

EFFECTO DEL ENVEJECIMIENTO SOBRE LAS PROPIEDADES MICROMECAÑICAS DEL ASFALTO MEDIANTE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA

José Pablo Aguiar-Moya¹, Jorge Salazar-Delgado², Adriana Gracia³,
Alejandra Baldi-Sevilla⁴, Vivian Bonilla-Mora⁵, Luis Guillermo Loría-Salazar⁶

¹ LANAMME, Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, jose.aguiar@ucr.ac.cr

² LANAMME, Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, jorge.salazardelgado@ucr.ac.cr

³ LANAMME, Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, adriana.garcia@ucr.ac.cr

⁴ LANAMME, Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, alejandra.baldi@ucr.ac.cr

⁵ LANAMME, Universidad de Costa Rica, Ciudad de la Investigación, vivian.bonilla@ucr.ac.cr

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

Resumen

Este estudio se centra en los cambios morfológicos y las propiedades micromecánicas del asfalto y sus componentes (asfaltenos y maltenos) en condiciones normales, de laboratorio a corto y largo plazo, y envejecimiento a largo plazo en campo. El material se analizó mediante AFM en modo de fuerza pulsada, permitiendo las mediciones nano-mecánicas de material. Se concluyó que el equilibrio coloidal de las fracciones de asfalto se ve afectado por una pérdida significativa de componentes de bajo peso molecular, y a su vez el aire oxida el asfalto. Adicionalmente, se midieron para cada condición la rigidez y la adhesión. Se observó que la mayor contribución en la rigidez está asociada con componentes polares, mientras que la adhesividad se asocia principalmente a componentes no polares. Finalmente, para relacionar el proceso de envejecimiento con los cambios químicos, se realizaron mediciones FTIR para cuantificar los grupos funcionales asociados a la oxidación. Además, se realizó un análisis termodinámico mediante calorimetría diferencial de barrido para explicar algunos de los cambios observados en el comportamiento micro-mecánico.

Palabras Clave: microscopía de fuerza atómica, envejecimiento asfáltico en modo de fuerza pulsada, FTIR, propiedades termodinámicas.

1 Introducción

El envejecimiento de mezclas de asfalto es uno de los principales factores asociados a la disminución en el desempeño del pavimento [1]. Sus consecuencias incluyen una reducción de las condiciones de confort y la seguridad, así como el impacto financiero asociado con frecuentes estrategias de mantenimiento y rehabilitación. El envejecimiento puede ocurrir desde la producción de mezcla de asfalto hasta la vida útil del campo, y puede aumentar en este último debido a la oxidación, pérdida de componentes más ligeros en el asfalto y como una combinación de varios procesos [2]. El proceso de envejecimiento tiende a ser dominante debido a la formación de grupos funcionales: compuestos químicos con alguna polaridad y un alto contenido de oxígeno dentro de las moléculas de asfalto, dando lugar a un incremento en la interacción molecular que a su vez resulta en un material más rígido que es más propenso a la fatiga [3, 4].

En los últimos años, el envejecimiento se ha caracterizado ampliamente a escala de laboratorio mediante pruebas que intentan acelerar los mecanismos que en última instancia afectan el rendimiento [5]. Los mecanismos se han asociado a cambios en los tamaños moleculares, la polaridad y la aromaticidad que finalmente afectan el balance coloidal del asfalto [6]. Entre los procedimientos de envejecimiento más típicos se encuentran los métodos

RTFO [7] y PAV [8], que han sido ampliamente utilizados para simular el envejecimiento a corto y largo plazo, respectivamente, desde la introducción de Superpave.

El presente estudio utiliza la microscopía de fuerza atómica (AFM) en modo de fuerza pulsada (PFM) para analizar los cambios morfológicos y micro-mecánicos de un asfalto PG64-22, y sus componentes (asfaltenos, maltenos) cuando se somete a un envejecimiento acelerado en laboratorio. Además, el asfalto también se envejeció en condiciones de campo (exposición al clima) durante un período de 6 meses para comparar con los procedimientos de envejecimiento en laboratorio. Además, la oxidación de las muestras se observó mediante FTIR y calorimetría diferencial de barrido.

2 Mediciones de AFM con PFM

La técnica de AFM fue desarrollada por Binnig et al. [9] y ha sido fundamental para analizar la microestructura y el comportamiento micromecánico del asfalto. El AFM mide las interacciones entre una punta sujeta a una viga en voladizo (generalmente compuesta de silicio) y la superficie de un material. El método permite la caracterización de la superficie del material en 3D. Adicionalmente el AFM se puede operar en varios modos: modo de contacto (CM), modo de no contacto o intermitente (AC) y modo de fuerza de pulsada (PFM). El PFM o modo de contacto intermitente ayuda a reducir el deterioro de muestras viscosas como el asfalto debido a su tasa de exploración rápida [10] y permite la medición continua de las respuestas micromecánicas del sistema.

En los últimos años, el AFM se ha utilizado ampliamente para comprender la microestructura del asfalto. Loeber et al. [11] observaron una estructura característica en el asfalto que se denominó "estructura abeja". Pauli et al. [4] sugirieron que la disposición de asfaltenos o partículas coloidales con grupos funcionales polares puede dar lugar al desarrollo de microestructuras en la interfase ligante-aire. Masson et al. [12] sugirieron que la morfología del asfalto se puede clasificar en 3 grupos distintos: dispersión fina ($0,1 \mu\text{m} - 0,7 \mu\text{m}$) en una matriz homogénea, dominios de $0,1 \mu\text{m}$ y 4 dominios distintos basados en tamaño y forma (uno de ellos es la "estructura abeja"). Dourado et al. [13] mostraron diferencias en la elasticidad del asfalto tanto en la "estructura abeja" como en el dominio continuo.

Nazzari et al. [14] indicaron que las "estructuras de abejas" están presentes en los asfaltos originales y modificados. Aguiar-Moya et al. [15] observaron los dominios que están presentes en las diferentes fracciones de asfalto SARA, y que las "estructuras de abejas" no estaban relacionadas con los asfaltenos, ceras parafínicas recristalizadas, oxidación térmica o modificación del asfalto con polímeros. Además, los autores encontraron que las "estructuras de abejas" están relacionadas con la fracción aromática del asfalto, y que su tamaño, forma y topografía están influenciados por la oxidación térmica y por la combinación de aromáticos con las fracciones SARA restantes del ligante asfáltico.

