

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 Loria-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.

1. Introducción

La oxidación del asfalto se caracteriza por la oxigenación de las moléculas, así como por el incremento en la cantidad de dobles enlaces y aromaticidad [1]. Tales transformaciones alteran las respuestas reológicas y mecánicas del material, puesto que lo vuelven más frágil y susceptible a la fractura [2]. A nivel de laboratorio, la oxidación del asfalto se simula mediante tratamientos térmicos llevados a cabo en hornos, tales como el Horno Rotatorio de Película Delgada (RTFO, por sus siglas en inglés) y el Horno de Envejecimiento a Presión (PAV, por sus siglas en inglés). En este tipo de tratamiento el asfalto es sometido a temperaturas altas y flujo continuo de aire [3]. Por ejemplo, se espera que el asfalto se oxide el equivalente a 7 a 10 años en campo tras haber sido expuesto al PAV [4]. Sin embargo, varios estudios sugieren que el tratamiento térmico no logra la oxidación completa del asfalto, puesto que ignora la contribución de la radiación ultravioleta (foto-oxidación) [5]. En consecuencia, la foto-oxidación ha sido propuesta para complementar y mejorar este tipo de simulaciones [6]. Tal procedimiento propone someter al asfalto previamente oxidado mediante el método térmico convencional, a radiación UV. A pesar de que este tratamiento adicional ha resultado ser una aproximación más certera de la oxidación, aún es una simulación incompleta ya que hay una serie de factores ambientales que podrían contribuir a la oxidación que no son tomados en cuenta como el agua, impurezas en el aire y la radiación del espectro electromagnético completo. En consecuencia, en el presente estudio se pretende estudiar de manera completa los cambios químicos que le ocurren al asfalto bajo condiciones ambientales y relacionarlos con las

consecuencias mecánicas de la oxidación en el material. Adicionalmente, con base en los resultados, se analizará la eficiencia de los tratamientos de envejecimiento acelerados (RTFO, PAV) aplicados comúnmente en el laboratorio.

2. Marco teórico

La oxidación del asfalto ocurre en dos etapas: 1) durante la extracción, producción de la mezcla asfáltica y colocación de la misma, y 2) durante la vida de servicio del pavimento [7]. Las reacciones que ocurren durante estas etapas son dependientes de la composición química del asfalto [8, 9]. Sin embargo, se espera un incremento en la cantidad de grupos funcionales oxigenados, enlaces dobles y aromaticidad [10-13]. Tales cambios químicos pueden ser monitoreados mediante espectroscopía de absorción en el infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés) [14-16].

La formación de estructuras aromáticas e insaturaciones (enlaces dobles carbono-carbono) incrementa la rigidez del asfalto tras la oxidación. Lo anterior puede explicarse debido a que la presencia de oxígeno y enlaces dobles en las moléculas del material incrementa su polaridad y, por ende, el número y magnitud de las interacciones intermoleculares. En consecuencia, se espera que la componente elástica del asfalto se vuelva más importante conforme avanza la oxidación en el ligante, lo que a su vez viene acompañado por una reducción en la componente viscosa del material. De esta forma, la correcta interpretación de la contribución de las componentes elástica y viscosa a la reología del asfalto resulta útil en la caracterización y predicción del desempeño del mismo. Por ejemplo, una contribución alta de la componente elástica podría representar un aumento en la susceptibilidad del ligante a la fractura, lo que a su vez está relacionado a la capacidad de disipación de energía del material: se espera que un asfalto rígido (oxidado) sea menos eficiente en la disipación de energía por flujo, ya que sus moléculas tendrán movilidad reducida, en comparación con un asfalto menos rígido (no oxidado). En otras palabras, un asfalto oxidado disipa energía por medio de la fractura.

3. Metodología

3.1. Materiales

Los materiales analizados en este estudio se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Asfaltos utilizados en el estudio

Identificación	Grado de viscosidad
Guatemala 1	AC-20
Guatemala 2	AC-30
Nicaragua	AC-30
Bolivia	AC-30
Costa Rica 1	AC-30
Costa Rica 2	AC-40

3.2. Oxidación de las muestras

Los asfaltos fueron sometidos a envejecimiento térmico en RTFO y PAV, de acuerdo a las especificaciones de Superpave.

Adicionalmente, el asfalto Costa Rica 2 fue sometido a 3 y 5 ciclos consecutivos de PAV, con el objetivo de inducir una oxidación más severa en el material.

