geometría de 8 mm y un espesor de muestra de 2 mm. La temperatura a utilizar queda al criterio del usuario. El criterio de falla mayormente utilizado es considerar que existe una reducción del 50 % del módulo inicial. En la Figura 8 se ilustra un ensayo bajo estas condiciones, realizado al asfalto AB-5.

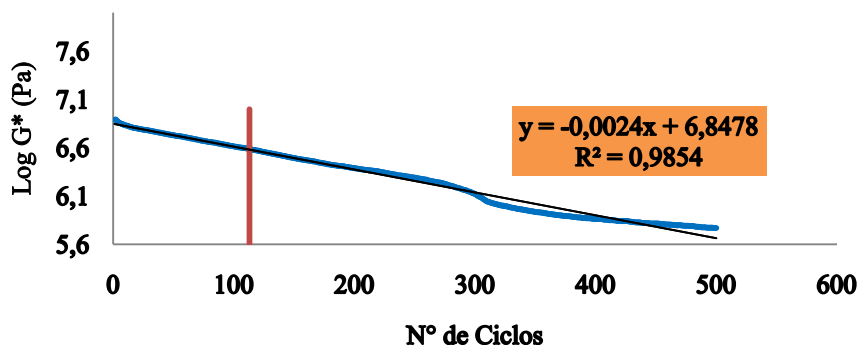


Figura 8. Ensayo clásico de fatiga para el asfalto (AB-5) en el DSR

De acuerdo con la Figura 8, se destaca que el comportamiento del material es log-lineal como lo demuestra su coeficiente de correlación. Por otro lado, en la región donde el material pierde el 50 % de su módulo, aún se aprecia un alto grado de linealidad en su respuesta. Lo anterior evidencia que con cada ciclo de carga el módulo disminuye linealmente, producto de que en cada ciclo de deformación el material continuamente se relaja y entra en flujo. Para que el material fatigue es necesario un cambio significativo en el valor del módulo entre un ciclo y el anterior, lo cual no se observa en la Figura 8. Cuando tal caída abrupta sucede el material difícilmente recupera su módulo inicial. Es bueno pensar que para que un material se fatigue su comportamiento debe ser pseudo-sólido, en el caso de los asfaltos la componente elástica (G') debe ser dominante con respecto a la viscosa (G''). Es importante notar en este punto que la fatiga es un fenómeno que produce una ruptura en el material y que producto de la separación producida en el asfalto, éste ni de manera espontánea ni fácil se puede unir, pues se necesita mucha energía para revertir ese proceso. Para ilustrar que en el ensayo convencional mostrado en la Figura 8 no se da la fatiga del material, se realizó una prueba de recuperación sobre el asfalto AB-5. La prueba consistió en realizar el ensayo de fatiga convencional y luego de que la muestra alcanzó el 50% del módulo inicial, se dejó reposar durante una hora para volver a realizar el ensayo. Los resultados se muestran en la Figura 9.

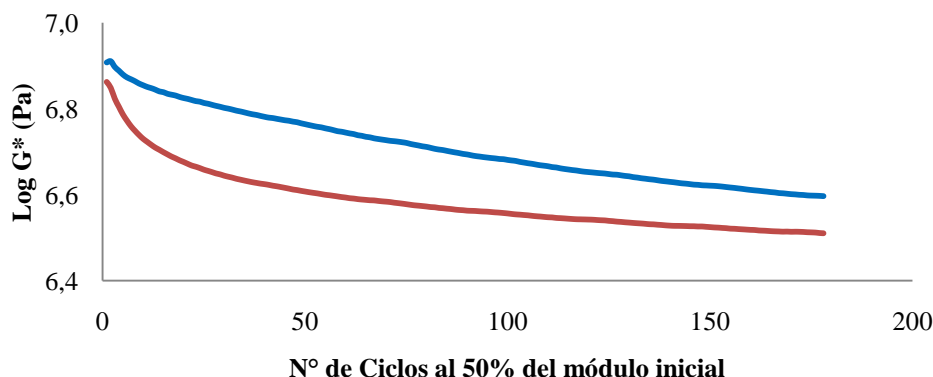


Figura 9. Recuperación de módulo luego de una hora de reposo tras el ensayo de fatiga convencional

Nótese en la Figura 9 que hay una recuperación del módulo de un 90 %. Por otra parte, la caída más abrupta del módulo en la segunda aplicación del ensayo puede ser explicada en primera instancia, por el cambio dimensional de la muestra, producto de los ciclos de deformación y a la memoria de las cargas aplicadas en el primer ensayo. Por tanto, que el asfalto pueda recuperar el módulo hace suponer que no se ha sucedido verdaderamente la fatiga del material.

Por otro lado, cuando se realiza un ensayo a esfuerzo controlado en el DSR, la respuesta del material es completamente diferente a los resultados obtenidos a deformación controlada, pues se observa la caída abrupta del módulo (Figura 10).

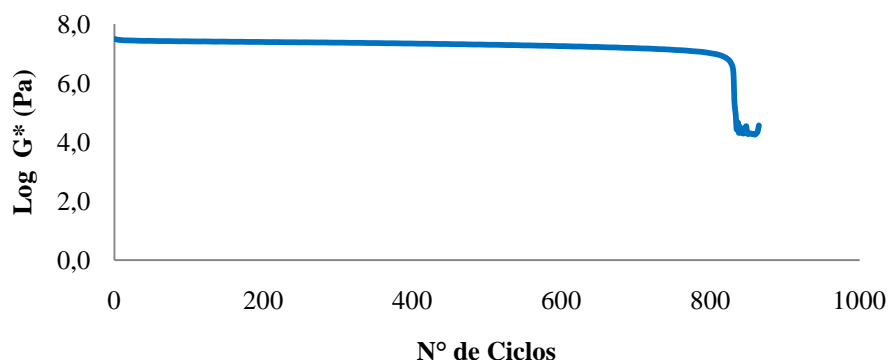


Figura 10. Ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado

Como se observa en la Figura 10, el material exhibe una pequeña disminución en el módulo producto de una deformación en la estructura, pero en aproximadamente 800 ciclos de carga se presenta una caída drástica en el módulo evidenciando fatiga en el ligante asfáltico. Por tanto, según los resultados obtenidos, el fenómeno de fatiga a temperaturas intermedias es un proceso donde el material se deforma levemente en los ciclos iniciales del ensayo, pero experimenta una caída abrupta del módulo en pocos ciclos de carga y no lo vuelve a recuperar.

Otro parámetro fundamental para describir el comportamiento de los materiales es el ángulo de fase. Este parámetro no solo muestra la respuesta del asfalto a la deformación permanente o la fatiga, sino también ayuda a determinar la capacidad de recuperación del ligante. En la Figura 11 se muestra la respuesta del ángulo de fase durante el ensayo de fatiga a esfuerzo controlado.

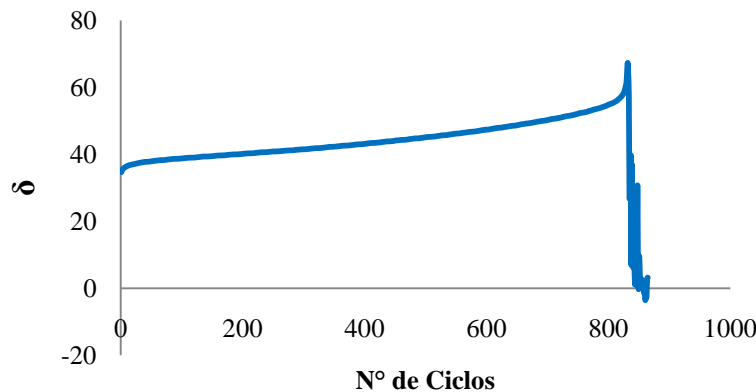


Figura 11. Respuesta del ángulo de fase durante el ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado para el asfalto AB-5

De acuerdo con la Figura 11 es posible observar en primer lugar que al inicio de la prueba el ángulo de fase es menor a 45° , lo que indica que la componente elástica (G') impera sobre la viscosa (G''). Conforme aumentan los ciclos de carga el asfalto experimenta deformación, lo cual se observa con el incremento en el ángulo de fase antes de los 800 ciclos. A partir de los 800 ciclos, este parámetro experimenta una caída abrupta, lo que confirma que a partir de este número de ciclos sí existe una falla por fatiga en el material. Como se observa en la Figura 12, las muestras ensayadas a esfuerzo controlado evidentemente se fracturan y su estructura completamente se destruye.



Figura 12. Muestra de asfalto fracturada luego del ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado

Cuando se analizan los dos métodos de ensayo a fatiga tanto en deformación como en esfuerzo controlado, es importante observar cómo es el comportamiento de sus componentes elástica (G') y viscosa (G'') y cómo influyen en la respuesta del asfalto. En las Figura 13a y 13b se comparan los resultados obtenidos al evaluar el asfalto AB-5 a fatiga tanto a deformación controlada (10%) como a esfuerzo controlado (0.6 MPa), a una temperatura de 20 °C y a una frecuencia de 10 rad/s.

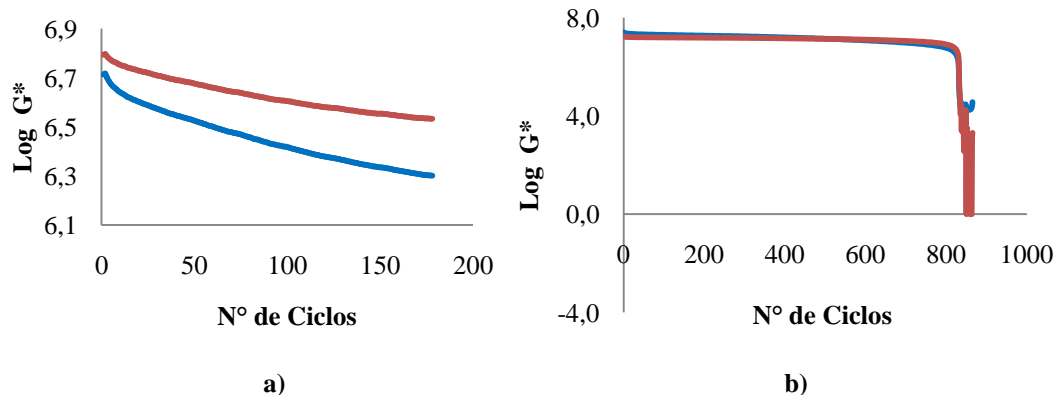


Figura 13. Comparación del comportamiento de las componentes elástica, G' y viscosa, G'' en el ensayo de Fatiga a deformación controlada (a) y a esfuerzo controlado (b) del asfalto AB-5

Como se observa en el ensayo a deformación controlada (Figura 13a), la componente viscosa (G'') desde los primeros ciclos domina sobre la componente elástica (G') y el dominio se acentúa conforme aumenta el número de ciclos. Este fenómeno evidencia una susceptibilidad a la deformación del asfalto a lo largo del ensayo. Cuando se realiza el ensayo a esfuerzo controlado (Figura 13b), la respuesta del material es completamente diferente, pues las componentes elástica y viscosa compiten por el dominio del comportamiento del ligante. En este caso, durante los primeros ciclos de carga la componente elástica domina el comportamiento del asfalto. Sin embargo, a medida que los ciclos de carga van en aumento existe una influencia cada vez mayor de la componente viscosa, la cual hace que el material tienda ligeramente al flujo, hasta que finalmente se rompe y ambas componentes caen en unos pocos ciclos de carga. Nótese que la componente elástica trabaja para recuperar el módulo, pero la viscosa se encuentra completamente descompensada, por lo que no existe posibilidad de recuperación, esto evidencia fatiga.

Los resultados demuestran que el ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado simula mejor el fenómeno de fatiga en asfaltos. Sin embargo, es necesario tomar en cuenta que se debe calibrar la carga a aplicar tal que proporcione un número de ciclos pertinentes para poder describir el comportamiento del material. La carga necesaria dependerá de la rigidez del material. Por ejemplo, en la Figura 14 se muestra la calibración de la carga para la muestra de asfalto AB-5, donde se observa que la carga de 0,6 MPa es la óptima para obtener un número de ciclos adecuados para medir y comparar el comportamiento a fatiga. Cargas inferiores harían que el tiempo de ensayo sea extremadamente largo o que la muestra no fatigüe. Cargas superiores generan un número muy

escaso de ciclos de carga, lo cual no conviene porque brinda muy poca información del comportamiento de los asfaltos y dificulta comparar varios ligantes.

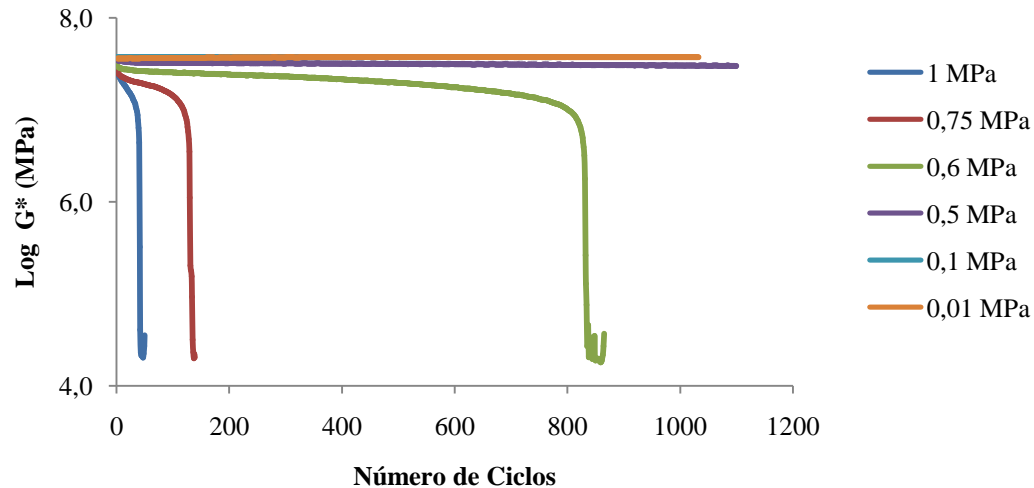


Figura 14. Calibración de la carga en el ensayo de Fatiga a Esfuerzo Controlado

3.2.3. Composición química

Adicional a lo mencionado en la sección anterior, es importante observar que la $G'=G''$ se desplaza a temperaturas más altas conforme mayor es la oxidación en el asfalto. Para resaltar este fenómeno, se realizó una oxidación del asfalto AB-5, hasta 5 ciclos de PAV, los resultados se muestran en la Figura 15.