3 Efecto del envejecimiento en el asfalto

El efecto del envejecimiento también se ha analizado mediante AFM. Zhang et al. [1] concluyeron que la rigidez superficial del asfalto aumentó con el envejecimiento, pero los cambios dependieron de las condiciones de envejecimiento. Rebelo et al. [16] encontraron que en muestras de asfalto envejecidas la estructura micelar del asfalto puede ser fácilmente identificada, tanto en topografía como en imágenes de fase, a diferencia de lo observado en un asfalto original.

Lamontagne [17] comparó diferentes técnicas de envejecimiento para monitorear la formación de grupos carbonilo, concluyendo que el envejecimiento del asfalto produce cambios en la microestructura asociada principalmente a los aromáticos. Lu y Isacson [18] y Yao et al. [19] compararon los efectos del envejecimiento por RTFO mediante la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) que identificaba los cambios en los grupos carbonilo y sulfóxido, los cambios en las fracciones SARA y un incremento en el peso molecular. Shaopeng

et al. [20] analizaron la composición del asfalto antes y después de RTFO, RTFO + PAV y radiación UV mediante el monitoreo del aumento de grupos carbonilo y sulfóxido, así como la reducción de grupos aromáticos. Adicionalmente, reportaron un aumento en la viscosidad que se asocia con el efecto de la radiación y el espesor de la película expuesta de asfalto, en particular cuando menos de 150 μm .

Además, Navarro et al. [21] encontraron que la respuesta reológica del asfalto original y modificado depende de las condiciones de envejecimiento y destacan que el envejecimiento que ocurre a altas temperaturas afecta el comportamiento reológico del asfalto de manera diferente que el envejecimiento que se produce a temperaturas de servicio. Allen et al. [22] enfatizan que antes del envejecimiento el asfalto presenta dos dominios distintos: continuo y disperso. Mediante la nano indentación midieron las propiedades micromecánicas de los dominios: rigidez, adherencia y comportamiento viscoelástico. Las propiedades se utilizaron para demostrar que el envejecimiento oxidativo produce cambios microestructurales en el asfalto tales como dispersión de fase, agrupación y materialización, lo que sugiere que las "estructuras de abejas" son el resultado de estas últimas.

4 Objetivo

El estudio se centra en la determinación de las propiedades micromecánicas del asfalto cuando se somete a diferentes condiciones de envejecimiento, utilizando el PFM. El efecto del envejecimiento medido por AFM se relaciona con el comportamiento termodinámico del asfalto y la ocurrencia de cambios químicos debidos a la oxidación.

5 Materiales y preparación de muestra en AFM

El asfalto original corresponde a un PG64-22, con un grado de viscosidad de AC-30. Los componentes del asfalto corresponden a $(15 \pm 1)\%$ de asfaltenos y $(85 \pm 2)\%$ de maltenos. Adicionalmente, el asfalto se envejeció por medio de RTFO para simular envejecimiento a corto plazo y RTFO + PAV para simular el envejecimiento a largo plazo. Se prepararon y analizaron un mínimo de 10 muestras para cada condición. La preparación de la muestra consistió en aplicar una pequeña gota de asfalto sobre una lámina de vidrio (en adelante "porta objeto") que posteriormente se colocó en un horno a 163°C durante 4 minutos para asegurar que el asfalto fuera lo suficientemente fluido para ser distribuido uniformemente en una película delgada. La muestra se colocó luego en el horno durante 2 minutos adicionales para asegurar que la película era uniforme. El enfriamiento de las muestras se realizó a temperatura ambiente durante un período de 24 h, asegurando al mismo tiempo que ningún contaminante entraría en contacto con la muestra.

Las fracciones de asfalto (asfaltenos, maltenos) se obtuvieron mediante el método de cromatografía de columna [23]. La muestra de malteno se colocó directamente sobre un porta objeto. En tanto, la muestra de asfaleno se disolvió en tricloroetileno ACS antes de colocarse en el porta objeto. Posteriormente, se dejó evaporar el disolvente durante un período de 24 horas, en una cámara desecadora a temperatura ambiente.

Finalmente, se prepararon las muestras para el envejecimiento en el campo. Las muestras corresponden a asfalto en 1 mm de espesor. Antes de exponer las muestras a condiciones de campo, el asfalto se envejeció mediante RTFO para simular el envejecimiento durante la producción y la colocación. Después de que las muestras fueron expuestas a condiciones de campo, un subconjunto de ellas se recogió cada mes durante un máximo de 6 meses para ser analizados.

6 Resultados y discusión

6.1 Resultados AFM

Las mediciones se realizaron utilizando el microscopio de fuerza atómica Witec Alpha 300, en el PFM. El PFM es un modo de contacto intermitente no resonante. La Figura 1 muestra el funcionamiento del AFM en el PFM, donde el voladizo oscila en frecuencias entre 0,01 kHz y 10 kHz, con amplitudes entre 50 nm y 500 nm. La figura presenta las mismas características de interacción punta-muestra que la curva de fuerza-distancia.

