

# Análisis morfológico de las fases del asfalto con AFM

## *Morphological analysis of asphalt phases using AFM*

José Pablo Aguiar-Moya<sup>1</sup>, Jorge Salazar-Delgado<sup>1</sup>, Vivian Bonilla-Mora<sup>1</sup>,  
Ellen Rodríguez-Castro<sup>1</sup>, Fabricio Leiva-Villacorta<sup>1</sup>, Luis Guillermo Loría-Salazar<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales LanammeUCR, Universidad de Costa Rica. San José, Costa Rica.* [jose.aguiar@ucr.ac.cr](mailto:jose.aguiar@ucr.ac.cr)

### RESUMEN

La estructura del asfalto es generalmente considerada como un sistema coloidal donde componentes de alto peso molecular (asfaltenos) son disueltos en una matriz aceitosa de menor peso molecular (maltenos). Para entender mejor la morfología del ligante asfáltico, los diferentes componentes asociados a este material fueron analizados utilizando un microscopio de fuerza atómica (AFM) en modo de no contacto y detección topográfica y de fases, así como mediante microscopía óptica confocal. Los análisis están limitados a una fuente de asfalto PG64-22, comúnmente utilizado en Costa Rica. El ligante asfáltico analizado fue identificado como un asfalto multi-fase que exhibe cuatro distintas fases claramente definidas: la para-fase que sirve como medio dispersante a la catana-fase (estructuras tipo "abeja"), la per-fase (área que envuelve a la catana-fase) y la sal-fase (fase dispersa de menor tamaño). Un análisis de los componentes del ligante asfáltico indicó que una forma de per-fase y catana-fase pueden ser asociados a los aromáticos. La sal-fase fue observada en los asfaltenos y las resinas. Adicionalmente, una estructura adicional tipo filamento también fue identificada en las resinas.

El análisis también fue complementado combinando los componentes individuales del SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) para observar la evolución de las distintas estructuras y morfología presente en el ligante asfáltico. Por otra parte, asfalto enriquecido con 50% de cada una de las fracciones SARA a la vez también fue analizado. Se determinó que la forma y el tamaño de las diferentes estructuras es función de la combinación de los distintos componentes del asfalto. Los efectos de la modificación con polímero y envejecimiento debido a temperatura también fueron brevemente analizados. Por último, los resultados fueron correlacionados con análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR) detallada de los distintos componentes del ligante asfáltico.

### ABSTRACT

*The structure of asphalt is generally considered to be a colloidal system where high molecular weight components (asphaltenes) are dissolved into an oily lower molecular weight matrix (maltenes). To better understand the morphology of the asphalt binder, the different components associated with this material were analyzed under non contact topographic and phase detection atomic force microscopy (AFM), and confocal optical microscopy, for a specific asphalt binder type. The analyzed asphalt binder was identified as a multi-phase type asphalt binder that exhibits four distinct phases: the para-phase which serves as a dispersing medium to the catana-phase ("bee" structure), the per-phase (area surrounding the catana-phase), as well as the sal-phase (smaller dispersed phase). A component analysis of the asphalt binder yielded that a form of the per-phase and catana-phase can be associated to the aromatics. The sal-phase was observed on the asphaltenes and resins. Furthermore, an additional filament-type structure was also identified on the resins.*

*The analysis was also complemented by combining individual SARA components of the asphalt binder to observe the evolution of the different structures and morphology present in the asphalt binder. Furthermore, enriched asphalt binder with 50% of each of the SARA fraction at a time was also analyzed. It was determined that the size and shape of the different structures is a function of the combination of the different asphalt components. The effect of polymer modification and aging due to temperature were briefly analyzed. The results were also correlated to detailed infrared spectroscopy (FTIR) analysis of the different asphalt components.*

**PALABRAS CLAVES:** morfología del asfalto, SARA, AFM, FTIR, confocal, asfaltenos, maltenos.

**KEYWORDS:** asphalt morphology, SARA, AFM, FTIR, confocal, asphaltenes, maltenes.

### INTRODUCCION

El modelado del ligante asfáltico es normalmente realizado bajo el supuesto que el material se comporta como un fluido newtoniano donde la viscosidad es independiente de la tasa de deformación a cortante, ó como un fluido no-newtoniano (shear thinning) donde la viscosidad depende de la tasa de deformación a cortante (1). La primera es generalmente asociada a asfaltos vírgenes, mientras que la segunda se asocia con asfaltos modificados con polímeros (2). A nivel molecular, el fenómeno de shear-thinning puede ser explicado por enredamiento de las cadenas de polímero (3). Consecuentemente, el desempeño del asfalto, y como este cambia en el tiempo con el envejecimiento, oxidación, proceso de curación y otros procesos asociados a ligantes asfálticos es función de la composición y comportamiento químico del material.

En la literatura se ha establecido claramente que el asfalto es un material altamente heterogéneo, con grandes variaciones en sus constituyentes y composición (4). La composición es aún más compleja cuando se utilizan modificantes. En general, el asfalto es una mezcla de hidrocarburos que puede ser muy compleja en su naturaleza (5). Por tanto, la heterogeneidad del asfalto puede ser explicada a la escala molecular, nano y micro. Además, investigaciones previas han demostrado la presencia de variabilidad espacial considerable a las distintas escalas de magnitud mencionadas anteriormente (6).