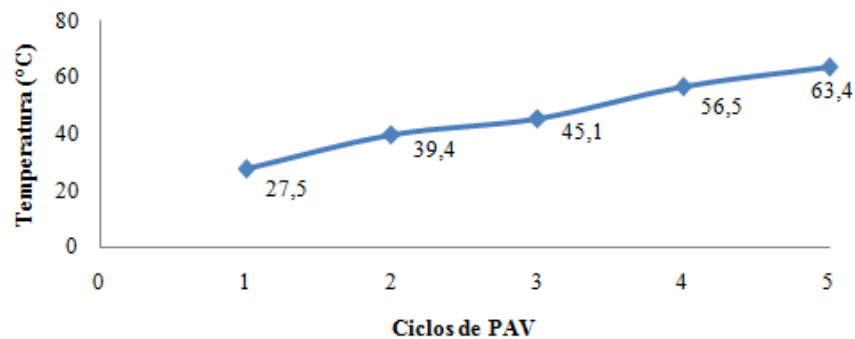


Figura 15. Temperatura de entrecruzamiento en asfalto AB-5, sometido a 5 ciclos de PAV

Nótese que en asfaltos sumamente oxidados el fenómeno de entrecruzamiento se da a temperaturas donde se espera que el asfalto falle por deformación permanente. Esto evidencia que en proyectos de carretera puede presentarse fatigas a estas temperaturas intermedias y altas si el asfalto alcanza cierto grado de oxidación.

Finalmente, una de las dudas asociadas al análisis de fatiga en mezclas asfálticas surge, de que SuperPave propone el PAV como método de oxidación de asfaltos (AASHTO R-28), este método de acondicionamiento dista mucho del estado del asfalto en la viga de fatiga (AASHTO T321-14), lo que genera una inconsistencia entre el reporte brindado en el laboratorio de asfaltos y la preparación de muestras en el laboratorio de mezclas asfálticas, según se aprecia en la Figura 16.

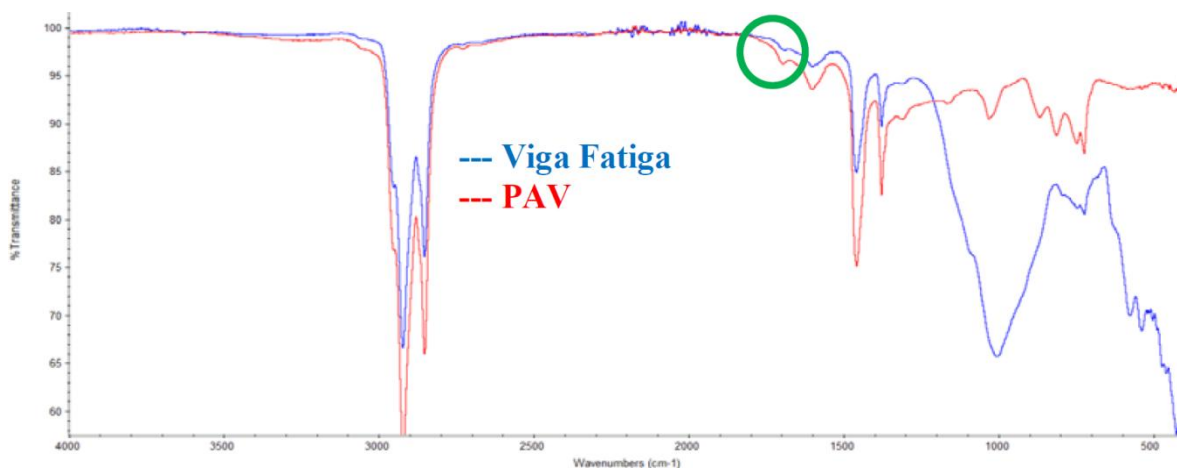


Figura 16. Análisis Químico (FTIR) asfalto de viga de fatiga según norma AASHTO T321-14 y asfalto oxidado en PAV AASHTO R-28

Nótese de la Figura 16, en el área demarcada en verde (en donde se encuentran los carbonilos, alrededor de 1700cm^{-1}) se observa que el nivel de oxidación del asfalto oxidado en PAV (rojo), es mucho mayor que el del asfalto de la viga de fatiga (azul), lo que evidencia que el estado del asfalto en la viga de fatiga no se encuentra en un nivel de oxidación acorde al PAV. Esto introduce dudas en la respuesta del material en la viga de fatiga y denota inconsistencias entre las norma AASHTO T321-14 y AASHTO R-28.

4. Conclusiones

4.1. Cinética

Se demostró que la ecuación de velocidad de Ozawa para reacciones isotérmicas heterogéneas es aplicable a la formación de carbonilo y sulfóxido en asfaltos sometidos a oxidación tanto en el laboratorio como en campo, por medio del modelo de difusión 1-dimensional para el transporte de oxígeno. Lo anterior indica que la difusión es el mecanismo de transporte seguido por el oxígeno, independientemente si el experimento realizado se acelera o no. Sin embargo, también se encontró que las condiciones de presión de aire (condiciones del PAV) parecen catalizar la formación de carbonilo y sulfóxido, ya que las energías de activación obtenidas para los ligantes oxidados en tales condiciones son significativamente menores. Además, al comparar los cambios químicos que ocurren después de ambas (la oxidación de laboratorio y a la intemperie durante dos años) se puede observar que la ocurrencia de carbonilos y sulfóxidos es mayor para las muestras oxidadas a la



intemperie. Lo anterior significa que no se considera que el PAV simule químicamente los 7 a 10 años de oxidación de campo a los que está destinado.

Es importante señalar que el modelo cinético utilizado en este estudio describe la producción de carbonilo y sulfóxido debido a la reacción oxidativa entre el oxígeno en el aire y una película aglutinante. En consecuencia, los hallazgos presentados aquí están estrictamente relacionados con la formación de carbonilo y sulfóxido en condiciones de laboratorio y de campo, y no pretenden caracterizar toda la oxidación que sufre el aglutinante durante su vida útil, principalmente en condiciones ambientales.

4.2. Reología

Cuando se quiere describir el comportamiento a fatiga a temperaturas intermedias es importante asegurarse que el ensayo se realice a una temperatura a la cual el asfalto sea susceptible a la fractura. Cuando se trabaja a temperaturas bajas la probabilidad que el asfalto fracture es mayor conforme desciende la temperatura. Además de la temperatura, la velocidad de carga influye directamente en el desempeño a fatiga de los asfaltos, conforme la velocidad de carga aumenta el asfalto se rigidiza y se eleva el intervalo de las temperaturas donde la fatiga se puede presentar. Bajas velocidades de carga aumentan las propiedades de flujo del material favoreciendo la deformación.

La relación entre G'' y G' como parámetro de control de los ligantes es un método fácil de realizar, interpretar y con un equipamiento más común en los laboratorios de asfaltos. Los ensayos realizados en el reómetro corte dinámico son consecuentes con los el cambio en las propiedades reológicas del material sometido a envejecimientos y oxidaciones en métodos normados internacionalmente como el RTFO y el PAV.

Los ensayos a deformación controlada inducen al material a relajarse y por lo tanto deformarse, el hecho que el asfalto pueda recuperar el módulo en el tiempo, indica que el fenómeno de fatiga no se presentó en el ensayo. Los modelos convencionales para el comportamiento a la fatiga no consideran que si existe la tixotropía no se puede aplicar el concepto de fatiga, puesto que este fenómeno está ligado al flujo de materiales. Si el fenómeno de tixotropía aparece en los primeros ciclos de carga, no puede desaparecer a menos que ocurra un cambio en la composición química o una disminución abrupta de la temperatura. Otro hallazgo en cuanto a los ensayos de deformación permanente es que conforme aumenta el número de ciclos, la magnitud de la componente viscosa se hace cada vez mayor que la elástica y es poco probable la aparición de microgrietas y grietas, pues conforme el dominio de la componente viscosa es mayor, la capacidad de fluir del asfalto es más evidente.

5. Referencias

1. Chai, G., van Staden, R. Chowdhury, S.H. Loo, Y.C. A study of the effects of pavement ageing on binder deterioration, International Journal of Pavement Engineering, Vol. 15, 2014, pp. 1–8. doi:10.1080/10298436.2012.752823.



2. Petersen, J.C. A review of the fundamentals of asphalt oxidation. *Transportation Research Circular*. 2009. Washington, DC
3. Baldi-Sevilla, A., Montero, M.L., Aguiar, J.P., Loría, L. G. Influence of nanosilica and diatomite on the physicochemical and mechanical properties of binder at unaged and oxidized conditions. *Construction and Building Materials*, Vol. 127, 2016, pp. 176-182. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.140
4. Feng, Z. G., Yu, J. Y., Zhang, H. L., Kuang, D. L., Xue, L.H. Effect of ultraviolet aging on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet absorber modified bitumen. *Materials and Structures*, Vol. 46, 2012, pp. 1123–1132. doi:10.1617/s11527-012-9958-3
5. Baldi-Sevilla, A., Villegas-Villegas, R.E., Salazar-Delgado, J., Aguiar-Moya, J.P., Rodríguez-Castro, E. Loría-Salazar, L.G. Estudio fisicoquímico de la oxidación y su incidencia en el daño por humedad de asfaltos. Programa Infraestructura del Transporte (PITRA), LanammeUCR. 2016.
6. Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., Kister, J. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel*, 2001, Vol. 80, pp. 483-488. doi:10.1016/S0016-2361(00)00121-6
7. Mouillet, V., Lamontagne, J., Durrieu, F., Planche, J.-P., Lapalu, L. Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers. *Fuel*, 2008, Vol. 87, pp. 1270-1280. doi:10.1016/j.fuel.2007.06.029
8. Yao, H., You, Z., Li, L., Goh, S. W., Lee, C. H., Yap, Y. K. Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber. *Construction and Building Materials*, 2013, Vol. 38, pp. 327-337. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.08.004
9. Yang, X., You, Z., Mills-Beale, J. Asphalt Binders Blended with a High Percentage of Biobinders: Aging Mechanism Using FTIR and Rheology. *Journal of Materials in Civil*, 2015, Vol. 27, pp. 04014157.
10. Herrington, P.R., Patrick, J.E., Ball, G.F. Oxidation of Roving Asphalts. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1994, Vol 33, pp. 2801-2809. doi: 10.1021/ie00035a033
11. Wu, S., Pang, L., Mo, L., Chen, Y., Zhu, G. Influence of aging on the evolution of structure, morphology, and rheology of base and SBS modified bitumen. *Construction and Building Materials*, 2009, Vol.23, pp. 1005-1010. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2008.05.004
12. Poulidakos, L. D., dos Santos, S., Bueno, M., Kuentzel, S., Hugener, M., Partl, M. N. Influence of short and long term aging on chemical, microstructural and macro-mechanical properties of recycled asphalt mixtures. *Construction and Building Materials*, 2014, Vol.51, pp. 414-423. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2013.11.004



13. Qin, Q., Schabron, J. F., Boysen, R. B., Farrar, M. J. Field aging effect on chemistry and rheology of asphalt binders. *Fuel*, 2014, Vol. 121, pp. 86-94. doi: 10.1016/j.fuel.2013.12.040
14. Juristyarini, P., Davison, R. Glover, C.J. Oxidation hardening kinetics of the rheological function $G'/(η'/G')$ in asphalts. *Petroleum Science and Technology*, 2011, Vol. 29, pp.2027-2036. doi:10.1080/10916461003681760
15. Kai-Fu, H., Yu-Chun, Z., Ke-Jian, L., Peng, Y., Feng, Y. Yi, W. A study on kinetics of aging of paving asphalt. *Petroleum science and technology*, 2001, Vol. 19, pp. 641-650. doi:10.1081/LFT-100105279
16. Liu, M., Lunsford, K.M., Davison, R.R., Glover, C.J, Bullin, J.A. The kinetics of carbonyl formation in asphalt. *AIChE Journal*, 1996, Vol. 42, pp.1069-1076. doi: 10.1002/aic.690420417
17. Tuffour, Y.A., Ishai, I., Craus, J. Relating asphalt aging and durability to its compositional changes. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, 1989, Vol. 58, pp. 163-181.
18. ASTM Standard D 2872-12 (2012). Test Method for Effect of Heat and Air on Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-film Oven Test), ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D2872-12E01.
19. ASTM Standard D 6521-04 (2013). Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV), ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D6521-04.
20. Villegas-Villegas, R. E., Salazar-Delgado, J., Rodríguez-Castro, E., Aguiar-Moya, J. P., & Loría-Salazar, L. G. (2015). Estudio del proceso físico-químico de la oxidación y su incidencia en el daño por humedad de asfaltos LM-PI-UMP-056-R1. San José, Costa Rica: Programa Infraestructura del Transporte (PITRA), LanammeUCR.
21. Mouillet, V., Lamontagne, J., Durrieu, F., Planche, J.P. Lapalu, L. Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers. *Fuel*, 2008, Vol. 87, pp. 1270-1280. doi: 10.1016/j.fuel.2007.06.029
22. Yao, H., You, Z., Li, L., Goh, S.W., Lee, C.H., Yap, Y.K. Shi, X. Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber modified asphalt with Fourier transform infrared spectroscopy. *Construction and Building Materials*, 2013, Vol. 38, pp. 327-337. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.08.004
23. Wang, H., Feng, Z., Zhou, B. Yu, J.A study on photo-thermal coupled aging kinetics of bitumen. *Journal of Testing and Evaluation*, 2012, Vol. 40, pp. 724-727. doi: 10.1520/JTE20120065
24. Ozawa, T. Estimation of activation energy by isoconversion methods. *Thermochimica Acta*, 1992, Vol. 203 pp. 159-165. doi: 10.1016/0040-6031(92)85192-X



25. Popescu, C. Integral method to analyze the kinetics of heterogeneous reactions under non-isothermal conditions a variant on the Ozawa-Flynn-Wall method. *Thermochimica Acta*, 1996, Vol. 285, pp. 309-323. doi: 10.1016/0040-6031(96)02916-4
26. Ammar, K., Flanagan, D. R. Solid-state kinetic models: basics and mathematical fundamentals. *The journal of physical chemistry B*, 2006, Vol. 110, pp. 17315-17328. doi:10.1021/jp062746a
27. Jin, X., Cui, Y., Glover, C.J. Modeling asphalt oxidation in pavement with field validation. *Petroleum Science and Technology*, 2013, Vol. 31, pp.1398-1405. doi:10.1080/10916466.2012.665115
28. Xin, J., Han, R., Cui, Y., Glover, C.J. Fast-rate-constant-rate oxidation kinetics model for asphalt binders. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, Vol. 50, pp. 13373-13379. doi: 10.1021/ie201275q
29. Rafael Ernesto Villegas-Villegas, Luis Guillermo Loría-Salazar, José Pablo Aguiar-Moya, Wilmar Darío Fernández-Gómez, Fredy Alberto Reyes-Lizcano. "Recycling of banana production waste bags in bitumens: A green alternative", Eurobitumen, Istanbul (Turquía), 2012.
30. Barksdale, R. D. (1971). Compressive stress pulse times in flexible pavements for use in dynamic testing. *Highway research record*, (345).
31. Huang, Y. (1993). *Pavement analysis and design* (805). Upper Saddle River, NJ: Prentice-Hall.