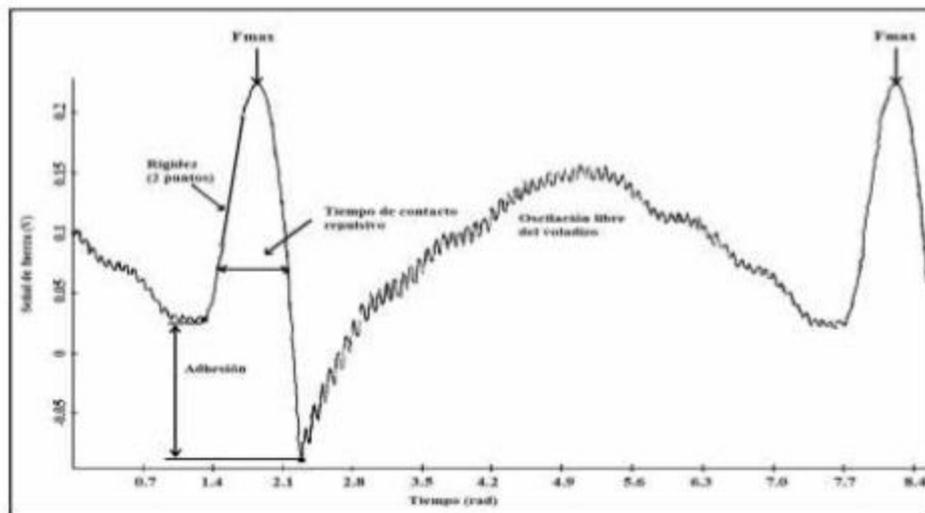


Figura 1 Modulación sinusoidal PFM

El comportamiento micromecánico del asfalto y sus componentes ante el envejecimiento se resume en la Figura 2. Puede comprobarse que a partir de los datos mostrados en esta figura que los asfaltenos, que corresponden a la fracción cristalina del asfalto, proporcionan la rigidez a la estructura global. Inversamente, los maltenos contribuyen relativamente menos rigidez pero son responsables de la adhesividad del asfalto.

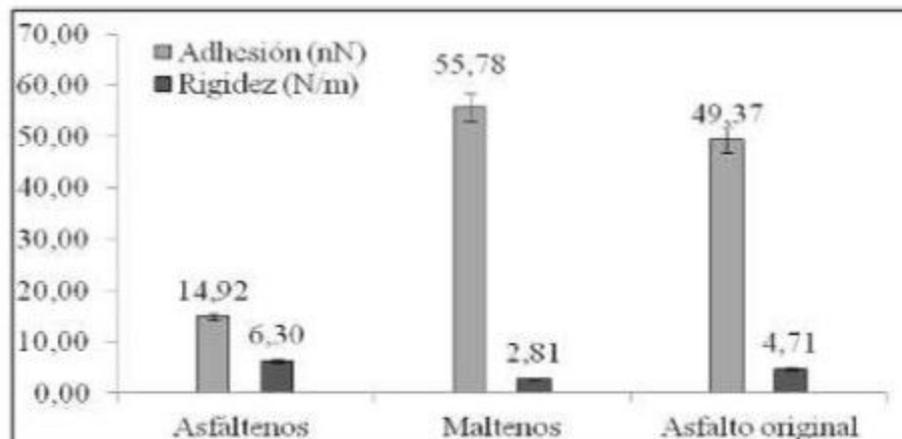


Figura 2 Respuesta micromecánica del asfalto y sus componentes

Los efectos del envejecimiento sobre la adhesión y la rigidez de los asfaltos envejecidos en el campo se muestran en la Figura 3. En general, el envejecimiento puede correlacionarse con incrementos en la rigidez y adhesividad del asfalto. Cuando las muestras se sometieron a envejecimiento en el campo se observó un aumento significativo en la adhesividad del material. Lo anterior se espera debido a cambios químicos que conducen a la formación de grupos carbonilo y sulfóxido, que afectan a los componentes del asfalto, la polaridad y el peso

molecular. Además se observó una tendencia similar con respecto a la rigidez del material: el endurecimiento de las muestras aumenta con el tiempo de exposición a las condiciones ambientales. Tal aumento de rigidez puede estar relacionado con la radiación UV, que se cree magnifica el endurecimiento del asfalto por medio de reacciones fotoquímicas.

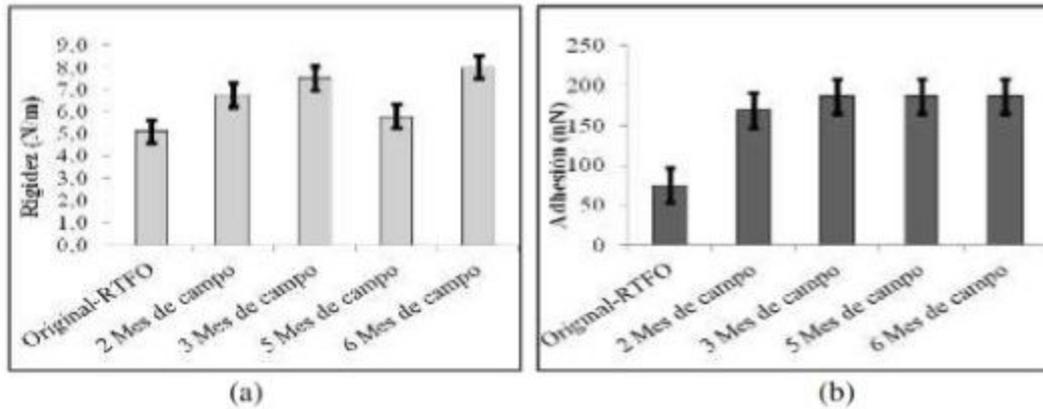
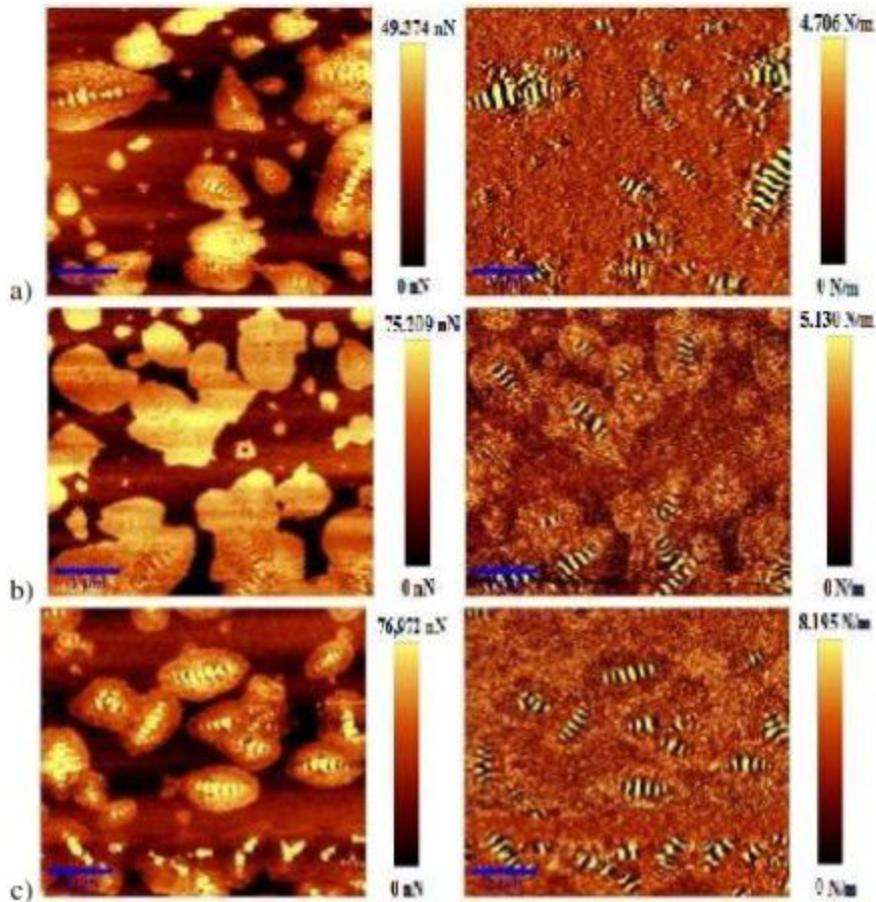