Adicionalmente, dado que el comportamiento del asfalto a nivel macroscópico está influenciado por su comportamiento a menores escalas, análisis a nano-escala de materiales, análisis termodinámico y análisis químico se están empleando actualmente para entender mejor el comportamiento del material. Estos enfoques también sirven para diseñar y hacer ingeniería de asfalto con respecto a propiedades que mejor se adapten a los requisitos de diferentes proyectos en términos de rigidez, visco-elasticidad y plasticidad, adhesión y resistencia a la humedad y resistencia a la fractura (7).

El siguiente artículo evalúa la composición y distribución de los distintos componentes del asfalto (saturados, asfaltenos, resinas y aromáticos) individualmente, así como asfalto "enriquecido" con los distintos componentes (asfalto con un contenido mayor de las distintas fracciones SARA), por medio de microscopía de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés). La rugosidad, así como las distintas fases y estructuras para cada componente fueron analizadas. Esto permitió una descripción de los distintos componentes e identificación de la fuente de estructuras tipo "abeja" dentro de la matriz asfáltica. El análisis AFM de los 4 componentes del asfalto también fue correlacionado con espectros infrarrojos (FTIR, por sus siglas en inglés). Finalmente, el efecto de modificación con polímero y calentamiento en la morfología del asfalto también fue brevemente analizado.

## MARCO TEÓRICO

Existe un interés creciente en entender el comportamiento micro-mecánico y químico de asfalto para poder mejorar los modelos de desempeño de la mezcla asfáltica en caliente (MAC) durante su vida útil (8). A pesar de que el asfalto corresponde a un pequeño porcentaje del volumen total de mezcla asfáltica, variaciones en la distribución molecular y arreglo micro-mecánico de los distintos componentes del asfalto tienen un impacto considerable en el desempeño de la MAC. Lo anterior se debe a que pequeñas variaciones en la composición química y estructural de la matriz asfáltica tienen un efecto en el comportamiento reológico y termoplástico del material (8).

No obstante, una adecuada caracterización del arreglo químico y micro-mecánico del asfalto es difícil pues aún entre ligantes de la misma fuente, se reporta variación considerable en su composición. Más aún, cuando se consideran distintas fuentes, la variación en los componentes del material ha sido reportada como alta (6). Por ejemplo, distintas fases han sido identificadas en distintas fuentes de asfalto y se han documentado asfaltos con 4, 5 ó 6 fases presentes (4,6,9).

Consecuentemente, varias técnicas han sido utilizadas para caracterizar la composición química del asfalto: FTIR, espectroscopía Raman, difracción de rayos-X, cromatografía de gases acoplada a espectrómetros de masa, espectrofotometría ultravioleta(UV), cromatografía líquida de alto desempeño(HPLC, por sus siglas en inglés), cromatografía de columna, cromatografía de capa fina con detección de ionización de llama conocido comercialmente como Iatroscan y espectrometría de masas con fuente de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS por sus siglas en inglés). De la misma forma, varias técnicas se han utilizado para analizar el comportamiento micro-mecánico de la estructura del asfalto: reómetro dinámico de cortante (DSR, por sus siglas en inglés), analizador mecánico dinámico (DMA, por sus siglas en inglés), AFM y microscopía por barrido electrónico. Las técnicas anteriores también pueden ser complementadas con análisis térmico para comprender mejor el comportamiento del material.

## LA TÉCNICA AFM Y SUS CAPACIDADES

Una técnica de nanotecnología que ha recibido mayor atención para caracterizar el comportamiento de asfaltos es la microscopía AFM (10). Esta técnica fue desarrollada para superar las limitaciones asociadas a la microscopía de efecto túnel que requiere que la superficie del material a ser analizado sea un semiconductor. Por tanto, en 1996, Binnig, Quate y Gerber desarrollaron la técnica de AFM (11).

El AFM ha sido diseñado para medir las fuerzas generadas entre una punta que está sujeta a una viga en voladizo y el material que se está evaluando, como función de la separación entre las dos estructuras. Actualmente los sistemas AFM usan un sistema de deflexión láser que fue inicialmente desarrollado por Meyer y Amer en 1988 (12,13). El láser es reflejado por la parte trasera de la viga en voladizo a un detector de posicionamiento que consiste de dos fotodiodos. De esta forma, un desplazamiento de la viga resulta en una diferencia en la señal recolectada entre los fotodiodos, que puede ser traducida a una deflexión proporcional de la viga. El sistema permite desarrollar un perfil en tres dimensiones de la superficie de la muestra, este resultado de ensayo es llamado la topografía de la muestra.

El AFM puede funcionar en varios modos: modo de contacto (CM), modo de fuerza dinámica (DFM) y modo de no-contacto (AC). Por la composición y topografía del asfalto, el modo de no contacto es preferido pues minimiza las fuerzas normales y laterales (adecuado para materiales suaves o viscosos). Bajo modo AC, las fuerzas entre la muestra y la punta son muy pequeñas y por tanto las mediciones se basan en la frecuencia resonante o amplitud del voladizo. Además, dependiendo de la capacidad del sistema, microscopía de fuerza lateral (mediciones de fricción), modulación de fuerza (medición de propiedades mecánicas, ej. elasticidad) e imágenes de fase (análisis de diferencias en propiedades del asfalto, ej. adhesión, viscosidad) pueden ser realizadas (14).

## **CARACTERIZACIÓN DE ASFALTOS CON AFM**

Uno de los primeros estudios de asfalto con AFM fue desarrollado por Loeber et al. (15). Los investigadores obtuvieron imágenes de baja resolución que según sugieren, muestran moléculas de asfaltenos dentro de un gel o matriz asfáltica. Adicionalmente, se observaron imágenes de estructuras tipo "abeja" distribuidas aleatoriamente dentro de la matriz asfáltica.

