



UNIVERSIDAD DE  
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL  
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

# PITRA

Programa de  
Infraestructura  
del Transporte

## ESTUDIO DEL PROCESO FISICO- QUIMICO DE LA OXIDACION Y SU INCIDENCIA EN EL DAÑO POR HUMEDAD DE ASFALTOS **LM-PI- UMP-056-R3**

### PREPARADO POR

Alejandra Baldi-Sevilla, Rafael Ernesto Villegas-  
Villegas, Jorge Salazar-Delgado, José Pablo Aguiar-  
Moya, Ellen Rodríguez-Castro, Luis Guillermo Loría-  
Salazar



programa de infraestructura  
del transporte

PITRA

San José, Costa Rica  
Diciembre, 2016

UMP

Unidad de  
Materiales y Pavimentos

# ESTUDIO DEL PROCESO FISICO-QUIMICO DE LA OXIDACION Y SU INCIDENCIA EN EL DAÑO POR HUMEDAD DE ASFALTOS LM-PI-UMP-056- R3

**Baldi-Sevilla, Alejandra<sup>1</sup>; Villegas-Villegas, Rafael Ernesto<sup>2</sup>, Salazar-Delgado, Jorge<sup>3</sup>,  
Aguiar-Moya, José Pablo<sup>4</sup>; Rodriguez-Castro, Ellen<sup>5</sup>; Loria-Salazar, Luis Guillermo<sup>6</sup>**

<sup>1</sup>Investigador, Unidad de Materiales y Pavimentos, PITRA-Lanamme UCR

<sup>2</sup>Investigador, Unidad de Materiales y Pavimentos, PITRA-Lanamme UCR

<sup>3</sup>Investigador, Unidad de Materiales y Pavimentos, PITRA-Lanamme UCR

<sup>4</sup>Coordinador, Unidad de Materiales y Pavimentos, PITRA-Lanamme UCR

<sup>5</sup>Investigador, Unidad de Materiales y Pavimentos, PITRA-Lanamme UCR

<sup>6</sup>Coordinador General Programa de Infraestructura del Transporte (PITRA), Lanamme UCR

**Palabras Clave:** Asfalto, Envejecimiento, Oxidación, Reología, Simulación, AFM, DSC, TGA, Goniometría, FTIR, BBS, PAV, RTFO.

**Resumen:** 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 motivo, la oxidación del asfalto es un tema ampliamente estudiado, sin embargo, no está completamente caracterizado. 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, la presente investigación 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. 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. 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.

---

## Referencias

1. Villegas-Villegas, R. E., Salazar-Delgado, J., Rodríguez-Castro, E., Aguiar-Moya, J. P., & Loria-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.
2. Aguiar-Moya, J. P., Salazar-Delgado, J., Bonilla-Mora, V., Rodríguez-Castro, E., Leiva-Villacorta, F., & Loria-Salazar, L. (2015). Morphological analysis of bitumen phases using atomic force microscopy. *Road Materials and Pavement Design*, 16, S1, 138-152. DOI: 10.1080/14680629.2015.1029672
3. Aguiar-Moya, J. P., Baldi-Sevilla, A., Salazar-Delgado, J., Pacheco-Fallas, J.F., Loria-Salazar, L., Reyes-Lizcano, F., & Cely-Leal, N. (2016). Adhesive properties of asphalts and aggregates in tropical climates, *International Journal of Pavement Engineering*. DOI: 10.1080/10298436.2016.1199884
4. Baldi-Sevilla, A. (2015). Evaluación de la resistencia al daño por humedad y desempeño de asfalto modificado con nanosilica, diatomita y diatomita hidrófoba. Tesis de grado. Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
5. Baldi-Sevilla, A., Montero, M. L., Aguiar-Moya, J. P., Loria-Salazar, L. G. (2016). Influence of nanosilica and diatomite on the physicochemical and mechanical properties of binder at unaged and oxidized conditions. *Construction and Building Materials*, 127, 176-182. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.140

# PHYSICOCHEMICAL ANALYSIS OF OXIDATION OF ASPHALT BINDERS AND ITS REPERCUSSIONS ON MOISTURE DAMAGE LM-PI-UMP-056-R3

Baldi-Sevilla, Alejandra<sup>1</sup>; Villegas-Villegas, Rafael Ernesto<sup>2</sup>, Salazar-Delgado, Jorge<sup>3</sup>, Aguiar-Moya, José Pablo<sup>4</sup>; Rodriguez-Castro, Ellen<sup>5</sup>; Loría-Salazar, Luis Guillermo<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Researcher, Materials and Pavements Division, PITRA-Lanamme UCR

<sup>2</sup>Researcher, Materials and Pavements Division, PITRA-Lanamme UCR

<sup>3</sup>Researcher, Materials and Pavements Division, PITRA-Lanamme UCR

<sup>4</sup>Coordinator, Materials and Pavements Division, PITRA-Lanamme UCR

<sup>5</sup>Researcher, Materials and Pavements Division, PITRA-Lanamme UCR

<sup>6</sup>General Coordinator, Transport infrastructure Program (PITRA), Lanamme UCR

**Keywords:** Asphalt, aging, oxidation, rheology, simulation, AFM, DSC, TGA, Goniometry, FTIR, BBS, PAV, RTFO.

**Abstract:** Asphalt oxidation occurs when the binder is subjected to environmental conditions. During this process, physical and chemical transformations take place within the material, which alters its mechanical responses. For this reason, asphalt oxidation has been widely studied, however is not fully understood. In the laboratory the oxidation is simulated by means of thermal aging procedures, such as RTFO (Rolling Thin Film Oven) and PAV (Pressure Aging Vessel). It has been found that these procedures are inefficient in reproducing true oxidation, since they do not consider environmental factors as solar radiation, humidity, among others. Therefore, the need of a more integral aging procedure is highlighted. From this perspective, one of the objectives of this study is to analyze the chemical and mechanical transformations occurring during environmental oxidation, and to compare the results with the accelerated (laboratory) oxidation. To achieve this goal, the samples were analyzed by means of several techniques such as Infrared spectrometry (FTIR), thermogravimetry, X-ray diffraction, goniometry, microstructural analysis, adhesive properties and mechanical responses. The findings from this study aid in obtaining an integral perspective of asphalt oxidation. Additionally, the development of a new and efficient methodology to adequately oxidize the asphalt binders is proposed.

---

## References

1. Villegas-Villegas, R. E., Salazar-Delgado, J., Rodríguez-Castro, E., Aguiar-Moya, J. P., & Loría-Salazar, L. G. (2015). Estudio del proceso fisicoquímico 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.
2. Aguiar-Moya, J. P., Salazar-Delgado, J., Bonilla-Mora, V., Rodríguez-Castro, E., Leiva-Villacorta, F., & Loria-Salazar, L. (2015). Morphological analysis of bitumen phases using atomic force microscopy. *Road Materials and Pavement Design*, 16, S1, 138-152. DOI: 10.1080/14680629.2015.1029672
3. Aguiar-Moya, J. P., Baldi-Sevilla, A., Salazar-Delgado, J., Pacheco-Fallas, J.F., Loria-Salazar, L., Reyes-Lizcano, F., & Cely-Leal, N. (2016). Adhesive properties of asphalts and aggregates in tropical climates, *International Journal of Pavement Engineering*. DOI: 10.1080/10298436.2016.1199884
4. Baldi-Sevilla, A. (2015). Evaluación de la resistencia al daño por humedad y desempeño de asfalto modificado con nanosilica, diatomita y diatomita hidrófoba. Disertación de tesis. Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
5. Baldi-Sevilla, A., Montero, M. L., Aguiar-Moya, J. P., Loría-Salazar, L. G. (2016). Influence of nanosilica and diatomite on the physicochemical and mechanical properties of binder at unaged and oxidized conditions. *Construction and Building Materials*, 127, 176-182. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.140

---

Baldi-Sevilla, A., Villegas-Villegas, R. E.; Aguiar-Moya, J. P., Salazar-Delgado, J., Rodríguez-Castro, E., Loría-Salazar, L. G. (2016). *Estudio del proceso físico-químico de la dación y su incidencia en el daño por humedad de asfaltos LM-PI-UMP-056-R3*. San José, Costa Rica: Programa Infraestructura del Transporte (PITRA), LanammeUCR.



UNIVERSIDAD DE  
COSTA RICA



LABORATORIO NACIONAL  
DE MATERIALES Y MODELOS ESTRUCTURALES

## Programa de Infraestructura del Transporte (PITRA)

REPORTE: LM-PI-UMP-056-R3

# 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

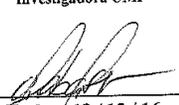
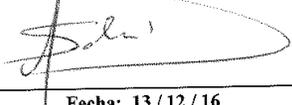
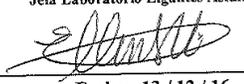
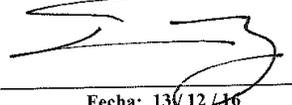
San José, Costa Rica  
Diciembre, 2016

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

<b>1. Informe</b> LM-PI-UMP-056-R3		<b>2. Copia No.</b> 1
<b>3. Título y subtítulo:</b> ESTUDIO DEL PROCESO FISICO-QUIMICO DE LA OXIDACION Y SU INCIDENCIA EN EL DAÑO POR HUMEDAD DE ASFALTOS		<b>4. Fecha del Informe</b> DICIEMBRE, 2016
<b>7. Organización y dirección</b> 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		
<b>8. Notas complementarias</b>		
<b>9. Resumen</b> <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 motivo, la oxidación del asfalto es un tema ampliamente estudiado, sin embargo, no está completamente caracterizado. A nivel de laboratorio se aplican diversas técnicas que buscan simular el envejecimiento 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 integral la oxidación. Por esa razón, la presente investigación 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. 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. 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>		
<b>10. Palabras clave</b> Asfalto, Envejecimiento, Oxidación, Reología, Simulación, AFM, DSC, TGA, Goniometría, FTIR, BBS, PAV, RTFO	<b>11. Nivel de seguridad:</b> Ninguno	<b>12. Núm. de páginas</b> 45
<b>13. Preparado por:</b>		
Quím. Alejandra Baldi Sevilla M.Sc Investigadora UMP  Fecha: 13 / 12 / 16	Rafael Ernesto Villegas Villegas Investigador UMP  Fecha: 13 / 12 / 16	Quím. Jorge Salazar Delgado Investigador UMP  Fecha: 13 / 12 / 16
<b>14. Revisado por:</b>		
Ing. Ellen Rodríguez Castro Investigadora UMP Jefa Laboratorio Ligantes Asfálticos  Fecha: 13 / 12 / 16	Ing. José Pablo Aguiar Moya, Ph.D. Coordinador Unidad de Materiales y Pavimentos  Fecha: 13 / 12 / 16	<b>15. Aprobado por:</b> Ing. Guillermo Loria Salazar, Ph.D. Coordinador General PITRA  Fecha: 13 / 12 / 16



## TABLA DE CONTENIDOS

<b>Índice de Figuras</b>	<b>9</b>
<b>Índice de Tablas</b>	<b>10</b>
<b>1. Resumen ejecutivo</b>	<b>11</b>
<b>2. Metodología</b>	<b>11</b>
<b>2.1. Acondicionamiento de las muestras de asfalto</b>	<b>12</b>
2.1.1. Envejecimiento térmico	12
2.1.2. Envejecimiento en la recámara UV	12
2.1.3. Envejecimiento a la intemperie	14
<b>2.2. Separación de los componentes del asfalto</b>	<b>15</b>
<b>2.3. Espectrometría de absorción en el infrarrojo</b>	<b>15</b>
<b>2.4. Difracción de rayos X</b>	<b>15</b>
<b>2.5. Análisis termogravimétrico</b>	<b>16</b>
<b>2.6. Propiedades de superficie</b>	<b>16</b>
<b>2.6.1. Energía superficial</b>	<b>16</b>
<b>2.6.2. Análisis microestructural</b>	<b>16</b>
<b>2.7. Fuerza de Adherencia del Bitumen</b>	<b>17</b>
<b>3. Resultados y Discusión</b>	<b>17</b>
<b>3.1. Separación de los componentes del asfalto</b>	<b>17</b>
<b>3.2. Espectrometría de absorción en el infrarrojo</b>	<b>18</b>
3.2.1. Fracciones SARA	18
3.2.2. Asfaltos oxidados	21
<b>3.3. Difracción de rayos X</b>	<b>24</b>
<b>3.4. Análisis termogravimétrico</b>	<b>27</b>
<b>3.5. Propiedades de superficie</b>	<b>28</b>
3.5.1. Energía superficial	28
3.5.2. Análisis microestructural	29
<b>3.6. Reología</b>	<b>32</b>
3.6.1. Reacciones reológicas del envejecimiento oxidativo	32
<b>4. Conclusiones</b>	<b>36</b>
<b>5. Acciones a corto plazo</b>	<b>37</b>
<b>5.1. Regiones del comportamiento viscoelástico</b>	<b>37</b>



<b>5.2. Efecto del envejecimiento sobre las transiciones de fase</b>	<b>40</b>
<b>6. Referencias</b>	<b>40</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Recámara UV para el envejecimiento del asfalto	14
Figura 2. Espectro de emisión de la lámpara UV empleada en el envejecimiento del asfalto	14
Figura 3. Espectro de absorción del asfalto en la región UV	15
Figura 4. 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	15
Figura 5. Representación de las superficies expuesta y no expuesta de la película de asfalto envejecida a la intemperie	16
Figura 6. Contenido de las fracciones SARA en las muestras de asfalto control y oxidados	18
Figura 7. Espectros de absorción en el infrarrojo de a) saturados; b) aromáticos; c) resinas y d) asfaltenos de las muestras de asfalto control (azul), PAV (verde) y oxidado a la intemperie (rojo)	19
Figura 8. Difractogramas de los asfaltos control y oxidados	26
Figura 9. Representación de una sección transversal de clúster de asfalteno. Adaptado de Siddiqui, Ali & Shirokoff, 2002	26
Figura 10. Termogramas de los asfaltos control y oxidados	28
Figura 11. Imágenes AFM de topología, adhesión y rigidez de los asfaltos a) control; b) PAV y c) intemperie	30
Figura 12. Trabajo de adhesión entre los asfaltos control y oxidados y distintas gravas	31
Figura 13. Adhesividad de asfaltos oxidados determinada mediante AFM	32
Figura 14. Valores de POTS para las combinaciones asfalto-agregado	33
Figura 15. Comportamiento asfaltos Original, RTFO y PAV 6 meses intemperie con respecto a su Componente Elástica y Viscosa y en función de la temperatura	34
Figura 16. Comportamiento del asfalto RTFO sometido a varios meses intemperie y a tratamiento térmico en el PAV, con respecto a la temperatura donde $G' = G''$	35
Figura 17. Curvas Maestras asfalto original, 6 meses intemperie y 1,2 y 3 ciclos de PAV	35
Figura 18. Curvas de Energía Disipada (a) y Ángulos de Fase (b) de asfaltos original, RTFO y PAV	36
Figura 19. Regiones del comportamiento viscoelástico en polímeros. Adaptado de Brinson & Brinson, 2015	39
Figura 20. Regiones del comportamiento viscoelástico del asfalto	40



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Área de las señales de los espectros FT-IR de las fracciones SARA de asfaltos _____	21
Tabla 2. Área de las señales de los espectros FT-IR de los asfaltos control y oxidados _____	23
Tabla 3. Parámetros de cristalito de los asfaltenos de los asfaltos control y oxidados _____	27
Tabla 4. Pérdidas y residuos de los termogramas de los asfaltos control y oxidados _____	28
Tabla 5. Energía superficial de los líquidos de prueba, asfaltos y agregados _____	29



## 1. Resumen ejecutivo

La oxidación del asfalto es un proceso que se da en el material debido a la exposición 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 ni discutido.