ANEXO A
UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN
Unidad de Gestión de Proyectos
INFORME PARCIAL

1. Información básica:

Código:	B5A42		
Nombre del proyecto, actividad o programa:	Estudio del proceso fisico-químico de la oxidación y su incidencia en el daño por humedad de asfaltos		
Programa de adscripción:	Ley 8114 Impuesto a combustibles		
Unidad base	LanammeUCR	Unidad de apoyo	NA
Período vigencia:	02 de febrero de 2015 al 31 de diciembre de 2021		
Fecha de presentación:	Diciembre 2017		

2. Descripción general:

La oxidación del asfalto ha sido un tema importante de investigación durante décadas. Es bien conocido que la oxidación causa la fragilidad del asfalto, por lo que comúnmente se le relaciona con la fatiga, una falla que reduce significativamente su vida útil. Adicionalmente, se ha encontrado que las transformaciones químicas que ocurren durante la oxidación son las responsables del desempeño del material a largo plazo.

En el laboratorio, el procedimiento más utilizado para simular la oxidación del ligante es el que se realiza en el horno de envejecimiento a presión (PAV, por sus siglas en inglés). Tal procedimiento acelerado busca representar hasta 10 años de oxidación en el campo. Sin embargo, el PAV carece de radiación UV, la cual es considerada como uno de los catalíticos en la oxidación, por lo que podría no simular de forma adecuada las condiciones ambientales a las que el asfalto es expuesto durante su vida de servicio. Por lo tanto, las transformaciones químicas producto de la oxidación podrían no estar bien caracterizadas, por lo que surge la necesidad de conocer más a fondo el proceso y sus consecuencias. En este sentido, la estimación de los cambios en los grupos funcionales del asfalto que ocurren con la reacción son considerados un buen estimador de los cambios que se dan en el material. Tales cambios pueden cuantificarse mediante espectroscopía de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés). El área de ciertas señales del espectro de IR del asfalto aumenta con la oxidación. Entre estas señales se reconocen principalmente a las correspondientes a carbonilos y sulfóxidos, los cuales sirven de indicador para dar seguimiento al avance de la oxidación en el material en el tiempo. De esta forma, al exponer al asfalto a las condiciones ambientales durante un período determinado y cuantificando las áreas de las señales en el IR, es posible conocer la cinética de la oxidación del asfalto. Un descriptor común de la cinética de reacción es la energía de activación (E_a) que es la energía requerida para que una reacción tenga lugar. La energía de activación de la oxidación del asfalto toma valores positivos, lo que implica que las moléculas de oxidadas (productos) tienen una mayor energía que las no-oxidadas (reactivos). Lo anterior significa que tal reacción requiere una inversión de energía, lo cual explicaría la dependencia de la temperatura observada para la oxidación del asfalto.

En general, estudiar la cinética de reacción ayuda a hacer una diferenciación entre materiales según su propensión a la oxidación. Es necesario resaltar que para representar adecuadamente la cinética de reacción, es indispensable seleccionar el modelo cinético correcto. Es decir, es necesario considerar las condiciones bajo las cuales la oxidación tiene lugar, así como el estado físico de los reactivos y productos. Específicamente, la reacción de oxidación del asfalto es una reacción heterogénea, en donde reactivos están

en diferente estado físico. A lo largo de este informe se detallan los hallazgos referentes a la cinética de oxidación.

Adicionalmente, se realizó la caracterización reológica del asfalto conforme avanzó la oxidación, por lo que tales hallazgos serán objeto de análisis en el presente informe, igualmente.

3. Desarrollo y ejecución (qué se hizo y cómo):

Objetivos específicos y metas	% de logro	Actividades desarrolladas	Dificultades y formas de resolverlas
<p>OBJETIVO ESPECÍFICO: 01</p> <ul style="list-style-type: none"> • Aplicación de software para la cuantificación de áreas de espectros generados en el FTIR y AFM. • Estudio de las condiciones climáticas de Costa Rica específicamente humedad, temperatura y radiación ultravioleta. <p>METAS:</p> <p>1) Analizar los cambios en la química y reología de asfaltos oxidados a la intemperie.</p> <p>Indicador: Cambios en la cinética de reacción de oxidación y la respuesta a fatiga del material al comparar el envejecimiento en el laboratorio y a la intemperie.</p>	50	<p>Se cuantificó el avance de la oxidación en el tiempo con el FTIR.</p> <p>Se estudió la cinética de reacción del asfalto.</p> <p>Se estudió la respuesta a fatiga del material oxidado.</p> <p>Se compararon resultados de muestras oxidadas en el laboratorio y oxidadas a la intemperie.</p> <p>Se escribieron artículos científicos e informes parciales.</p>	NA
<p>OBJETIVO ESPECÍFICO: 02</p> <ul style="list-style-type: none"> • Oxidar y evaluar por un periodo de 5 años de forma natural el asfalto, dejándolo a la intemperie en tres regiones que posean diferentes de climas de Costa Rica. <p>METAS:</p> <p>1) Colocar muestras de asfalto a la intemperie por un período de cinco años y analizarlas por períodos.</p> <p>Indicador: Cambios en la cinética de reacción de oxidación y la respuesta a fatiga del material al comparar el envejecimiento en el laboratorio y a la intemperie.</p>	50	<p>Se recolectaron las muestras de asfalto oxidadas a la intemperie desde 0 hasta 24 meses.</p> <p>Se realizó análisis de composición con FTIR.</p> <p>Se realizó análisis mecánicos con DSR.</p> <p>Se escribieron artículos científicos e informes parciales.</p>	NA

*Agregar las celdas que sean necesarias

4. Resultados globales (utilice la cantidad de palabras necesarias):

Resultados principales:

Los resultados principales de esta investigación son el empleo de un modelo cinético de oxidación del asfalto que sea representativo. Además, se espera desarrollar un criterio de evaluación de la susceptibilidad a la fatiga del material a temperatura intermedia de servicio.

Impacto del proyecto en los ámbitos que corresponda:

Se espera que el impacto del proyecto corresponda a una contribución al estado de conocimiento existente en oxidación de asfalto. Con esto, podrían generarse soluciones a la problemática causada por este proceso.

Beneficios para la unidad académica y la Universidad de Costa Rica:

Los beneficios son: Transferencia de tecnología y aporte al estado de conocimiento.
Interrogantes y nuevas investigaciones: Continuar con el análisis de la oxidación a la intemperie de materiales asfálticos, incluyendo nuevas muestras y climas variados.
Actividades pendientes: NA

5. Producción académica (adjuntar anexos):

Referencias de los artículos u otros productos que se proyectan: El siguiente título fue aceptado para publicación en la revista Transportation Research Record (TRR) en 2018: - Analysis of Asphalt Oxidation by Means of Accelerated Testing and Field Conditions
Títulos de las ponencias y participación en eventos, lugar y fechas: Los siguientes títulos fueron presentados en el Congreso Ibero-Latinoamericano del Asfalto, CILA, celebrado en Colombia en Noviembre del 2017: <ol style="list-style-type: none"> 1. Efecto del envejecimiento sobre las propiedades micromecánicas del asfalto mediante microscopía de fuerza atómica. 2. Análisis reológico de fatiga en asfaltos a temperaturas intermedias de servicio. 3. Análisis factorial de la incidencia de las condiciones ambientales sobre la oxidación de asfaltos para diferentes climas de Latinoamérica. 4. Evaluación de la oxidación de asfaltos mediante ensayos acelerados y condiciones reales de campo. El siguiente título fue aceptado para presentación oral y sesiones de pósters de la reunión anual de Transportation Research Board (TRB) a celebrarse en 2018 en Washington, DC: - Analysis of Asphalt Oxidation by Means of Accelerated Testing and Field Conditions
Impacto en procesos de enseñanza aprendizaje: NA
Otros productos: NA

6. Trabajos de graduación y participación estudiantil:

Asistentes	Labores ejecutadas
Michelle Múnkel Jiménez	Medición de espectros de infrarrojo de asfaltos Envejecimiento de asfalto Análisis de datos
Stuar Tencio González	

*Agregar las celdas que sean necesarias

Título de las tesis involucradas en el proyecto	Nombre de los/las estudiantes	Grado
Implementación de Metodología para estimación del Módulo de Young mediante AFM	Adriana García	Máster en Ciencias
Evaluación del efecto del uso de antioxidantes sobre la fotooxidación de la matriz asfáltica fina	Yordy Morales	Licenciatura en Ingeniería Civil
Análisis capacidad antioxidante del ácido ascórbico en asfalto	Gabriel Rojas	Licenciatura en Ingeniería Civil

*Agregar las celdas que sean necesarias

7. Comentarios generales:

Ninguno

8. Informe financiero (adjuntar informe respectivo):

NA

9. Aspectos éticos (adjuntar la “Aplicación para revisión continua o para cerrar el estudio” del CEC):

Comentarios:
Ninguno

10. Autorización para incorporar el informe final ejecutivo en los repositorios de la UCR.

(x) SI () NO Autorizo a la Vicerrectoría de Investigación para incluir en los repositorios institucionales el anterior informe.

(x) SI () NO Autorizo a la Vicerrectoría de Investigación para incluir en los repositorios institucionales los productos académicos adjuntos al informe.

15 de diciembre de 2017

Rafael Ernesto Villegas Villegas

Fecha

Firma

Investigador(a) principal

ANEXO B



UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN
COMITÉ ÉTICO CIENTIFICO

LanammeUCR

Teléfonos:(506) 2511-5006 Telefax: (506) 224-9367

Aplicación para revisión continua o para cerrar el estudio*

Por favor complete TODAS las secciones ya sea en el caso de revisión continua o cierre del estudio

Proyecto #: B5A42

Fecha de expiración de la vigencia de la revisión inicial otorgada por el CEC: 31 de diciembre de 2021

Investigador(a) principal: Rafael Ernesto Villegas Villegas

Título de la investigación: Primer ensayo acelerado de pavimentos a escala natural

1. ESTADO DE LA INVESTIGACIÓN

Marque la opción que describe mejor el estado actual de esta investigación:

- A la fecha no se ha enrolado ningún participante.
- Continúa el reclutamiento de participantes nuevos / revisión de registros / recolección de muestras.
- Se acabó el reclutamiento, pero los participantes permanecen recibiendo intervenciones relacionadas con la investigación.
- Ya no se recluta más y los participantes completaron las intervenciones relacionadas con la investigación. El estudio permanece activo solamente para darles seguimiento a largo plazo.
- El reclutamiento se ha cerrado permanentemente, los participantes han completado todas las intervenciones relacionadas con el estudio y se ha completado el seguimiento a largo plazo. Las actividades de investigación remanentes se limitan a análisis de datos que puede requerir contacto con información sobre la que usted normalmente no tiene acceso, tal como registros médicos, académicos, especímenes de laboratorio, patología, etc.

Estudio cerrado. El reclutamiento y el seguimiento se han completado y no se anticipa un contacto futuro con los participantes / registros / especímenes, para obtener información a la que usted normalmente no tiene acceso.

2. CANTIDAD DE PARTICIPANTES

Complete con la información correspondiente:

- A. Máximo número de participantes, a quienes se les va a solicitar consentimiento para participar y que el CEC aprobó previamente, por toda la vigencia de este estudio:

Rafael Ernesto Villegas Villegas, investigador principal, sin carga académica

Alejandra Baldi Sevilla, investigador asociado, sin carga académica

Jorge Salazar Delgado, investigador asociado, sin carga académica

Ellen Rodríguez Castro, investigador asociado, sin carga académica

Fabrizio LeivaVillacorta, investigador asociado, sin carga académica

José Pablo Aguiar Moya, investigador asociado, sin carga académica

Luis Guillermo Loría Salazar, investigador asociado, sin carga académica

- B. Número total de participantes que han consentido a la fecha:

7

- C. Número total de participantes que luego de firmar el consentimiento, se han retirado por cuenta propia o han sido retirados por no satisfacer criterios de inclusión, a la fecha:

0

- D. Total que ha consentido desde la última revisión continua:

7

- E. Total que ha consentido pero se ha retirado por cuenta propia o han sido retirados por no satisfacer criterios de inclusión, desde la última revisión continua:

Ninguna

3. RESUMEN DEL AVANCE DENTRO DEL ÚLTIMO PERIODO DE APROBACIÓN DEL CEC

Conteste todas las preguntas, para las que no aplican a su estudio indique NO.