Más recientemente, Jäger et al. (4), indicaron que la morfología del asfalto está dividida en el área que corresponde a la estructura "abeja" (componentes alternados altos y bajos), y dos subdominios que lo rodean (diferencias en topografía de 5  $\mu\text{m}$ ). Los autores indican que las áreas de alta rigidez presentan menor adhesividad. Las estructuras tipo "abeja" fueron identificadas como estructuras tipo cadena que emergen y sumergen de la superficie del asfalto.

Masson et al. (6), analizó 13 asfaltos distintos por medio de AFM con detección de fases. La investigación permitió la observación de varias morfologías no antes identificadas y la clasificación del asfalto en 3 grupos distintos: 1) dispersión fina (0.1-0.7  $\mu\text{m}$ ) en matriz homogénea, 2) dominios de 0.1  $\mu\text{m}$  y 3) cuatro fases diferentes de distintos tamaños (catana-, per-, para- y sal-fase). Sin embargo, no se identificó correlación entre la morfología por AFM y los cuatro componentes del asfalto (saturados, asfaltenos, resinas y aromáticos). No se encontró evidencia que el asfalto corresponde a un sistema coloidal (asfaltenos son estabilizados por resinas y flotan dentro de los aromáticos y saturados).

Allen et al. (7), encontró que previo al envejecimiento, los ligantes asfálticos muestran dos fases distintas: una fase continua y otra fase dispersa. El tamaño de la fase dispersa es variable pero se ubica entre 1-6  $\mu\text{m}$ . Los investigadores también indican que el envejecimiento genera cambios micro-estructurales en la estructura del asfalto: dispersión de fases, agrupamientos y materialización. Los investigadores sugieren que las estructuras tipo "abeja" son el resultado del último proceso, donde una nueva subfase es identificada dentro de la fase dispersa. El envejecimiento también resultó en cambios a las propiedades de cada una de las fases: rigidez.

McCarron et al. (16) sugiere que las estructuras tipo "abeja" están relacionadas a las ceras en los asfaltos (ej. asfaltenos con cadenas largas de alquiles). Los autores basan este supuesto en investigaciones previas por Moraes et al. (17), quien hipotetizó que las estructuras tipo "abeja" son el resultado de la cristalinización de ceras dentro del ligante asfáltico. McCarron et al. (16) concluye que un incremento en la temperatura puede ser asociado con una reducción en la altura de las estructuras tipo "abeja".

Dourado et al. (18) midió las propiedades mecánicas de los asfaltos usando AFM. Diferencias significativas fueron observadas en la elasticidad del asfalto, tanto en estructura tipo "abeja" como en la fase continua. Identaciones fueron realizadas en las estructuras tipo "abeja" y se encontró que la recuperación elástica depende de la estructura coloidal de la "abeja".

Nazzal y Qtaish(10) observaron que las estructuras tipo "abeja" están presentes en asfalto originales y modificados. Sin embargo, el uso de un aditivo Sasobit (cristalino, hidrocarburo polimetileno de cadena alifática larga) reduce las dimensiones de la estructura. Adicionalmente, el Sasobit incrementó la rigidez relativa de los dominios dispersados que contienen la estructura previamente mencionada. Esto a su vez correlacionó con el alto módulo a cortante observado en el DSR.

Finalmente, Jäger et al. (19), analizaron la composición química de la estructura tipo "abeja". Los investigadores encontraron que las estructuras tipo "abeja" están presentes cuando los asfaltenos son precipitados con n-heptano. Sin embargo, ninguna estructura de este tipo o superficie duras están presentes en la fase de maltenos. Esto sería consistente con la teoría que las estructuras tipo "abeja" están relacionadas con el contenido de ceras presente en los asfaltenos.

## **OBJETIVOS**

Este estudio se enfoca en analizar la morfología de los asfaltos basándose en topografía e imágenes de fase por AFM. Adicionalmente, un esfuerzo se realizó para identificar la fuente de las estructuras tipo "abeja": asfaltenos, presencia de polímeros, producto del proceso de oxidación o cristalización de ceras parafínicas en el asfalto.

Para cumplir con dicho objetivo se realizó separación cromatográfica por columna (SARA) y análisis posteriores en los distintos componentes del ligante asfáltico con la intención de determinar qué componentes, o combinación de componentes, presentó las distintas estructuras o fases.

## **MATERIALES USADOS EN EL ESTUDIO**

El asfalto utilizado en este estudio corresponde a un asfalto AC-30 (PG64-22) obtenido de la Refinería Costarricense de Petróleo (RECOPE). El asfalto representa el más comúnmente utilizado en el país. Un análisis de cromatografía usando el método de columna (ASTM 4124) indicó que las fracciones SARA del asfalto original son: saturados (7.3 $\pm$ 0.3) %, aromáticos (43.5 $\pm$ 0.7)%, resinas (33.5 $\pm$ 0.8)% y asfaltenos (16.6 $\pm$ 0.5)% (Índice de estabilidad=0.3). Para evaluar el efecto de un aditivo polimérico, el asfalto original también fue modificado con SBS (2.5% m/m).

## **ANÁLISIS AFM**

El análisis fue realizado con un Microscopio AFM WitecAlpha 300, en modo AC. Las mediciones se realizaron en el asfalto original y en las distintas fracciones SARA individualmente. Adicionalmente, combinaciones 1:1 y 1:1:1 de los distintos componentes también fueron analizadas para observar si las distintas fases presentes en el asfalto son el resultado de combinaciones de distintos componentes. Adicionalmente, asfalto enriquecido con varias de las fracciones SARA también fue analizado.