A nivel de laboratorio se aplican diversas técnicas que buscan simular el envejecimiento del asfalto. Entre ellas se encuentran los envejecimientos térmicos tales como mediante 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 (del inglés Pressure Aging Vessel). En tales procedimientos el material es sometido a temperaturas por encima de los 100 °C y en el caso de 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, variaciones en temperatura, 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 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.

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.

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.

Para un detalle bibliográfico referente a la oxidación, referirse a los informes de investigación previos (Villegas-Villegas et al., 2014; 2015).



## 2. Metodología

### 2.1. Acondicionamiento de las muestras de asfalto

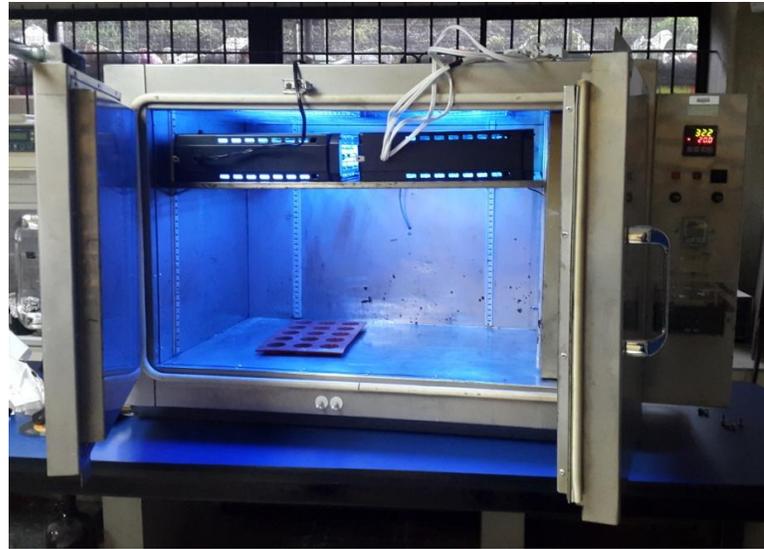
#### 2.1.1. Envejecimiento térmico

Las muestras de asfalto fueron sometidas a envejecimiento térmico, de acuerdo a la normativa propuesta por la metodología de diseño Superpave. En esta normativa se establece someter al asfalto a envejecimiento térmico en el horno rotatorio de película delgada (RTFO, del inglés Rolling Thin Film Oven) (ASTM D 2872). Tal procedimiento pretende simular el envejecimiento que le ocurre al material durante su almacenamiento, mezclado, colocación y compactación en carretera. 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) (ASTM D 6521). El envejecimiento en PAV es más severo que en el RTFO, ya que el asfalto es sometido a condiciones de temperatura y alta presión por un período largo. 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 en este estudio, 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.

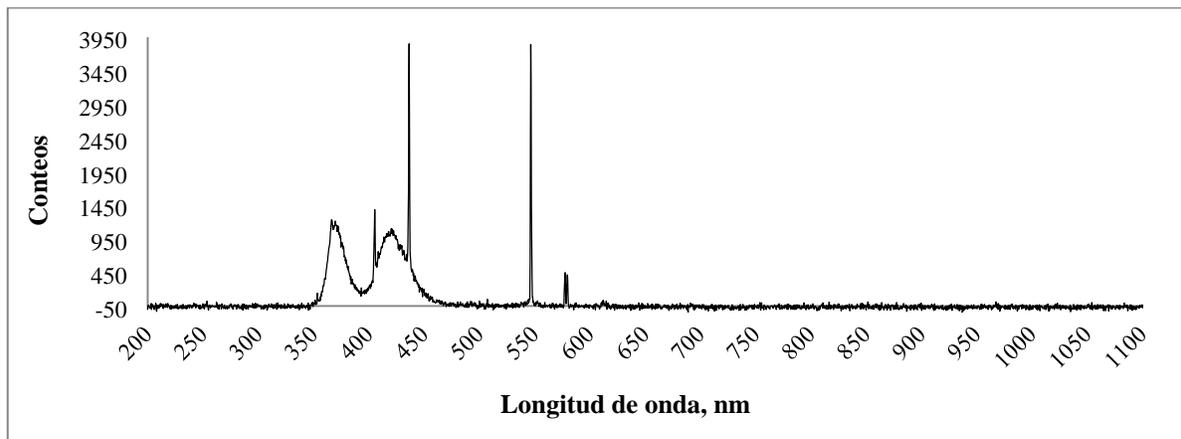
#### 2.1.2. Envejecimiento en la recámara UV

El envejecimiento térmico es aplicado internacionalmente como parte de la caracterización rutinaria del asfalto, por lo que es frecuentemente utilizado para predecir el desempeño que tendrá el material durante su vida útil. Sin embargo, este acondicionamiento es insuficiente puesto que no incluye ciertos factores que influyen de manera significativa a la oxidación del asfalto, tal como la radiación ultravioleta (UV) (Xiao et al., 2013; Xiao et al., 2015). Al respecto, el presente proyecto busca implementar un acondicionamiento integral del asfalto mediante la inclusión de la radiación UV en los procesos de envejecimiento.

La recámara UV (Figura 1) cuenta con una lámpara que emite longitudes de onda de 368 nm y 415 nm, aproximadamente. Tales emisiones fueron corroboradas con el Espectrofotómetro AvaSpec 3648, marca Avantes con accesorio coseno colector para fibra óptica (Figura 2).

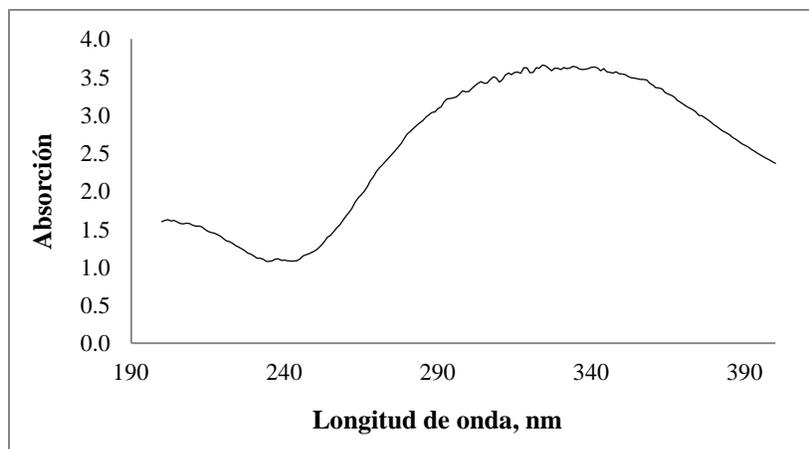


**Figura 1.** Recámara UV para el envejecimiento del asfalto



**Figura 2.** Espectro de emisión de la lámpara UV empleada en el envejecimiento del asfalto

Adicionalmente, se corroboró la absorción en esta región del espectro por parte del asfalto con el Espectrofotómetro L1050 High Performance, marca Perkin Elmer, utilizando una esfera integradora de 60 mm (Figura 3).



**Figura 3.** Espectro de absorción del asfalto en la región UV

De acuerdo con la Figura 3 el asfalto absorbe la radiación UV comprendida entre 250 nm y 400 nm, aproximadamente. Por lo tanto, se espera que las muestras absorban la radiación emitida por la lámpara durante el acondicionamiento en la recámara.

### 2.1.3. Envejecimiento a la intemperie

Las muestras de asfalto fueron colocadas en moldes (Figura 4.a) y serán expuestas a la intemperie (Figura 4.b) durante un período de cinco años (Villegas et al., 2015). 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 4.** 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

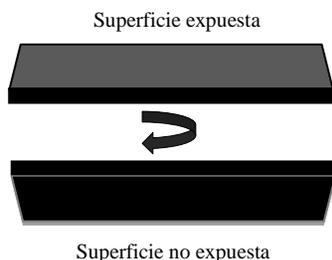
## 2.2. Separación de los componentes del asfalto

Las fracciones componentes del asfalto se separan mediante cromatografía de columna (ASTM D 4124). Brevemente, se colocan 1 g de asfalto en un balón de 500 mL y se adicionan 100 mL de heptano. La mezcla se agita con un agitador magnético y se mantiene en reflujo durante 3 horas. Transcurrido ese tiempo se deja la mezcla en reposo durante toda la noche. Luego, se procede a la separación de los asfaltenos, los cuales son insolubles en el heptano, mediante filtración. Se trasladan los asfaltenos a un balón previamente pesado y se secan a 100 °C hasta masa constante.

La separación de los maltenos en saturados, aromáticos y resinas tiene lugar en una columna de cromatografía empacada con alúmina básica tipo II activada previamente en una mufla a 450 °C. La columna se humedece con heptano y la mezcla de maltenos es transferida cuidadosamente. La fracción de saturados eluye de la columna con heptano, seguidamente la fracción de aromáticos eluye con una mezcla tolueno-metanol y, finalmente, la fracción de resinas eluye con tricloroetileno. Cada fracción es recogida individualmente en un balón y el disolvente en exceso se evapora en un rotavapor. La fracción reducida es trasladada cuantitativamente a un balón previamente pesado y se evapora nuevamente el disolvente en exceso en el rotavapor. Finalmente, los balones con cada fracción son calentados a 100 °C hasta masa constante. Cada muestra de asfalto se separó por duplicado en las fracciones correspondientes.

## 2.3. 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 en térmicamente y en la recámara UV 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 5). Se realizaron al menos siete repeticiones por lado de la película, con el objetivo de obtener buena repetibilidad de los resultados.



**Figura 5.** Representación de las superficies expuesta y no expuesta de la película de asfalto envejecida a la intemperie.

## 2.4. Difracción de rayos X

Las muestras de asfaltenos correspondientes al asfalto control, al asfalto envejecido térmicamente (en RTFO y en RTFO + PAV) y al asfalto envejecido a la intemperie durante seis meses se analizaron con el equipo difracción de rayos X en polvos marca Bruker, modelo D8 Advance. Se utilizó una fuente de  $\text{CuK}\alpha$  1- $\alpha_2$ , con configuración Bragg Bentano y detector lineal



Lynx-eye, con una longitud de onda de la fuente de Cu de 1.54. Se realizaron barridos en  $2\theta$  de  $5^\circ$  a  $40^\circ$  con un incremento de  $0.019^\circ$  por paso y una velocidad por paso equivalente de 384 s.

## 2.5. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico de los asfaltos se llevó a cabo en un equipo TGA marca TA Instruments, modelo Q5000. Se realizó para cada muestra una rampa de temperatura desde los  $40^\circ\text{C}$  hasta los  $1000^\circ\text{C}$  con una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  y nitrógeno UAP como gas de arrastre. Los termogramas fueron analizados con el software TA Universal Analysis, el cual permite cuantificar la pérdida de masa de la muestra conforme varía la temperatura. Las mediciones se realizaron por duplicado para cada muestra.

## 2.6. Propiedades de superficie

### 2.6.1. Energía superficial

La estimación de la energía superficial de los asfaltos se realizó mediante la obtención del ángulo de contacto formado entre la superficie sólida del material de interés y una gota de un disolvente determinado. La superficie de asfalto se preparó al calentar una porción de la muestra hasta que estuviese fluida, se vertió sobre un portaobjetos limpio y seco y se introdujo en el horno a  $100^\circ\text{C}$  hasta que la película de asfalto resultante fuese homogénea y lisa. Se dejó enfriar la muestra a temperatura ambiente en una desecadora. Tanto los disolventes requeridos como las películas de asfalto se mantuvieron a  $20^\circ\text{C}$  al menos 24 horas antes de cada medición (Aguiar-Moya et al., 2016).

La relación entre el ángulo de contacto y la energía superficial está dada por la Ecuación 1. (van Oss, Chaudhury & Good, 1988).

$$\gamma_l^T (1 + \cos\theta_{sl}) = 2(\gamma_l^{LW} \gamma_s^{LW})^{1/2} + 2(\gamma_l^+ \gamma_s^-)^{1/2} + 2(\gamma_l^- \gamma_s^+)^{1/2} \quad (\text{Ecuación 1})$$

donde los subíndices  $l$  y  $s$  se refieren al líquido y al sólido,  $\theta_{sl}$  es el ángulo de contacto formado entre el sólido y la gota del líquido,  $\gamma_l^T$  es la energía superficial total del disolvente empleado,  $\gamma_l^{LW}$ ,  $\gamma_l^+$  y  $\gamma_l^-$  son los componentes dispersivo, ácido y básico de la energía superficial, respectivamente. Dado que la Ecuación 1 tiene tres incógnitas (correspondientes a los componentes de la energía superficial del sólido), es necesario emplear un mínimo de tres disolventes para obtener un sistema de tres ecuaciones que pueda ser resuelto con una matriz (Hefer, Bhasin & Little, 2006; Arabani & Hamed, 2011; Wei & Zhang, 2012; Nejad, Hamed & Azarhoosh, 2013).

Los ángulos de contacto obtenidos corresponden al promedio de al menos siete repeticiones por cada disolvente.

### 2.6.2. Análisis microestructural

La topología de los asfaltos analizados fue obtenida con un Microscopio de Fuerza Atómica (AFM, del inglés Atomic Force Microscope) marca Witec, modelo Alpha 300. Las mediciones se llevaron a cabo en modo de fuerza pulsada. La preparación de las muestras consistió en aplicar una pequeña cantidad de muestra sobre un portaobjetos limpio y seco, el cual fue introducido en el

horno a 163 °C durante 4 minutos, para asegurar la homogeneidad de la película. Las muestras se prepararon por duplicado y se mantuvieron a temperatura ambiente y dentro de una desecadora hasta el momento de la medición.

## 2.7. Fuerza de Adherencia del Bitumen

El ensayo de Fuerza de Adherencia del Bitumen (BBS, del inglés Bitumen Bond Strength) se llevó a cabo de acuerdo a la normativa AASHTO TP-91 (2013), utilizando un instrumento evaluador de la adherencia neumática a la tensión (PATTI, del inglés Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument). El ensayo tiene como objetivo evaluar la adhesión de una película de asfalto sobre la superficie de agregado, mediante la cuantificación de la fuerza requerida para separar ambos materiales.

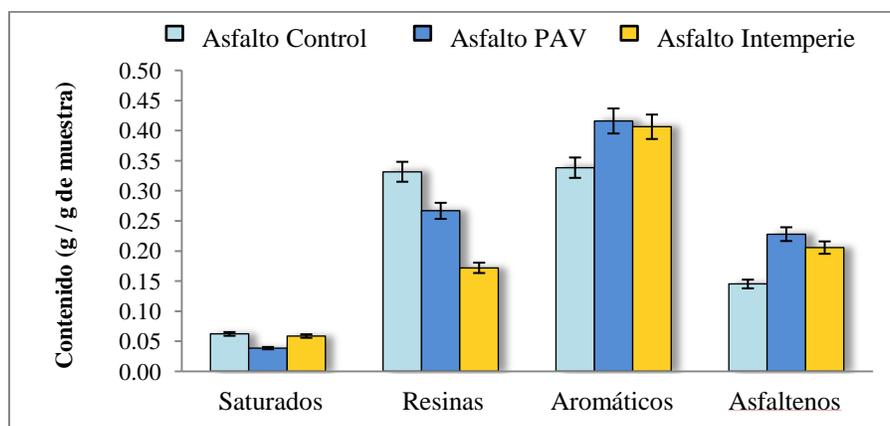
Las muestras de agregado tipo grava se obtuvieron al extraer núcleos de las piedras correspondientes, los cuales fueron rebanados y pulidos con una lija 280 para asegurar la uniformidad de la superficie. Las muestras fueron lavadas con agua destilada y colocadas en el baño ultrasónico durante 1 hora para remover contaminantes remanentes en la superficie.