En el caso del envejecimiento a la intemperie, una cantidad determinada de asfalto Costa Rica 2 se vertió en moldes antiadherentes de silicón, para producir una película de 1mm de grosor. Las películas se colocaron a la intemperie durante dos años, de modo que el ligante

fuese sometido a la oxidación ambiental (Figura 1). Las muestras fueron retiradas de estas condiciones y analizadas mensualmente. Se mantuvo una muestra de asfalto a manera de control. Es necesario aclarar que se utilizó asfalto previamente tratado en el RTFO en la preparación de las películas, esto con el fin de simular el envejecimiento a corto plazo que le ocurriría a las mismas antes de ser colocadas como parte de una carpeta asfáltica.



Figura 1 a) muestras de asfalto colocadas en moldes no-adhesivos, b) posicionamiento a la intemperie de las muestras, c) diagrama de las caras expuesta/no expuesta de las películas de asfalto, d) lámina de asfalto luego de seis meses a la intemperie (se muestran la cara expuesta y la no expuesta)

3.3. Caracterización de asfaltos

Los cambios químicos inducidos por la oxidación se estimaron mediante la cuantificación del área de las señales de los espectros de infrarrojo de las muestras. En el caso de las películas oxidadas a la intemperie, se realizaron espectros de infrarrojo a las caras expuesta y no expuesta de cada película. Las señales cuantificadas fueron las siguientes: compuestos oxigenados (3500 cm^{-1} , hidroxilo; 1700 cm^{-1} , carbonilo y 1030 cm^{-1} , sulfóxido), compuestos aromáticos e insaturados (C=C) (3050 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , respectivamente) y compuestos saturados (C-H) ($2800, 2900\text{ cm}^{-1}$).

El análisis reológico de las muestras se llevó a cabo en el reómetro de corte dinámico (DSR, por sus siglas en inglés) a una frecuencia de 10 rad/s y al 1% de deformación. Se utilizó la geometría de 8mm y el rango de temperatura a utilizar se eligió de acuerdo al fenómeno a observar.

4. Resultados y discusión

4.1. Transformaciones químicas en el asfalto durante la oxidación

El área de una señal de una especie química en un espectro de infrarrojo está directamente relacionada a la concentración de tal especie [17]. Por lo tanto, esta técnica fue empleada para cuantificar la extensión de la oxidación en las muestras de asfalto propuestas. Los resultados obtenidos se enlistan en la Tabla 2.

Tabla 2. Área de las señales de infrarrojo relacionadas a la oxidación del asfalto

Asfalto Costa Rica 2	Longitud de onda (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 Ciclo)	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 Ciclos)	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 Ciclos)	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
Intemperie 6 meses (cara expuesta)	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
Intemperie 6 meses (cara no expuesta)	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
Intemperie 12 meses (cara expuesta)	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
Intemperie 12 meses (cara no expuesta)	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
Intemperie 24 meses (cara expuesta)	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
Intemperie 24 meses (cara no expuesta)	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 Promedio de 7 réplicas

^b Intervalo de confianza

4.1.1. Envejecimiento a la intemperie

De acuerdo a la Tabla 1, la superficie expuesta de las películas de asfalto se encuentra significativamente más oxidada que la muestra RTFO (que corresponde a la condición inicial de las películas). Los datos muestran un aumento en los grupos funcionales oxigenados tales como hidroxilo, carbonilo y sulfóxido. Adicionalmente, se observó un aumento en los enlaces dobles carbono-carbono y la aromaticidad, acompañado por la consecuente disminución de enlaces carbono-hidrógeno. Estos cambios podrían aumentar la rigidez del material, puesto que los enlaces dobles y las moléculas aromáticas son estructuras con menor flexibilidad que aquellas compuestas por enlaces carbono-carbono simples. Por otro lado, la cara no-expuesta presenta aumento en los compuestos oxigenados, principalmente. Por lo que puede inferirse que el oxígeno penetra la película reaccionando con el asfalto a lo largo de la misma y produciendo tales compuestos, perceptibles aún en la superficie no-expuesta. Por el contrario, la radiación UV, responsable de la formación de insaturaciones en el material, parece no penetrar suficiente la película dado que no se observa un aumento significativo en la señal del enlace doble C-C o en la señal correspondiente a compuestos aromáticos.