Las muestras analizadas fueron preparadas utilizando películas de ligante asfalto y sus distintos componentes, moldeadas mediante el uso de solvente. El solvente utilizado corresponde a tricloroetileno (TCE) grado ACS al cual se le permitió evaporarse a temperatura ambiente. Se hace la aclaración pues Masson et al. (6), Pauli et al. (20) y otros investigadores han indicado que se pueden observar diferencias dependiendo si las muestras son moldeadas mediante solvente o mediante la aplicación de calor, también se considera que al mezclar fases con distinta polaridad y por lo tanto poca afinidad o compatibilidad química las estructuras obtenidas por AFM no necesariamente son debidas a la morfología del asfalto sino mas bien a dispersiones debido a insolubilidad por la diferencia de actividad química, pero como parte de este estudio se busca encontrar que genera en la topografía la estructura tipo abeja y las otras fases era importante evaluar todas las posibles combinaciones de las fases del ligante asfáltico.

Las imágenes que fueron obtenidas con el AFM brindan información de la topografía de la muestra, pero usando detección de fases, también permiten la identificación de las diferentes fases presentes en la muestra. La Figura 1 muestra las mediciones AFM en el asfalto original, el cual según investigaciones previas corresponde a un asfalto tipo multi-fase. En la figura se pueden identificar la sal-fase, para-fase, per-fase y catana-fase. La catana-fase corresponde a la estructura tipo “abeja” y la per-fase corresponde al área que envuelva la catana-fase. La para-fase es la matriz o fase continua y la sal-fase son partículas pequeñas segregadas en la para-fase.

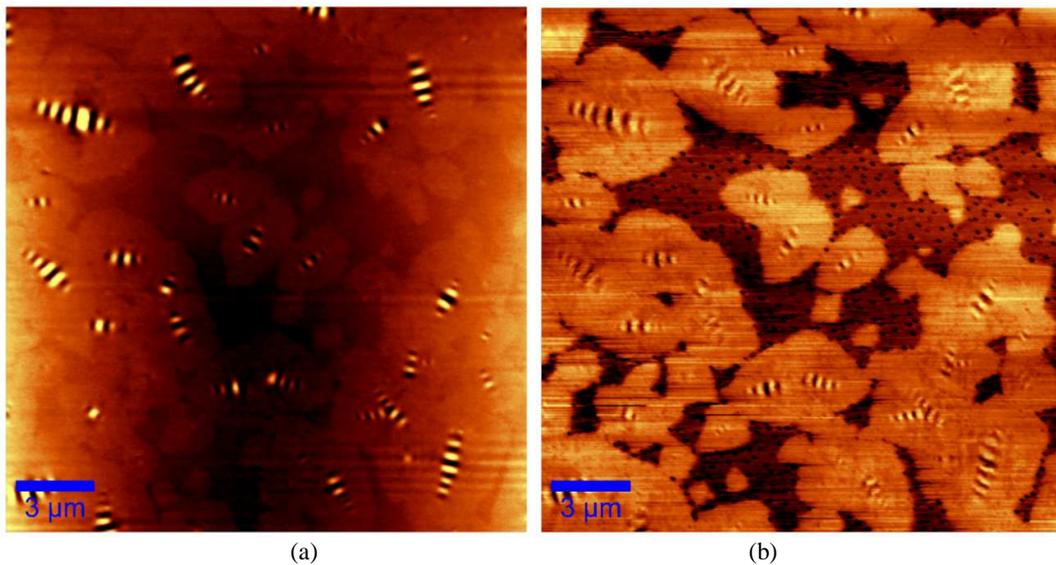


FIGURA 1 Imágenes de (a) topografía y (b) detección de fase del asfalto original (20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ )

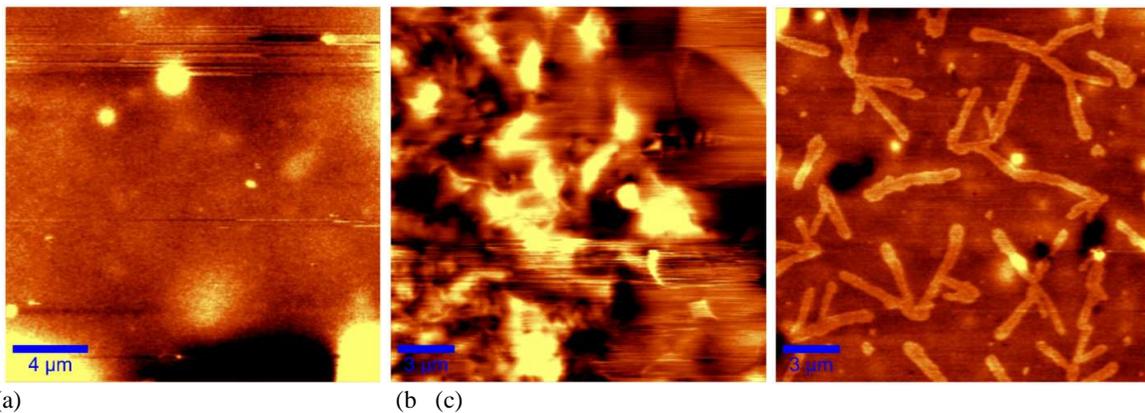


FIGURA 2 Imágenes de topografía para (a) asfaltenos, (b) aromáticos y (c) resinas (20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ )

La Figura 2 muestra imágenes de topografía AFM de los distintos componentes SARA del asfalto. Las imágenes de fase asociadas a la Figura 2 también muestran las mismas estructuras y patrones de fase. Los saturados no pudieron ser medidos por su consistencia aceitosa, lo que genera interferencia con la punta del voladizo. La parafina en el asfalto se reflejaría en los saturados ya que estos contienen la fracción de ceras parafínicas.