Figura 3 Respuesta micromecánica del asfalto en función del envejecimiento, medidas de a) rigidez y b) adhesión

La Figura 4 muestra los cambios en la microestructura del asfalto debido al envejecimiento en laboratorio y 6 meses de envejecimiento en el campo. Cada condición experimental se evaluó con un mínimo de 10 muestras para asegurar la repetibilidad de los resultados.



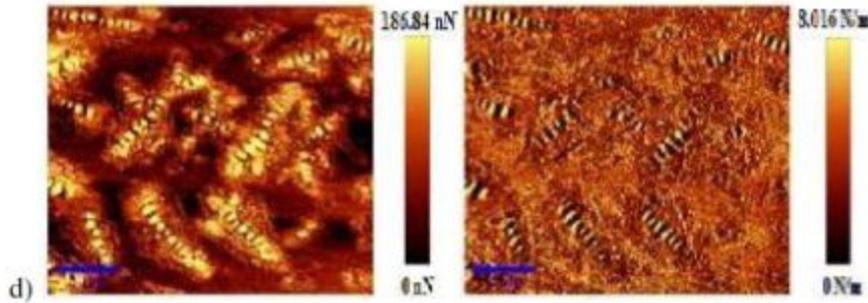


Figura 4 Cambios de adhesión (izquierda) y rigidez (derecha) en la microestructura del asfalto
 a) asfalto original, b) asfalto envejecido en RTFO, c) asfalto envejecido en PAV y d) asfalto a 6 meses en campo

Las imágenes confirman que a medida que el material envejece, gana adhesividad y rigidez. El aumento de la rigidez puede estar relacionado con cambios en la microestructura del asfalto: una disminución de rigidez relativa entre la catana-fase ("estructura de abeja") y los dominios restantes del ligante asfálticos; la para-fase sirve de medio dispersante a la catana-fase, la per-fase (área que rodea la catana-fase) y la sal-fase (fase dispersa). Del mismo modo, el aumento de la adhesión puede ser reflejado en una reducción en la per-fase y un cambio en el tamaño y la intensidad de la catana-fase: en el caso de las muestras envejecidas en campo, se observa un aumento en el alargamiento de la catana-fase. Desde el punto de vista químico, se ha reconocido que a medida que el asfalto se oxida, su energía superficial cambia en términos de un aumento en componentes tanto polares como no polares (dispersivos). El componente dispersivo está relacionado con la adhesión y cohesión del asfalto: un aumento en la dispersividad resulta un asfalto altamente cohesivo (probablemente más rígido) con propiedades de adhesión mejoradas [24]. Por lo tanto, el incremento en adherencia y rigidez observado con AFM puede ser explicado por medio de las transformaciones químicas que ocurren en el asfalto, que influyen en la microestructura final del material, como se ha comentado anteriormente. Las diferencias con las microestructuras PAV pueden asociarse a un mecanismo de envejecimiento diferente (temperatura + presión vs temperatura + radiación solar + humedad).

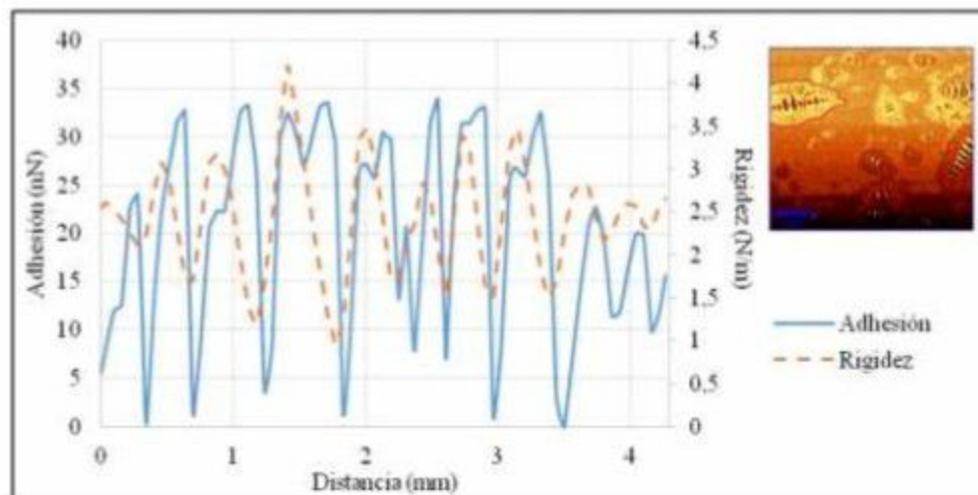


Figura 5 Adhesión/Rigidez en la sección transversal de la catana fase obtenida del asfalto original

De la Figura 5, es importante notar que la parte del dominio de la catana-fase asociada a la rigidez está parcialmente relacionada a la adhesión: las estructuras más rígidas son también

altamente adhesivas, sin embargo no todos los subdominios adhesivos en la catana-fase son siempre rígidos. Lo anterior es más probable que resulte de la combinación del alto peso molecular y polaridad en los diferentes componentes del asfalto.

Los cambios que experimenta el asfalto después de 6 meses de envejecimiento en el campo superan los inducidos por RTFO + PAV.