Por otro lado, en un tornillo metálico se pesó ( $0.40 \pm 0.05$ ) g de las muestras de asfalto y estos fueron presionados sobre la superficie de agregado. Las muestras se prepararon por triplicado para asegurar repetibilidad en las mediciones.

## 3. Resultados y Discusión

### 3.1. Separación de los componentes del asfalto

Los resultados de la separación del asfalto en las diferentes fracciones SARA se ilustran en la Figura 6.



**Figura 6.** Contenido de las fracciones SARA en las muestras de asfalto control y oxidados.

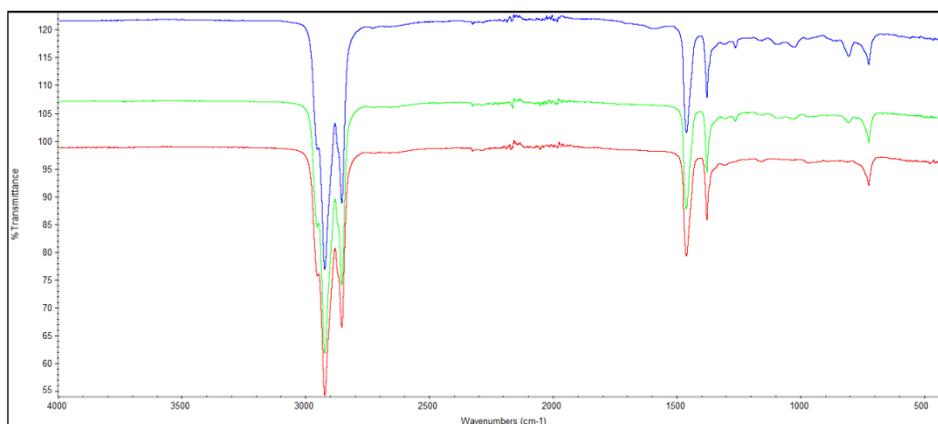
De acuerdo a la Figura 6 se aprecia que el envejecimiento térmico (PAV) provoca una pérdida de los compuestos saturados del asfalto. Por el contrario, la oxidación a la intemperie no presenta un cambio significativo en el contenido de esta fracción. Tales resultados son esperables debido a que

la oxidación en el horno PAV se lleva a cabo bajo condiciones severas de presión y temperatura, por lo que la pérdida de componentes volátiles como los saturados puede darse en mayor medida luego de este procedimiento. En contraste, la oxidación a la intemperie durante seis meses ocurre a temperatura ambiente, por lo que no se espera una degradación térmica apreciable del material durante este tiempo. Por otro lado, se observa una disminución en el contenido de resinas tanto para el asfalto oxidado térmicamente como para el oxidado al ambiente. De igual manera, se aprecia un aumento en la cantidad de aromáticos y asfaltenos luego de que el asfalto es sometido a ambos tipos de envejecimiento. Las razones de los cambios observados serán detalladas en la siguiente sección.

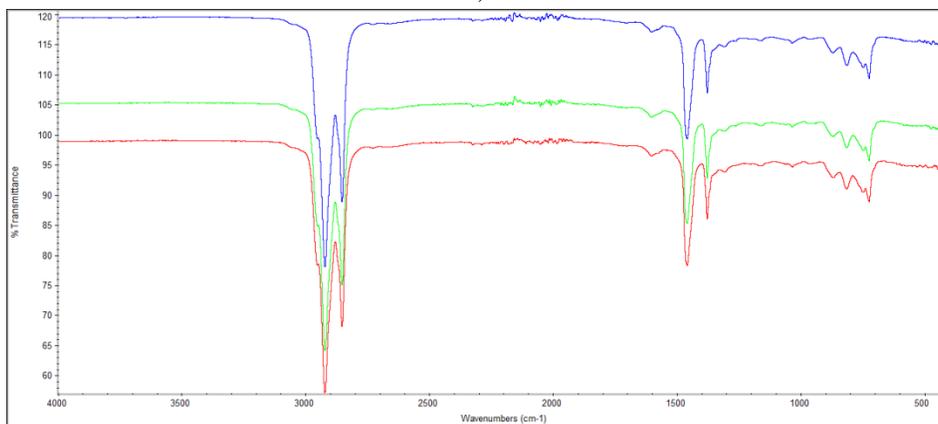
## 3.2. Espectrometría de absorción en el infrarrojo

### 3.2.1. Fracciones SARA

Los espectros de infrarrojo de las fracciones SARA de los asfaltos control y oxidados se encuentran en la Figura 7.

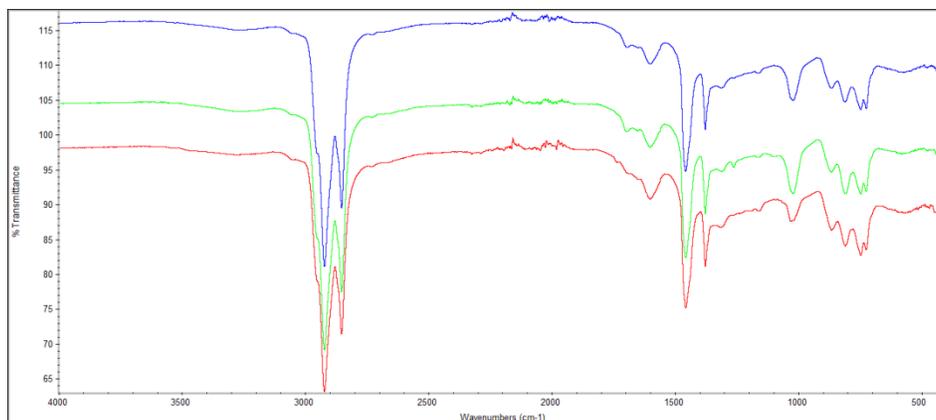


a)

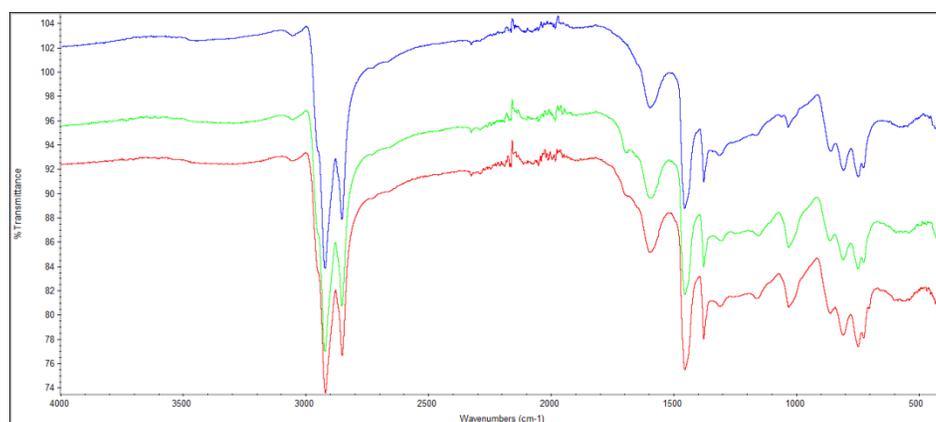


b)

**Figura 7.** Espectros de absorción en el infrarrojo de a) saturados; b) aromáticos; c) resinas y d) asfaltenos de las muestras de asfalto control (azul), PAV (verde) y oxidado a la intemperie (rojo)



c)



d)

**Figura 7. Cont.**

Las señales de interés corresponden a aquellas que sirvan como indicativo de la oxidación del material, tales como las bandas de hidroxilo ( $3500\text{ cm}^{-1}$ ) (Bruice, 2007), carbonilo ( $1700\text{ cm}^{-1}$ ) y sulfóxidos ( $1030\text{ cm}^{-1}$ ). Dichas bandas se relacionan con el grado de oxigenación producido en el asfalto tras la oxidación (Petersen, 2009; Feng et al., 2012; Feng et al., 2013; Xiao et al., 2013). Además, se consideran las bandas relacionadas con la aromaticidad del material ( $3050\text{ cm}^{-1}$ ) (Bruice, 2007), así como el contenido de enlaces dobles ( $1600\text{ cm}^{-1}$ ), tales tipos de enlaces están relacionados con la rigidez de las moléculas, por lo que se espera que estas bandas crezcan conforme avance el proceso de oxidación (Yang et al., 2015). De forma similar, el contenido de enlaces C-H ( $2800$  y  $2900\text{ cm}^{-1}$ ) es indicativo de la saturación del material (cantidad de enlaces simples) y está relacionado con la flexibilidad de las moléculas (Liu et al., 1998).



**Tabla 6.** Área de las señales de los espectros FTIR de las fracciones SARA de asfaltos\*

Asfalto	Señales, cm <sup>-1</sup>						
	3500	3050	2900	2800	1700	1600	1030
<b>Saturados</b>							
Control	-	-	8.06±0.64	2.600±0.096	-	-	-
PAV	-	-	8.470±0.024	2.708±0.021	-	-	-
6 Meses	-	-	8.12±0.66	2.60±0.15	-	-	-
<b>Aromáticos</b>							
Control	-	0.0239±0.0026	8.110±0.025	2.601±0.020	-	0.2854±0.0054	0.063±0.020
PAV	-	0.0188±0.0018	8.169±0.056	2.5910±0.0095	0.0122±0.0031	0.2883±0.0071	0.0629±0.0023
6 Meses	-	0.0222±0.0039	8.01±0.53	2.56±0.17	0.0167±0.0048	0.292±0.021	0.084±0.018
<b>Resinas</b>							
Control	0.82±0.15	0.0351±0.0098	7.2±1.6	2.30±0.48	0.148±0.013	0.71±0.10	1.65±0.32
PAV	0.82±0.14	0.0325±0.0074	7.0±1.7	2.15±0.46	0.171±0.034	0.68±0.14	1.52±0.35
6 Meses	0.80±0.12	0.0389±0.0016	5.93±0.29	1.855±0.079	0.0715±0.0073	0.754±0.016	0.624±0.054
<b>Asfaltenos</b>							
Control	0.677±0.029	0.212±0.042	4.29±0.25	1.349±0.093	-	2.26±0.37	0.227±0.012
PAV	1.33±0.57	0.153±0.013	4.52±1.2	1.35±0.31	0.180±0.039	1.269±0.086	0.971±0.098
6 Meses	0.97±0.17	0.140±0.027	3.49±0.59	1.07±0.15	0.079±0.017	1.10±0.13	0.73±0.10

\*El área reportada es el promedio de al menos tres réplicas. Cada valor está acompañado de su respectiva incertidumbre a un 95% de confianza

De acuerdo a la Figura 7a, es posible observar la poca complejidad de las moléculas de saturados, dadas las pocas bandas presentes en el espectro FTIR de tal fracción. Las bandas presentes son propias de compuestos hidrocarbonados, los cuales debido a su naturaleza química, son poco propensos a la oxidación. La afirmación anterior es corroborada con los datos presentados en la Tabla 1, donde se compara el área de las señales correspondientes a las vibraciones C-H (2900-2800 cm<sup>-1</sup>) del asfalto control y los asfaltos envejecidos. Los datos indican que no hay cambios significativos en el área de las señales de los espectros de asfaltos oxidados con respecto al control, por lo que el contenido de enlaces C-H en los saturados no parece verse afectado por los acondicionamientos.

En el caso de los aromáticos, el cambio más evidente que producen los acondicionamientos es el aumento en el grupo funcional carbonilo, el cual aparece alrededor de 1700 cm<sup>-1</sup> (Figura 7b). Se observa para esta fracción que el envejecimiento térmico provoca una disminución en la aromaticidad de las moléculas, evidenciada por una reducción en el área de la señal localizada a 3050cm<sup>-1</sup>. Tal cambio está acompañado por un aumento en la cantidad de enlaces C-H (2900 cm<sup>-1</sup>), según se indica en la Tabla 1. Por otro lado, el envejecimiento a la intemperie provoca la disminución de la cantidad de enlaces C-H (2900 cm<sup>-1</sup>), la cual está acompañada por el aumento en la cantidad de carbonilos, mencionada anteriormente. Es posible inferir que las moléculas de aromáticos no son sensibles al tipo de acondicionamiento al que es sometido el asfalto, puesto que se observa que tanto el envejecimiento térmico como a la intemperie provocan cambios químicos semejantes en esta fracción. Es importante destacar que el aumento en la cantidad de aromáticos observado tras la separación en sus componentes SARA (Figura 6) corresponde a un aumento en el peso de esta fracción, debido a la incorporación de átomos de oxígeno en las moléculas. Además, no se observa una diferencia significativa entre el contenido de aromáticos del asfalto envejecido en PAV y del asfalto envejecido a la intemperie (Figura 6), lo cual es consistente con la escasa diferencia en las transformaciones químicas (observada en los espectros FTIR) producidas tras ambos acondicionamientos.



Por su parte, en las resinas (Figura 7c) el envejecimiento térmico provoca una disminución en la aromaticidad, acompañada por un aumento en la cantidad de carbonilos. Lo anterior sugiere que, al igual que en los aromáticos, el envejecimiento térmico en horno PAV produce una mayor oxigenación de las moléculas, a partir de la reducción de la aromaticidad de las mismas. Por el contrario, el envejecimiento a la intemperie parece transformar en mayor medida esta fracción. Según los datos de la Tabla 1, se observa un aumento en la cantidad de enlaces dobles, evidenciado por una mayor área de la señal localizada a  $1600\text{ cm}^{-1}$ , la cual es correspondiente a la disminución en la cantidad de enlaces C-H ( $2900\text{ cm}^{-1}$ ). Sin embargo, este tipo de envejecimiento provoca una disminución significativa en la cantidad de compuestos oxigenados, tales como carbonilos y sulfóxidos. Las observaciones anteriores sugieren que la disminución en el contenido de las resinas (Figura 6) corresponde a una disminución en el peso de la fracción, debida a la pérdida significativa de átomos de oxígeno y a una posible condensación de las moléculas.

De acuerdo a la Figura 7.d y los datos de la Tabla 1, los asfaltenos son la fracción más sensible a la oxidación, puesto que exhiben cambios significativos en casi todas las bandas de interés. Lo anterior corresponde a que las moléculas de asfaltenos poseen sitios más reactivos, tales como zonas de alta densidad electrónica (insaturaciones) y zonas en las que se podrían formar radicales terciarios y estables. Los envejecimientos térmico y a la intemperie provocan un aumento en la cantidad de grupos hidroxilo ( $\text{OH}$ ), evidenciada por un aumento en el área de la señal a  $3500\text{ cm}^{-1}$ . Igualmente, se da la aparición de carbonilos y el aumento en la cantidad de sulfóxidos, principalmente tras el envejecimiento térmico. Además, se observa una reducción en la aromaticidad, acompañada por la disminución en la ocurrencia de enlaces dobles C=C, tras ambos acondicionamientos. En general, la oxigenación de las moléculas de asfaltenos que tiene lugar tras la oxidación causa un aumento en el peso de las mismas, por lo que se percibe un aumento en la cantidad de esta fracción tras la separación por cromatografía (Figura 6). La observación anterior es importante, puesto que el aumento en la cantidad de asfaltenos es relacionado frecuentemente con la transformación química de las resinas en éstos (Moschopedis & Speight, 1975; Dehouche, Kaci & Mokhtar, 2012; Qin et al., 2014; Mousavi et al., 2016). Sin embargo, los resultados sugieren que lo que ocurre corresponde a un aumento en el peso de las moléculas, como se señaló anteriormente, acompañado por la redistribución de las fracciones, producto de la pérdida constante de compuestos volátiles.