- A. SI NO ¿El estudio está en la fase de reclutamiento de participantes?

- B. SI NO ¿El estudio ha estado reclutando participantes? *Si la respuesta es NO, pero la de A. fue SI, incluya un resumen describiendo las razones por las cuales no se ha producido.*

C. SI NO ¿Alguno de los participantes se ha retirado del estudio, ha sido sacado o se ha perdido? *Si la respuesta es SI, incluya un resumen narrativo describiendo las razones para esto.*

El Ing. Fabricio Leiva presentó su renuncia a la institución.

D. SI NO ¿Algún participante se ha quejado de la investigación? *Si la respuesta es SI, incluya un resumen narrativo de las quejas recibidas.*

E. SI NO ¿Se ha publicado literatura científica relevante para esta investigación, durante este periodo, que pueda alterar las apreciaciones iniciales de riesgos o de beneficios asociados a este estudio? *Si la respuesta es SI, adjunte copias de esta publicación y un resumen narrativo.*

F. SI NO ¿Ha habido hallazgos preliminares, incluyendo informes interinos, manuscritos, resúmenes, publicaciones y hallazgos clínicos, que puedan tener impacto sobre el estudio? *Si la respuesta es SI, adjunte copias de estos informes y un resumen narrativo. Anote cualquier evento o descubrimiento que pueda alterar la razón riesgo/beneficio del estudio, incluyendo informes favorables.*

G. SI NO ¿Se han realizado informes de avance del estudio como los que se envían a la Vicerrectoría de Investigación, a las agencias financiadoras y otros? *En caso afirmativo, adjunte las copias y un resumen narrativo.*

H. SI NO ¿Se han realizado informes de avance del estudio por parte de otros investigadores participantes, fuera de la UCR, para enviar a sus respectivas instituciones (estudios multicéntricos y otros)? *En caso afirmativo, adjunte las copias y un resumen narrativo.*

I. SI NO ¿Se ha descubierto alguna otra información relevante a este estudio, sobre todo relacionada con los posibles riesgos y beneficios asociados al mismo? *En caso afirmativo, adjunte copias de esta información y un resumen narrativo.*

J. SI NO ¿Se ha detectado algún problema no anticipado, relacionado con riesgos para los participantes u otras personas, en la UCR o algún otro sitio donde se desarrolle el estudio? *En caso afirmativo, enumere y describa estos problemas en un resumen narrativo.*

K. SI NO No Aplica ¿Se han reportado al CEC todos los problemas no anticipados que conllevan riesgo para los participantes u otras personas, que requieren ser informados con prontitud? *Si la respuesta es negativa, envíe al CEC la información requerida antes de que transcurran 5 días hábiles. Indique si estos eventos o problemas cambiaron la razón riesgo/beneficio o requirieron cambios en el documento de consentimiento informado.*

L. SI NO ¿El perfil de reacciones adversas experimentado por los participantes difiere del esperado? (reacción adversa/evento adverso significa cualquier acontecimiento desfavorable e indeseado, tanto serio como no serio, esperado o inesperado, relacionado o no con el estudio). *Si la respuesta es afirmativa, adjunte un resumen narrativo describiendo las diferencias entre el perfil de reacciones adversas esperado y el encontrado.*

M. SI NO ¿Se ha asignado a un Comité Independiente de Monitorización de Datos la revisión periódica de los riesgos para los participantes? *Si la respuesta es afirmativa indique la frecuencia con que se realiza esta tarea y un resumen narrativo de sus informes.*

N. SI NO ¿Los participantes han experimentado algún beneficio derivado del estudio? *En caso afirmativo, adjunte un resumen narrativo describiendo estos beneficios.*

4. INFORMACIÓN SOBRE EL DOCUMENTO DE CONSENTIMIENTO INFORMADO

SI NO ¿El CEC requiere el uso de un documento escrito de consentimiento informado para la ejecución de este estudio?

En caso afirmativo, adjunte una copia del documento aprobado y sellado que ha estado en uso Y otra copia idéntica y limpia para volver a sellar una vez aprobada la revisión continua, para ser usado durante el siguiente periodo de aprobación (excepto si ya concluyó el reclutamiento).

5. INFORMACIÓN SOBRE CONTACTOS

Investigador principal:

Nombre:	Apellido:	Cédula #	Unidad académica:
Rafael Ernesto	Villegas Villegas	108470724	LanammeUCR
Teléfono:	Celular:	Fax:	Email:
2511-2794		25114440	rafael.villegas@ucr.ac.cr

Profesor(a) tutor(a) (complete si el investigador principal es estudiante):

Nombre:	Apellido:	Cédula #	Unidad académica:
NA	NA	NA	NA
Teléfono:	Celular:	Fax:	Email:
NA	NA	NA	NA

Persona encargada del contacto con el estudio (complete si el contacto primario no es alguno de los anteriores):

Nombre:	Apellido:	Cédula #	Unidad académica:
---------	-----------	----------	-------------------

Teléfono:	Celular:	Fax:	Email:

6. DECLARACIÓN SOBRE CONFLICTOS DE INTERESES DEL INVESTIGADOR(A)

SI NO ¿Se ha desarrollado algún nuevo conflicto de intereses para el investigador(a) principal o para el personal clave del estudio? *En caso afirmativo adjunte una narración detallada de las características del conflicto cuando los investigadores, personal clave o cualquier otra persona responsable del diseño, ejecución o reporte del estudio tiene un interés financiero en, o actúa en representación de, una entidad externa cuyos intereses financieros, pareciera razonable pensar, que podrían afectarse por la investigación.*

7. DECLARACIÓN DEL INVESTIGADOR PRINCIPAL

Lea cuidadosamente esta declaración antes de firmar.

Adicionalmente a las respuestas anteriores, yo confirmo que el documento de consentimiento informado en uso, aprobado por el CEC, ha sido firmado, fechado y guardado en mis archivos para cada participante enrolado en este estudio y una copia del mismo fue entregada a la persona que lo firmó como participante (cuando el uso de documento de consentimiento informado fue requerido). Asimismo confirmo que no se han realizado cambios en los procedimientos del estudio o en el documento de consentimiento sin previa aprobación por parte del CEC.

15 de diciembre de 2017

Firma del investigador(a) principal

Fecha

*Adaptado de las fórmulas #1101 y #1129 del IRB de la Universidad de Vanderbilt.

ANEXO C

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA VICERRECTORÍA DE INVESTIGACIÓN

Unidad de Gestión de Proyectos

Unidad de Gestión de Calidad

Tel.: 2511-5845

Formulario para la evaluación de informes parciales, finales y solicitud de ampliación de vigencia

Instrucciones

Los informes parciales, finales y las solicitudes de ampliación de vigencia se consideran parte de la evaluación de seguimiento; en ellos se revisan los resultados y productos alcanzados en un momento determinado, también las circunstancias y condiciones en que se produjeron. Las evaluaciones obtenidas son utilizadas como insumos para la asignación de recursos, tanto para la continuación de ejecución como para las propuestas nuevas por parte de los(as) investigadores(as) encargados(as).

Los informes y solicitudes contemplan cuatro componentes: (I) Información sustantiva de la propuesta, (II) una autoevaluación de parte del/los(as) investigadores(as), (III) una evaluación de los alcances y logros reportados y (IV) una evaluación del informe.

Los informes parciales y las solicitudes de ampliación de vigencia deben ser evaluados por las Comisiones de Investigación y/o los Consejos Científicos y aprobados por la Dirección de la Unidad Académica. En el caso de los informes finales de los proyectos de investigación, éstos deben ser evaluados adicionalmente por pares académicos, internos y/o externos a criterio de la Comisión de Investigación o del Consejo Científico. Por su parte, la Vicerrectoría de Investigación evalúa tanto los informes parciales como los finales, siendo la entidad que en última instancia aprueba éstos y las solicitudes de ampliación de vigencia.

Las dimensiones a evaluar son las siguientes:

Autoevaluación: Evaluación de las condiciones, Evaluación de los colaboradores, Evaluación del apoyo institucional recibido.

Evaluación de alcances y logros: Solidez de las evidencias y resultados reportados, Productividad, Impacto y Visibilidad potencial.

Evaluación del informe: Exhaustividad, Claridad, Rigurosidad.

A continuación encontrará cuatro apartados con los ítems correspondientes a cada una de las dimensiones a evaluar. Para cada ítem considere el informe y califíquelo luego en una escala de 1 a 100. En donde 0 indica una muy mala calificación y 100 una excelente calificación. En caso de que al evaluar considere que el componente evaluado en el ítem no debería ser aplicado a la propuesta, marque con una X en el espacio “No aplica”.

TITULO DE LA PROPUESTA:

Estudio del proceso fisico-químico de la oxidación y su incidencia en el daño por humedad de asfaltos

I. Autoevaluación

Este apartado debe ser llenado por el/la/las investigador(a)(as).

Criterio	Calificación	No aplica
1. Evaluación de la ejecución de la propuesta en general.	100	
2. Valoración del aporte de los colaboradores no académicos.		X
3. Evaluación del nivel de integración de los colaboradores académicos.	100	
4. Evaluación del trabajo de los/las asistentes.	100	
5. Valoración del apoyo administrativo de la unidad académica para esta propuesta.	100	
6. Valoración del apoyo de la Vicerrectoría de Investigación para esta propuesta.		X
7. Valoración del aporte de otras instancias universitarias para esta propuesta.		X
8. Valoración el apoyo de FUNDEVI para esta propuesta.		X
9. Grado de satisfacción con los resultados y logros alcanzados.	100	
Calificación promedio (sin considerar los no aplica)	100	

TITULO DE LA PROPUESTA:

Estudio del proceso fisico-químico de la oxidación y su incidencia en el daño por humedad de asfaltos

II. Evaluación de alcances y logros

Criterio	Calificación	No aplica

10. Los logros y alcances académicos del trabajo realizado.		
11. Los productos académicos aportados.		
12. La visibilidad potencial de los resultados y productos.		
13. El impacto potencial de los resultados y productos en los procesos de enseñanza aprendizaje.		
14. El impacto potencial de los resultados y productos en la unidad académica de adscripción.		
15. El impacto potencial de los resultados y productos en el área disciplinar de adscripción del trabajo.		
16. El impacto potencial de los resultados y productos en el ámbito extraacadémico.		
Calificación promedio (sin considerar los no aplica)		

III. Evaluación del informe

Criterio	Calificación	No aplica
17. Grado de exhaustividad en la presentación de resultados y logros.		
18. Grado de claridad en la presentación de los resultados y logros.		
19. Grado de rigurosidad argumentativa en la presentación de resultados y logros.		
20. Evidencias aportadas para sustentar conclusiones y argumentos.		
Calificación promedio (sin considerar los no aplica)		

IV. Evaluación de Vicerrectoría de Investigación

Criterio	Calificación	No aplica
21. Puntualidad en la presentación de informes.		
22. Ejecución y uso de los recursos financieros.		
23. Productos académicos logrados versus proyectados.		
24. Visibilidad de resultados y logros.		
25. Impacto alcanzado versus proyectado.		
Calificación promedio (sin considerar los no aplica)		
Calificación global		

Versión 12-09-2012.

ANALYSIS OF ASPHALT OXIDATION BY MEANS OF ACCELERATED TESTING AND ENVIRONMENTAL CONDITIONS

by

Rafael E. Villegas-Villegas
Researcher

National Laboratory of Materials and Structural Models (LanammeUCR)
University of Costa Rica, San José, Costa Rica
E-mail: rafael.villegas@ucr.ac.cr

Alejandra Baldi-Sevilla, M. Sc.
(Corresponding author)
Researcher

National Laboratory of Materials and Structural Models (LanammeUCR)
University of Costa Rica, San José, Costa Rica
E-mail: alejandra.baldi@ucr.ac.cr

José Pablo Aguiar-Moya, Ph.D.
Pavements Research Program Coordinator

National Laboratory of Materials and Structural Models (LanammeUCR)
University of Costa Rica, San José, Costa Rica
E-mail: jose.aguiar@ucr.ac.cr

Luis Loria-Salazar, Ph.D.
Pavement Infrastructure Program Director

National Laboratory of Materials and Structural Models (LanammeUCR)
University of Costa Rica, P.O.Box 11501-2060, UCR, San José, Costa Rica
E-mail: luis.loriasalazar@ucr.ac.cr

Word count: 4471 +10 tables/figures (250 each) = 6976

ABSTRACT

The chemical changes that occur to asphalt with oxidation include the increase in oxygen content, as well as the unsaturation of the molecules. This change raises the polarity and stiffness of the material. As a consequence, the elastic response increases, altering its rheology. These transformations are essential to determine pavement performance during its service life. However, the characterization of these chemical and rheological processes cannot be completed, due to the inefficiency of current procedures that simulate asphalt oxidation. For this reason, the objective of this study is to characterize asphalt oxidation fundamentally and to relate the observed changes in the materials' mechanical response. To achieve this goal, a representative group of asphalt samples has been exposed to environmental oxidation, and alternatively to thermal and ultraviolet aging in the laboratory. The samples were characterized chemically and rheologically before the start of the experiment. It was possible to find a correlation between the content of specific chemical species in the material and their mechanical behavior at low and intermediate temperatures. In addition, the present study helps to understand the oxidation phenomena, and helps verify the ineffectiveness of traditional aging techniques, so that they can be modified to simulate the environmental process better.