Los cambios en la respuesta micromecánica están directamente asociados a la composición del asfalto. La Figura 6 muestra la morfología de los componentes del asfalto en condición original.

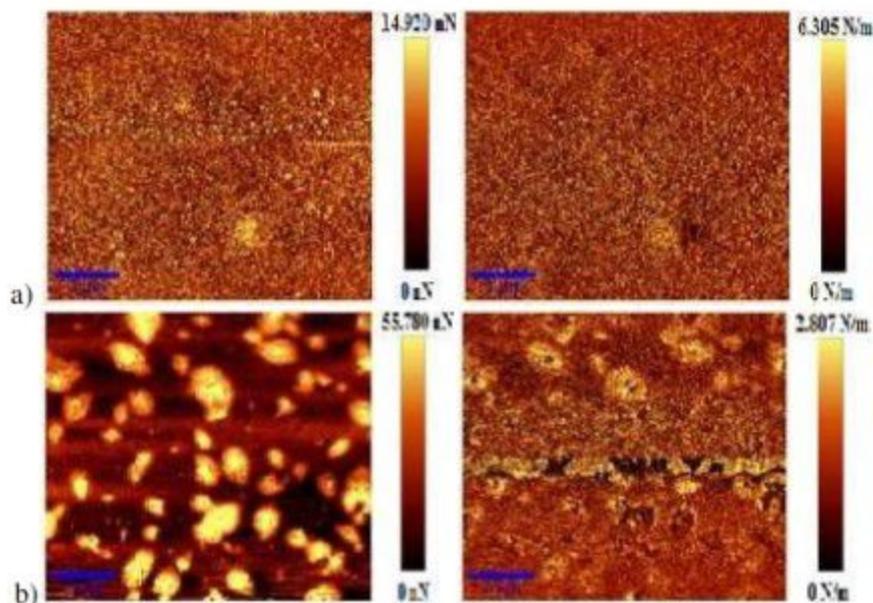


Figura 6 Adhesión (izquierda) y rigidez (derecha) asociada a los componentes del asfalto original a) asfáltenos y b) maltenos.

Se puede observar que la mayor contribución de adhesión es proporcionada por la catana-fase dominio precursor de los maltenos. Sin embargo, la composición de la catana-fase no es uniforme y además incluye áreas de baja profundidad con adhesividad relativamente baja. Los asfáltenos son relativamente uniformes en su contribución a la rigidez. Finalmente, la catana-fase en los maltenos también proporciona rigidez significativa al asfalto. La observación es consistente con la posibilidad de que la "estructura de abeja" sea de naturaleza polar y, por lo tanto, asociada a los componentes más polares de los maltenos (es decir, aromáticos, resinas) [15].

La detección topográfica y de fase por AFM permitió determinar las diferentes fases presentes en los diferentes componentes del asfalto. Se hizo énfasis en la observación de la posible fuente de las estructuras de tipo "abeja". Las mediciones obtenidas indican que en el caso del tipo de asfalto evaluado, la "estructura de abeja" no está relacionada con asfáltenos, ya que no se identificaron tales estructuras en la imagen de asfaltenos en el PFM. Además, no parece factible la hipótesis de que las "estructuras de abejas" son el resultado de procesos de oxidación, modificación de asfalto con polímeros o cristalización de ceras parafina dentro del asfalto, ya que las estructuras están presentes en la morfología del asfalto original. Sin embargo, existe evidencia clara de que la temperatura de envejecimiento influye en la morfología del asfalto y, como tal, en cada una de las fases presentes en los diversos componentes SARA [15].

La detección de fases de los diferentes componentes indica que el tipo "estructuras de abejas" está correlacionado con el componente aromático del asfalto. Tanto las imágenes de AFM a 20 x 20 micrometros como las imágenes ópticas a 100x corroboran su presencia en los

aromáticos nafténicos. En general, aunque la fuente de la "estructura de abejas" parece estar directamente relacionada con los aromáticos (aromáticos nafténicos), la forma, tamaño y topografía de la estructura se asocia con la combinación de los diferentes componentes del asfalto. Esto se verificó mediante el enriquecimiento de asfalto con el 50% de cada una de las fracciones SARA (resinas saturadas y aromáticas) y analizando cada combinación simultáneamente. Estos hallazgos se resumen en Aguiar-Moya et al. [15].

7 Análisis de calorimetría diferencial de barrido (DSC)

DSC es ampliamente utilizado para la estimación de transiciones térmicas, es decir, transiciones de primer orden, tales como la fusión y cristalización de especies cristalizables [25]. La transición vítrea, T_g , un fenómeno de segundo orden que tiene lugar en la región amorfa de la muestra que también se puede analizar con el DSC. T_g está relacionada con la energía requerida para romper y volver a formar enlaces covalentes en una red amorfa o aleatoria [26]. Sin embargo, la T_g depende en gran medida de la naturaleza del material y de su contenido en fracciones cristalizables. Por debajo de la temperatura de transición vítrea, el asfalto se comporta como un vidrio y se muestra quebradizo, afectando el desempeño de fatiga y los esfuerzos de tensión del aglutinante y la mezcla. Los termogramas de los asfaltos analizados se muestran en la Figura 7.