Las imágenes obtenidas pueden proveer información de la rugosidad/topografía de los diferentes componentes. Sin embargo, información más valiosa es brindada por el análisis de fases que permite determinar las posibles fuentes de la estructura tipo “abeja” según se muestra en la Figura 3. Las imágenes indican que la estructura tipo “abeja” no está asociada a los asfaltenos pues esta fase no las presenta. Sin embargo, un posible precursor de este tipo de estructuras está presente en los aromáticos (aromáticos nafténicos). Adicionalmente, una estructura tipo filamento que no puede ser

observada en el asfalto directamente se puede identificar en las resinas (aromáticos polares). Tanto los asfaltenos como las resinas también muestran indicaciones de la Figura 3 corresponde a imágenes ópticas 100x de los mismos componentes SARA. Las mismas estructuras observadas en el AFM pueden ser capturadas al nivel óptico. Adicionalmente, las imágenes ópticas permiten capturar los saturados. Puede ser observado de esta imagen que los saturados no presentan la per-fase o la catana-fase (estructura tipo “abeja”). Esto sirve como indicativo de que las fases previamente indicadas no correlacionan necesariamente con la cristalización de las ceras parafínicas, puesto que las mismas están presentes en los saturados.

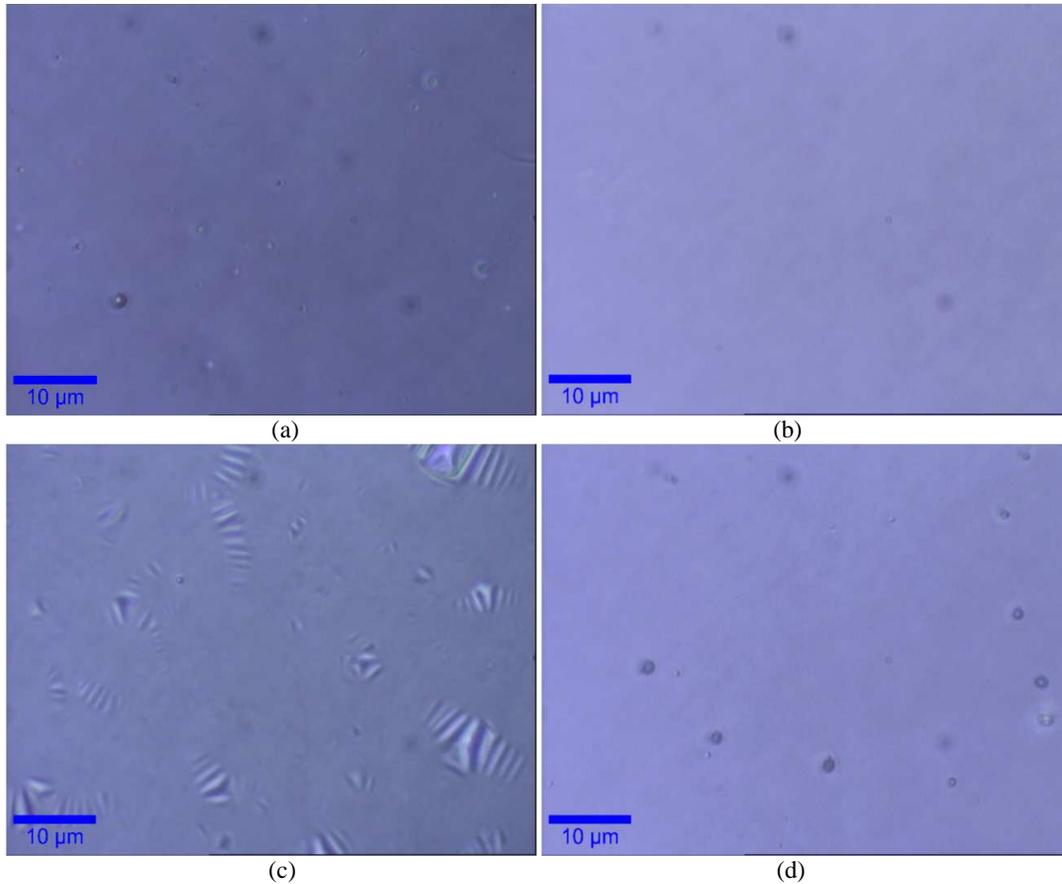
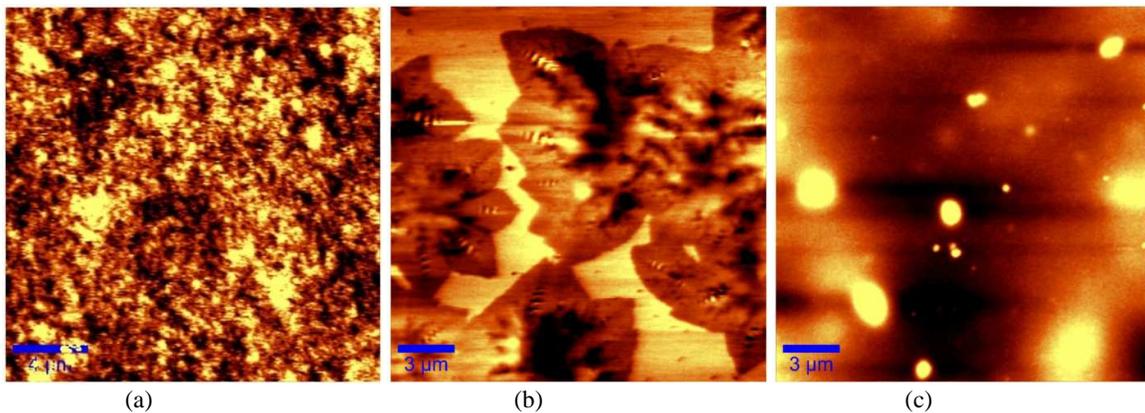