4.1.2. Comparación entre envejecimiento térmico y a la intemperie

Al comparar la oxidación de las muestras a la intemperie y las tratadas en PAV se puede observar una diferencia importante en las bandas de hidroxilo, carbonilo, sulfóxido, aromaticidad y enlaces dobles carbono-carbono, acompañados por la correspondiente reducción en las bandas de enlaces carbono-hidrógeno, siendo las muestras oxidadas a la intemperie las más afectadas. Este hallazgo sugiere que la superficie de asfalto expuesta a condiciones ambientales durante un período corto de tiempo experimenta una oxidación más severa que el asfalto sometido a tratamiento térmico, el cual pretende simular hasta 10 años de servicio. Por otro lado, la superficie no expuesta de las películas de asfalto experimentó un ligero incremento en aromaticidad e insaturaciones, mientras que se observó un aumento no tan importante en la cantidad de compuestos oxigenados. Los datos de la Tabla 2, así como las observaciones anteriores indican que el tratamiento térmico (PAV) no es capaz de simular de manera completa

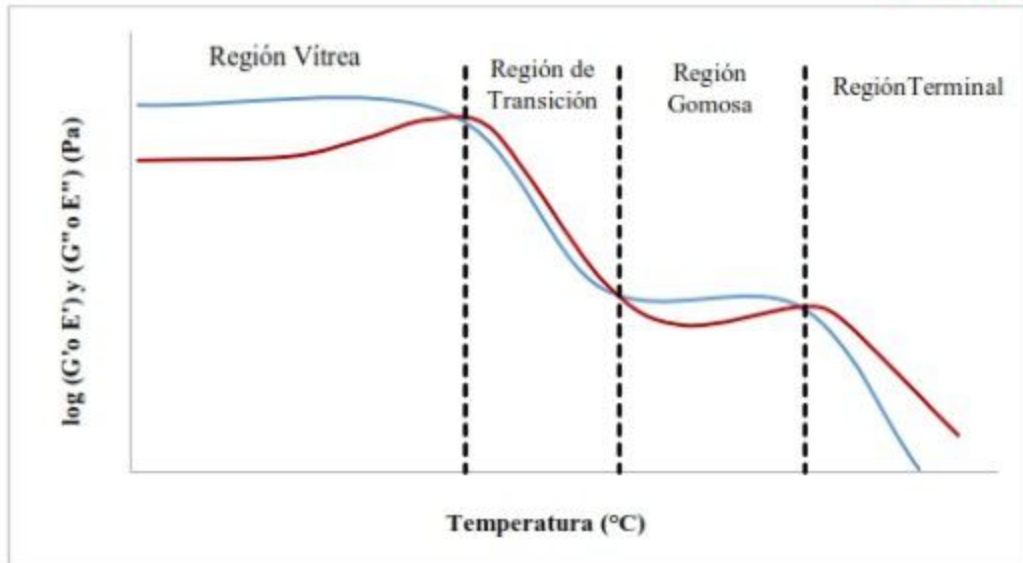
la oxidación del asfalto: se observa que el PAV promueve la formación de compuestos oxigenados, sin embargo, es insuficiente simulando la producción de insaturaciones y compuestos aromáticos en el material. Para justificar lo anterior, es necesario cuantificar las áreas de las señales del asfalto en condición original (no oxidado) y compararlas con las áreas de las señales del asfalto tratado térmicamente. Los resultados muestran que la única diferencia significativa es el incremento en los compuestos oxigenados luego del tratamiento en PAV. Las diferencias pueden atribuirse a que las condiciones severas de presión de aire y temperatura alta a las que el asfalto es sometido en el PAV fuerzan las reacciones de oxigenación. Además, se debe resaltar que el procedimiento de oxidación en PAV no toma en cuenta la foto-oxidación del asfalto, la cual promueve la formación de enlaces dobles y compuestos aromáticos.

Adicionalmente, el asfalto fue sometido a 3 y 5 ciclos consecutivos de envejecimiento en el PAV. Se cuantificaron las áreas de las señales de los espectros correspondientes a estas muestras y los resultados se compararon cuantitativamente con los del asfalto oxidado a la intemperie. Se encontró que 3 y 5 ciclos consecutivos de PAV no son suficientes para producir la cantidad de carbonilos y sulfóxidos formados tras la exposición del asfalto a las condiciones ambientales. Lo anterior sugiere que ni siquiera 5 ciclos consecutivos de PAV simulan de manera correcta la oxidación que experimenta la película de asfalto a la intemperie. Estas observaciones refuerzan la idea expuesta con anterioridad, referente a que los tratamientos térmicos oxidan el ligante solamente a través de la incorporación de oxígeno en sus moléculas. De esta forma, el someter al material a este tipo de tratamientos previo a su evaluación mecánica podría comprometer la correcta caracterización del asfalto. En consecuencia, se podría perder información relativa al desempeño del ligante a lo largo de su vida de servicio. En las siguientes secciones se abordará este tema.