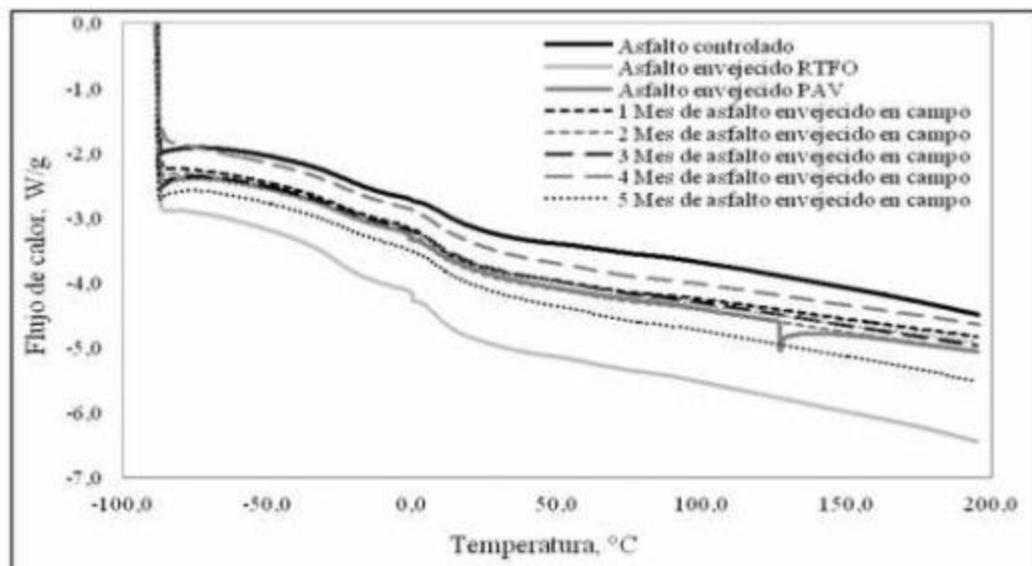


Figura 7 Análisis DSC para muestras de asfalto envejecidas en laboratorio y de campo

La temperatura de inicio indica la temperatura a la que comienza la transición vítrea, cerca de $-34\text{ }^{\circ}\text{C}$. El parámetro T_m representa la temperatura máxima de fusión, cerca de $31\text{ }^{\circ}\text{C}$. Según la Figura 7, el asfalto presenta claramente estas propiedades dentro del intervalo de -90 a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ [27].

El análisis DSC en este estudio se llevó a cabo utilizando un sistema TA Q2000. Aproximadamente 10 mg de asfalto se pesaron en el porta muestra y se colocaron en la celda DSC bajo una manta de nitrógeno. La muestra se calentó a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y luego se enfrió hasta alcanzar $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de $20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$, para eliminar todos los rastros de historial térmico. La muestra se calentó entonces a $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ para permitir que la cera y otras especies químicas se cristalizaran. Se estableció una línea base entre la temperatura al final de la transición vítrea y $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ (es decir, la línea por encima de la curva de flujo de calor). El área entre la línea base y la curva de flujo de calor podría entonces calcularse y compararse con la entalpía de fusión para obtener el contenido de la fracción cristalizada.

Tabla 1. Propiedades térmicas de los asfaltos envejecidos

Asfaltos	Tg inicio/ °C	Tg, / °C	Tm, / °C	$\Delta H / Jg^{-1}$
Original	-33.85	-23.34	30.68	6.988
Envejecido-RTFO	-34.21	-24.55	29.46	7.706
Envejecido-PAV*	-35.34	-26.39	33.04	8.090
	-	-	127.2	1.616
1 Mes de campo	-35.20	-23.13	27.43	9.384
2 Mes de campo	-34.62	-23.75	28.64	9.299
3 Mes de campo	-35.36	-23.99	29.08	8.647
4 Mes de campo	-34.76	-22.89	32.43	7.514
5 Mes de campo	-34.08	-23.73	29.06	8.418
6 Mes de campo	-34.78	-22.54	30.65	8.518

*Dos transiciones relacionadas con la cristalización

La Tabla 1 muestra los parámetros calculados para todas las condiciones de envejecimiento. La temperatura de inicio para el asfalto original fue de $-33,85^{\circ}C$. La temperatura de transición vítrea para las muestras envejecidas en el campo no mostró diferencias significativas con respecto al asfalto original. Sin embargo, se observó una disminución de la Tg en las muestras envejecidas por temperatura. La muestra envejecida en PAV exhibió dos transiciones relacionadas con la cristalización. Esto indica que la muestra oxidada con PAV tiene una fracción cristalina mayor que puede estar relacionada con el mayor valor de rigidez encontrado en AFM. En el caso de los 6 meses de asfalto envejecido en campo se observó un pequeño aumento en la Tg, que también puede estar relacionado con el aumento de la rigidez (en comparación con el asfalto original) observado en las mediciones de AFM. El pequeño incremento en el pico de fusión del asfalto envejecido en PAV, en comparación con el asfalto original, es también indicativo de que se requiere más energía para producir movimiento molecular, ya que el material es más rígido. No se observaron diferencias significativas en términos del pico de fusión entre el asfalto de campo al asfalto original.

La entalpía total de la transición de fusión de los asfaltos envejecidos aumentó en comparación con el asfalto original. Esto sugiere que tanto los procesos de oxidación como el envejecimiento térmico y de campo aumentan la cristalinidad del asfalto. Basado en Harrison et al. [28] un aumento de la dureza, resistencia a la tensión, una consistencia más similar al caucho y una mejor resistencia al flujo a altas temperaturas pueden ser consecuencias de un aumento en la cristalinidad. Lo anterior está de acuerdo con el aumento de rigidez observado mediante AFM. En este caso, el mayor contenido de cristalización fraccionada se obtuvo de muestras envejecidas en el campo después de varios meses de exposición al medio ambiente. La temperatura de transición corresponde a la temperatura de ruptura de la asociación molecular que podría deberse a asociaciones polares entre moléculas.

8 Análisis de FTIR

La técnica FTIR permite el estudio de la estructura molecular de una muestra basada en un espectro de transmitancia. Típicamente, los resultados obtenidos se comparan con una base de datos previamente desarrollada de materiales similares con el fin de determinar la naturaleza del material analizado y permitir la interpretación de las bandas del espectro [29]. La oxidación química del ligante asfáltico produce grupos funcionales oxigenados, tales como carbonilo y sulfóxido [30, 31]. Estos grupos se pueden encontrar en un espectro infrarrojo del material oxidado, ya que aparecen alrededor de 1700 cm^{-1} y 1030 cm^{-1} , respectivamente. Midiendo el área del pico correspondiente, es posible cuantificar el nivel de oxidación en el asfalto [32]. Los resultados para los asfaltos analizados se muestran en la Tabla 2. Se midieron 64 réplicas del espectro FTIR por muestra utilizando un sistema ATR de Thermo Nicolet iS50.