En resumen, los datos incluidos en la Figura 7 y la Tabla 1 evidencian que cada fracción tiene una respuesta diferente ante la oxidación: las moléculas constituyentes de las fracciones tienen naturaleza química distinta, la cual determina su reactividad. Asimismo, los dos tipos de envejecimiento empleados parecen tener efectos distintos en la oxidación del material. La explicación a estas observaciones será comprendida en las siguientes secciones.

### 3.2.2. Asfaltos oxidados

Los cambios químicos que le ocurren al asfalto tras el envejecimiento fueron cuantificados a partir del área de las señales de los espectros FTIR indicadas en la sección anterior. Los resultados se enlistan en la Tabla 2 y son discutidos en las siguientes sub-secciones.



**Tabla 7.** Área de las señales de los espectros FT-IR de los asfaltos control y oxidados\*

Asfalto	Señales, cm <sup>-1</sup>						
	3500	3050	2900	2800	1700	1600	1030
<b>Control</b>	0.193±0.067	0.0292±0.0019	8.37±0.71	2.76±0.19	0.0100±0.0064	0.758±0.035	0.107±0.038
<b>RTFO</b>	0.164±0.036	0.0281±0.0028	8.61±0.15	2.832±0.037	0.0192±0.0047	0.758±0.010	0.1944±0.0037
<b>PAV (1 Ciclo)</b>	0.382±0.087	0.0281±0.0018	8.36±0.21	2.735±0.066	0.1292±0.0050	0.664±0.072	0.672±0.040
<b>PAV (2 Ciclos)</b>	0.54±0.15	0.0272±0.0032	8.07±0.43	2.64±0.14	0.323±0.060	0.656±0.035	1.025±0.065
<b>PAV (3 Ciclos)</b>	0.389±0.089	0.0248±0.0039	7.1±1.0	2.33±0.34	0.399±0.054	0.644±0.084	0.92±0.14
<b>6 meses intemperie (superficie expuesta)</b>	5.25±0.83	0.0426±0.0083	4.1±1.1	1.31±0.37	2.96±0.45	1.52±0.29	1.388±0.204
<b>6 meses intemperie (superficie no expuesta)</b>	0.335±0.045	0.0330±0.0023	8.60±0.20	2.835±0.052	0.073±0.011	0.799±0.016	0.543±0.022
<b>Mezcla**</b>	0.358±0.061	0.02993±0.00076	8.536±0.075	2.788±0.020	0.106±0.013	0.717±0.017	0.738±0.062
<b>1 año exposición a UV</b>	0.608±0.044	0.0267±0.0040	8.36±0.12	2.694±0.019	0.270±0.015	0.5577±0.0087	0.889±0.012

\*El área reportada es el promedio de al menos siete réplicas. Cada valor está acompañado de su respectiva incertidumbre a un 95% de confianza

\*\*La mezcla se preparó al calentar y homogenizar la lámina de asfalto de modo que se mezclaran las superficies expuesta y no expuesta

### Envejecimiento a la intemperie

De acuerdo a la Tabla 2, es posible observar que la superficie de asfalto directamente expuesta a las condiciones ambientales está significativamente más oxidada que el asfalto envejecido en RTFO, el cual corresponde a la condición inicial del asfalto. Los datos muestran un incremento en los grupos funcionales oxigenados, tales como hidroxilo, carbonilo y sulfóxido. Además, se observa un aumento en la cantidad de enlaces dobles y de la aromaticidad del asfalto, acompañados por una reducción en la cantidad de enlaces C-H. Tales cambios contribuyen a incrementar la rigidez del asfalto: las moléculas con un mayor contenido de insaturaciones y aromaticidad son más rígidas. Por otro lado, la superficie de asfalto no expuesta a las condiciones ambientales muestra diferencias significativas (con respecto al asfalto oxidado en RTFO) en la incidencia de especies oxigenadas y enlaces dobles. Lo anterior sugiere que el oxígeno del aire es capaz de penetrar en la película de asfalto, causando la oxigenación de las moléculas situadas en la superficie no expuesta. De igual forma, la radiación UV, responsable de la aparición de insaturaciones en las moléculas de asfalto, parece penetrar lo suficiente en la película. Por tanto, la superficie no expuesta de asfalto muestra una mayor incidencia en la cantidad de enlaces dobles presentes en el material.

### Comparación entre envejecimiento térmico (PAV) y a la intemperie

Al comparar el grado de oxidación de la superficie de asfalto expuesta a la intemperie con el grado de oxidación obtenido luego del envejecimiento térmico (RTFO+PAV), es posible notar un aumento en la cantidad de hidroxilos, carbonilos y sulfóxidos; así como un incremento en la aromaticidad y cantidad de enlaces dobles, acompañado por el respectivo descenso en la cantidad de enlaces simples. Estos resultados sugieren que la superficie del asfalto expuesta a las condiciones ambientales durante un corto período (seis meses) experimenta una oxidación más severa que la obtenida tras el procedimiento PAV. Con respecto a la superficie no expuesta de asfalto, se observó un aumento en la aromaticidad y en la cantidad de enlaces dobles, mientras que el contenido de compuestos oxigenados es menor para esta superficie. Las observaciones anteriores sugieren que el



envejecimiento térmico (PAV) simula de manera incompleta la oxidación que el asfalto experimenta bajo condiciones ambientales. Es decir, el procedimiento térmico promueve la formación de compuestos oxigenados en el asfalto, pero es ineficiente simulando la aparición de enlaces dobles y aromaticidad en el material. De hecho, al calentar y mezclar la película de asfalto oxidada a la intemperie, se obtiene un asfalto homogéneo (identificado como “Mezcla” en la Tabla 2), del cual se obtuvo espectros FTIR que fueron comparados con los del asfalto envejecido en PAV. Tras la comparación se observó que efectivamente el envejecimiento a la intemperie promueve la aromaticidad del asfalto, mientras que el PAV promueve la oxigenación, evidenciada por un mayor contenido de carbonilos. Para reforzar estas afirmaciones, es necesario comparar cuantitativamente el espectro del asfalto control y el del asfalto oxidado en PAV: la única diferencia significativa corresponde al incremento en los compuestos oxigenados formados luego del envejecimiento térmico. Tales diferencias pueden atribuirse a que las condiciones severas de presión y temperatura a las que es sometido el asfalto en el horno PAV incitan las reacciones de oxigenación en el material. Asimismo, es necesario resaltar que el procedimiento PAV no considera el efecto de la radiación UV sobre la oxidación del asfalto. En consecuencia, tal procedimiento no considera la foto-oxidación que puede ocurrir en el material, la cual promueve la formación de enlaces dobles, compuestos aromáticos y reacciones radicalarias.

De manera adicional, el asfalto fue sometido a 3 y 5 ciclos consecutivos de PAV, las señales observadas en los espectros de FTIR correspondientes fueron cuantificadas y comparadas con aquéllas del asfalto oxidado a la intemperie. Se encontró que los 3 y 5 ciclos de PAV no son capaces de inducir la formación de compuestos oxigenados en la cantidad en la que se observan en la superficie del asfalto expuesta a la intemperie. Lo anterior sugiere que aún después de 5 ciclos consecutivos de PAV no es posible alcanzar el grado de oxidación obtenido tras 6 meses de exposición a las condiciones ambientales. De hecho, incluso la superficie no expuesta del asfalto muestra un mayor contenido de enlaces dobles y especies aromáticas que el asfalto sometido a 3 y 5 ciclos de PAV.

En resumen, los resultados del análisis de los espectros de infrarrojo tanto de las fracciones SARA como de los asfaltos oxidados sugieren que el envejecimiento térmico tiene un mayor efecto en la oxigenación de las moléculas y en la reducción en la aromaticidad. Lo anterior puede atribuirse a las condiciones a las que tiene lugar el envejecimiento en horno PAV: alta presión de aire y la temperatura elevada podrían inducir la ruptura de enlaces dobles. Además, el aire contiene oxígeno, responsable de la oxidación (oxigenación) observada en las moléculas. Por otro lado, este procedimiento no considera la foto-oxidación del asfalto inducida por la radiación UV, la cual incrementa la aparición de insaturaciones y especies aromáticas, relacionadas con una mayor rigidez en el asfalto.



### Envejecimiento en la recámara UV

La simulación de la oxidación del asfalto por efecto de la radiación UV se logró en la recámara UV. El tiempo de exposición al que fueron sometidas las muestras de asfalto fue tal que simulara un año de exposición a la radiación solar. Los resultados de la Tabla 2 muestran que el asfalto expuesto a radiación de 368 nm tiene un mayor contenido de hidroxilos, carbonilos y sulfóxidos, comparado con el asfalto control. Adicionalmente, se observa que el asfalto oxidado en la recámara presenta una mayor ocurrencia de compuestos oxigenados (hidroxilos, carbonilos y sulfóxidos) que el asfalto oxidado en el PAV. Lo cual sugiere que la oxidación que alcanza el asfalto tras la exposición a este tipo de radiación resulta ser más severa que aquella alcanzada en PAV. Por otro lado, las diferencias observadas con respecto al asfalto oxidado a la intemperie (superficie expuesta) muestran que el grado de oxidación alcanzado por el asfalto bajo condiciones ambientales es significativamente más alto que el alcanzado en la recámara UV. Lo anterior sugiere que, a pesar de parecer un procedimiento más severo que el envejecimiento térmico, se deben incluir ciertos ajustes a la oxidación en la recámara UV, tales como el empleo de lámparas de diferentes longitudes de onda, aplicación de temperatura variable o incluso realizar una combinación entre envejecimiento térmico y foto-oxidativo.

### 3.3. Difracción de rayos X

La técnica de difracción de rayos X en polvo fue utilizada para analizar el efecto de la oxidación sobre las dimensiones de la celda unidad de asfalteno (parámetros de cristalito): aromaticidad ( $f_a$ ), distancia entre láminas aromáticas ( $d_m$ ), distancia entre porciones saturadas (cadenas alifáticas) ( $d_\gamma$ ), altura del apilamiento de las láminas aromáticas ( $L_c$ ) y el número de láminas aromáticas por apilamiento ( $M$ ). Los parámetros anteriores se describen de acuerdo a las siguientes ecuaciones (Siddiqui, Ali & Shirokoff, 2002).

$$f_a = A(\text{grafeno}) / [A(\text{grafeno}) + A(\gamma)] \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$d_m = \gamma / (2 \sin \theta) \quad (\text{Ecuación 3})$$

$$d_\gamma = 5\gamma / (8 \sin \theta) \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$L_c = 0.45 / B_{1/2} \quad (\text{Ecuación 5})$$

$$M = L_c / (d_m + 1) \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde  $A(\text{grafeno})$  y  $A(\gamma)$  son las áreas de las bandas de grafeno y gamma (Figura 8), respectivamente;  $\gamma$  es la longitud de onda de la lámpara  $\text{Cu K}\alpha$ ;  $\theta$  es el ángulo de Bragg y  $B_{1/2}$  es el ancho de la banda tomado a la mitad del máximo del pico. Para una mejor interpretación de los resultados, los parámetros de cristalito se ilustran en la Figura 9.

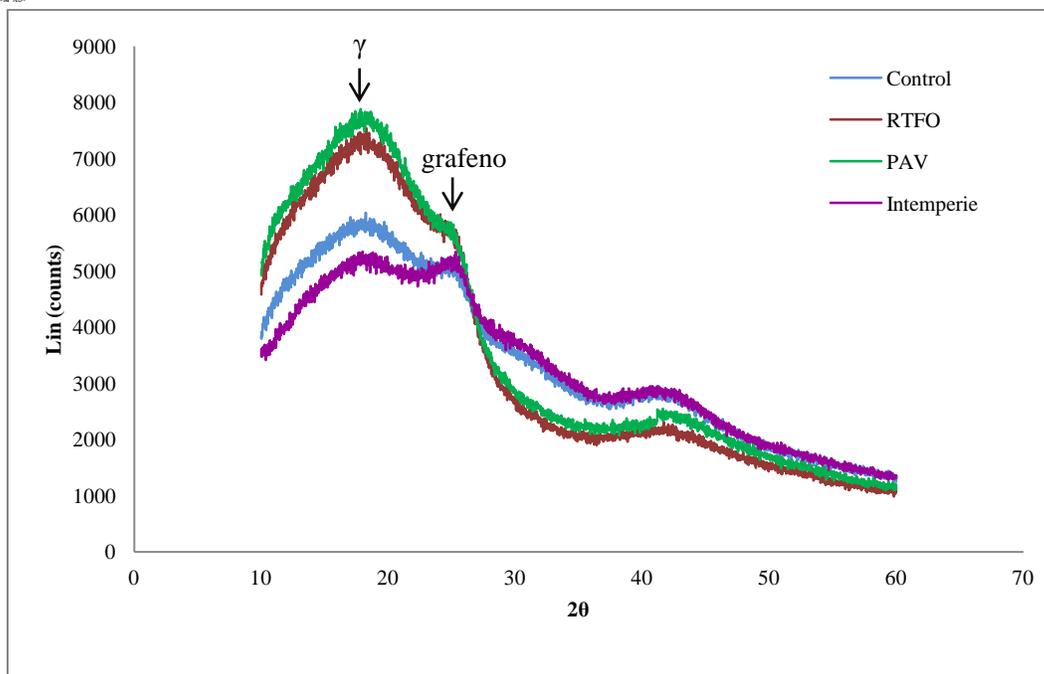


Figura 8. Difractogramas de los asfaltos control y oxidados

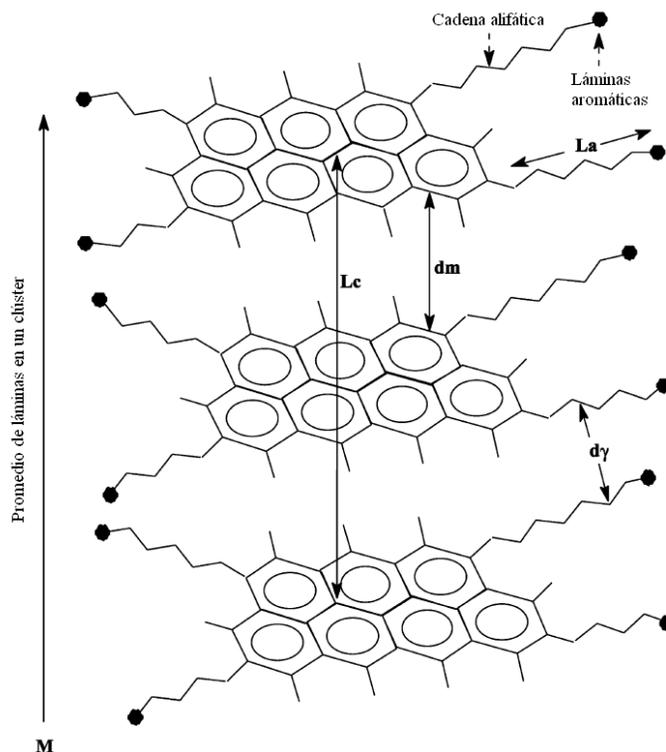


Figura 9. Representación de una sección transversal de clúster de asfalteno. Adaptado de Siddiqui, Ali & Shirokoff, 2002.