INTRODUCTION

Asphalt oxidation occurs in two stages: 1) during the extraction, production of the asphalt mixture and placement of the upper layer of the pavement, and 2) during the service life of the pavement (1). The reactions that occur during these stages are dependent on the chemical composition of the asphalt (2,3). However, an increase in the amount of oxygenated functional groups, double bonds and aromaticity are expected (4-7).

Specifically, oxidation promotes the formation of aromatic structures and unsaturations (carbon-carbon double bonds), which increase the rigidity of the asphalt. Such chemical changes can be monitored by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) (8-10). Also, after oxidation, there is an increment in polarity of molecules because of the presence of oxygen and double bonds in the molecules of the material, which in turn increase the number and magnitude of intermolecular interactions. As a consequence, the elastic component of the asphalt is expected to become dominant as the oxidation in the binder advances: this is usually accompanied by a reduction in the viscous component of the material. Therefore, the correct interpretation of the contribution of the elastic and viscous components to the asphalt rheology is useful in the characterization and prediction of its performance. For example, a high contribution of the elastic component could represent an increase in the susceptibility of the binder to the fracture, which in turn is related to the energy dissipation capacity of the material: a rigid (oxidized) asphalt is expected to be less efficient in energy dissipation by flow, since its molecules will have reduced mobility, compared to a less rigid (non-oxidized) asphalt. In other words, an oxidized asphalt dissipates energy through the fracture.

Asphalt oxidation is characterized by the oxygenation of molecules, as well as by the increase in the number of double bonds and aromaticity (11). These transformations alter the rheological and mechanical responses of the material, by increasing its fragility and susceptibility to fracture (12). In the laboratory, asphalt oxidation is simulated with thermal treatments performed in specially designed ovens, such as the Rolling Thin-Film Oven (RTFO) and the Pressure Aging Vessel (PAV). In these procedures, asphalt is subjected to high temperatures, continuous airflow, and pressure (13). For example, after being exposed to the PAV, the asphalt sample is expected to oxidize to the equivalent of 7 to 10 years of in field service (14). However, several studies suggest that thermal treatments do not achieve complete oxidation of asphalt since they ignore the contribution of ultraviolet radiation (photo-oxidation) (15). Consequently, photo-oxidation has been proposed to complement and improve this type of simulations. An example of such a procedure consists in subjecting the asphalt that has been previously oxidized by the conventional thermal method, to UV radiation. Although this additional treatment has proved to be a more accurate approximation of oxidation, it is still an incomplete simulation since several environmental factors that could contribute to oxidation are not considered, such as water, impurities in the air and radiation of the entire electromagnetic spectrum. Consequently, the present study intends to analyze the chemical changes that occur to asphalt under environmental conditions and to relate them to the mechanical consequences of oxidation in the material. Additionally, based on the results, the efficiency of the accelerated aging treatments (RTFO, PAV) commonly applied in the laboratory will be analyzed (16).

OBJECTIVE

The objective of this study is to analyze the chemical and rheological transformations that occur in the asphalt binder after environmental oxidation. Additionally, and based on the previous, the efficiency of accelerated aging procedures commonly applied in the laboratory (such as the Pressure Aging Vessel, PAV) in simulating oxidation of asphalt binder were analyzed.

METHODOLOGY

Materials

The materials analyzed in this study are neat binders denoted as Costa Rica 1 (PG 64-22), Costa Rica 2 (PG 70-25), Guatemala 1 (PG 64-22), Guatemala 2 (PG 64-22), Nicaragua (PG 64-25), El Salvador (PG 64-22) and Bolivia (PG 64-22), according to their origin country.

Oxidation of Samples

The asphalts were subjected to thermal aging in RTFO and subsequently oxidized in the PAV, based on Superpave specifications. The Costa Rica 2 asphalt was also subjected to 3 and 5 consecutive PAV cycles, to induce a more severe oxidation in the material.

In the case of environmental oxidation, a fixed amount of Costa Rica 2 asphalt was poured into non-stick molds to produce a 1mm thick film, which has been chosen to simulate the film thickness of binder that coats the aggregate in an asphalt mixture. The films were exposed to the weather for two years in order to subject the binder to environmental oxidation (Figure 1). The samples were kept to 1200 MASL (meters above the sea level), and the temperature ranged between 20 and 27°C during such period.

Samples were removed from these conditions and analyzed monthly. An asphalt sample was maintained as a control. It is necessary to clarify that RTFO-treated asphalt was used in the preparation of the films, to simulate the short-term aging that occurs before the binder is placed on the pavement layer.

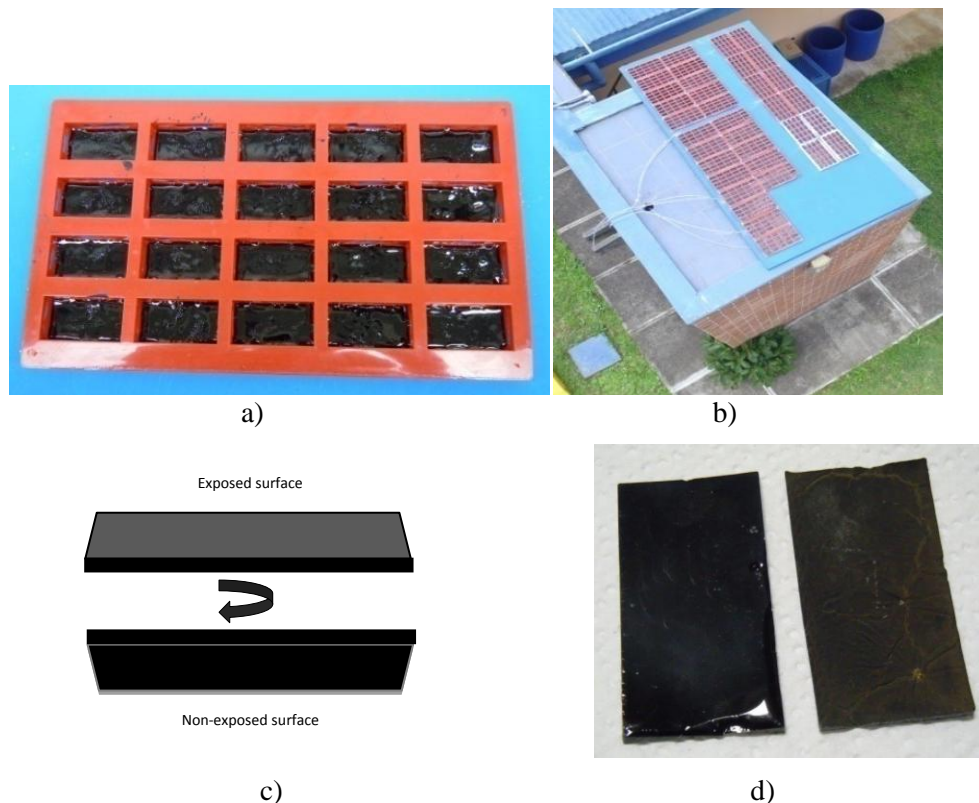


FIGURE 1 a) Asphalt samples placed in non-stick molds, b) location of samples for environmental oxidation, c) diagram of exposed/non-exposed surface of asphalt films, d) asphalt film after six months of environmental oxidation (non-exposed [left] and exposed [right] surfaces).

Asphalt Characterization

Chemical changes induced by oxidation were determined by quantifying the particular signal area of the infrared spectrum of the samples. In the case of the environmental-oxidized films, infrared spectra were performed on the exposed and non-exposed surfaces of each film. The quantified signals were the following: oxygenated compounds (3500 cm⁻¹, hydroxyl, 1700 cm⁻¹, carbonyl and 1030 cm⁻¹, sulfoxide), aromatic and unsaturated compounds (containing C=C) (3050 cm⁻¹ and 1600 cm⁻¹ respectively), and saturated compounds (containing C-H) (2800, 2900 cm⁻¹).

The rheological analysis consisted of two stages. First a temperature sweep (5-64°C) at controlled strain (1%) and a frequency of 10 rad/s, which allows finding the region where the asphalt becomes susceptible to fatigue. For the second stage, after finding the fatigue susceptible region, the behavior of the samples was evaluated under controlled stress (1 MPa) at a frequency of 10 rad/s and 10°C, to ensure that the asphalt will show fatigue susceptibility. In both tests, the 8 mm geometry was used for all samples.

RESULTS AND DISCUSSION

Chemical Transformations in Asphalt During Oxidation

The signal area of a chemical species in an infrared spectrum is directly related to the concentration of such species (17). Therefore, this technique was used to quantify the extent of oxidation in the proposed asphalt samples. The results are listed in Table 1.

TABLE 1. Area of the Infrared Signals Related to Asphalt Oxidation

Asphalt Costa Rica 2	Wavelength (cm ⁻¹)						
	3500 ^a	3050	2900	2800	1700	1600	1030
Original	0.19±0.07 ^b	0.029±0.002	8.37±0.71	2.76±0.19	0.010±0.006	0.76±0.035	0.107±0.038
RTFO	0.16±0.04	0.028±0.003	8.61±0.15	2.83±0.04	0.019±0.005	0.75±0.01	0.194±0.004
PAV (1 Cycle)	0.38±0.09	0.028±0.002	8.36±0.21	2.73±0.07	0.129±0.005	0.66±0.07	0.672±0.040
PAV (3 Cycles)	0.54±0.15	0.027±0.003	8.07±0.43	2.64±0.14	0.323±0.060	0.66±0.03	1.025±0.065
PAV (5 Cycles)	0.39±0.09	0.025±0.004	7.10±1.00	2.33±0.34	0.399±0.054	0.64±0.08	0.920±0.140
Outdoors 6 months (exposed surface)	5.25±0.83	0.043±0.008	4.10±1.10	1.31±0.37	2.960±0.450	1.52±0.29	1.388±0.204
Outdoors 6 months (non-exposed surface)	0.33±0.04	0.033±0.002	8.60±0.20	2.83±0.05	0.073±0.011	0.80±0.02	0.543±0.022
Outdoors 12 months (exposed surface)	4.89±1.16	0.027±0.004	3.89±0.74	1.23±0.25	1.006±0.289	2.10±0.42	1.446±0.217
Outdoors 12 months (non-exposed surface)	0.68±0.21	0.033±0.005	8.46±0.15	2.79±0.06	0.123±0.022	0.97±0.05	0.879±0.057
Outdoors 24 months (exposed surface)	2.52±0.24	0.017±0.002	3.42±0.85	1.12±0.28	0.286±0.067	1.36±0.10	1.910±0.245
Outdoors 24 months (non-exposed surface)	0.70±0.22	0.038±0.004	8.10±0.30	2.66±0.10	0.148±0.047	1.02±0.08	1.198±0.245

^a Average of 7 replicas

^b Confidence interval 95%

Environmental Oxidation

Based on Table 1, the exposed surface of the asphalt films was found to be significantly more oxidized than the RTFO sample (corresponding to the initial condition of the films). The data show an increase in oxygenated functional groups, such as hydroxyl, carbonyl, and sulfoxide. Additionally, an increase in carbon-carbon double bonds and aromatization was observed, which in turn comes with the consequent decrease of aliphatic carbon-hydrogen bonds. These changes may increase the rigidity of the material since double bonds, and aromatic molecules are structures with less flexibility than those composed of carbon-carbon single bonds. On the other hand, the non-exposed surface shows an increase in oxygenated compounds mainly, which points out that oxygen penetrates the film by reacting with the asphalt along the film and producing such compounds,

perceptible even on the unexposed surface. In contrast, UV radiation, responsible for the formation of unsaturations in the material, does not appear to penetrate the film sufficiently since no significant increase in the signal of the C-C double bond or the signal corresponding to aromatic compounds is observed.

Comparison of Thermal and Environmental Oxidative Aging

Comparing the oxidation of samples exposed to the weather and those treated in PAV, a significant difference was observed in the hydroxyl, carbonyl, sulfoxide, aromaticity, and carbon-carbon double bonds. The previous is accompanied by a corresponding reduction in carbon-hydrogen bonds, being the environmental-oxidized samples the most affected. This finding suggests that the surface of asphalt exposed to environmental conditions during a short period undergoes a more severe oxidation than the asphalt subjected to thermal+ pressure treatment, which intends to simulate up to 10 years of environmental conditions. On the other hand, the unexposed surface of the asphalt films experienced a slight increase in aromaticity and unsaturations. However, not a significant increase in the number of oxygen compounds was observed. The data from Table 1 indicates that the thermal treatment (PAV) is not able to completely simulate asphalt oxidation: it is observed that PAV promotes the formation of oxygenated compounds but is insufficient in simulating the production of unsaturations and aromatic compounds in the material. The fact that the PAV does not simulate the environmental oxidation of binders has been highlighted in prior studies (18). To justify such observation, it is necessary to quantify the signal areas of the asphalt in original condition (non-oxidized) and compare them with the signal areas of the thermally treated asphalt. The results show that the only significant difference is the increase in oxygen compounds after PAV treatment. The differences can be attributed to the fact that the severe conditions of air pressure and high temperature at which the asphalt is subjected to during the PAV force the oxygenation reactions. Furthermore, it should be emphasized that the oxidation procedure in PAV not consider the photo-oxidation of the asphalt, which promotes the formation of double bonds and aromatic compounds.

Additionally, the asphalt was subjected to 3 and 5 consecutive aging cycles in the PAV. The areas of the signals of the spectra corresponding to these samples were quantified, and the results were quantitatively compared to those of the environmental-oxidized samples. It was found that 3 and 5 consecutive PAV cycles are not sufficient to produce the amount of carbonyls and sulfoxides formed after exposure of the asphalt to environmental conditions. This suggests that not even 5 consecutive PAV cycles correctly simulate the oxidation experienced by asphalt film outdoors. These observations reinforce the idea that heat treatments oxidize the binder only through the incorporation of oxygen into its molecules. In this way, subjecting the material to this type of treatment before mechanical evaluation could compromise the correct characterization of the asphalt. As a result, information regarding the performance of the binder throughout its service life might be lost. The following sections will address this issue.

