



LA OXIDACIÓN Y SU INCIDENCIA EN EL DAÑO POR HUMEDAD DE ASFALTOS PRIMERA PARTE

Química Alejandra Baldi Sevilla, M.Sc
Rafael Ernesto Villegas Villegas
Ing. Jose Pablo Aguiar Moya, Ph.D.
Unidad de Materiales y Pavimentos

INTRODUCCIÓN

Previo al año 2001, en Costa Rica el asfalto utilizado era del tipo AC-20 el cual al ser utilizado en mezcla asfáltica, presentaba problemas de deformación permanente, más evidentes en las paradas de autobús, zonas de tránsito lento y pesado. Este fenómeno hizo que se replanteara la necesidad de utilizar nuevos tipos de asfaltos para poder mitigar tal problema. Fue así como para la reconstrucción de la pista del aeropuerto Juan Santamaría se utiliza por primera vez en el país un asfalto tipo AC-30, el cual es más viscoso y rígido que su antecesor, dando mejores resultados en lo que a deformación se refiere. A raíz de los resultados y de las conclusiones obtenidas en pocas aplicaciones, se extrapola hacia el resto de la red vial el uso del AC-30, siendo el único tipo de asfalto disponible en el país, hasta el día de hoy.

El resultado de este cambio de ligante asfáltico mejoró el problema de la deformación permanente, sin embargo, se ha producido en nuestras carreteras un problema que puede ser aún más grave: el daño por fatiga, el cual incide directamente en la disminución de la vida útil de la carretera y en el índice de servicio de ésta.

Este documento es el primero de una serie que aborda un proyecto de investigación que se efectúa en el LanammeUCR y está concebido para un período de 6 años. Es importante desde este primer acercamiento tomar en consideración aspectos importantes de la realidad de Costa Rica:

- En Costa Rica se tiene un único proveedor de asfaltos que distribuye un único tipo de asfalto.
- La necesidad de dar a conocer a los diseñadores y constructores en el ámbito de las carreteras el comportamiento del asfalto vigente, los cuidados especiales que se debe de tener en cuanto a la utilización de los mismos y los posibles tratamientos a aplicar para que el comportamiento del asfalto presente un desempeño óptimo, en términos de características físicas, químicas y reológicas del material.
- La necesidad de establecer criterios de desempeño para la compra de asfaltos de tal forma que se asegure un buen desempeño de los ligantes a lo largo de su vida útil.
- Conocer el proceso de envejecimiento del material en una red vial que cada vez tiene más años y que no necesariamente se reconstruye o repara de acuerdo al deterioro medido en campo.

La primera etapa del proyecto de investigación consiste en moldear muestras de asfalto de igual tamaño y exponerlas a la intemperie durante un período de 5 años. Se pretende evaluar los asfaltos a lo largo de ese tiempo, en períodos estipulados de prueba. Para eso se fijaron las muestras en una estación experimental sobre el techo del Centro de Transferencia Tecnológica (CTT) del LanammeUCR (Figura 1).



Figura 1. Vista aérea de las muestras de asfalto instaladas en el techo del CTT

El objetivo del proyecto es construir un panorama integral de la oxidación del asfalto que abarque las áreas de la ciencia y la ingeniería concernientes a este tema.

OXIDACIÓN DEL ASFALTO: LAS CONSECUENCIAS MECÁNICAS DE UN CAMBIO QUÍMICO

La oxidación del asfalto es un proceso que involucra una serie de transformaciones químicas en el material, debido a que éste durante su vida útil se encuentra expuesto a diversos factores ambientales, tales como el oxígeno del aire, la radiación ultravioleta y temperaturas altas (Huang & Grimes, 2010; Wu et al., 2010). Las especies químicas que se producen en el asfalto durante la oxidación le confieren al material

características que alteran la respuesta del mismo durante su desempeño en carretera. Por lo tanto, los cambios que se observan en el ligante asfáltico producto de la oxidación no siempre resultan beneficiosos y se dan en todos los ámbitos: desde la química y la termodinámica hasta la reología. Todas estas transformaciones finalmente repercuten en la respuesta mecánica del ligante durante su tiempo de servicio. Por ejemplo, la oxidación conlleva a la rigidización del asfalto, lo que eventualmente deriva en un aumento en la fragilidad del mismo y en un incremento en su propensión a agrietarse (Han, Jin, & Glover, 2013) (Figura. 2.a). Además, el ligante tras oxidarse experimenta cambios en la energía de superficie, lo cual debilita la interacción con el agregado en presencia de agua (Fig. 2.b), reforzando las consecuencias perjudiciales del daño por humedad.