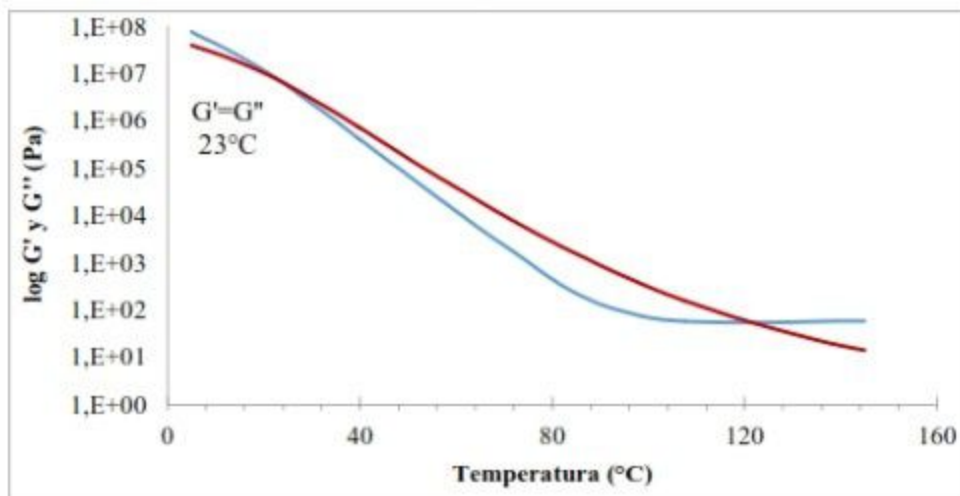
4.2. Consecuencias reológicas del envejecimiento oxidativo

El comportamiento viscoelástico de los materiales poliméricos se rige por la variación de las componentes viscosa y elástica con la temperatura. La Figura 2a ilustra este comportamiento, en el que se distinguen cuatro regiones: la región vítrea, la región de transición, la región gomosa y la región terminal. El movimiento y el arreglo final de las moléculas definen las características mecánicas del polímero en las diferentes regiones del comportamiento viscoelástico. En la región vítrea, el movimiento molecular es reducido, se dan solamente movimientos vibratoriales o traslacionales cortos. En esta región las deformaciones están asociadas a alargamientos y acortamientos de las distancias y ángulos de enlace. La región de transición es justamente una transición desde la región vítrea de movimiento restringido hacia la región gomosa, donde se dan configuraciones más complejas. En esta región se dan movimientos traslacionales y configuracionales. El aumento en la temperatura favorece la movilidad y flexibilidad de las moléculas, por lo que éstas empiezan a comportarse como un fluido. En la región gomosa las cadenas empiezan a moverse de una manera más rápida y coordinada. Esta rápida movilidad causa que las deformaciones y la relajación ocurran casi instantáneamente. En esta región el módulo del material varía poco con la temperatura. Finalmente, en la región de flujo las moléculas tienen una mayor libertad de movimiento y los enlaces secundarios se rompen y restablecen. En este punto ocurren deformaciones irrecuperables debido a cambios configuracionales de largo alcance [18-20].

Con el fin de evaluar si el comportamiento mecánico del ligante asfáltico es similar al de los polímeros, se realizó un barrido de las componentes elástica y viscosa a diferentes temperaturas (5-145°C) para el asfalto Costa Rica 2 oxidado a la intemperie durante seis meses. El barrido se realizó a una frecuencia de 10 rad/s y una deformación del 1%. Los resultados se muestran en la Figura 2b.



a)



b)

Figura 2 Variación las componentes elástica, G' (línea azul) y viscosa, G'' (línea roja) con la temperatura en a) materiales poliméricos, b) asfalto oxidado a la intemperie

De acuerdo a la Figura 2b es posible observar en el asfalto un comportamiento similar al de un material polimérico a las condiciones estudiadas. Sin embargo, es importante resaltar que debido a la composición heterogénea del asfalto, las regiones que se muestran claras en la Figura 2a podrían traslaparse o alargarse en el caso del ligante asfáltico. Por lo tanto, en el asfalto podemos encontrar transiciones de fase, como fusiones y transiciones vítreas, que comprenden un amplio rango de temperatura. Es decir, estas transiciones no se dan de manera puntual en el asfalto como sí ocurre en materiales puros.