Rheological Consequences of Oxidative Aging

The viscoelastic behavior of polymeric materials is governed by the variation of the magnitude of viscous and elastic components with temperature. Figure 2a illustrates this behavior, in which four regions are distinguished: glassy region, transition region, rubbery region, and terminal region. The movement and final arrangement of the molecules define the mechanical characteristics of the polymer in the different regions of the viscoelastic behavior. In the glassy region, molecular motion is reduced: there are only vibrational or short translational movements. In this region, the deformations are associated with elongation and shortening of the bonding distance and bonding angles. The transition region is, as the name implies, a transition from the vitreous region of restricted movement to the rubbery region, where more complex configurations occur. In this region, there are translational and configurational movements. The increase in temperature promotes the mobility and flexibility of the molecules, and therefore, they begin to behave as a

fluid. In the rubbery region, the molecular chains begin to move in a more rapid and coordinated way. This rapid mobility causes deformations and relaxation to occur almost instantaneously. In this region, the material modulus varies little with temperature. Finally, in the terminal region, the molecules have a greater freedom of movement and the secondary bonds break and re-establish. At this point, unrecoverable deformations occur due to long-range configurational changes (19-21).

To assess the mechanical behavior of asphalt binder, a sweep of the elastic and viscous components was performed at different temperatures (5-145°C) for the Costa Rica 2 asphalt exposed to environmental aging for six months. The sweep was performed at a frequency of 10 rad/s and a strain of 1%. The results are shown in Figure 2b.

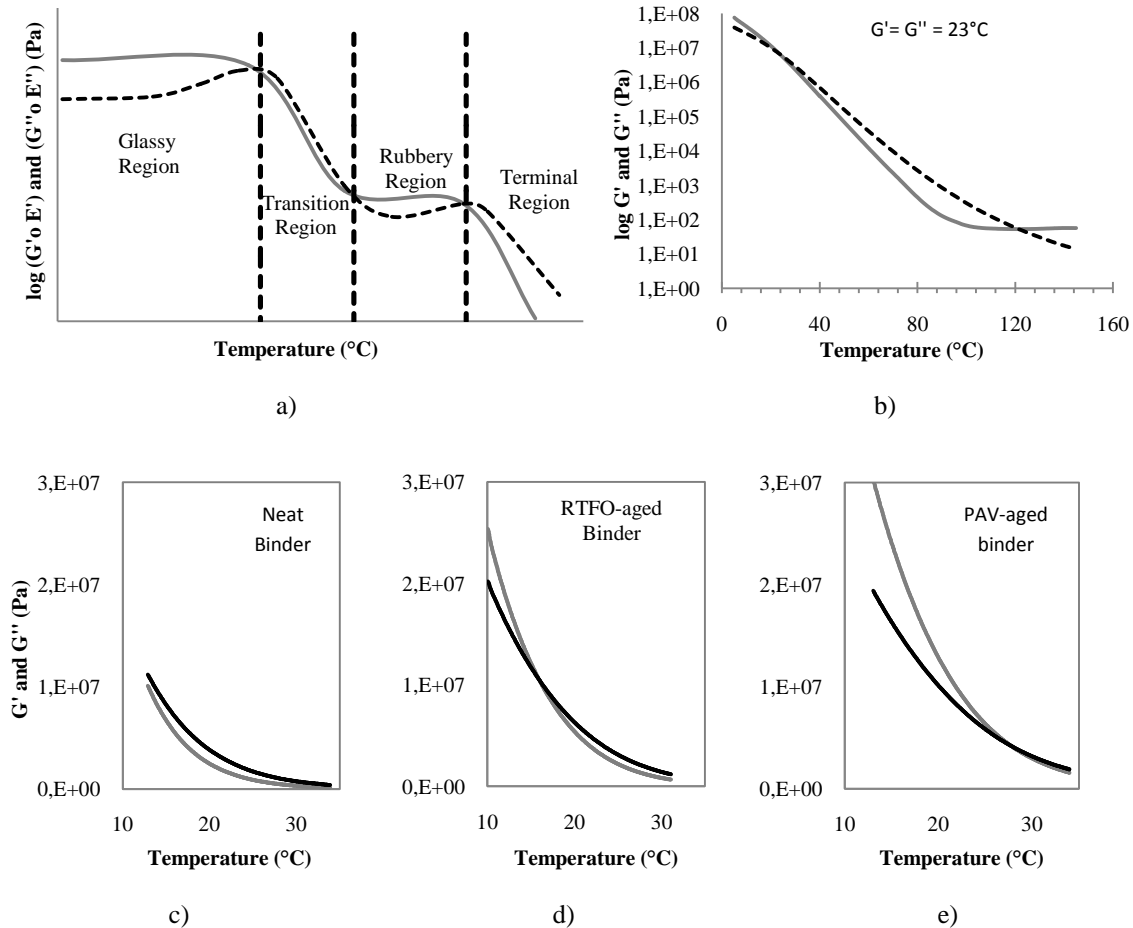


FIGURE 2 Variation of elastic component, G' (continuous line) and viscous component G'' (dotted line) with temperature in a) polymeric materials, b) environmental oxidized asphalt, c) neat binder, d) RTFO-aged binder and e) PAV-oxidized binder.

According to Figure 2b, it is possible to observe in the asphalt a behavior similar to a polymeric material. However, it is important to note that due to the heterogeneous composition of the asphalt, the regions shown in Figure 2a could overlap or elongate in the case of the binder. Therefore, in asphalt, several phase transitions can be found, such as melting and glass transitions, covering a wide temperature range. In other words, these transitions do not occur at specific points in the asphalt, as is the case in homogeneous materials.

The importance of this analysis is that the location of the intersection points between G' and G'' (23°C in Figure 2b) determines the behavior of the asphalt at a given temperature. For example,

the first point where $G' = G''$ in Figure 2b indicates the boundary between the glassy and transition regions on the asphalt. Consequently, it is expected that below this temperature, the material behaves rigidly: the material becomes more elastic and increases the probability of fatigue cracking. In this sense, and considering the polymeric behavior of asphalt (16), it is expected that the temperature at which $G' = G''$ can be an important indicator of oxidation in the asphalt: an oxidized binder exhibits a $G' = G''$ point at a higher temperature, as compared to a non-oxidized one.

The previous observation is illustrated after monitoring the elastic and viscous components for the Costa Rica 2 asphalt samples at different levels of oxidation. In the analysis, a temperature sweep from 5 to 34°C was used. In the case of non-oxidized asphalt (Figure 2c), only the transition region was identified, indicating that the rheology of such material is governed by the viscous component (G'') at these temperature ranges. However, as aging progresses, the elastic component (G') becomes more important: it was found that the crossover temperature in the RTFO-aged asphalt, is significantly lower than for the PAV-treated asphalt (Figures 2d and 2e, respectively). Therefore, for the laboratory treated samples the elastic component governs the mechanical response of the asphalt material aged in RTFO below 16.4°C, and for the asphalt aged in PAV, below 27.5°C. This implies that the binder is more susceptible to fracture at temperatures at which the elastic component dominates. In these regions the molecular motion is reduced, a condition that becomes more important in oxidized samples.

Asphalt samples from different countries in Latin America were used to extend the analysis of the Costa Rica 2 asphalt and corroborate the findings from Figure 2 (c thru d). The analyzed samples consisted of neat, RTFO and PAV-aged binders, in order to relate the location of the crossover point to the oxidation level in the samples. Furthermore, by comparison, the Costa Rica 2 sample was analyzed after being exposed to 6, 12 and 24 months of environmental oxidation. The results are shown in Table 2.

TABLE 2 Crossover Temperature of Asphalt Samples at Different Oxidation Levels

Asphalts	T (°C) ($G'' > G'$)			
	Original	RTFO	PAV	Outdoors
Guatemala 1	< 10 °C	12.1	22.5	-
Guatemala 2	< 10 °C	13.1	25.1	-
Nicaragua	< 10 °C	13.2	22.5	-
Bolivia	< 10 °C	17.2	27.9	-
Costa Rica 1	< 10 °C	12.5	25.5	-
Costa Rica 2	< 10 °C	16.4	27.7	-
Costa Rica 2 (3 PAV cycles)	-	-	45.1	-
Costa Rica 2 (5 PAV cycles)	-	-	63.4	-
Costa Rica 2 (6 Months outdoors)	-	-	-	23.4
Costa Rica 2 (1 Year outdoors)	-	-	-	30.3
Costa Rica 2 (2 Years outdoors)	-	-	-	33.8

Based on Table 2, the crossover temperature of the viscous and elastic components is below 10°C for the non-aged asphalt samples. On the other hand, RTFO-aged samples show crossover temperatures higher than 10°C. It is worth noting that at this level of thermal aging an increase in the amount of sulfoxides in the material and the formation of the carbonyl in a smaller amount is expected. This trend can be observed in Table 3, which illustrates the content of these chemical species for the asphalts under different aging and oxidation conditions.

When the samples are subjected to thermal oxidation in the PAV, the crossover temperatures exceed 19°C, which is accompanied by a significant increase in the number of carbonyls and sulfoxides, as expected for this type of oxidized samples. It must also be noted that for highly-oxidized binders (5 consecutive PAV cycles) the crossover point occurs at a temperature at which deformation is expected. This is consistent with the data in Table 3.

TABLE 3 Carbonyl (1700cm⁻¹) and Sulfoxides (1030cm⁻¹) Signal Areas for Selected Asphalts

Asphalt	Wave length (cm ⁻¹)	
	1700	1030
Costa Rica 2 Original	0.010	0.107
Costa Rica 2 RTFO	0.019	0.194
Costa Rica 2 PAV	0.129	0.672
Nicaragua Original	0.020	0.173
Nicaragua RTFO	0.048	0.201
Nicaragua PAV	0.133	0.760
Bolivia Original	0.001	0.161
Bolivia RTFO	0.018	0.192
Bolivia PAV	0.153	0.515

It is important to note that the crossover temperature of asphalt placed outdoors for one year period exceeds the value corresponding to PAV-oxidized asphalts, which is intended to simulate the oxidation of asphalt after ten years of service. The previous can be explained by the the chemical analysis summarized in Table 1, where it was observed that the oxidation of the asphalt in the PAV is incomplete compared to the environmental oxidation. Photo-oxidation of asphalt produces rigid structures with greater polarity, which could generate an increase in rigidity of the material as the level of environmental oxidation advances. This would explain the significant increase in crossover temperature of environmental-oxidized films compared to thermal aging. The former suggests that aging in PAV is a less severe method in simulating the oxidative conditioning of the asphalts, since photo-oxidative reactions are not accounted for: valuable information is lost regarding the chemical composition of the binder and its final mechanical response.

Relationship Between FTIR and DSR in Oxidized and Aged Asphalts.

Figure 3 summarizes the findings from Tables 2 and 3 and shows the relationship between the rheology and the chemical composition of asphalts.

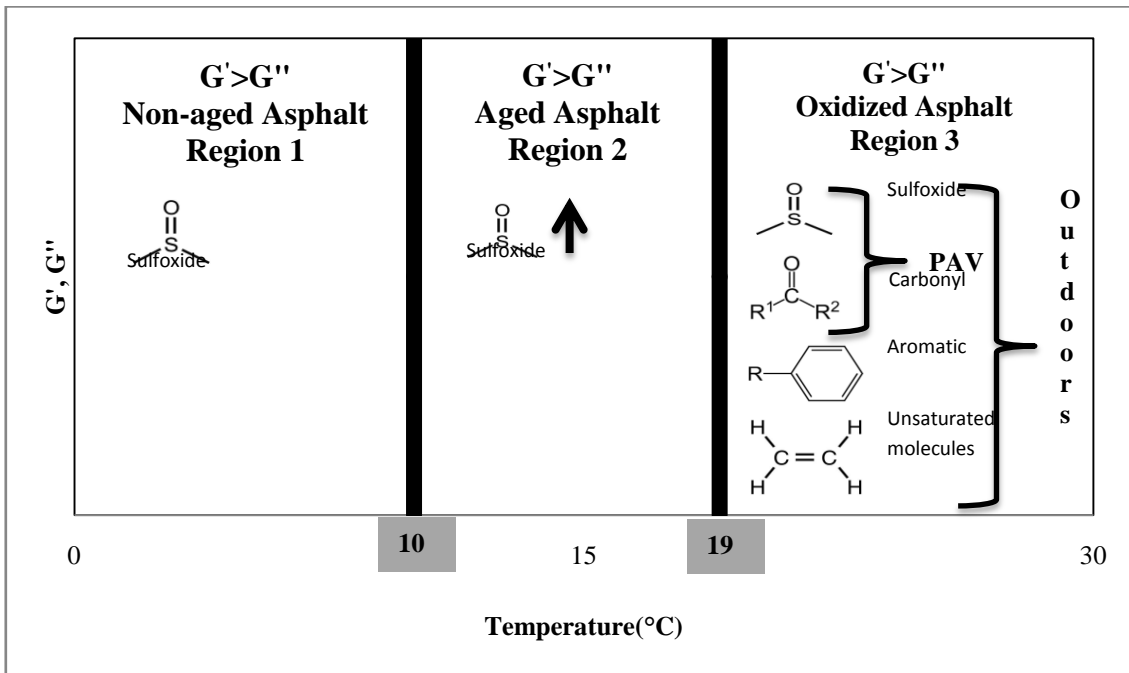


FIGURE 3 Rheological evaluation of the level of aging and oxidation of asphalt and its relationship with the chemical composition. Here "aged" refers to short aged binder (RTFO) and "oxidized" refers to a more severe oxidized binder (i.e., PAV)

Based on Figure 3 and data on Table 2, asphalts in non-aged condition were found to exhibit a crossover temperature ($G' = G''$) below 10°C (Region 1). At temperatures below 10°C, the elastic component (G') dominates over the viscous component (G''). A material with lower crossover temperature is expected to have a longer service life at intermediate temperatures. On the other hand, asphalts having a crossover temperature between 10 and 19°C generally have a higher sulfoxide content than a non-aged asphalt (Tables 2 and 3). Therefore, it is expected that the asphalts with a crossover temperature within this range can be short-term aged. Consequently, materials within this range of crossover temperatures can oxidize at a higher rate, mainly in asphalts samples with crossover temperatures near the top of the range. Finally, if the crossover temperature is above 19°C, there is a high probability that the asphalt has been oxidized. This is due to the fact that samples that exhibit this behavior show the presence of chemical species such as carbonyls and an important content in sulfoxides, as is the case of PAV aged samples. For samples exposed to environmental conditions, an increase in aromatic and unsaturated molecules, accompanied by the increase in carbonyls and sulfoxides is observed.