a)

b)

Figura 2. Fallas típicas del pavimento intensificadas por la oxidación del ligante asfáltico:
a) grietas en el pavimento producto de asfalto frágil;
b) desprendimiento del asfalto de la superficie del agregado (desnudamiento).

Las consecuencias de la oxidación del asfalto son críticas y urgentes de atender. Por tanto, surge la necesidad de comprender el cambio en las propiedades físicas y químicas del material que derivan en variaciones en su desempeño. De esta forma, se podrán ofrecer soluciones viables que contrarresten los efectos negativos de la oxidación e inclusive eviten su ocurrencia.

TRANSFORMACIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO

Los cambios perceptibles que se dan en el asfalto tras la oxidación inician con la transformación química del material. Entre los cambios químicos más estudiados se encuentra la adición de oxígeno en las moléculas orgánicas del asfalto, lo que produce grupos funcionales tales como carbonilos y sulfóxidos (Jemison et al., 1992) (Figura 3).

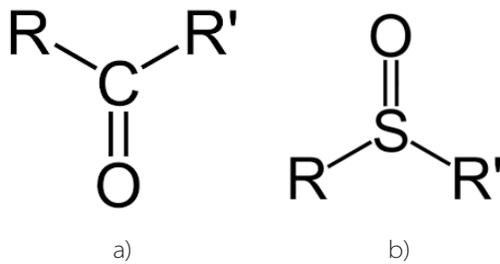


Figura 3. Grupos funcionales de a) carbonilos y b) sulfóxidos (R y R' = fragmento orgánico)

Se espera que los carbonilos, los sulfóxidos y demás productos de la oxidación incrementen la polaridad del asfalto. De ser así, habría un incremento en las interacciones moleculares, lo que conlleva a un aumento en la viscosidad del material. Tal aumento en la viscosidad ha sido reportado por varios investigadores como un indicador del grado de oxidación del ligante (Petersen, 2009). Por tanto, además del cambio en la viscosidad, detectar la aparición de los grupos carbonilo y sulfóxido en asfaltos oxidados es igualmente importante y está estrechamente relacionado con la oxidación. Para ello, la espectrometría de absorción en el infrarrojo es ampliamente utilizada ya que permite observar las señales específicas de tales grupos funcionales (Figura 4).

Como se observa en la Figura 4, el asfalto oxidado genera una señal de sulfóxido (1030 cm^{-1}) más intensa que el asfalto original. Por otra parte, la señal de carbonilo (1700 cm^{-1}), ausente en el asfalto original, aparece en el asfalto oxidado. La cuantificación del área de estas señales permite estimar con exactitud el incremento en la cantidad de carbonilos y sulfóxidos producidos durante la oxidación. A nivel de laboratorio se simula el envejecimiento a corto y largo plazo del asfalto al someterlo a oxidación térmica en los hornos rotatorio de película delgada (RTFO, del inglés Rolling Thin Film Oven) y de envejecimiento a presión (PAV, del inglés Pressure Aging Vessel), respectivamente. Los espectros de infrarrojo correspondientes a muestras de asfaltos sometidos a envejecimiento acelerado muestran diferencias significativas