Los parámetros descritos anteriormente se calcularon para los asfaltenos del asfalto control y oxidados. Los resultados se enlistan en la Tabla 3.

**Tabla 8.** Parámetros de cristalito de los asfaltenos de los asfaltos control y oxidados

Asfalto	$f_a$	$d_m$ (Å)	$d_\gamma$ (Å)	$L_c$ (Å)	$M$
Control	0.2702	3.494	4.366	43.50	13.45
RTFO	0.1907	3.481	4.350	40.79	12.72
PAV	0.2031	3.541	4.426	40.43	12.42
Intemperie	0.3509	3.517	4.396	34.17	10.71

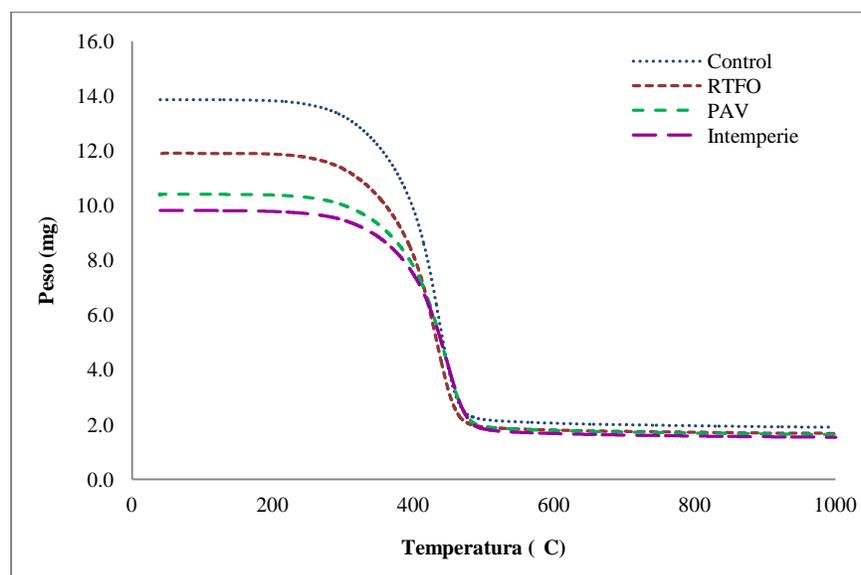
De acuerdo a la Tabla 3, se observa que la aromaticidad de los asfaltenos disminuye luego de que el asfalto es sometido a envejecimiento térmico. Por otro lado, los asfaltenos del asfalto oxidado a la intemperie muestran un aumento en la aromaticidad. Estas observaciones son consistentes con los resultados obtenidos con espectrometría IR, donde se concluyó que el procedimiento RTFO+PAV ocasiona la ruptura de enlaces dobles, lo que tiene como consecuencia una reducción en la aromaticidad del asfalto. Asimismo, se encontró que la oxidación bajo condiciones ambientales promueve la foto-oxidación del asfalto, la cual está relacionada con un aumento tanto en las insaturaciones como en la aromaticidad del material. Al tener en cuenta que la interacción aromática  $\pi$ - $\pi$  es la interacción principal entre moléculas de asfaltenos (Sedghi et al., 2013), un aumento en la aromaticidad a causa de la oxidación implicaría un aumento en el número y fuerza de las interacciones. Sin embargo, la estabilidad de tales interacciones está limitada por el impedimento estérico de las cadenas alifáticas laterales, las cuales según los datos de  $d_\gamma$  la Tabla 3 no parecen variar significativamente con la oxidación. Por lo tanto, los resultados sugieren que los cambios en el empaquetamiento de las moléculas de asfaltenos están determinados en gran medida por cambios en la aromaticidad de las mismas, entre otros factores que serán discutidos a continuación.

Los valores obtenidos de separación entre las láminas de asfaltenos,  $d_m$ , muestran que las moléculas se encuentran en estado de agregación, o empaquetamiento, puesto que la distancia entre ellas es menor a 8.5 Å (Sedghi et al., 2013). Es importante señalar que no se observan diferencias en la separación de las láminas conforme transcurre la oxidación. Las configuraciones en las que se da el empaquetamiento de asfaltenos abarcan el empaquetamiento paralelo (cara a cara), el apilamiento fuera de fase (paralelo fuera de fase) y el empaquetamiento borde-cara (forma de T) (Pacheco-Sánchez, Álvarez-Ramírez, & Martínez-Magadán, 2004; Andersen, 2005). Éste último es el más estable, sin embargo, conforme aumenta el número de anillos fusionados en las moléculas, las configuraciones restantes se vuelven más favorables (Sedghi et al., 2013). Sumado a esto y a la aromaticidad, un mayor contenido de heteroátomos, así como con un mayor peso molecular, hacen que los dímeros y trímeros de las moléculas de asfaltenos sean más estables (Rogel, 2000; Pacheco-Sánchez, Álvarez-Ramírez, & Martínez-Magadán, 2004; Takanohashi, Sato, & Tanaka, 2004). Los resultados de la espectrometría de IR (Tabla 1) sugieren que tras la oxidación hay un aumento en el contenido de oxígeno (heteroátomo) en las moléculas de asfaltenos, lo cual aumenta su peso molecular. Por ende, es de esperar que la oxidación tenga como consecuencia un aumento en la estabilidad de los empaquetamientos de las moléculas de asfaltenos. Estas observaciones podrían estar relacionadas con el número observado de moléculas por clúster de asfaltenos, así como en la altura resultante del clúster (parámetros  $M$  y  $L_c$  en la Tabla 3): los resultados indican que conforme

las muestras se oxidan, hay un menor número de moléculas empaquetadas y, por ende, la altura del clúster disminuye. Es decir, si las transformaciones químicas producidas tras la oxidación aumentan la estabilidad de los clústers de asfaltenos, estas transformaciones podrían estar influenciando la cantidad de moléculas empaquetadas, de forma que se logre una mayor estabilidad neta en el clúster. Las implicaciones que tengan estas conformaciones sobre el comportamiento mecánico del asfalto están aún en estudio.

### 3.4. Análisis termogravimétrico

Los resultados del análisis termogravimétrico de los asfaltos analizados se encuentran en la Figura 10 y en la Tabla 4.



**Figura 10.** Termogramas de los asfaltos control y oxidados

**Tabla 9.** Pérdidas y residuos de los termogramas de los asfaltos control y oxidados

Asfalto	Pérdida hasta 100°C (% en masa)	Desviación estándar (% en masa)	Residuo (% en masa)	Desviación estándar (% en masa)
Control	0.0067	0.0010	13.38	0.52
RTFO	0.001064	0.000027	13.97	0.17
PAV	0.0194	0.0096	15.96	0.30
Intemperie	0.018	0.012	15.83	0.27

De acuerdo con la Figura 10, los asfaltos presentan una sola pérdida de peso antes de los 400 °C, la cual está relacionada con la descomposición de los compuestos orgánicos que constituyen al material (Jiang et al., 2014). En la Tabla 4 se observan las pérdidas que tienen lugar hasta los 100°C, correspondientes a los componentes más volátiles del asfalto. El asfalto control experimenta mayor pérdida de peso que el asfalto envejecido en RTFO, probablemente porque durante este tipo de envejecimiento tiene lugar la pérdida de muchos compuestos volátiles en el asfalto. Por otro lado, se observa que los asfaltos envejecidos tanto en PAV como a la intemperie durante seis meses presentan una mayor pérdida de material antes de 100 °C, comparados con el asfalto control. Esto puede deberse a procesos térmicos en los que ocurre el rompimiento de



moléculas, volviéndolas más pequeñas y volátiles (Kuszewski, Gorman, & Kane, 1997). De manera adicional, se observa un aumento en el residuo conforme avanza el nivel de oxidación en el asfalto. En general, los resultados del análisis termogravimétrico muestran que no existe una diferencia significativa entre las pérdidas de masa que le ocurren al asfalto oxidado en PAV y el oxidado a la intemperie. Por tanto, estas observaciones son consistentes con los resultados obtenidos en las secciones anteriores, donde se sugiere que un período corto de exposición a las condiciones ambientales ocasiona un nivel de oxidación en el asfalto que asemeja a aquel alcanzado tras el envejecimiento en PAV.

### 3.5. Propiedades de superficie

#### 3.5.1. Energía superficial

Las propiedades de superficie de los disolventes utilizados en la medición de la energía superficial, así como los resultados obtenidos para los asfaltos analizados y distintas fuentes de agregado se enlistan en la Tabla 5.

**Tabla 10.** Energía superficial de los líquidos de prueba, asfaltos y agregados

Material	Identificación	$\gamma^{\text{Total}}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\gamma^{\text{LW}}$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\gamma^+$ (erg/cm <sup>2</sup> )	$\gamma^-$ (erg/cm <sup>2</sup> )
Líquido de prueba*	Agua	72.8	21.8	65.0	10.0
	Glicerina	64.0	34.4	16.9	12.9
	Etilenglicol	48.0	31.4	1.58	42.5
	Formamida	58.0	35.6	1.95	65.7
Asfalto	Control	15.6	11.3	4.17	1.14
	RTFO	15.8	13.0	3.11	0.661
	PAV	18.8	17.2	3.33	0.186
	6 Meses	17.8	13.4	4.19	1.116
Agregado	Grava 1	16.6	7.37	5.30	4.06
	Grava 2	18.3	16.9	2.11	0.217
	Grava 3	14.9	6.37	7.26	2.51

\*De acuerdo a la escala establecida por Della Volpe (Della Volpe y Siboni, 1997).

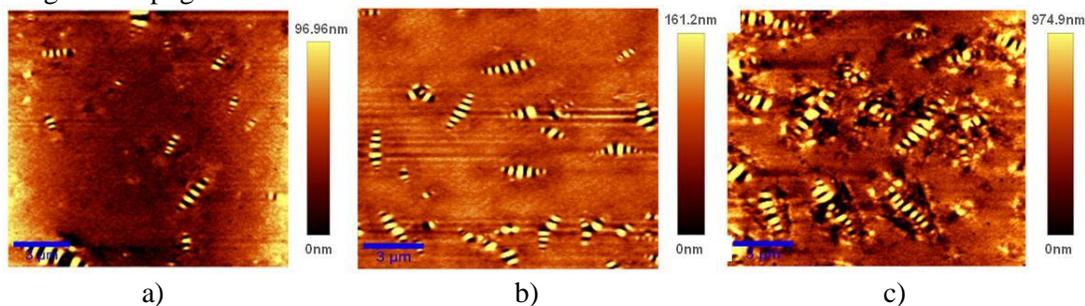
Los datos de energía superficial presentados en la Tabla 5 indican que la oxidación térmica del asfalto (RTFO y RTFO+PAV) tiene como consecuencia un aumento en la energía superficial total del asfalto. De manera individual, es posible observar que el componente dispersivo aumenta luego del envejecimiento térmico. Por otro lado, se observa una disminución en los componentes polares, particularmente en la basicidad del asfalto. Con respecto a la oxidación durante 6 meses a la intemperie, se observa igualmente un incremento en la energía superficial total del asfalto al compararlo con el asfalto control. En este caso, el componente dispersivo es el que experimenta un incremento, mientras que la acidez y la basicidad del asfalto permanecen invariables luego de este tipo de oxidación. Estos resultados sugieren que el envejecimiento térmico es más sensible a la transformación de los grupos polares. Sin embargo, nótese que un tras un período corto de envejecimiento a la intemperie, se tiene como resultado un asfalto cuyo valor de energía superficial total es cercano al del asfalto oxidado en PAV. Lo anterior apunta nuevamente a que el procedimiento PAV podría no estar simulando de forma eficiente las transformaciones químicas que le ocurren al asfalto durante la oxidación, y esto conlleva a una pobre predicción de propiedades fundamentales de una mezcla asfáltica, desde la compatibilidad asfalto-agregado y la susceptibilidad ante el daño por humedad, hasta el desempeño mecánico del ligante asfáltico. La carencia más importante de este tipo de envejecimiento es que omite el efecto de la radiación

ultravioleta sobre la oxidación del asfalto (Petersen, 2009). La radiación UV es crucial en las reacciones radicalarias que tienen lugar en los ligantes asfálticos durante su vida de servicio y se ha encontrado que la exposición a este factor genera asfaltos más rígidos, con menor capacidad mecánica (Xiao et al., 2013; Xiao et al., 2015).

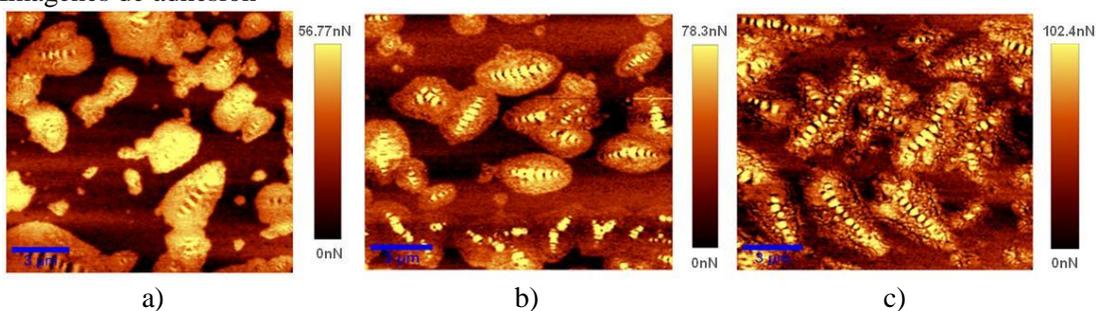
### 3.5.2. Análisis microestructural

En la Figura 11 se muestran las imágenes de microscopía de fuerza atómica de los asfaltos analizados.