FIGURA 3 Imágenes ópticas 100x para (a) asfaltenos, (b) saturados, (c) aromáticos y (d) resinas (60 µm x 50 µm)

Para determinar las fases que resultan de la combinación de los distintos componentes del asfalto, combinaciones 1:1 fueron preparadas para su análisis en AFM. La Figura 4 muestra la combinación de los asfaltenos con los componentes restantes. Por la alta polaridad, los asfaltenos presentan una alta tendencia a asociarse con los demás componentes SARA.



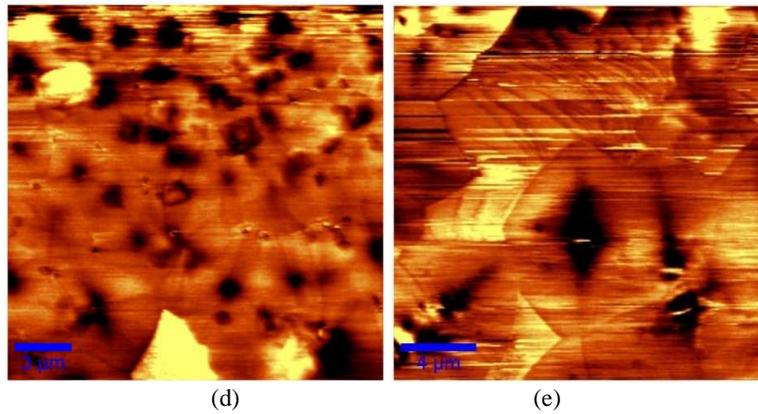


FIGURA 4 Imágenes topográficas para combinaciones 1:1 de asfaltenos con (a) saturados, (b) aromáticos, (c) resinas y aromáticos con (d) saturados y (e) resinas (20 μm x 20 μm)

La figura muestra evidencia clara que las estructuras tipo “abeja” se rompen en componentes más pequeños cuando los aromáticos (conteniendo las estructuras tipo “abeja”) se combinan con los asfaltenos. Esto resulta en un conglomerado de la catana-fase (estructura tipo “abeja”) dentro de una única per-fase. Adicionalmente, como era de esperarse, la compatibilidad entre los asfaltenos y las resinas es alta y la estructura resultante es similar a la de los componentes individuales. Nótese que la estructura tipo filamento que se identificó en las resinas ya no es visible en esta combinación. Hasta este punto, la evidencia parece indicar que los componentes responsables por la estructura tipo “abeja” o catana-fase son los aromáticos.

La Figura 4 también presenta las combinaciones restantes que se midieron con el AFM. La combinación 1:1 entre los saturados y las resinas no se pudo capturar adecuadamente. La combinación entre saturados y aromáticos indica que existen una dominancia entre las fases asociadas a los saturados y las ceras con la de los aromáticos. En el caso de la combinación entre los aromáticos (aromáticos nafténicos) y las resinas (aromático polares) parece que las estructuras tiende a agruparse pero no a combinarse, posiblemente por la diferencia de polaridad entre los componentes. La presencia de las estructuras tipo filamento no pudo ser observada.

Finalmente, combinaciones de tres de los cuatro componentes SARA fueron preparadas en razón 1:1:1. Los análisis AFM se muestran en la Figura 5. Puede observarse que las combinaciones resultan en la formación de las cuatro fases principales que se evidencian los asfaltos tipo multi-fase. Sin embargo, nótese que el tamaño de la per- y catana-fase difieren considerablemente. Las estructuras tipo “abeja” están asociadas con los componentes aromáticos del asfalto. Adicionalmente, es evidente que la presencia de asfaltenos resulta en la reducción del tamaño de las fases previamente mencionadas. En contraste, la presencia de resinas resulta en un incremento en el tamaño de las fases.

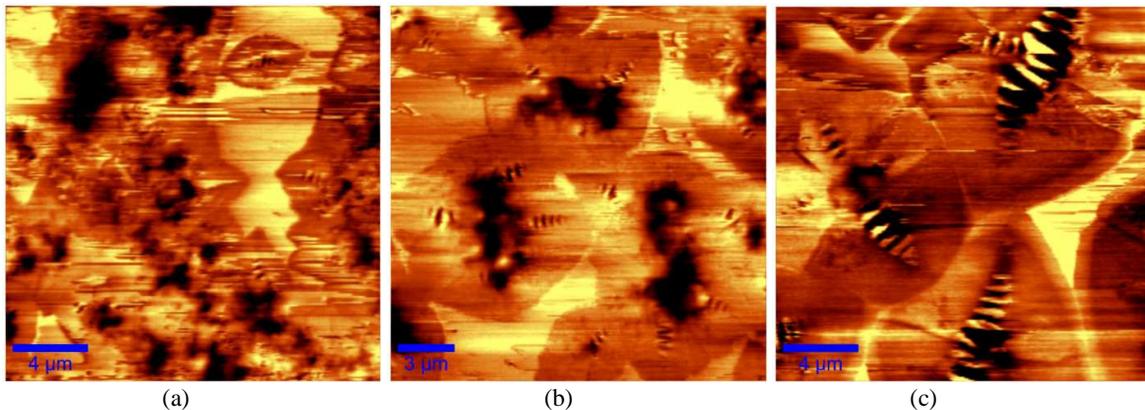


FIGURA 5 Imágenes topográficas para combinaciones 1:1:1 de (a) asfaltenos, saturados y aromáticos, (b) asfaltenos, aromáticos y resinas, y (c) saturados, aromáticos y resinas (20 μm x 20 μm)