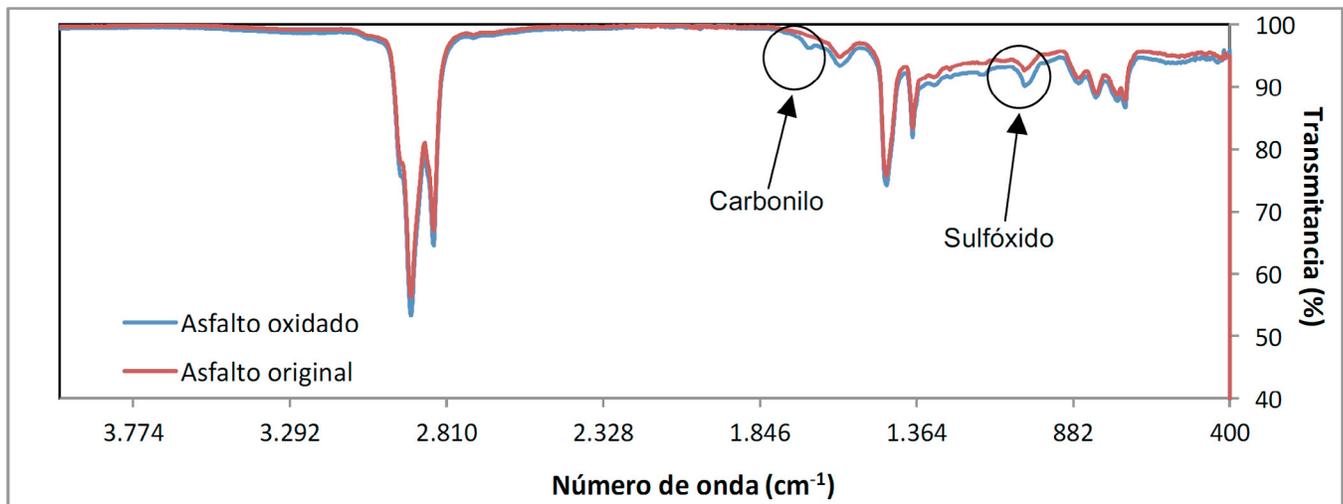


Figura 4. Superposición de espectros de infrarrojo de un asfalto no oxidado (rojo) y de un asfalto oxidado en horno PAV (azul). Las señales marcadas con un círculo corresponden al grupo funcional carbonilo (izquierda) y al grupo funcional sulfóxido (derecha)

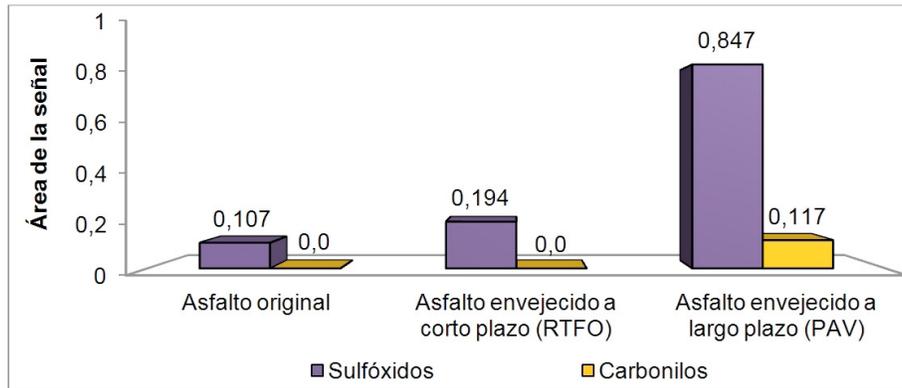


Figura 5. Comparación del área de las señales de sulfóxidos y carbonilos entre asfaltos sometidos a distintos niveles de oxidación

entre las áreas de las señales de carbonilos y sulfóxidos. La cantidad de sulfóxidos incrementa en un 82 % al comparar el asfalto original con el envejecido a corto plazo, mientras que entre el asfalto original y el oxidado a largo plazo los sulfóxidos aumentan en un 793 %. Por otro lado, la señal del carbonilo aparece únicamente en el asfalto oxidado a largo plazo (Figura 5).

REPERCUSIONES DE LA OXIDACIÓN SOBRE EL DAÑO POR HUMEDAD

Los cambios en la polaridad del ligante asfáltico causan que la interacción del mismo con el agregado varíe al igual que la fuerza con la que ambos materiales se adhieren entre sí (Aguir et al., 2015). Esta situación tiene implicaciones en la calidad de la interfaz asfalto-agregado, la cual está relacionada con

la resistencia de una mezcla asfáltica al daño por humedad. En algunos casos, las variaciones en la polaridad del asfalto podrían derivar en una mejor interacción con el agregado, sin embargo, es posible que además incremente la afinidad del asfalto por el agua. El agua es la que finalmente deteriora la interfaz asfalto-agregado hasta un punto crítico en el que el asfalto es completamente desplazado de la superficie del agregado. Una mayor interacción entre el ligante y el agua podría conllevar a una mayor ocurrencia del desplazamiento (desnudamiento) del asfalto.