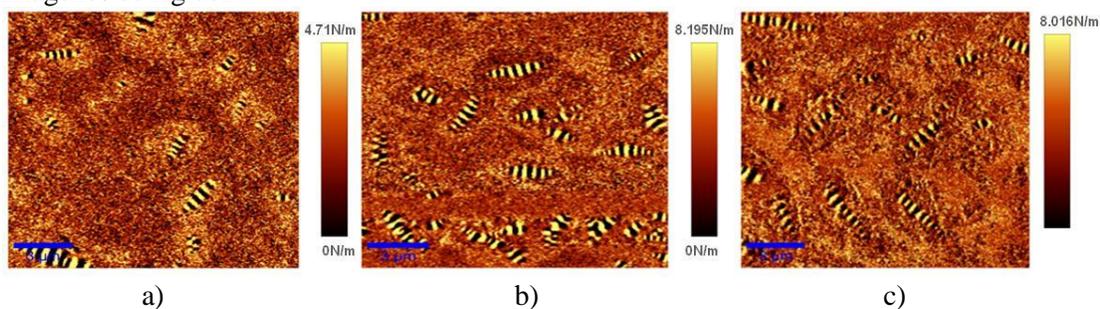
#### Imágenes Topográficas



#### Imágenes de adhesión



#### Imágenes de rigidez



**Figura 11.** Imágenes AFM de topología, adhesión y rigidez de los asfaltos a) control; b) PAV y c) intemperie

Se observa en la Figura 11 cómo la adhesión varía según los distintos elementos morfológicos del asfalto, que en este caso en particular, corresponde a un material multi-dominio (Aguiar et al., 2015). Se observa una catana fase (estructura “tipo abeja”) rodeada por la per-fase. La para-fase es el medio dispersante y la sal-fase es un dominio disperso de menor tamaño. Con el

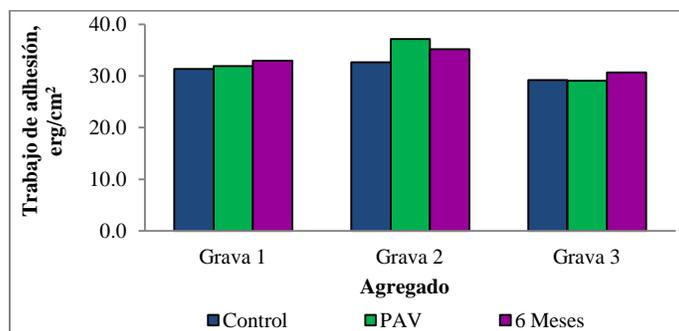
envejecimiento se observa un aumento en la catana-fase, que corresponde al dominio con mayor aporte a la adhesividad. Adicionalmente, se observa que tras la oxidación a la intemperie, la dimensión de la catana-fase se incrementa, lo cual está asociado con el incremento en la adhesividad de la muestra. La rigidez del asfalto se estimó con el AFM. Se puede observar en la Figura 11 que la oxidación incrementa la rigidez del material. Según la Figura 11, la catana-fase provee tanto adhesividad como rigidez al asfalto. Por tanto, un aumento en la extensión de la catana-fase tendría como consecuencia un aumento en la rigidez. Es importante resaltar que los cambios observados en la microestructura del asfalto son más evidentes para el material sometido a la oxidación a la intemperie. Lo anterior es esperado debido a las reacciones provocadas por la exposición a la radiación UV, las cuales no son consideradas en el envejecimiento térmico y que incrementan de manera significativa el nivel de oxidación del asfalto, como se ha mencionado.

### 3.5.3. Propiedades adhesivas de los asfaltos oxidados

A partir de los valores de la energía superficial de asfaltos y agregados es posible calcular la compatibilidad entre ambos, expresada como trabajo de adhesión,  $W_{AB}$  (Little & Bhasin, 2006) (Ecuación 7). En la Figura 11 se muestra el  $W_{AB}$  de las distintas combinaciones asfalto-agregado analizadas en este estudio.

$$W_{AB} = \gamma^A + \gamma^B - \gamma^{AB} \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde  $\gamma^A$  y  $\gamma^B$  representan la energía superficial del agregado y el asfalto, respectivamente;  $\gamma^{AB}$  es la energía de la interfaz asfalto-agregado.

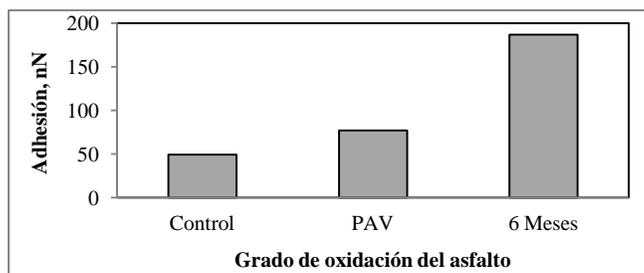


**Figura 12.** Trabajo de adhesión entre los asfaltos control y oxidados y distintas gravas

Es importante destacar que para que una combinación asfalto-agregado sea compatible, el valor del trabajo de adhesión debe ser tan alto como sea posible. Con base en este criterio y de acuerdo con la Figura 12, es posible observar que el asfalto control es el que posee una menor compatibilidad con los agregados. Lo cual es esperable debido a posee el menor valor de energía superficial. Con respecto a los asfaltos oxidados a la intemperie y en PAV, cuyos valores de energía superficial son similares, se observa que el primero presenta la mayor compatibilidad con dos de los tres agregados analizados y, por lo tanto, se espera que tenga mejores propiedades adhesivas. Además, es importante destacar que las interacciones dispersivas, es decir, aquellas que tienen lugar entre moléculas no polares, favorecen la adhesión entre el asfalto y el agregado (Baldi-Sevilla,

2015; Baldi-Sevilla et al., 2016). Por tanto, el aumento observado en la dispersividad del asfalto luego de los envejecimientos favorece la adhesión, tal como se observa en la Figura 12.

Además de la aproximación fisicoquímica de la adhesión de la interfaz asfalto-agregado, la adhesividad de los asfaltos oxidados y control se estimó con el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) en modo de Fuerza Pulsada. Los resultados que se encuentran en la Figura 13 permiten relacionar la adhesividad con la microestructura del asfalto.

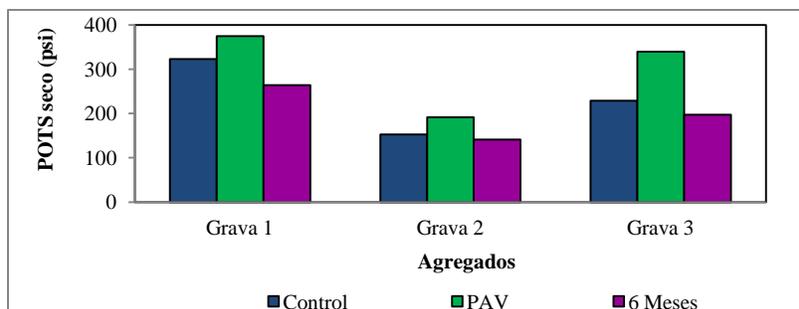


**Figura 13.** Adhesividad de asfaltos oxidados determinada mediante AFM

Según la Figura 13, los asfaltos con cierto grado de oxidación son más adhesivos: principalmente el ligante oxidado a la intemperie. Los resultados de la Figura 13 son consistentes con los valores calculados de trabajo de adhesión (Figura 12). Es importante destacar que estas técnicas permiten una estimación de la adhesión mediante las propiedades fisicoquímicas de los materiales, por lo que los resultados observados están ligados a las interacciones superficiales que se dan en el material.

#### 3.5.4. Evaluación mecánica de la adhesividad de asfaltos oxidados

Las transformaciones químicas que experimenta el material con la oxidación determinan de manera compleja sus propiedades adhesivas resultantes. Al respecto, es importante señalar que el proceso de adhesión entre el asfalto y el agregado va más allá de las interacciones fisicoquímicas. En la adhesión se involucran asimismo las propiedades físicas y termodinámicas de ambos materiales, tales como la porosidad y la forma del agregado, la rigidez del asfalto y la manera en la que éste disipa la energía en una mezcla asfáltica. Tales variables podrían causar desviaciones en el comportamiento del asfalto predicho a partir de su energía superficial y de su microestructura. Para evaluar este aspecto, se analizó la capacidad adhesiva de los asfaltos oxidados por medio del ensayo BBS. Los resultados obtenidos expresados como valores de POTS seco (del inglés Pull Off Tensile Strength) se ilustran en la Figura 14 y representan la fuerza requerida para separar al asfalto de la superficie del agregado, en condiciones secas. Por tanto, un mayor valor de POTS seco es indicativo de una mayor adhesión entre el asfalto y el agregado.



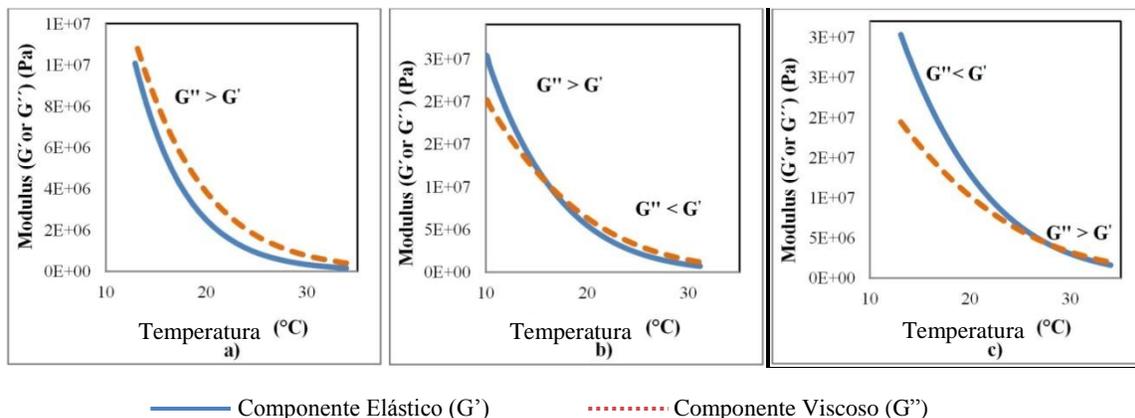
**Figura 14.** Valores de POTS para las combinaciones asfalto-agregado

Los datos obtenidos en  $W_{AB}$  y AFM sugieren que, desde el punto de vista termodinámico y micromecánico, la oxidación mejora la compatibilidad del asfalto con materiales silíceos, como las gravas. Por lo tanto, se espera que los asfaltos oxidados generen mayores POTS en la prueba BBS, comparados con el asfalto control. Este comportamiento se observa en la Figura 14, donde el asfalto PAV es el que genera los valores más altos de POTS. Sin embargo, se observa que el asfalto oxidado a la intemperie genera los valores de POTS más bajos, contrario a lo esperado. Lo anterior sugiere que de la calidad de la interfaz producida con este asfalto está determinada por otros factores, tales como la manera en la que el material disipa la energía al ser sometido a la tensión en el ensayo BBS.

### 3.6. Reología

#### 3.6.1. Reacciones reológicas del envejecimiento oxidativo

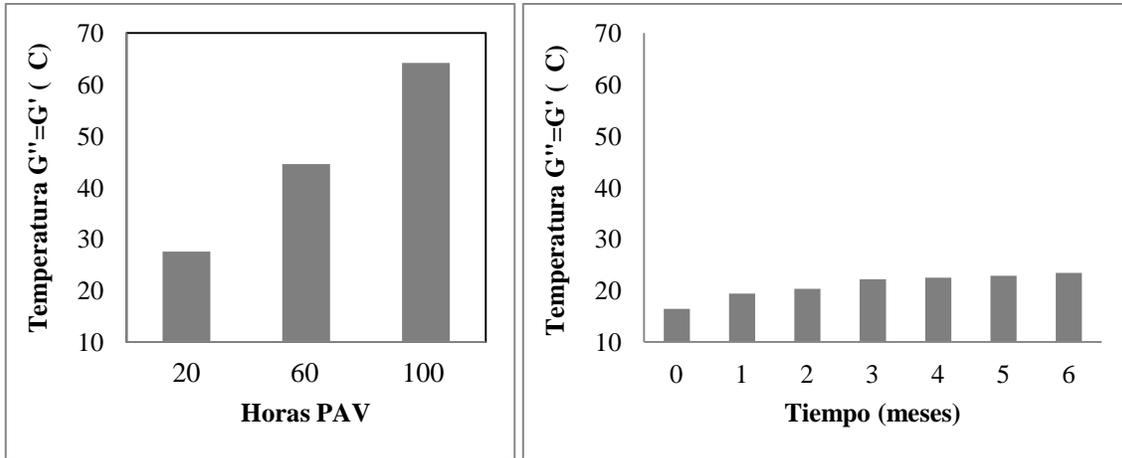
Para ilustrar el efecto del envejecimiento oxidativo en las regiones Glassy y de Transición, los valores de la componente elástica ( $G'$ ) y viscosa ( $G''$ ) del módulo dinámico del aglutinante a diferentes niveles de oxidación térmica fueron relacionados con la temperatura (Figura 15). Las temperaturas utilizadas en el análisis oscilaron entre 5 y 34 °C, el cual es considerado un rango adecuado de temperaturas intermedias a las que el aglutinante es sometido en el campo. En el caso del ligante original (Figura 15a), sólo se identificó la región de transición, lo cual indica que la reología se rige principalmente por el componente viscoso (para el intervalo de temperatura analizado). Sin embargo, a medida que avanza la oxidación, el componente elástico se hace más importante: se encontró que la temperatura a la que  $G'$  supera  $G''$  en el aglomerante oxidado mediante RTFO es significativamente menor que la del aglutinante oxidado con PAV (Figura 15 b y c). Por lo tanto, para el aglutinante envejecido en el laboratorio, el componente elástico regula la respuesta reológica a temperaturas inferiores a 16,4 °C y 27,5 °C en el caso del ligante oxidado RTFO y PAV, respectivamente. Lo anterior significa que a temperaturas más bajas, el aglutinante oxidado se comporta más elásticamente y, en consecuencia, es más susceptible al agrietamiento debido a una menor movilidad molecular. La condición se hace más importante en los aglutinantes oxidados con PAV.



**Figura 15.** Comportamiento asfaltos Original, RTFO y PAV 6 meses intemperie con respecto a su Componente Elástica y Viscosa y en función de la temperatura

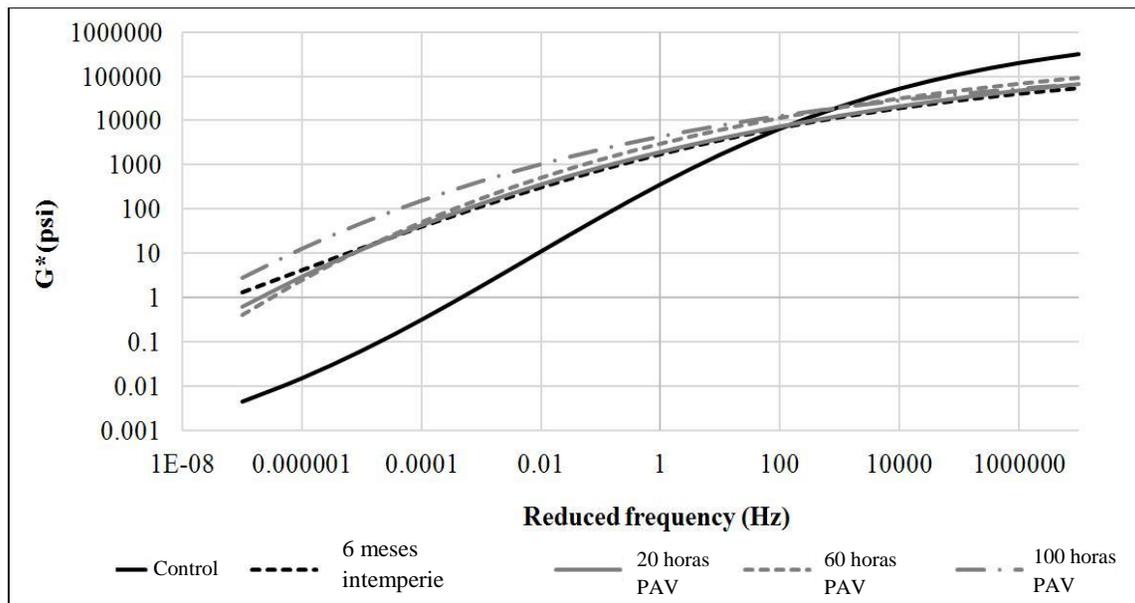
Si se compara el inicio de la región Glassy en asfaltos oxidados al aire libre y ligantes oxidados con PAV (Figura 15 a y b) se puede observar que la temperatura en la que  $G' = G''$  es similar (por debajo de 30 °C) en muestras oxidadas a intemperie y en muestras oxidadas térmicamente. Además, se estima que 9 meses de oxidación al aire libre generarán la misma respuesta reológica que la obtenida después de la oxidación en PAV, que pretende simular al menos 10 años de envejecimiento en campo (Wu et al., 2008). La temperatura de la capa superior de la región vítrea para el asfalto envejecido con PAV se representa como línea punteada en la Figura 15 para una comparación más clara. Estos resultados demuestran la ineficiencia de los procedimientos de envejecimiento térmico en la simulación de las transformaciones "verdaderas" que el ligante experimenta durante la oxidación. Esto apoya la afirmación dada en la sección anterior con respecto a la oxidación incompleta lograda después del procedimiento PAV.