La importancia de este análisis radica en que la ubicación de los puntos de cruzamiento entre G' y G'' determina el comportamiento del asfalto a una temperatura determinada. Por ejemplo, el primer punto donde $G'=G''$ en la Figura 2b indica el límite entre las regiones vítreas y de transición en el asfalto. En consecuencia, se espera que por debajo de esta temperatura, el material se comporte de manera rígida. En el caso particular de la Figura 2b, el punto de entrecruzamiento se da a 23°C , lo cual implica que por debajo de esa temperatura el asfalto muestra una respuesta en su mayoría elástica y aumenta la probabilidad de que el material se

fatigue. En este sentido y considerando un comportamiento polimérico del asfalto [6], se espera que la temperatura a la cual $G' = G''$ puede resultar en un indicador importante del nivel de oxidación del asfalto: un ligante oxidado exhibirá el punto $G' = G''$ a temperatura más alta, en comparación con uno no oxidado.

Para ilustrar lo anterior, se monitorearon las componentes elástica y viscosa para las muestras de asfalto Costa Rica 2 a distintos niveles de oxidación. En el análisis se utilizó un barrido de temperatura de 5 a 34°C. En el caso del asfalto no oxidado (Figura 3a) solamente se logró identificar la región de transición, lo cual indica que la reología de tal material está regida por la componente viscosa (G'') a esas temperaturas. Sin embargo, conforme avanza el envejecimiento, la componente elástica (G') se vuelve más importante: se encontró que la temperatura de entrecruzamiento en el asfalto envejecido en RTFO, es significativamente menor que la del asfalto tratado en PAV (Figuras 3b y 3c, respectivamente). Por lo tanto, para las muestras tratadas en el laboratorio, la componente elástica gobierna la respuesta mecánica del material del asfalto envejecido en RTFO por debajo de 16.4°C, y para el asfalto oxidado en PAV, por debajo de 27.5°C. Lo anterior implica que el ligante es más susceptible a la fractura a las temperaturas a las cuales domina la componente elástica, puesto que en esas regiones el movimiento molecular es reducido, situación que se vuelve más importante en muestras oxidadas.

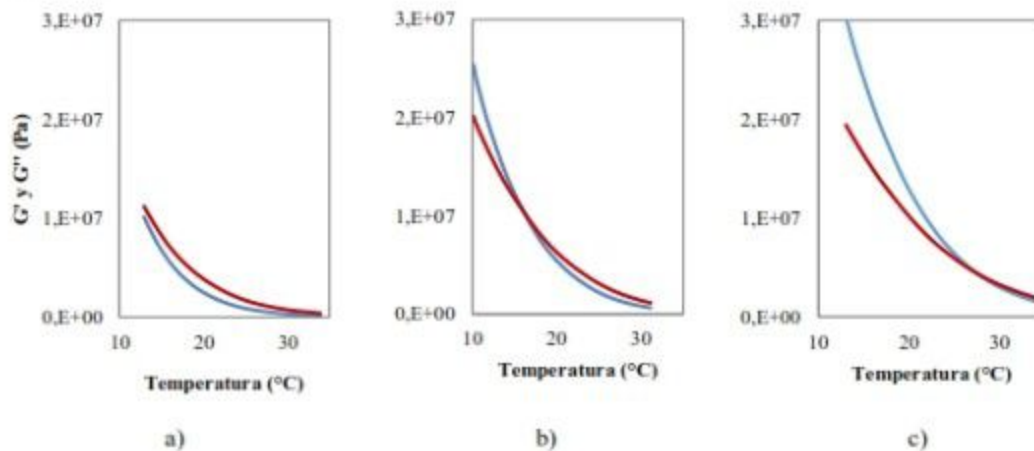


Figura 3 Efecto de la oxidación sobre la componente elástica, G' (línea azul) y viscosa, G'' (línea roja) del asfalto a) original, b) oxidado en RTFO y c) oxidado en PAV

Con el objetivo de ampliar el análisis realizado al asfalto Costa Rica 2 y corroborar los hallazgos de la Figura 3, se analizaron muestras de asfalto provenientes de diversos países de Latinoamérica, a los cuales se les realizó el barrido de temperatura a condiciones no-envejecida, RTFO y PAV. Adicionalmente, a manera de comparación, se analizó la muestra Costa Rica 2 tras ser expuesta a diferentes niveles de oxidación a la intemperie (6; 12 y 24 meses). Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Temperatura de entrecruzamiento de muestras de asfaltos a diferentes niveles de oxidación

Asfaltos	T (°C) (G''>G')			
	Original	RTFO	PAV	Intemperie
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 (6 Meses)	-	-	-	23,4
Costa Rica 2 (1 Año)	-	-	-	30,3
Costa Rica 2 (2 Año)	-	-	-	33,8