A través de la medición de la energía superficial, es posible estimar la afinidad que tiene el asfalto por el agregado, así como por el agua. Esta técnica se lleva a cabo con un goniómetro mediante mediciones de ángulos de contacto (Figura 6) (Wei & Zhang, 2012).

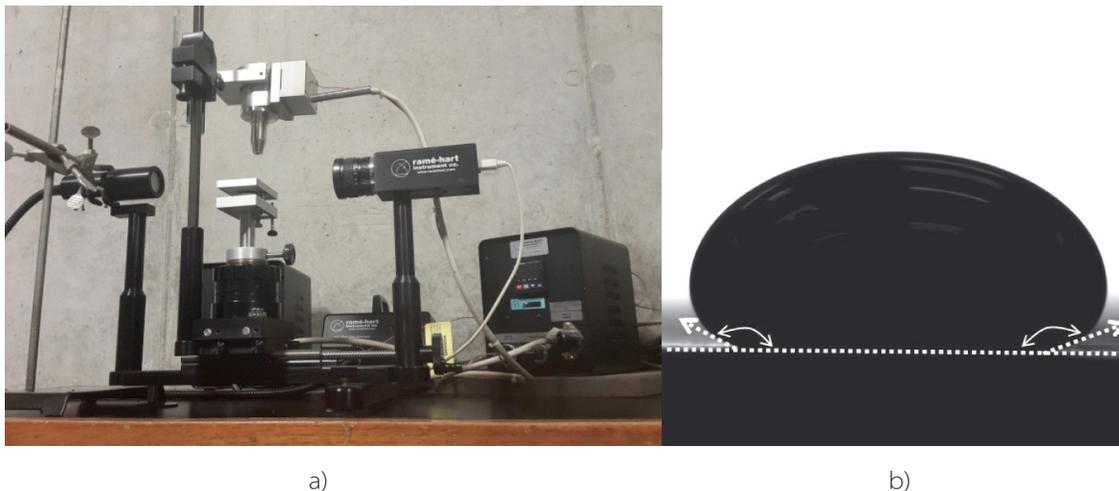


Figura 6. Implementación del ensayo para la medición de energía superficial de asfaltos y agregados: a) goniómetro; b) ángulo de contacto de una gota de agua sobre la superficie sólida de asfalto

La energía superficial se origina de las interacciones que se dan a nivel de superficie entre las moléculas que componen a los materiales. Debido a que tales interacciones son distintas según el tipo de moléculas presentes en el material, se han agrupado en tres tipos: las interacciones dispersivas (γ^{dM}) que se dan entre moléculas carentes de polaridad, las interacciones relacionadas a la capacidad de las moléculas de donar densidad electrónica (o basicidad) (γ^-) y las interacciones relacionadas a la capacidad de las moléculas de aceptar la densidad electrónica (o acidez) (γ^+) (van Oss, Chaudhury & Good, 1988).

A partir de los valores de energía superficial de asfaltos y agregados se estiman parámetros que son indicativos de la calidad de la interfaz, tales como el trabajo de adhesión entre el asfalto y el agregado (W_{AB}) y el trabajo de desplazamiento del asfalto en presencia del agua (W_{wet}). Una interfaz considerada como resistente al daño por humedad debe tener un valor tan alto de adhesión y tan bajo de desplazamiento tal que la razón entre ambos parámetros, llamada razón de energía (ER, del inglés Energy Ratio) (Ecuación 1) sea superior a 0,8 (Little & Bhasin, 2006).