The most important contribution of Figure 3 is that it relates the chemical composition of the asphalt binder to its mechanical response. It should be noted that rheological tests do not replace chemical analyses. However, in the specific case of the findings of Figure 3, a simple rheological analysis can facilitate the material selection.

It should be noted that, in addition to the previously analyzed asphalts, LanammeUCR has a database of almost 20 years of asphalts from different countries and, in general, the consistency of Figure 3 has been observed.

Stress Controlled Fatigue Test

Historically, the most common method to evaluate fatigue of asphalt binders in the DSR is to apply a 10% strain at a 10rad/s frequency, using an 8mm geometry with a sample thickness of 2mm. The

temperature to be used is at the discretion of the user (ASTM D 2872). The most commonly used failure criterion is to consider that a 50% reduction of the initial modulus is indicative of fatigue damage. Figure 4 compares the results of the previous fatigue test under strain-controlled conditions (Figure 4a and 4b) and under stress-controlled conditions (Figure 4c and 4d) for Costa Rica 2 PAV-oxidized sample.

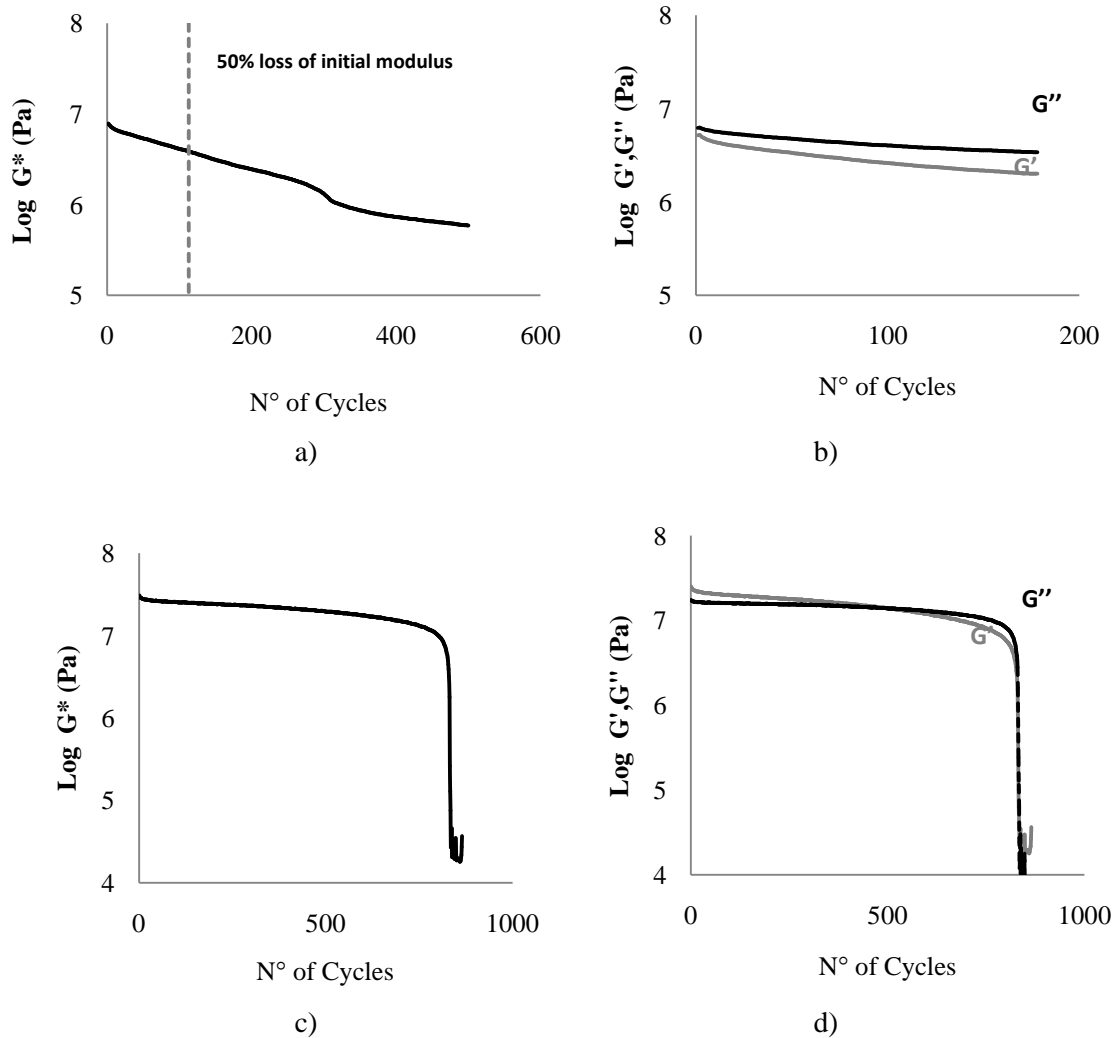


FIGURE 4 a) Strain-controlled fatigue test (dotted line denotes a 50% loss in initial modulus) and b) behavior of elastic (gray) and viscous (black) components, c) Stress-controlled fatigue test and d) behavior of its elastic (gray) and viscous (black) components for PAV-oxidized Costa Rica 2 in DSR.

Based on Figure 4a (strain-controlled), it is emphasized that the behavior of the material be log-linear as evidenced by its correlation coefficient. In the region where the material loses 50% of its modulus, there is still a high degree of linearity in its response: this shows that with each load application the modulus decreases linearly, suggesting that after each deformation cycle the material relaxes and enters flow. On the other hand, as shown in the Figure 4c (stress-controlled), the material exhibits a small decrease in its modulus due to a deformation of its structure, but after approximately 800 load cycles a significant decrease in the modulus is observed, evidencing fatigue in the asphalt binder. Therefore, according to the results obtained, the fatigue phenomenon at intermediate temperatures is a process in which the material deforms slightly in the initial cycles of

the test, but and the presence of fatigue can be associated with an abrupt drop in the modulus after which does not recover it again.

As observed in the strain-controlled test (Figure 4b), the viscous component (G'') dominates over the elastic component (G') from the start of the test, and this behavior is accentuated as the number of cycles increase. This phenomenon evidences that the asphalt binder tends to be susceptible to deformation throughout the test. On the other hand, under stress-controlled conditions (Figure 4c), the response of the material is entirely different: the modulus drops abruptly, and the elastic and viscous components compete to dominate the behavior. Figure 4d shows that during the first load cycles the elastic component dominates the behavior of the asphalt. However, as the load cycles increase, there is an increasing influence of the viscous component and, therefore, the drop in modulus observed might be occurring due to a damage in the sample, until it breaks.

Additionally, the behavior of the phase angle was also monitored through the stress-controlled test (Figure 5a), and it was observed that at the beginning of the test the phase angle is below 45° , indicating that the elastic component (G') dominates over the viscous response (G''). As the number of load cycles increases the asphalt undergoes deformation, which is associated with the increase in the phase angle before failure occurs. The observed deformation is associated with the free volume of the binder molecules which, at such temperature, have enough space to move and tend to deform before the structure collapses. From the 800th cycle, this parameter drops abruptly, which confirms that there is a fatigue failure in the material. As shown in Figure 5b, the samples tested under stress-controlled conditions experienced an evident fracture, and their structure is completely broken upon failure.

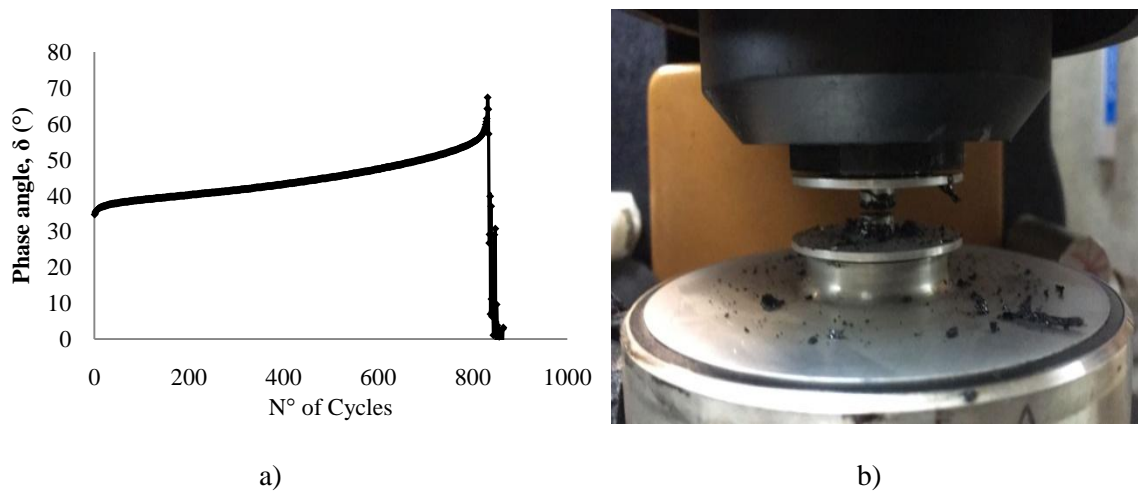


FIGURE 5 a) Phase angle response during the Stress-Controlled fatigue test for Costa Rica 2 asphalt, and b) Observed failure condition

Comparison between environmental conditions and multiple PAV cycles on asphalt oxidation
Fatigue on samples of asphalt Costa Rica 2 exposed to multiple PAV cycles and environmental oxidation were tested according to the previously described methodology. The obtained results are shown in Figure 6.

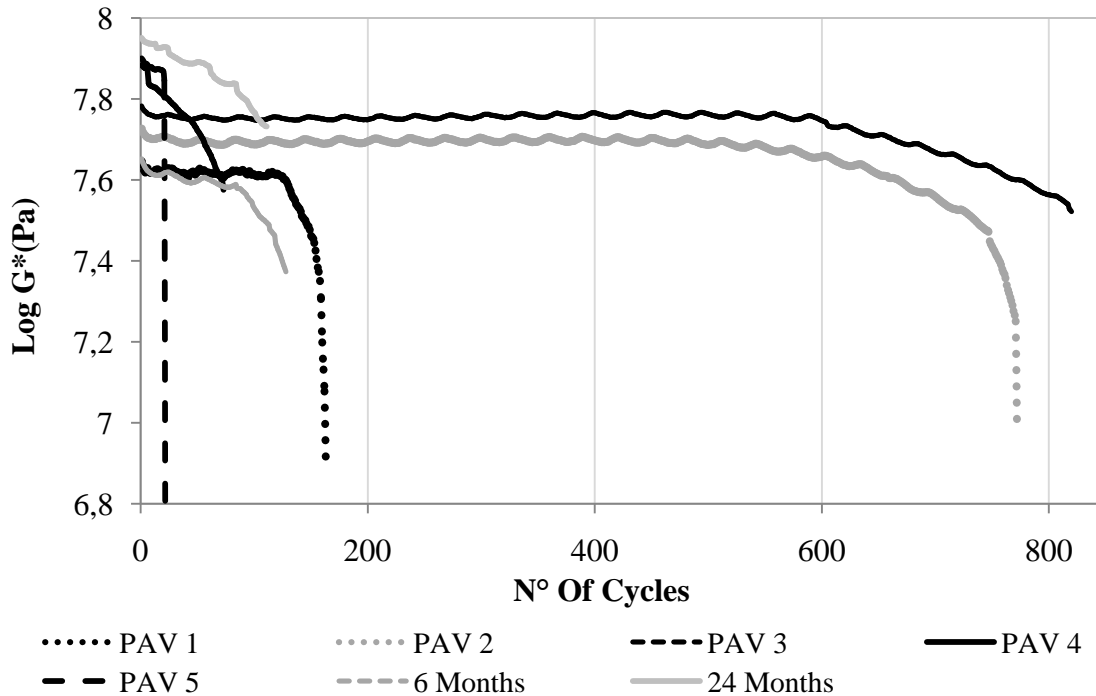


FIGURE 6 Comparison of stress-controlled fatigue test results for Costa Rica 2 samples oxidized under environmental conditions during 6 and 24 months (the curve of 1 cycle PAV-oxidized sample is shown for a simpler comparison), up to 5 PAV Cycles.

At this point, it is important to recall that according to the chemical analysis, the oxidation process due to the PAV is incomplete compared to environmental oxidation. As shown in Figure 6, the oxidation achieved with the PAV is less drastic than 6 months environmental oxidation. Consequently, this incomplete PAV-oxidation causes that the binder to be more fatigue resistant than those exposed to environmental conditions. On the other hand, it was observed that the sample exposed 24 months undergoes an increase in its modulus, but its resistance to fatigue cycles is reduced by an increase in its fragility.

A feasible solution to obtain a more drastic and realistic oxidation of asphalt could be to increase the number PAV cycles to which the material is subjected. Figure 6 shows the effect of increased PAV cycles on fatigue life for Costa Rica asphalt 2, evaluated under stress-controlled conditions. As shown in Figure 6, as the asphalt is subjected to continuous PAV cycles, its modulus increases. In the case of the samples subjected to 1, 2 and 3 consecutive PAV cycles the asphalt becomes increasingly resistant to fatigue, which is evidenced by the increasing resistance to load cycles. On the other hand, even if the modulus of the samples oxidized after 4 and 5 PAV cycles increases, the material becomes fragile and can withstand a lower number of load cycles, compared to the less oxidized material. Therefore, trying to simulate the environmental oxidation of binders by increasing the number of PAV cycles should be made with caution, since the increase in one, two or three PAV cycles could favor the fatigue resistance of the asphalt. The same analysis was performed using several binder sources to validate the findings for the sample Costa Rica 2. The results are shown in Table 4.