De acuerdo a la Tabla 3, la temperatura de entrecruzamiento de las componentes viscosa y elástica es menor a 10°C en las muestras de asfalto no-envejecidas. Por otro lado, los asfaltos en condición envejecida en RTFO presentan temperaturas de entrecruzamiento mayores a 10°C. Obsérvese que a este nivel de envejecimiento térmico se espera un incremento en la cantidad de sulfóxidos en el material y la aparición del carbonilo en pequeña cantidad. Esta tendencia puede observarse en la Tabla 4, donde se detalla de manera ilustrativa el contenido de estas especies químicas para los asfaltos a diferentes condiciones de envejecimiento y oxidación. Por otra parte, cuando las muestras son sometidas a oxidación térmica en el PAV las temperaturas de entrecruzamiento superan los 19°C, lo cual viene acompañado de un incremento importante en la cantidad de carbonilos y sulfóxidos que se espera en este tipo de muestras envejecidas. Lo anterior es consistente con los datos de la Tabla 4.

Tabla 4. Áreas de las señales de carbonilos (1700cm⁻¹) y sulfóxidos (1030cm⁻¹) en asfaltos seleccionados

Asfalto	Longitud de onda (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

Es importante notar que los valores de temperatura de entrecruzamiento del asfalto colocado a la intemperie durante un año supera el valor correspondiente a los asfaltos oxidados en PAV, el cual pretende simular la oxidación del asfalto de hasta 10 años en servicio. Lo anterior puede explicarse de acuerdo a los resultados obtenidos tras el análisis químico (Tabla 2), donde se observó que la oxidación del asfalto en el PAV es incompleta comparada con la oxidación a la intemperie. La foto-oxidación del asfalto tiene como productos estructuras rígidas y de mayor polaridad, lo cual podría generar un aumento en la rigidez neta del material conforme avanza el nivel de oxidación en campo. Esto explicaría el aumento significativo de la temperatura de entrecruzamiento de las películas oxidadas en campo, en comparación con la simulación térmica. Lo anterior resalta que el envejecimiento en PAV es un método poco drástico en el acondicionamiento oxidativo de los asfaltos ya que al obviar las reacciones de foto-oxidación se pierde información importante tanto de la composición química del ligante como de su respuesta mecánica final.

En la Figura 4 se resumen los hallazgos mencionados en la Tabla 3 y se muestra la relación encontrada entre la reología y la composición química de los asfaltos.

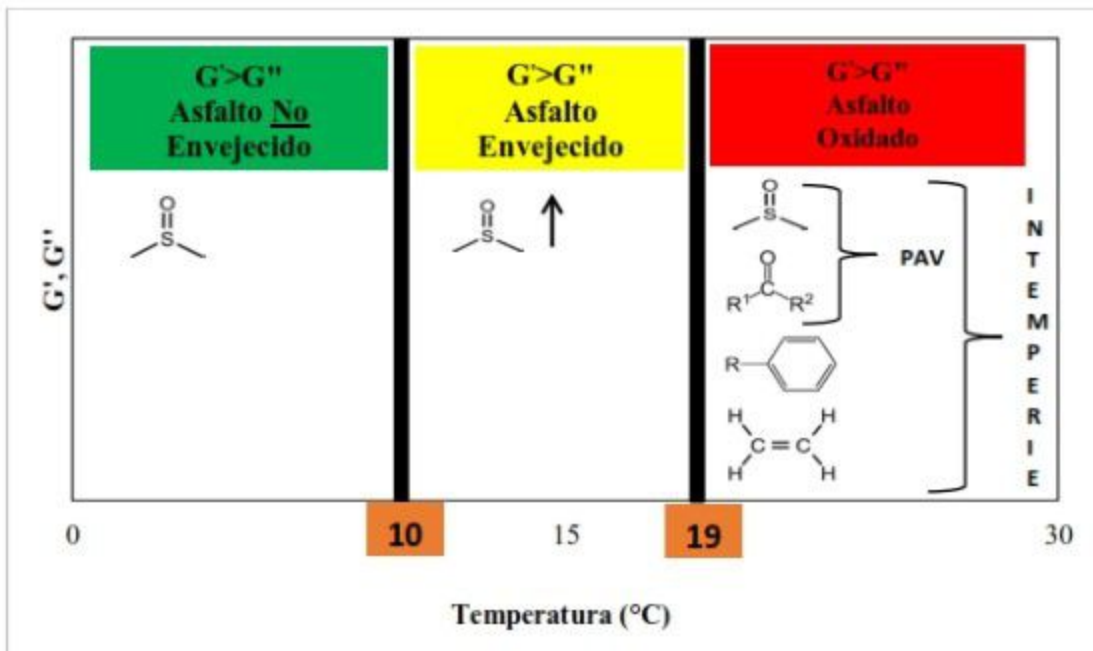


Figura 4 Evaluación reológica del nivel de envejecimiento y oxidación del asfalto y su relación con su composición química