$$ER = W_{AB} / W_{wet} \quad \text{[Ecuación 1]}$$

Los cambios químicos que le ocurran al ligante asfáltico tras la oxidación son propios de ese ligante y dependen de muchos factores como la composición química inicial o posibles aditivos utilizados para mejorar alguna de sus propiedades. Para ilustrar esto, la Figura 7 muestra los valores de la energía superficial de

dos asfaltos que siguen una tendencia opuesta en términos de cambios en polaridad luego de la oxidación térmica en horno PAV. En el Asfalto 1 se observa un incremento en la acidez y una reducción del componente dispersivo, mientras que el valor de la basicidad tiene poca variación. Por el contrario, el Asfalto 2 presenta un aumento en la dispersividad y una reducción tanto en la acidez como en la basicidad. En términos generales, la oxidación causa que en el Asfalto 1 disminuya la energía superficial y que en el Asfalto 2, aumente.

Como consecuencia de los valores de la energía superficial, se espera que el comportamiento de la interfaz asfalto-agregado varíe según el asfalto empleado y el agregado seleccionado. En la Figura 8 se observan los parámetros de adhesión, W_{AB} ; de desplazamiento en presencia de agua, W_{wet} y la razón de energía, ER, para un asfalto modificado con nanosílica (tamaño de partícula menor a $0,3 \mu m$) al 2 % y con diatomita al 2 %, en peso. Los valores fueron comparados con el asfalto sin modificar a manera de control y con los correspondientes valores obtenidos para los asfaltos oxidados. Los valores reportados corresponden a la combinación de los asfaltos mencionados y un agregado tipo grava.

Es posible observar que las variaciones en adhesión, desplazamiento y razón de energía son más evidentes para las combinaciones de grava y asfalto modificado con diatomita, para las cuales el proceso de oxidación hace que la adhesión entre las partes sea más fuerte. Igualmente, el valor del desplazamiento aumenta y esto implica que tal

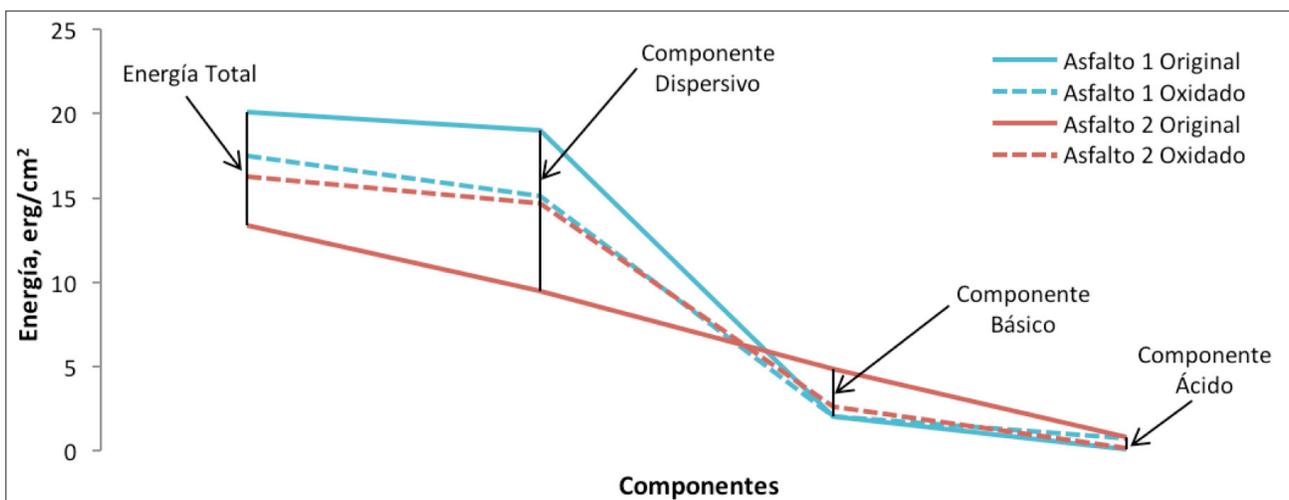


Figura 7. Valores de energía superficial obtenidos para dos asfaltos antes y después de la oxidación