TABLE 4 Stress-Controlled fatigue analysis results

Asphalt	Condition	Initial Modulus (MPa)	Failure Modulus (MPa)	Number of cycles
Costa Rica 2	PAV 1	44,3	22,4	158
	PAV 2	53,4	22,8	762
	PAV 3	60,6	33,2	820
	PAV 4	76,6	37,7	73
	PAV 5	79,5	70,1	21
	6 months outdoors	44,9	23,6	128
	2 years outdoors	89,4	54,0	111
Bolivia	PAV 1	22,5	2,04	239
	PAV 2	26,3	2,62	381
	PAV 3	29,4	2,99	607
	PAV 4	31,7	7,53	36
	PAV 5	34,3	10,7	22
El Salvador	PAV 1	32,0	11,4	283
	PAV 2	47,9	20,4	893
	PAV 3	55,3	31,3	178
	PAV 4	57,7	42,0	15
	PAV 5	68,5	58,3	7
Nicaragua	PAV 1	33,3	12,4	539
	PAV 2	39,1	13,3	780
	PAV 3	42,2	28,3	1060
	PAV 4	44,5	33,7	153
	PAV 5	69,8	34,2	109

Conclusions

The thermal oxidation simulated in the PAV is achieved by increasing the content of oxygenated molecules in the material. However, it was found that environmental oxidation is a more severe process. Therefore, it is concluded that laboratory PAV aging is deficient in simulating the chemical oxidation of asphalt since it does not consider the effect of UV radiation, which causes unsaturation and aromaticity in the material. UV radiation might be more severe than RTFO and PAV treatments. This demonstrates the ineffectiveness of thermal treatments in simulating the oxidative aging that occurs to asphalt binders under environmental conditions. However, it must be recognized that oxidizing the material under environmental conditions for a complete characterization is a time-consuming process. Therefore, the results obtained serve as starting point for the calibration of an aging method that more realistically simulates the oxidation of the binder. In this regards, it is necessary to note that relying on multiple PAV cycles must be carefully done since it was found that 2 and 3 PAV consecutive cycles increment the fatigue resistance of the material and still do not emulate the photo-oxidative reactions that occur on the field. In summary, it is proposed to incorporate UV radiation, as well as humidity and temperature in such an accelerated laboratory method, so that they can be adjusted to the climatic conditions of each region. The authors are currently working on an improved methodology that can simulate more efficiently the complete oxidation of the asphalt binder.

On the other hand, the fatigue behavior of binders is ruled not only by the modulus but by its fragility. The previous was observed with fatigue testing: the fatigue test performed under stress-controlled conditions is a better approximation to the actual fatigue process and is more reliable in representing fatigue in the material, compared to the test performed at strain-controlled conditions. This happens since with the stress-controlled condition, a rapid modulus decrease can be observed and the sample fails when tested in the DSR (Figure 5.b).

Finally, the data also showed a good relationship between the crossover temperature and the oxidation level of the asphalt. This results in an important tool for the evaluation of asphalt binders, especially when the equipment required for chemical analysis is not readily available.

References

- (1) Huang, S., & Grimes, W. "Influence of Aging Temperature on Rheological and Chemical Properties of Asphalt Binders", *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, Vol. 2179, pp. 39-48. 2010.
- (2) Lu, X. & Isacson, U. "Effect of aging on bitumen chemistry and rheology", *Construction and Building Materials*, Vol. 16, pp. 15-22. 2002.
- (3) Branthaver, J. F., Petersen, J. C., Robertson, R.E., Duvall, J.J., Kim, S.S., Harnsberger, P. M., Mill, T., Ensley, E. K., Barbour, F.A. & Schabron, J. F. "Binder Characterization and Evaluation, SHRP-A-368: Chemistry". *Transportation Research Board, National Research Council, Washington DC*, 1993.
- (4) Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., & Kister, J. "Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different aging techniques: application to road bitumens", *Fuel*, Vol. 80, pp. 483-488. 2001.
- (5) Mouillet, V., Lamontagne, J., Durrieu, F., Planche, J. P., & Lapalu, L. "Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers", *Fuel*, Vol. 87, pp. 1270-1280. 2008.
- (6) Yao, H., You, Z., Li, L., Goh, S. W., Lee, C. H., & Yap, Y. K. "Rheological properties and chemical analysis of nanoclay and carbon microfiber", *Construction and Building Materials*, Vol. 38, pp. 327-337. 2013.
- (7) Yang, X., You, Z., & Mills-Beale, J. "Asphalt Binders Blended with a High Percentage of Biobinders: Aging Mechanism Using FTIR and Rheology", *Journal of Materials in Civil*, Vol. 27, pp. 04014157.2015.
- (8) Loría-Salazar, L. G. "Evaluación de asfaltos modificados en laboratorio con distintos polímeros", *Infraestructura Vial*, Vol. 17, 46-53. 2007.
- (9) Liu, M., Lunsford, K. M., Davidson, R. R., Glover C. J., & Bullin, J. A. "The kinetics of carbonyl formation in asphalt". *American Institute of Chemical Engineers Journal*, Vol. 42, pp. 1069-1076. 1996.
- (10) Lui, M., Ferry, M. A., Davidson, R. R., Glover, C. J., & Bullin, J. A. "Oxygen Uptake As Correlated to Carbonyl Growth in Aged Asphalts and Asphalt Corbett Fractions", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 37, pp. 4669-4674. 1998.
- (11) Yang, Xu., You, Z., & Mills-Beale, J. "Asphalt Binders Blended with a High Percentage of Biobinders: Aging Mechanism Using FTIR and Rheology", *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 27, pp. 1-11. 2015.
- (12) Petersen, J. C. "A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation", *Transportation Research Record*, E-C140. 2009
- (13) Bahia, H. & Anderson, D. "The Pressure Aging Vessel (PAV): A Test to Simulate Rheological Changes Due to Field Aging", *Physical Properties of Asphalt Cement Binders*, STP18189S, J. Hardin, Ed., ASTM International, West Conshohocken, PA, pp. 67-88, 1995.
- (14) Wu, S., Panga, L., Mo, L., Qiu, J., Zhu, G. & Xiao, Y. "UV and Thermal Aging of Pure Bitumen-comparison Between Laboratory Simulation and Natural Exposure Aging", *Road Materials and Pavement Design*, Vol. 9, pp. 103-113. 2008.
- (15) Durrieu, F., Farcas, F. & Mouillet, V. "The influence of UV aging of Styrene/Butadiene/Styrene modified bitumen: Comparison between laboratory and on site aging", *Fuel*, Vol. 86, pp. 1446-1451. 2007.
- (16) Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D. & Zanzotto, L. "Relation between polymer architecture and nonlinear viscoelastic behavior of modified asphalts", *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 11, 230-245. 2006.
- (17) Walas, S. M. "*Reaction Kinetics for Chemical Engineers: Butterworths Series in Chemical Engineering*", Butterworth-Heinemann, 2013.
- (18) Qin, Qian, et al. "Field aging effect on chemistry and rheology of asphalt binders and rheological predictions for field aging", *Fuel*, Vol. 121, pp. 86-94. 2014.
- (19) Brinson, H. F., & Brinson, L. C. "*Polymer Engineering and Viscoelasticity. An Introduction*". (2nd ed.), NY: Springer US.2015.
- (20) Rosen, S. "*Fundamental principles of polymeric materials*". (2nd ed.), NY: John Wiley & Sons, Inc.1993.
- (21) Padmarekha, A., & Murali Krishnan, J. "Viscoelastic Transition of Unaged and Aged Asphalt". *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol. 25, pp. 1852-1863. 2013.

ANÁLISIS REOLÓGICO DE FATIGA EN ASFALTOS A TEMPERATURAS INTERMEDIAS DE SERVICIO

Rafael Ernesto Villegas-Villegas¹, Alejandra Baldi-Sevilla²,
José Pablo Aguiar Moya³, Luis Guillermo Loría-Salazar⁴

¹ LANAMME Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, rafael.villegas@ucr.ac.cr

² LANAMME Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, alejandra.baldi@ucr.ac.cr

³ LANAMME Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, jose.aguiar@ucr.ac.cr

⁴ LANAMME Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, luis.loriasalazar@ucr.ac.cr

Resumen

La fatiga a temperaturas intermedias es un fenómeno que no es considerado en las normativas internacionales, sin embargo, se presenta continuamente en proyectos de infraestructura vial en Latinoamérica. Actualmente, los software de simulación, modelación y los experimentos a escala real están diseñados a esfuerzo controlado, de tal forma que se introduce una carga y se observa la respuesta del material (puede ser deformación). Por el contrario, en el laboratorio los ensayos de mezcla (viga de fatiga) y asfaltos (curvas de fatiga y LAS) se realizan a deformación controlada, introduciendo en las mediciones respuestas de relajación del asfalto, por lo que se hace difícil la modelación y correlación de estos ensayos a fatiga con la realidad de las carreteras.

El estudio reológico de la fatiga a temperaturas intermedias en los asfaltos, contempla la revisión de la influencia de tres áreas esenciales que determinan la respuesta del material: el modo de falla, la temperatura de prueba y el cambio en la composición química del asfalto. Para este fin se realizó una evaluación los protocolos de ensayos a fatiga de Superpave, además de una revisión bibliográfica y se elaboró una teoría del comportamiento del ligante asfáltico a fatiga acorde al desempeño del material en Latinoamérica.

Palabras Clave: Reología, Fatiga, Temperaturas Intermedias, Oxidación, Viscoelasticidad.

ANÁLISIS DEL EFECTO DE LAS CONDICIONES AMBIENTALES SOBRE LA OXIDACIÓN DE ASFALTOS EN DIFERENTES REGIONES DE LATINOAMÉRICA

Rafael Ernesto Villegas-Villegas¹, Alejandra Baldi-Sevilla², Patricia Velásquez-Garnica³, Shirley Velásquez-Garnica⁴, José Pablo Aguiar Moya⁵, Luis Guillermo Loría-Salazar⁶

¹LANAMME Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, rafael.villegas@ucr.ac.cr

²LANAMME Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, alejandra.baldi@ucr.ac.cr

³Escuela Militar de Ingeniería, U.A. La Paz- Bolivia, patty.c.v.g@gmail.com

⁴Escuela Militar de Ingeniería, U.A. La Paz- Bolivia, velasquezhir@gmail.com

⁵LANAMME Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, jose.aguiar@ucr.ac.cr

⁶LANAMME Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, luis.loriasalazar@ucr.ac.cr

Resumen

La oxidación del asfalto se simula en el laboratorio mediante procesos térmicos en presencia de aire. Sin embargo, durante su vida útil la oxidación del asfalto es un proceso que involucra adicionalmente otras transformaciones químicas, debido a que éste se encuentra expuesto a diversos factores ambientales. Por tanto, es necesario tomar en cuenta el efecto de ciertas variables climáticas sobre las propiedades fundamentales del ligante. Debido a esto, en el presente proyecto se realizó un análisis factorial de la incidencia de las condiciones ambientales (humedad, temperatura y radiación solar) y su relación con el cambio en la composición química, el módulo y la capacidad de recuperación (ángulo de fase) del asfalto. Para ello se expusieron muestras de asfalto de un milímetro de espesor en Costa Rica y Bolivia, con el fin de abarcar tres regiones climáticas diferentes: regiones altas, costeras y templada. Los resultados recopilados en esta investigación generan un aporte en la ciencia de materiales asfálticos, así como en las decisiones concernientes a la compra de asfaltos y las posibles intervenciones de los proyectos, pues permitió identificar qué factores inciden más bajo cada condición y por tanto como garantizar el adecuado desempeño del mismo.

Palabras Clave: Reología, Análisis Factorial, FTIR, Oxidación de asfalto, Condiciones Ambientales.

EVALUACIÓN DE LA OXIDACIÓN DE ASFALTOS MEDIANTE ENSAYOS ACELERADOS Y CONDICIONES REALES DE CAMPO

Alejandra Baldi-Sevilla¹, Rafael Ernesto Villegas-Villegas²,
José Pablo Aguiar-Moya³, Luis Guillermo Loría-Salazar⁴

¹LANAMME, Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, alejandra.baldi@ucr.ac.cr

²LANAMME, Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, rafael.villegas@ucr.ac.cr

³LANAMME, Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, jose.aguiar@ucr.ac.cr

⁴LANAMME, Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, luis.loriasalazar@ucr.ac.cr

Resumen

Las transformaciones químicas que le ocurren al asfalto con la oxidación incluyen el aumento en el contenido de oxígeno, así como las insaturaciones en las moléculas. Esto aumenta la polaridad y rigidez del material. Como consecuencia, su respuesta elástica incrementa y se altera su reología. Estas transformaciones son importantes para determinar el desempeño del pavimento durante su vida útil. Sin embargo, tales procesos químicos y reológicos no han sido caracterizados completamente, debido a la ineficiencia de los procedimientos actuales de envejecimiento de asfalto. Por tal razón, el objetivo de este trabajo es caracterizar de manera integral la oxidación del asfalto y relacionar los cambios observados con su respuesta mecánica. Para lograr esto, varias muestras de asfalto fueron expuestas a la oxidación real de campo, así como mediante envejecimiento térmico en laboratorio. Las muestras fueron caracterizadas química y reológicamente. Se encontró una correlación en el contenido de ciertas especies químicas en el material y su comportamiento mecánico a temperaturas bajas e intermedias. Adicionalmente, el presente estudio permitió verificar la ineficiencia de las técnicas convencionales de envejecimiento y plantear recomendaciones convenientes.

Palabras Clave: asfalto, oxidación térmica, oxidación en sitio, FTIR, reología.