De acuerdo a la Figura 4, se encontró que los asfaltos que muestran una temperatura de entrecruzamiento ($G' = G''$) menor a 10°C , tienen una alta probabilidad de estar en condición no-envejecida (zona resaltada en verde). La disminución de la temperatura en esa zona ($<10^{\circ}\text{C}$) hace que la magnitud de G' sea mayor a G'' en estas condiciones. Adicionalmente, el hecho de que la temperatura de entrecruzamiento sea baja, hace que el material tenga una mayor vida útil a temperaturas intermedias. Por otro lado, los asfaltos que muestran una temperatura de entrecruzamiento entre 10 y 19°C generalmente tienen un contenido de sulfóxido mayor que un asfalto no-envejecido. Por lo tanto, se espera que el asfalto cuya temperatura de entrecruzamiento esté dentro de este rango esté envejecido. En consecuencia, debido a esta condición, el tiempo que le tome al material oxidarse podría ser corto, principalmente en muestras de asfaltos cuya temperatura de entrecruzamiento esté cercana a los 19°C . Finalmente, si la temperatura de entrecruzamiento se da por encima de 19°C hay una alta probabilidad de que el asfalto esté oxidado. Lo anterior responde a que las muestras que exhibieron este comportamiento muestran presencia de especies químicas tales como la aparición de carbonilos y el incremento importante en sulfóxidos, en el caso de las muestras oxidadas en PAV. En el caso de las muestras expuestas a la intemperie, se da un incremento en moléculas aromáticas e insaturadas, además del incremento en carbonilos y sulfóxidos.

El aporte más importante de la Figura 4 consiste en poder relacionar la composición química del ligante asfáltico con su respuesta mecánica. Cabe recalcar que los ensayos reológicos no sustituyen los análisis químicos. Sin embargo, en el caso específico de los hallazgos de la Figura 4, un análisis reológico sencillo puede facilitar la escogencia de un material, al discernir entre aquellos ligantes oxidados de los que no lo están.

Cabe recalcar que, además de los asfaltos anteriormente estudiados, el LanammeUCR cuenta con una base de datos de casi 20 años de asfaltos de diferentes países y, en general, se ha observado la consistencia de la Figura 4.

De manera adicional, se compara el efecto de la temperatura y la frecuencia de carga sobre la respuesta viscoelástica del asfalto oxidado en el horno PAV y a la intemperie. Además, se compara el comportamiento de estos asfaltos con respecto a la condición original del mismo (Figura 5).