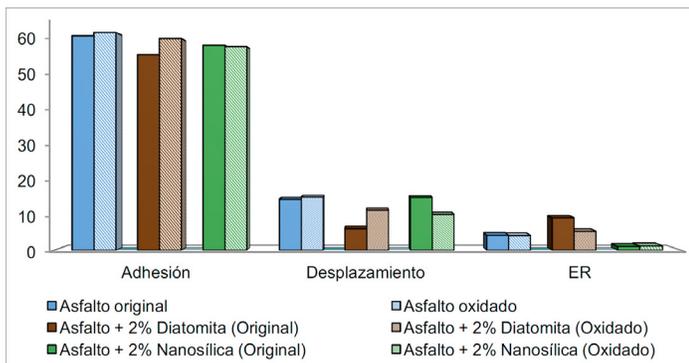


Figura 8. Comparación de los parámetros que describen la calidad de la interfaz asfalto-agregado

combinación se vuelva más vulnerable al desnudamiento conforme avanza la oxidación en el asfalto. La observación anterior se ve reforzada con el valor de la razón de energía, el cual disminuye para el asfalto oxidado. En resumen, el efecto global de la oxidación sobre la combinación de grava y asfalto modificado con diatomita, es un aumento en la sensibilidad de la interfaz a colapsar en presencia del agua. Por otro lado, para las combinaciones restantes el proceso de oxidación no parece tener un efecto importante, debido a que el valor de ER obtenido no presenta una variación significativa.

Con base en las observaciones anteriores, es importante resaltar que no es posible hacer una conclusión general o aplicable a cualquier par asfalto-agregado en términos de cambios en la resistencia fisicoquímica al daño por humedad debidos a la oxidación. Como se mencionó anteriormente, la respuesta del ligante ante el proceso de oxidación está relacionada a muchos factores propios del material y la calidad de la interfaz formada depende en gran medida del agregado seleccionado. Por ello, se recomienda que cada combinación sea evaluada de forma individual con el fin de garantizar conclusiones acertadas. En la actualidad, en el LanammeUCR se está generando una base de datos con propiedades fisicoquímicas típicas de los

materiales más utilizados en el país. De esta forma, es posible tener disponible la información relacionada con la formación de interfaces de tales materiales.

EVALUACIÓN MECÁNICA DE LA INTERFAZ ASFALTO-AGREGADO

Además de la caracterización fisicoquímica, la calidad de la interfaz asfalto-agregado puede evaluarse de forma mecánica midiendo la fuerza de adhesión entre los componentes. Para ello se emplea el ensayo de Fuerza de Adherencia del Asfalto (BBS, del inglés Bitumen Bond Strength) llevado a cabo en el instrumento P.A.T.T.I. (del inglés Pneumatic Adhesion Tensile Testing Instrument) (Figura 9). El ensayo consiste en medir la fuerza necesaria para separar al asfalto de la superficie del agregado. Según una investigación reciente (Aguiar et al., 2015) se ha encontrado que los asfaltos oxidados exhiben mayores pérdidas de adhesión, lo cual se traduce en una mayor sensibilidad de la interfaz al daño por humedad.

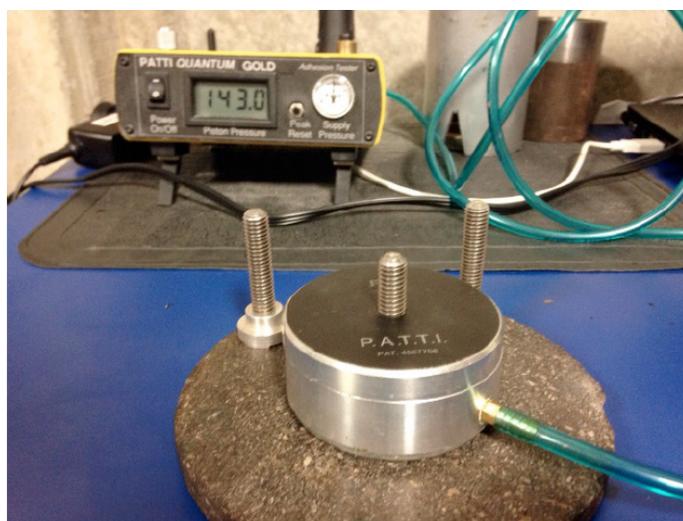


Figura 9. Instrumento P.A.T.T.I. para la evaluación mecánica de interfaces asfalto-agregado

OXIDACIÓN DEL ASFALTO EN TIEMPO REAL: ESTACIÓN EXPERIMENTAL EN EL LANAMMEUCR

La Figura 10 muestra las áreas de la ciencia desde las cuales se aborda la investigación de la oxidación en tiempo real en el LanammeUCR. La evaluación de parámetros químicos, termodinámicos, mecánicos y de superficie permite obtener una visión integral del fenómeno de oxidación.