También se analizaron los ligantes sometidos a 60 y 100 horas de PAV para evaluar el efecto de una oxidación severa (pero incompleta) sobre la reología del aglutinante. Los resultados mostraron que después de estas 60 y 100 horas PAV el asfalto se vuelve quebradizo a temperaturas por debajo de 44 y 64 °C, respectivamente (Figura 16a). Lo anterior es importante ya que explica la aparición del agrietamiento por fatiga a altas temperaturas de servicio (proceso que ocurre simultáneamente con la deformación plástica).



**Figura 16.** Comportamiento del asfalto RTFO sometido a varios meses intemperie y a tratamiento térmico en el PAV, con respecto a la temperatura donde  $G'=G''$

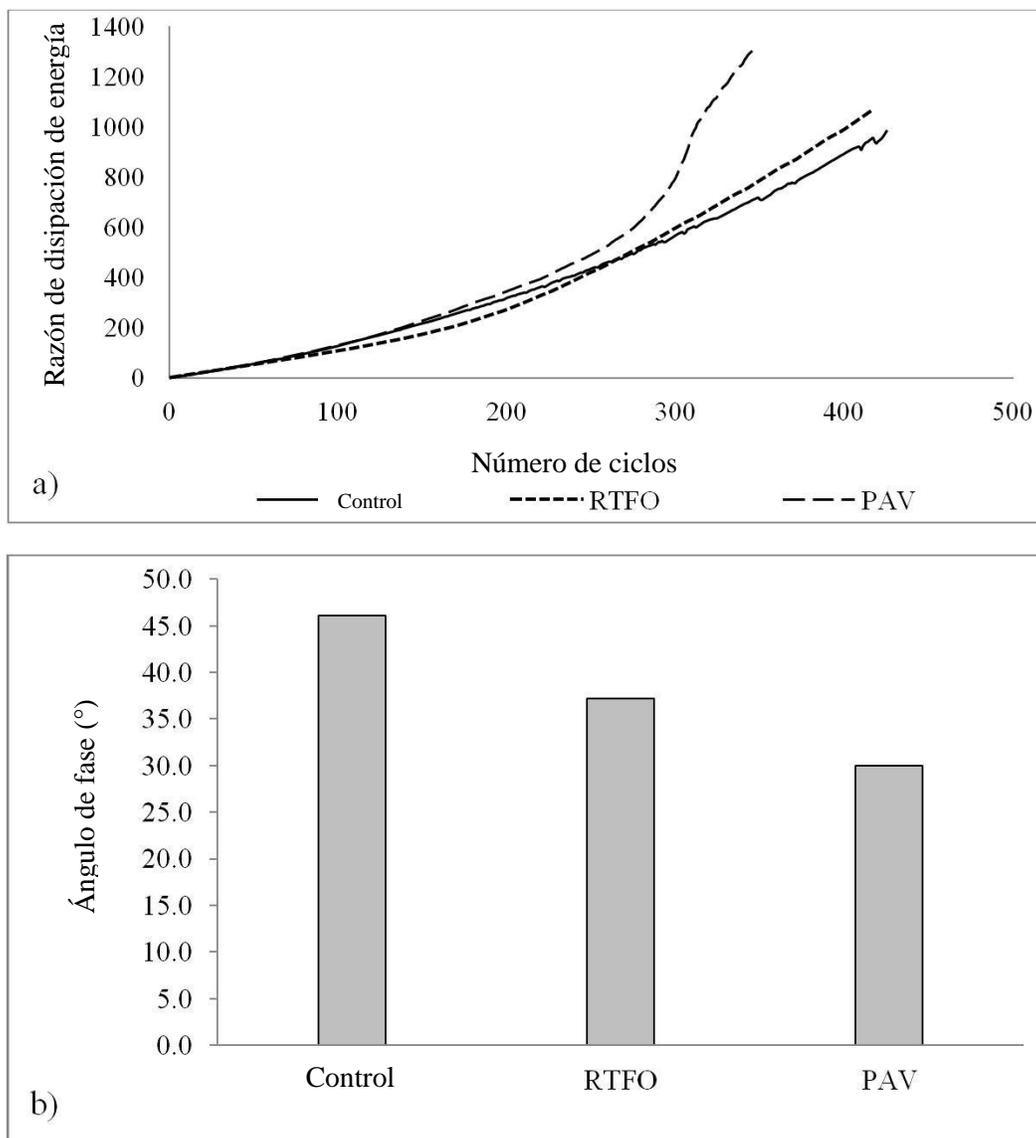
Según la Figura 17, el ligante original está más influenciado por el componente viscoso y, por lo tanto, es más susceptible a los cambios de temperatura y frecuencia: a altas temperaturas y bajas frecuencias el material tiene bajo módulo y alta capacidad de flujo. Por el contrario, a bajas temperaturas y altas frecuencias, el componente viscoso contribuye a aumentar el módulo. A medida que avanza la oxidación, la contribución del componente viscoso disminuye, por lo tanto, el material es menos susceptible a cambios de temperatura y frecuencia. Es importante resaltar que el comportamiento del aglutinante oxidado de 6 meses se comporta de forma similar al aglutinante oxidado PAV. Esto apoya los hallazgos previos que sugieren la ineficiencia del envejecimiento térmico en la simulación de la degradación del material.



**Figura 17.** Curvas Maestras asfalto original, 6 meses intemperie y 1,2 y 3 ciclos de PAV

### 3.6.3. Disipación de energía en asfaltos oxidados

La reología del asfalto está relacionada con las interacciones que tienen lugar dentro del material, que a su vez están relacionadas con la composición química. Por lo tanto, el comportamiento observado en las secciones anteriores se puede explicar en términos de disposiciones moleculares y la disipación de energía. Las Figura 18a y b muestran las curvas de Energía Disipada y los ángulos de fase, respectivamente, para asfaltos puros y envejecidos.



**Figura 18.** Curvas de Energía Disipada (a) y Ángulos de Fase (b) de asfaltos original, RTFO y PAV

Según la Figura 18a se observa que a medida que el material se oxida disipa más energía debido a una ganancia de rigidez: la movilidad reducida de las moléculas del material oxidado



disminuye la capacidad del material para resistir los ciclos de carga. Lo anterior está relacionado con una ganancia de elasticidad del material después de la oxidación, que se evidencia en una reducción del ángulo de fase (Figura 18b). Esto sugiere que el material oxidado es más propenso a fracasar por agrietamiento.

#### 4. Conclusiones

El presente proyecto de investigación ha permitido estudiar el efecto de distintas metodologías de envejecimiento sobre la oxidación del asfalto. La implementación de diversas técnicas de análisis a las muestras envejecidas permitió analizar el proceso de oxidación desde las transformaciones químicas hasta sus implicaciones fisicoquímicas, microestructurales, adhesivas y mecánicas. Las conclusiones más relevantes obtenidas son:

- Los cambios químicos que le ocurren al asfalto durante la oxidación están relacionados con el tipo de envejecimiento al que sea expuesto el material. El envejecimiento térmico causa principalmente la oxigenación de las moléculas y una reducción en la aromaticidad, mientras que el envejecimiento a la intemperie ocasiona, además de la oxigenación, un aumento en la aromaticidad del material. Adicionalmente, se encontró que las fracciones SARA que componen al asfalto reaccionan de manera distinta ante la oxidación. Los resultados sugieren que el aumento en el contenido de asfaltenos y la reducción en la cantidad de resinas observada luego de la oxidación corresponde a la incorporación y pérdida, respectivamente, de oxígenos en las moléculas y no a la transformación de resinas en asfaltenos, como ha sido propuesto por muchos investigadores.
- La oxidación transforma la superficie del asfalto, modificando la estructura topográfica superficial del material lo cual tiene repercusiones en sus propiedades adhesivas. Mediante la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica se observó que las estructuras tipo abeja crecen conforme avanza la oxidación y son un contribuyente importante a la adhesión del asfalto. Tales observaciones son consistentes con los cálculos de trabajo de adhesión obtenidos mediante goniometría.
- Se identificó una relación entre la química y la respuesta mecánica del aglutinante: los cambios producidos en el aglutinante después de la oxidación provocan un incremento en la rigidez y polaridad de las moléculas. Por lo tanto, el número y la fuerza de las interacciones intermoleculares se incrementa, causando un incremento en la elasticidad. Como consecuencia, el aglutinante oxidado es más frágil y susceptible al desarrollo de la fisura. Se reconoció que los cambios en la composición después de la oxidación hacen que la transición de regiones elásticas a regiones viscosas sea más extensa, lo que a su vez está relacionado con una movilidad reducida de las moléculas durante el reordenamiento.
- Además, el análisis de los datos permitió una mejor comprensión de los procesos que ocurren en el material con el envejecimiento y evidenció la ineficiencia del envejecimiento térmico en la reproducción de los fenómenos de oxidación que se producen en el campo. Sin embargo, la oxidación al aire libre lleva mucho tiempo y no se puede aplicar como un procedimiento regular para lograr la oxidación de los aglutinantes de asfalto. Por lo tanto, los resultados obtenidos sirven como punto de partida en la calibración de un procedimiento de envejecimiento que simula con mayor realismo las transformaciones que tienen lugar en el aglutinante durante el



envejecimiento oxidativo. Los autores trabajan actualmente en un procedimiento de envejecimiento acelerado que combina la radiación UV, la temperatura y la humedad, con el fin de simular más eficazmente la oxidación de los aglutinantes de asfalto.

- El envejecimiento térmico no es suficiente simulando la oxidación del asfalto: un tiempo de exposición corto (seis meses) a los factores ambientales provoca cambios químicos en el asfalto semejantes a aquellos producidos tras el acondicionamiento térmico, el cual pretende simular entre 7 y 10 años de vida de servicio del asfalto.
- El análisis llevado a cabo permitió evaluar la eficiencia de los procedimientos de envejecimiento normados y permite el planteamiento de un procedimiento más completo para lograr un acondicionamiento integral del asfalto. Se encontró que la recámara ultravioleta es una herramienta útil que genera una oxidación más severa que el procedimiento PAV. Sin embargo, para implementar este tipo de envejecimiento es necesario ajustar el tipo de radiación en la recámara (incluir otras longitudes de onda UV), así como aplicar temperatura variable, condiciones de humedad y hacer una combinación entre envejecimiento térmico y foto-oxidativo. Al aplicar los ajustes anteriores se pretende alcanzar en un futuro una simulación más integral y completa de la oxidación del asfalto, lo cual permitirá tener información más certera de las propiedades del mismo y las implicaciones que tiene este fenómeno en el desempeño final del material.

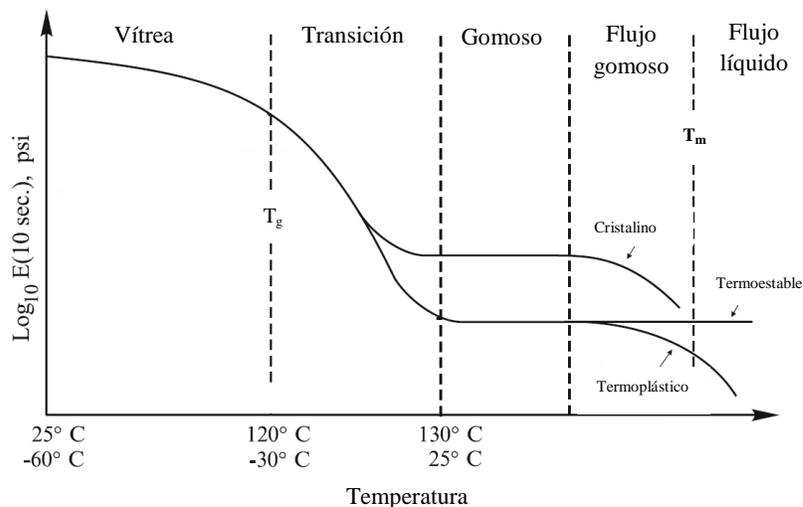
## 5. Acciones a corto plazo

La siguiente etapa de la investigación consistirá en el análisis del comportamiento térmico de los asfaltos control y oxidados mediante la implementación de Calorimetría de Barrido Diferencial, DSC (del inglés Differential Scanning Calorimetry). Con esta técnica se pretenderá analizar las transiciones de fase que tienen lugar en el asfalto conforme varía la temperatura, además, tales transiciones se podrán relacionar con el comportamiento mecánico del material. Adicional se incluirá integrar ciclos de humedad en la cámara UV para simular la contribución del agua en presencia de temperatura y radiación UV. A continuación se detalla información acerca de las transiciones de interés, así como su relación con el desempeño del asfalto.

### 5.1. Regiones del comportamiento viscoelástico

Las transiciones de fase que tienen lugar en materiales poliméricos conforme aumenta la temperatura están determinadas por el volumen libre. El volumen libre es el espacio disponible en el cual las moléculas se mueven con libertad. Durante la fusión, por ejemplo, hay un aumento en el volumen libre y, por tanto, los enlaces secundarios (interacciones dispersivas, enlaces de hidrógeno, atracciones electrostáticas, entre otros) existentes entre las moléculas se vuelven ineficientes y el material tiende a fluir. Lo contrario ocurre durante la transición vítrea: una reducción en el volumen libre inhibe el movimiento molecular y el material se vuelve rígido.

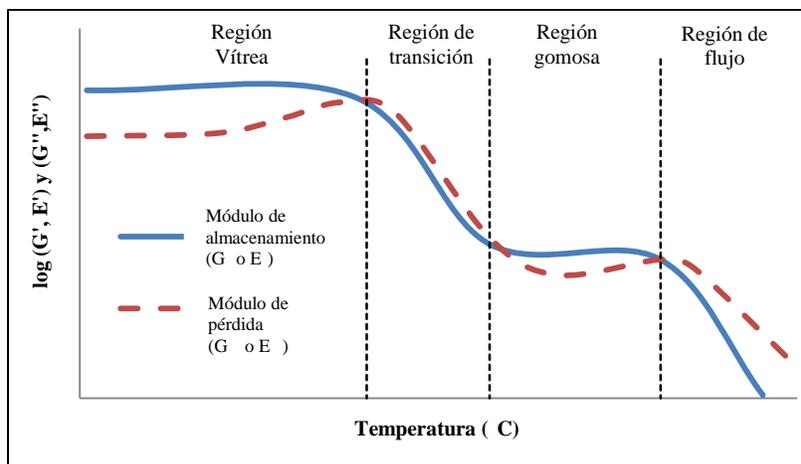
Las transiciones de fase son importantes ya que influyen en gran medida el comportamiento mecánico de los materiales. Para ilustrar esto, la Figura 19 muestra la variación del módulo de un polímero con la temperatura. Se observan cuatro regiones del comportamiento viscoelástico: la región vítrea, la región de transición, la región gomosa (rubbery) y la región de flujo, dividida a su vez en flujo gomoso y líquido.