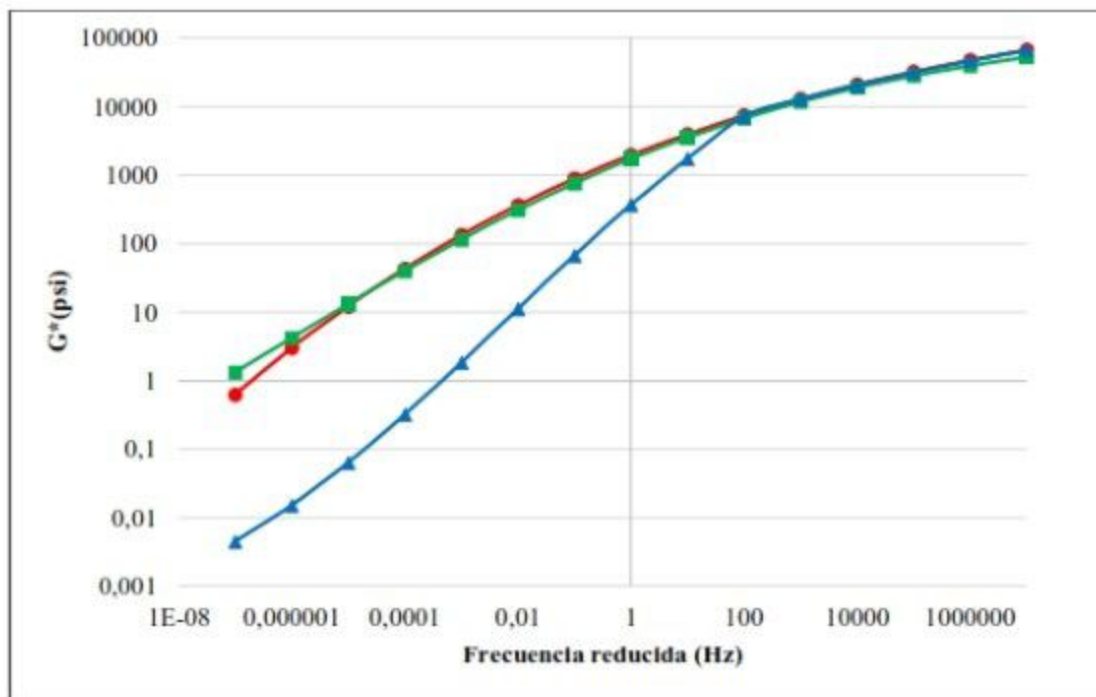


Figura 5 Comparación de curvas maestras del asfalto Costa Rica 2 en condiciones original (azul), PAV (rojo) y 6 meses a la intemperie (verde)

Las curvas maestras de los asfaltos (Figura 5) muestran la respuesta del material a diferentes frecuencias y temperaturas. Se puede observar que el asfalto en condición original se ve más influenciado por la componente viscosa, por lo que es más susceptible a cambios en estas condiciones: a temperatura alta y baja frecuencia, el asfalto original tiene módulo bajo y alta capacidad de fluir. Por el contrario, a temperatura baja y alta frecuencia el módulo incrementa. Conforme avanza la oxidación, la contribución de la componente viscosa se reduce, por lo que el material es menos susceptible a las variaciones en temperatura y frecuencia. Cabe resaltar que el asfalto oxidado durante seis meses a la intemperie se comporta de manera similar al asfalto oxidado en PAV. Estos resultados refuerzan las observaciones realizadas a lo largo de este estudio, donde se sugiere la ineficiencia del tratamiento térmico en simular correctamente la degradación oxidativa del asfalto.

5. Conclusiones

La oxidación simulada térmicamente en el PAV se alcanza mediante el incremento en el contenido de moléculas oxigenadas en el material. Por el contrario, se encontró que la oxidación del asfalto en el campo es mucho más severa. Por lo tanto, se concluye que el procedimiento PAV es deficiente en simular la oxidación química del asfalto, puesto que omite el efecto de la radiación UV, la cual produce insaturaciones y aromaticidad en el material. Lo anterior pone en evidencia la ineficiencia de los tratamientos térmicos en simular el envejecimiento oxidativo que ocurre a los ligantes asfálticos en condiciones ambientales. Sin embargo, se debe reconocer que oxidar el material a la intemperie para lograr su completa caracterización es un procedimiento que consumiría mucho tiempo. Por lo tanto, los resultados obtenidos sirven de punto de partida para la calibración de un método de envejecimiento que simule de forma más realista la oxidación del ligante. En este sentido, se propone incorporar la radiación UV, así como humedad y temperatura en tal método, de forma que puedan ser ajustados a las condiciones climáticas de cada región.

Adicionalmente, los resultados mostrados en la Figura 4 permiten relacionar con alta probabilidad la temperatura de entrecruzamiento y el nivel de oxidación del asfalto. Lo anterior resulta en una herramienta importante y necesaria en la evaluación de los ligantes asfálticos, principalmente cuando no se cuenta con el equipo necesario para realizar análisis químicos.

Referencias

- [1] 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.
- [2] Petersen, J. C. "A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation", *Transportation Research Record*, E-C140. 2009
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] Lu, X. & Isacson, U. "Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology", *Construction and Building Materials*, Vol. 16, pp. 15-22. 2002.
- [9] 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.
- [10] Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., & Kister, J. "Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens", *Fuel*, Vol. 80, pp. 483-488. 2001.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] Loria-Salazar, L. G. "Evaluación de asfaltos modificados en laboratorio con distintos polímeros", *Infraestructura Vial*, Vol. 17, 46-53. 2007.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Walas, S. M. "Reaction Kinetics for Chemical Engineers: Butterworths Series in Chemical Engineering", Butterworth-Heinemann, 2013.
- [18] Brinson, H. F., & Brinson, L. C. "Polymer Engineering and Viscoelasticity. An Introduction". (2nd ed.), NY: Springer US. 2015.
- [19] Rosen, S. "Fundamental principles of polymeric materials". (2nd ed.), NY: John Wiley & Sons, Inc. 1993.

[20] Padmarekha, A., & Murali Krishnan, J. "Viscoelastic Transition of Unaged and Aged Asphalt".
Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 25, pp. 1852-1863. 2013.