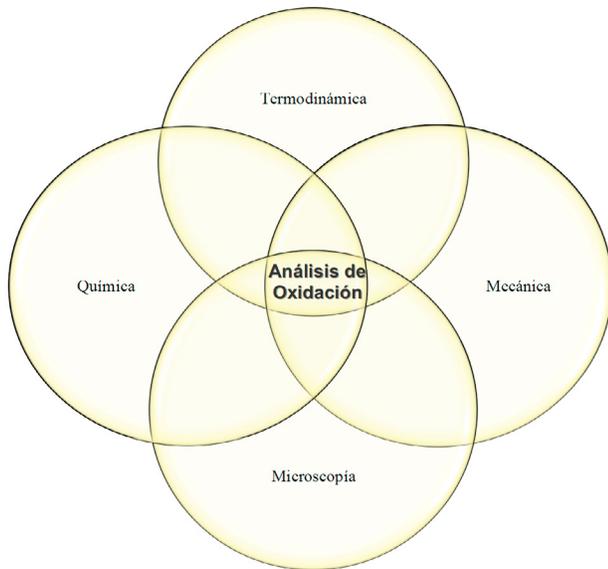


Figura 10. Interdisciplinariedad de la investigación de la oxidación del asfalto

A partir de la caracterización de las especies químicas formadas con la oxidación, es posible explicar las alteraciones observadas en las propiedades fundamentales del asfalto, como lo son la viscosidad, la energía superficial y la reología. Tales alteraciones resultan en que la respuesta mecánica del asfalto oxidado sea pobre y que el mismo colapse de manera temprana.

El trabajo futuro consistirá en analizar la influencia de la oxidación sobre el comportamiento del asfalto, evaluando la respuesta del material en las áreas de interés resaltadas en la Figura 10. Esto se tratará en la segunda parte de este boletín.

REFERENCIAS

- Aguiar, J., Salazar, J., Baldi, A., Leiva, F., Loria, L. 2015. Effect of Aging on Adhesion Properties of Asphalt Mixtures Using Bitumen Bond Strength and Surface Energy Measurement Tests. *Transportation Research Record*, 2505, 57-65.
- Han, R., Jin, X., & Glover, C. J. (2013). Oxygen Diffusivity in Asphalts and Mastics. *Pet. Sci. Technol.*, 31(15), 1563-1573. doi: 10.1080/10916466.2011.559506
- Huang, S-C., & Grimes, W. (2010). Influence of Aging Temperature on Rheological and Chemical Properties of Asphalt Binders. *Transp. Res. Rec.* 2179(1), 39-48.
- Jemison, H. B., Burr, B. L., Davison, R. R., Bullin, J. a., & Glover, C. J. (1992). Application and Use of the ATR, FT-IR Method To Asphalt Aging Studies. *Fuel*, 10(4-6), 795-808.
- Little D., & Bhasin A. (2006). Using surface energy measurements to select materials for asphalt pavement. NCHRP project 9-37; Washington, DC: National Cooperative Highway Research Program.
- Petersen, J. C. (2009). A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation. *Transportation research circular E-C140*. Washington D. C.: Transp. Res. Board.
- van Oss, C. J., Chaudhury, M. K., & Good, R. J. (1988). Interfacial Lifshitz-van der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems. *Chem. Rev.*, 88, 927-941.
- Wei, J. & Zhang, Y. (2012). Application of Sessile Drop Method to Determine Surface Free Energy of Asphalt and Aggregate. *J. Test. Eval.*, 40(5), 1-7.
- Wu, S., Pang, L., Liu, G., & Zhu, J. (2010). Laboratory Study on Ultraviolet Radiation Aging of Bitumen. *J. Mater. Civ. Eng.*, 22, 767-772