**Figura 19.** Regiones del comportamiento viscoelástico en polímeros. Adaptado de Brinson & Brinson, 2015.

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 vibracionales o traslacionales cortos. En esta región las deformaciones están asociadas a alargamientos y acortamientos de las distancias y ángulos de enlace (Brinson & Brinson, 2015). 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 (Brinson & Brinson, 2015). En la región gomosa (rubbery) 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 (Brinson & Brinson, 2015). 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 reestablecen. En este punto ocurren deformaciones irrecuperables debido a cambios configuracionales de largo alcance (Brinson & Brinson, 2015).

Con el fin de aplicar el análisis del movimiento molecular descrito anteriormente al asfalto, es necesario confirmar que el comportamiento del asfalto se asemeja al mostrado en la Figura 19. Para ello, se realizó un barrido de módulo a diferentes temperaturas. Los resultados se muestran en la Figura 20.



**Figura 20.** Regiones del comportamiento viscoelástico del asfalto.

En la Figura 20 se distinguen las cuatro regiones del comportamiento viscoelástico para el asfalto. Por tanto, se espera que la dependencia del módulo del asfalto con la temperatura pueda explicarse con base en los conceptos generales de movimiento molecular de los materiales poliméricos. Además, tal como ocurre en los polímeros, se espera que la respuesta mecánica del asfalto esté relacionada con el contenido de las fases cristalina y amorfa: un alto contenido de una fracción cristalizante en el asfalto podría incrementar significativamente su resistencia y rigidez. Este comportamiento obedece a que las moléculas de la fracción cristalina están más cercanas entre ellas, en comparación a las de la fracción amorfa. Por tanto, en un área determinada habrá más moléculas cristalinas disponibles para soportar las cargas. Consecuentemente, un mayor contenido de fracción cristalina implica que el material será menos propenso a la deformación (Rosen, 1993).

Una manera de inferir el contenido cristalino del asfalto es mediante la temperatura de transición vítrea,  $T_g$ , obtenida con un DSC. Una  $T_g$  alta es indicativa de un material altamente cristalino, ya que este tipo de moléculas experimenta una movilidad reducida, la cual a su vez restringe a la movilidad de la fracción amorfa (Manoa, Gómez, Alves, & Salmerón, 2005). Se ha encontrado que a la  $T_g$  ocurre una reducción en el módulo (Poomalai, Varghese, & Siddaramaiah, 2012), lo cual indica que el material experimenta una reducción en su resistencia mecánica a esta temperatura. No obstante, es importante resaltar que un aumento en la cristalinidad del asfalto no necesariamente implica una reducción en la calidad de sus propiedades mecánicas. De hecho, se ha encontrado un efecto positivo en las propiedades mecánicas de los polímeros cuando se incrementa su fracción cristalina (Kratochvíl & Kelnar, 2015). A pesar de esto, muchos investigadores relacionan el incremento en  $T_g$  con una mayor fragilidad y una resistencia mecánica pobre del asfalto. Entonces, establecer cuándo un incremento en  $T_g$  implica ya sea una mejora o un detrimento de la resistencia mecánica del asfalto requiere un análisis detallado de la proporción de las fases amorfa y cristalina en el material, así como su compatibilidad y capacidad para resistir las cargas aplicadas.

Además de la transición vítrea, la temperatura de fusión del asfalto es de utilidad para caracterizar su respuesta mecánica. La fusión es una transición de fase que tiene lugar en la región de flujo (Figura 20), tal región se caracteriza por la ocurrencia de deformaciones irreversibles en



el material (Brinson & Brinson, 2015), debido a su comportamiento fluido. Por lo tanto, se espera que la temperatura de fusión,  $T_m$ , del asfalto determine en alguna medida su resistencia a la deformación. De hecho, si el material es sometido a temperaturas por encima de su  $T_m$ , su resistencia mecánica puede verse comprometida (Rubio, Martínez, Baena, & Moreno, 2012).

## 5.2. Efecto del envejecimiento sobre las transiciones de fase

El envejecimiento físico es un fenómeno que ocurre a temperaturas por debajo de la  $T_g$ . Durante el envejecimiento físico la movilidad de las moléculas está impedida. Como resultado, los tiempos de relajación cambian, lo cual afecta el comportamiento a la deformación del material: un mayor tiempo de envejecimiento del material implica que éste mostrará una mayor deformación (Struik, 1977). Lo anterior se explica con el hecho de que una reducción en el volumen libre ocurre a medida que la temperatura desciende, lo cual implica un alargamiento de la escala de tiempo viscoelástica y, como consecuencia, un incremento en el tiempo de respuesta a la deformación (Hutchinson, 1995). Es importante recalcar que este tipo de envejecimiento es termo-reversible (Struik, 1977; Hutchinson, 1995): aumentar la temperatura reestablece la movilidad de las moléculas por lo que se revierte el envejecimiento físico.

Un segundo tipo de envejecimiento es el envejecimiento químico, el cual es irreversible debido a que involucra reacciones químicas que transforman las moléculas del material. Por esta razón, el envejecimiento químico tiene severas consecuencias en sus propiedades mecánicas. El envejecimiento térmico ocurre mediante distintos mecanismos, entre ellos se encuentra la degradación oxidativa, la degradación en presencia de luz y el rompimiento de cadenas. A su vez, la degradación oxidativa está relacionada con reacciones que involucren oxígeno y pueden ser de dos tipos: la foto-oxidación, la cual contempla las reacciones impulsadas por la luz; y la oxidación térmica, correspondiente a reacciones impulsadas por cambios en temperatura (Van Krevelen, 2009).

Se espera que mediante la técnica de DSC en modo modulado (MDSC) pueda inferirse la existencia de estos tipos de envejecimiento en el asfalto, de modo que pueda relacionarse el grado de oxidación en el material con su resistencia mecánica.

## 6. Referencias

- Aguiar-Moya, J. P., Salazar-Delgado, J., Bonilla-Mora, V., Rodríguez-Castro, E., Leiva-Villacorta, F., & Loria-Salazar, L. (2015). Morphological analysis of bitumen phases using atomic force microscopy. *Road Materials and Pavement Design*, 16, S1, 138-152. DOI: 10.1080/14680629.2015.1029672
- Aguiar-Moya, J. P., Baldi-Sevilla, A., Salazar-Delgado, J., Pacheco-Fallas, J.F., Loria-Salazar, L., Reyes-Lizcano, F., & Cely-Leal, N. (2016). Adhesive properties of asphalts and aggregates in tropical climates, *International Journal of Pavement Engineering*, 0(0) DOI: 10.1080/10298436.2016.1199884
- Andersen, S. I. (2005). X-ray Diffraction of Subfractions of Petroleum Asphaltenes. *Energy & Fuels*, 19(16), 2371-2377. DOI: 10.1021/ef050039v



- Arabani, M., & Hamed, Gh. H. (2011). Using the surface free energy method to evaluate the effect of polymeric aggregate treatment on moisture damage in hot-mix asphalt, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 23, 802–811, DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000228
- AASHTO TP 91:2011 (2013). Method Of Test For Determining Asphalt Binder Bond Strength By Means Of The Asphalt Bond Strength (ABS) Test. American Association of State Highway and Transportation Officials.
- ASTM D4124-09 (2009). Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions, ASTM International, West Conshohocken, PA. DOI: 10.1520/D4124-09
- 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.
- 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.
- Baldi-Sevilla, A. (2015). Evaluación de la resistencia al daño por humedad y desempeño de asfalto modificado con nanosílica, diatomita y diatomita hidrófoba. Disertación de tesis. Universidad de Costa Rica, San José, Costa Rica.
- Baldi-Sevilla, A., Montero, M. L., Aguiar-Moya, J. P., Loría-Salazar, L. G. (2016). Influence of nanosilica and diatomite on the physicochemical and mechanical properties of binder at unaged and oxidized conditions. *Construction and Building Materials*, 127, 176–182. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2016.09.140
- Brinson, H. F., & Brinson, L. C. (2015). *Polymer Engineering and Viscoelasticity. An Introduction*. (2nd ed.), NY: Springer US.
- Bruice, P. Y. (2007). *Organic chemistry*. (5th ed.), NJ: Pearson/Prentice Hall.
- Della Volpe, C., & Siboni, S. (1997). Some Reflections on Acid – Base Solid Surface Free Energy Theories. *Journal of Colloid and Interfacial Science*, 195, 121-136. DOI: 10.1006/jcis.1997.5124
- Dehouche, N., Kaci, M. & Mokhtar, K. A. (2012). Influence of thermo-oxidative aging on chemical composition and physical properties of polymer modified bitumens. *Construction and Building Materials*, 26, 350-356. DOI:10.1016/j.conbuildmat.2011.06.033
- Feng, Z-G., Yu, J.-Y., Zhang, H.-L., Kuang, D.-L., & Xue, L.-H. (2012). Effect of ultraviolet aging on rheology, chemistry and morphology of ultraviolet absorber modified bitumen. *Materials and Structures*, 46(7), 1123–1132. DOI: 10.1617/s11527-012-9958-3
- Feng, Z-G., Yu, J., Xue, L., & Sun, Y. (2013). Rheological and Aging Properties of Ultraviolet Absorber/Styrene–Butadiene–Styrene–Modified Bitumens. *Journal of Applied Polymer Science*, 128(4), 2571-2577. DOI: 10.1002/app.38505
- Hefer, A., Bhasin, A., & Little, D. (2006). Bitumen surface characterization using a contact angle approach, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 18(6), 759–767, DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561
- Hutchinson, J. M. (1995). Physical aging of polymers. *Progress in Polymer Science*, 20, 703-760. DOI: 10.1016/0079-6700(94)00001-I



- Jiang, W., Luo, S., Liu, P., Deng, X., Jing, Y., Bai, C., & Li, J. (2014). Purification of biosilica from living diatoms by a two-step acid cleaning and baking method. *Journal of Applied Phycology*, 26, 1511–1518. DOI:10.1007/s10811-013-0192-3. DOI: 10.1007/s10811-013-0192-3
- Kratochvíl, J., & Kelnar, I. (2015). A simple method of evaluating non-isothermal crystallization kinetics in multicomponent polymer systems. *Polymer Testing*, 47, 79-86. DOI: 10.1016/j.polymertesting.2015.07.010
- Kuszewski, J. R., Gorman, W. B., & Kane, E. G. (1997). Characterization of asphalt volatility using TGA and iatroskan analyses. In *4th International Symposium on Roofing Technology, Gaithersburg, Maryland, US* (pp. 285-291).
- Little, D., & Bhasin, A. (2006). Using Surface Energy Measurements to Select Materials for Asphalt Pavement, National Cooperative Highway Research Program, Washington, DC, NCHRP project 9-37.
- Liu, M., Ferry, M., Davison, R., Glover, C., & Bullin, J. (1998). Oxygen Uptake As Correlated to Carbonyl Growth in Aged Asphalts and Asphalt Corbett Fractions. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 37, 4669-4674. DOI: 10.1021/ie980450o
- Manoa, J. F., Gómez, J. L., Alves, N. M., & Salmerón, M. (2005). Glass transition dynamics and structural relaxation of PLLA studied by DSC: Influence of crystallinity. *Polymer*, 46, 8258–8265. DOI: 10.1016/j.polymer.2005.06.096
- Moschopedis, S. E. & Speight, J. G. (1975). Oxidation of a Bitumen. *Fuel*, 54, 210–212. DOI: 10.1016/0016-2361(75)90014-9
- Mousavi, M., Pahlavan, F., Oldham, D., Hosseinneshad, S., & Fini, E. H. (2016). Multiscale Investigation of Oxidative Aging in Biomodified Asphalt Binder. *Journal of Physical Chemistry C*, 120, 17224–17233. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b05004
- Nejad, M., Hamed, Gh.H., & Azarhoosh, A.R. (2013). Use of surface free energy method to evaluate effect of hydrate lime on moisture damage in hot-mix asphalt, *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25, 1119–1126, DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000650
- Pacheco-Sánchez, J. H., Álvarez-Ramírez, F., & Martínez-Magadán, J. M. (2004). Morphology of Aggregated Asphaltene Structural Models. *Energy & Fuels*, 18, 1676–1686. DOI: 10.1021/ef049911a
- Padmarekha, A., & Murali Krishnan, J. (2013). Viscoelastic Transition of Unaged and Aged Asphalt. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 25(12), 1852-1863. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0000734
- Petersen, J. C. (2009). A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation. Transportation Research Circular E-C140, *Transportation Research Board*. Washington, D. C.
- Qin, Q., Schabron, J. F., Boysen, R. B. & Farrar, M. J. (2014). Field aging effect on chemistry and rheology of asphalt binders and rheological predictions for field aging. *Fuel*, 121, 86-94. DOI: 10.1016/j.fuel.2013.12.040



- Rogel, E. (2000). Simulation of Interactions in Asphaltene Aggregates. *Energy & Fuels*, 14, 566–574. DOI: 10.1021/ef990166p
- Rosen, S. (1993). *Fundamental principles of polymeric materials* (2nd ed.). New York, NY: John Wiley & Sons, Inc.
- Rubio, M. C., Martínez, G., Baena, L., & Moreno, F. (2012). Warm mix asphalt: an overview. *Journal of Cleaner Production*, 24, 76-84. DOI: 10.1016/j.jclepro.2011.11.053
- Sedghi, M., Goual, L., Welch, W., & Kubelka, J. (2013). Effect of Asphaltene Structure on Association and Aggregation Using Molecular Dynamics. *Journal of Physical Chemistry B*, 117, 5765–5776. DOI: 10.1021/jp401584u
- Siddiqui, M. N., Ali, M. F., & Shirokoff, J. (2002). Use of X-Ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions. *Fuel*, 81, 51-58. DOI: 10.1016/S0016-2361(01)00116-8
- Struik, L. C. (1977). Physical aging in plastics and other glassy materials. *Polymer Engineering and Science*, 17(3), 165-173. DOI: 10.1002/pen.760170305
- Takanohashi, T., Sato, S., & Tanaka, R. (2004). Structural Relaxation Behaviors of Three Different Asphaltenes Using MD Calculations. *Petroleum Science and Technology*, 22, 901–914. DOI: 10.1081/LFT-120038716
- Van Krevelen, D. W. (2009). *Properties of Polymers* (4th ed.). Oxford: Elsevier.
- Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., & Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and polar interactions in macroscopic systems, *Chemical Reviews*, 88, 927–941, DOI: 10.1021/cr00088a006
- Villegas-Villegas, R. E., Salazar-Delgado, J., Rodríguez-Castro, E., Aguiar-Moya, J. P., & Loría-Salazar, L. G. (2014). 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.
- 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-R2. San José, Costa Rica: Programa Infraestructura del Transporte (PITRA), LanammeUCR.
- Wei, J. & Zhang, Y. (2012). Application of sessile drop method to determine surface free energy of asphalt and aggregate, *Journal of Testing and Evaluation*, 40(5) 1–7, DOI: 10.1520/JTE20120060
- Wu, S., Panga, L., Mo, L., Qiu, J., Zhu, G. and Xiao, Y. (2008). UV and Thermal Aging of Pure Bitumen-comparison Between Laboratory Simulation and Natural Exposure Aging. *Road Materials and Pavement Design*, 9(1), 103-113.
- Xiao, F., Newton, D., Putman, B., Punith, V. S., & Amirkhanian, S. N. (2013). A long-term ultraviolet aging procedure on foamed WMA mixtures. *Materials and Structures*, 46, 1987-2001. DOI: 10.1617/s11527-013-0031-7



- Xiao, F., Amirkhanian, S. N., Karakouzian, M., & Khalili, M. (2015). 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
- Yang, X., You, Z., & Mills-Beale, J. (2015). 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