Para complementar el análisis previo y para observar el efecto de los distintos componentes SARA en la morfología del asfalto, enriquecido mediante la incorporación de un 50% adicional de cada una de las fracciones SARA (saturados, resinas y aromáticos) a la matriz asfáltica y verificado mediante cromatografía de columna. En el caso de los asfaltenos el contenido dosificado fue de aproximadamente 15% debido a la dificultad asociada con el incremento de este componente. Solo uno de los componentes SARA fue incorporado a la vez de manera que se pueda observar el efecto asociado a cada componente. Las imágenes topográficas y de detección de fases se muestran en las Figuras 6 y 7. Contrario al análisis previo, el asfalto enriquecido con saturados no pudo ser medido.

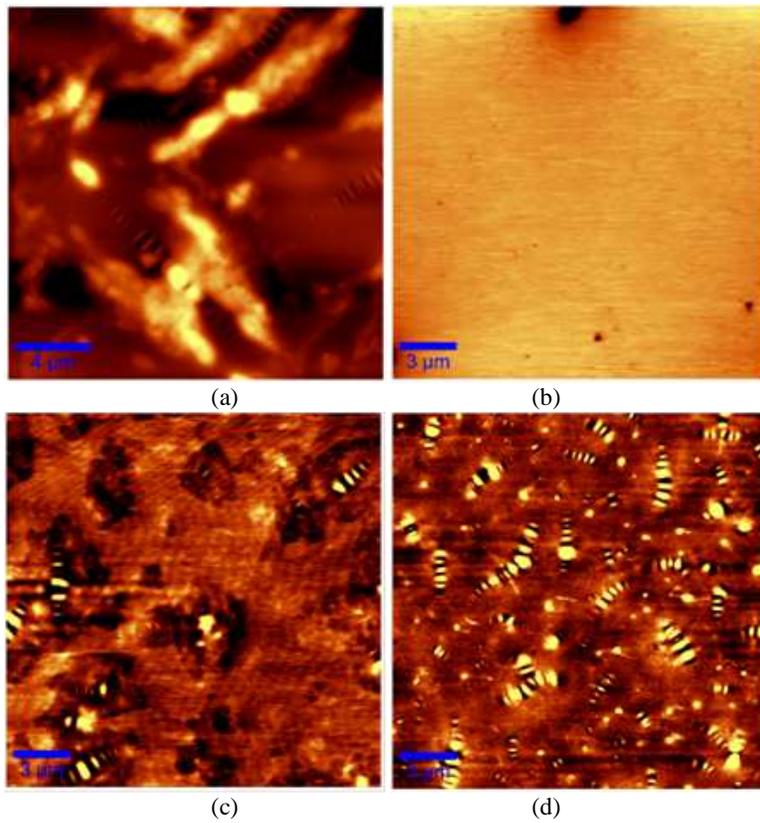


FIGURA 6 Imágenes topográficas para asfalto enriquecido con (a) asfaltenos, (b) saturados, (c) aromáticos y (d) resinas (20 μm x 20 μm)

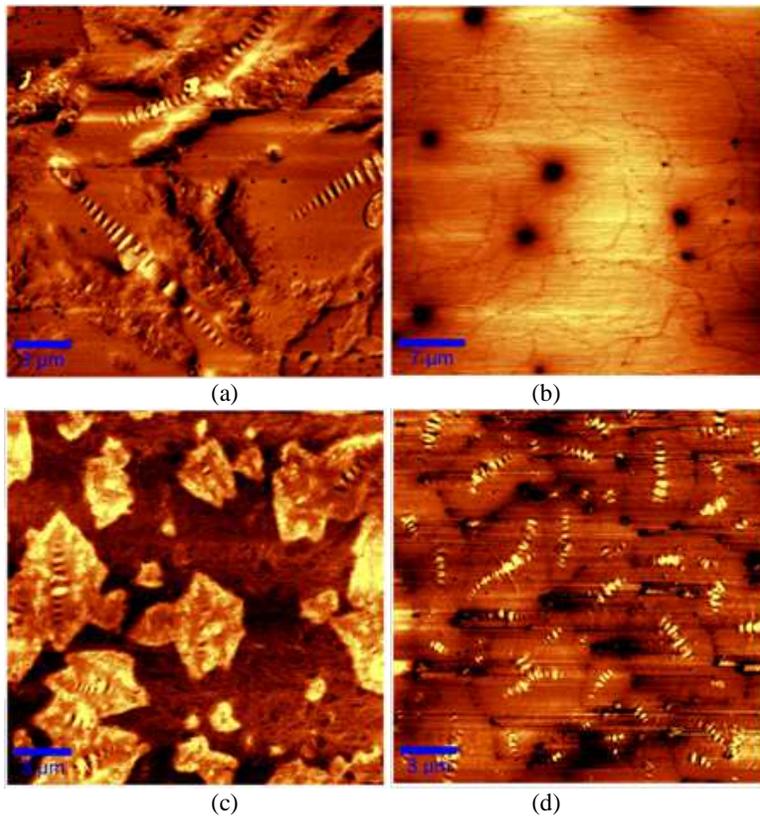


FIGURA 7 Imágenes de detección de fases para asfalto enriquecido con (a) asfaltenos, (b) saturados, (c) aromáticos y (d) resinas (20 μm x 20 μm)

Las imágenes indican que el asfalto enriquecido también exhibe las 4 fases que fueron identificadas en el asfalto original. Sin embargo, la forma general de las distintas fases es afectada por el enriquecimiento con los distintos componentes. En el caso de los asfaltenos, la catana-fase incrementó en su largo. Sin embargo, la diferencia entre la per-fase y la para-fase deja de ser evidente. Similarmente, la sal-fase parece haberse combinado con la catana-fase en varias de las estructuras tipo “abeja”.