Tabla 2. Áreas de carbonilo y sulfóxido para los asfaltos envejecidos

Asfaltos	Área de carbonilo	Área de Sulfóxido
Original	0.009	0.107
Envejecido-RTFO	0.019	0.194
Envejecido-PAV	0.129	0.672
1 Mes de campo	0.054	0.498
2 Mes de campo	0.049	0.516
3 Mes de campo	0.084	0.670
4 Mes de campo	0.080	0.645
5 Mes de campo	0.087	0.684
6 Mes de campo	0.106	0.738

Cuando el asfalto se envejece térmicamente de acuerdo con procedimientos de RTFO y PAV, las áreas de los picos de carbonilo y sulfóxido aumentan significativamente desde la condición original hasta la condición RTFO + PAV. Este comportamiento se espera, ya que el procedimiento de envejecimiento implica la exposición de las muestras a altos niveles de oxígeno y condiciones severas de temperatura y presión. En el caso de las muestras envejecidas en campo, los resultados muestran que el contenido de carbonilo y sulfóxido también aumenta significativamente. El aumento de los grupos funcionales carbonilo y sulfóxido se relaciona con un aumento de la viscosidad del asfalto debido a un aumento de la polaridad y a las interacciones moleculares dentro de la estructura de asfalto.

También puede observarse que tanto el procedimiento de envejecimiento de PAV como el envejecimiento en el campo dan como resultado una producción mayor de grupos carbonilo en lugar de grupos sulfóxido, ya que el incremento observado en las áreas de los picos del primer grupo son significativamente mayores. En el caso del envejecimiento con RTFO + PAV, el contenido de carbonilo aumenta en 579% y el contenido de sulfóxido aumenta en 344%, con respecto al asfalto original. Para las muestras envejecidas en campo, el área de carbonilo aumenta en 458% y el área de sulfóxido aumenta en 378%, con respecto a las muestras envejecidas RTFO. Estos hallazgos están relacionados con un aumento en las interacciones moleculares debido a la oxidación. A su vez, estas interacciones aumentan la viscosidad y la rigidez de los asfaltos envejecidos, lo cual es consistente con los resultados obtenidos en las mediciones de AFM y DSC anteriormente discutidas.

Finalmente, es importante señalar que el contenido de carbonilo y sulfóxido producido durante el envejecimiento en el campo en un corto período de tiempo (6 meses) es cercano al producido con el procedimiento de envejecimiento del PAV. Esto sugiere que el envejecimiento del PAV podría no estar simulando eficientemente la oxidación del asfalto. Lo anterior está probablemente asociado a la ausencia de radiación UV en el proceso: se ha encontrado que la luz UV afecta significativamente el comportamiento mecánico de las mezclas asfálticas debido a los cambios químicos asociados a la oxidación [33, 34, 35].

9 Observaciones finales

AFM, por medio del PFM, permitió estimar la respuesta micromecánica asociada a la morfología del asfalto. Se identificó un aumento en la adhesión y la rigidez como resultado del proceso de envejecimiento. Sin embargo, los cambios en la adherencia y la rigidez también se relacionaron con la morfología del asfalto y sus componentes.

Los mayores valores de adhesión y rigidez encontrados para el PAV y los asfaltos envejecidos en el campo corresponden a transformaciones químicas, así como a la introducción de grupos funcionales oxigenados, detectados por medio de FITR. Se encontró que los asfaltos envejecidos exhiben un aumento significativo en el contenido de carbonilo y sulfóxido, en comparación con el asfalto original. Además, estos cambios podrían traducirse en una mayor presencia de interacciones químicas a lo largo de las moléculas, que influyen en el comportamiento térmico resultante del asfalto, como se observa en el análisis DSC. Las

muestras envejecidas de PAV presentaron una entalpía de cristalización secundaria a 127,2 ° C, fenómeno que no está presente en muestras envejecidas en el campo, probablemente debido a un mayor contenido de fracciones de cristalización. En el caso de las muestras envejecidas en el campo, cuanto más tiempo el asfalto se somete a condiciones de envejecimiento en el campo; las curvas calorimétricas tienden a ser más endotérmicas, lo que significa que se requiere una mayor energía para activar los cambios estructurales asociados con la cristalización. En otras palabras, el asfalto se vuelve más rígido después del envejecimiento del campo.

En resumen, las diferencias observadas entre los asfaltos de laboratorio y de campo pueden estar relacionadas con las diferencias en los compuestos de oxidación producidos durante el envejecimiento: la aparición de enlaces dobles y la aromatización de moléculas también pueden determinar el comportamiento del asfalto envejecido. En general, el aumento del peso molecular, las interacciones moleculares y el consiguiente aumento de la rigidez del asfalto, pueden conducir a un estado de fragilidad que afecta el rendimiento a largo plazo de la mezcla de asfalto.

10 Referencias

- [1]Zhang, H. L., Yu, J. Y., Feng, Z. G., Xue, L. H., & Wu, S. P. Effect of aging on the morphology of bitumen by atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, 246(1), 11-19. doi: 10.1111/j.1365-2818.2011.03578.x. 2011.
- [2]Masson, J., Leblond, V., & Margeson J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, 221, 17– 29. doi: 10.1111/j.1365-2818.2006.01540.x. 2006.
- [3]Pauli, A. T., Branthaver, J. F., Robertson, R. E., & Grimes, W. Atomic Force Microscopy investigation of SHRP asphalts. American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints, 46(2), 110-114. 2001.
- [4]Pauli, A. T., Grimes, R. W., Beemer, A. G., Turner, T. F., & Branthaver, J. F. Morphology of asphalts, asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy. *International Journal of Pavement Engineering*, 12(4), 291-306. doi: 10.1080/10298436.2011.575942. 2011.
- [5]Gamarra, E. A. Envejecimiento Termo-Oxidativo de Asfaltos. University EAFIT, Medellín. 2014.
- [6]Siddiqui, M., & Ali, M. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts. *Fuel*, 78(9), 1005-1015. doi: 10.1016/S0016-2361(99)00018-6. 1999.
- [7]ASTM D2872-12e1 Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a Moving Film of Asphalt (Rolling Thin-Film Oven Test), ASTM International, West Conshohocken, PA, doi: 10.1520/D2872-12E01. 2012.
- [8]ASTM D6521-13, Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder Using a Pressurized Aging Vessel (PAV), ASTM International, West Conshohocken, PA, doi: 10.1520/D6521. 2013.
- [9]Binnig, G., Quate, C. F., & Gerber, C. Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, 56(9), 930-933. doi: 10.1103/PhysRevLett.56.930. 1986.
- [10]Haugstad, G. Atomic Force Microscopy: Understanding Basic Modes and Advanced Applications. New Jersey, NJ: John Wiley & Sons, Inc. Hoboken. 2012.
- [11]Loeber, L., Sutton, O., Morel, J., Valleton, J. M., & Muller, G. New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, 182(1), 32-39. doi: 10.1046/j.1365-2818.1996.134416.x. 1996.
- [12]Masson, J. F., Leblond, V., & Margeson, J. Low-temperature Bitumen Stiffness and Viscous Paraffinic Nano- and Micro - Domains by Cryogenic AFM and PDM. *Journal of Microscopy*, 227(3), 191-201. doi: 10.1111/j.1365-2818.2007.01796.x. 2007.
- [13]Dourado, E. R., Simao, R. A., & Leite, L. F. M. Mechanical properties of asphalt binders evaluated by atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, 245(2), 119–128. doi: 10.1111/j.1365-2818.2011.03552.x. 2012.
- [14]Nazzal, M., Abu-Qtaish, L., Kaya, S., & Powers, D. Using Atomic Force Microscopy to Evaluate the Nanostructure and Nanomechanics of Warm Mix Asphalt. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 27(10), 04015005-1-04015005-9. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001254. 2015.
- [15]Aguiar-Moya, J. P., Salazar-Delgado, J., Bonilla-Mora, V., Rodríguez-Castro, E., Leiva-Villacorta, F., & Loria-Salazar, L. Morphological analysis of asphalt phases using AFM. *Road Materials and Pavement Design*, 16, 138-152. doi: 10.1080/14680629.2015.1029672. 2015a.

- [16]Rebello, L. M., Sousa, J. S., Abreu, A. S., Baroni, M. P. M. A., Alencar, A. E. V., Soares, S. A., Mendes, F. J., & Soares, J. B. (2013). Aging of asphaltic binders investigated with atomic force microscopy. *Fuel*, 117, 15-25. doi: 10.1016/j.fuel.2013.09.018
- [17]Lamontagne, L., Dumas, P., Mouillet, V., & Kister, J. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel*, 80(4), 483-488. doi: 10.1016/S0016-2361(00)00121-6. 2001.
- [18]Lu, X., & Isacsson, U. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Construction and Building Materials*, 16(1), 15-22. doi: 10.1016/S0950-0618(01)00033-2. 2002.
- [19]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*, 38, 327-337. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2012.08.004. 2013.
- [20]Shaopeng, W., Gang, L., & Zheng, C. Laboratory Study on Ultraviolet Radiation Aging of Bitumen. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22, 767-772. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000010. 2010.
- [21]Navarro, F., Partal, P., Martínez-Boza, F., & Gallegos, C. Effect of composition and processing on the linear viscoelasticity of synthetic binders. *European Polymer Journal*, 41(6), 1429-1438. doi: 10.1016/j.eurpolymj.2004.12.006. 2005.
- [22]Allen, R., Little, D., & Bhasin, A. Structural characterization of micromechanical properties in asphalt using atomic force microscopy. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 24, 1317. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000510. 2012.
- [23]ASTM D4124. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. ASTM International, West Conshohocken, PA, doi: 10.1520/D4124-09. 2009.
- [24]Baldi-Sevilla, A., Montero, L. M., Aguiar-Moya, J. P., & Loria-Salazar, L. Influence of nanosilica and diatomite on the physicochemical and mechanical properties of binder at unaged and oxidized conditions. *Construction and Building Materials*, 127, 177-182. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.140. 2016.
- [25]Elseifi, M., Mohammad, L. N., Glover, I., Negulescu, I., Daly, W. H., & Abadie, C. Relationship between Molecular Compositions and Rheological Properties of Neat Asphalt Binder at Low and Intermediate Temperatures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 22, 12, 1288-1294. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000138. 2010.
- [26]Ojovan, M.I. Configurons: Thermodynamic parameters and Symmetry changes at glass transition. *Entropy*, 10(3), 334-364. doi: 10.3390/e10030334. 2008.
- [27]Leiva-Villacorta, F., Aguiar-Moya, J. P., Salazar-Delgado, J, Loria-Salazar, L. (2015). Adhesion performance of nano Silica Modified Bitumens. TRB 95th Annual Meeting, Washington, D. C.
- [28]Harrison, I., Wang, G., & Hsu, T. C. (1992). A differential Scanning Calorimetry Study of asphalt Binders. Washington, D.C: Strategic Highway Research Program, National Research Council.
- [29]Aguiar-Moya, J. P., Salazar-Delgado, J, Baldi-Sevilla, A., Leiva-Villacorta, F., & Loria-Salazar, L. Effect of Aging on Adhesion Properties of Asphalt Mixtures with the Use of Bitumen Bond Strength and Surface Energy Measurement Test. *Transportation Research Record* 2505. doi: 10.3141/2505-08. 2015b.
- [30]Liu, M., Ferry, M. A. Davison, 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*, 37, 4669-4674. doi: 10.1021/ie980450. 1998.
- [31]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 Engineering*, 27(4), 04014157-1 - 04014157-11. doi: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001117. 2015.
- [32]Le Guern, M., Chailleux, E., Farcas, F., Dreessen, S., & Mabilie, I. Physico-chemical analysis of five hard bitumens: Identification of chemical species and molecular organization before and after artificial aging. *Fuel*, 89(11), 3330-3339. doi: 10.1016/j.fuel.2010.04.035. 2010.
- [33]Petersen, J. A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation. Washington, D.C: Transportation Research Board. doi: 10.17226/23002. 2009.
- [34]Xiao, F., Newton, D., Putman, B., Punith, V. S., & Amirhanian, S. N. A long-term ultraviolet aging procedure on foamed WMA mixtures. *Materials and Structures*, 46(12), 1987-2001. doi: 10.1617/s11527-013-0031-7. 2013.
- [35]Xiao, F., Amirhanian, S. N., Karakouzian, M., & Khalili, M. Rheology evaluations of WMA binders using ultraviolet and PAV aging procedures. *Construction and Building Materials*, 79, 56-64. doi: 10.1016/j.conbuildmat.2015.01.046. 2015.