En el caso del asfalto enriquecido con aromáticos (que inicialmente se observó contenían la per- y catana-fase) presentó un incremento en la intensidad de la per- y catana-fase. No obstante, cuando el asfalto es enriquecido con resinas, el tamaño las estructuras tipo “abeja” se mantiene similar al del asfalto original pero se evidencia un incremento en el tamaño de la per-fase, lo que genera una reducción en el área que inicialmente ocupaba la para-fase. Finalmente, el asfalto enriquecido con saturados corresponde a un medio continuo con cambios variables en la topografía. Nótese también que solo en el caso del asfalto enriquecido con saturados, la per-fase, catana-fase y sol-fase parecen estar ausentes las imágenes de topografía y de detección de fases.

### ANÁLISIS FTIR DE LOS COMPONENTES DEL ASFALTO

La Figura 8 muestra los espectros FTIR para los cuatro componentes SARA del asfalto original. La técnica fue utilizada para caracterizar la estructura molecular del material (21). Adicionalmente, la figura también muestra el espectro del asfalto original para propósitos comparativos.

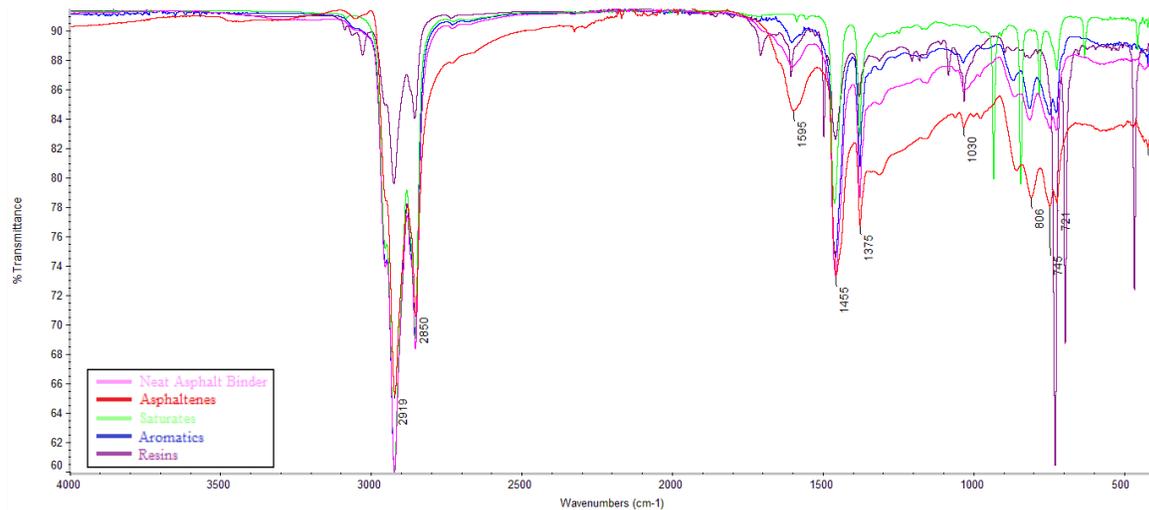


FIGURA 8 Imágenes de detección de fases para (a) asfaltenos, (b) aromáticos y (c) resinas (20  $\mu\text{m}$  x 20  $\mu\text{m}$ )

Los asfaltenos corresponden a una fracción compleja de alta polaridad que es altamente insoluble en solventes parafínicos como n-heptano debido a su alto peso molecular y son sólidos a temperatura ambiente. Por el tipo de interacciones presentes, presenta bandas típicas del ligante asfáltico. Adicionalmente, debido al proceso de separación, la muestra puede estar contaminada con otras fases debido a la interacción de cadenas con otras fases, además de su forma cristalina como resultado de la separación.

Los saturados son una fracción viscosa no polar, compuesta principalmente por largas cadenas con ramificaciones alifáticas de diferentes magnitudes. Los aromáticos son principalmente anillos aromáticos, enlazados por cadenas lineares con o sin ramificaciones con el grupo metil, etil y isometil. Consecuentemente, esta fracción puede servir como solvente para los saturados. Finalmente, las resinas están formadas por compuestos muchos anillos aromáticos con grupos funcionales de alta polaridad y de naturaleza adhesiva, con una consistencia sólida a semi-sólida. Se creó que las resinas estabilizan los asfaltenos por peptización y rigen la naturaleza coloidal del ligante asfáltico además de servir como solvente para los asfaltenos.

### EFEECTO DE POLÍMEROS Y TEMPERATURA EN MORFOLOGÍA DEL ASFALTO

Una verificación del efecto que genera en la morfología del asfalto la incorporación de polímeros y cambios en la temperatura fue realizada. Lo anterior para evaluar la hipótesis que las fases presentes en el asfalto están relacionadas con estos factores externos. La Figura 9 muestra las imágenes de topografía para las condiciones analizadas.

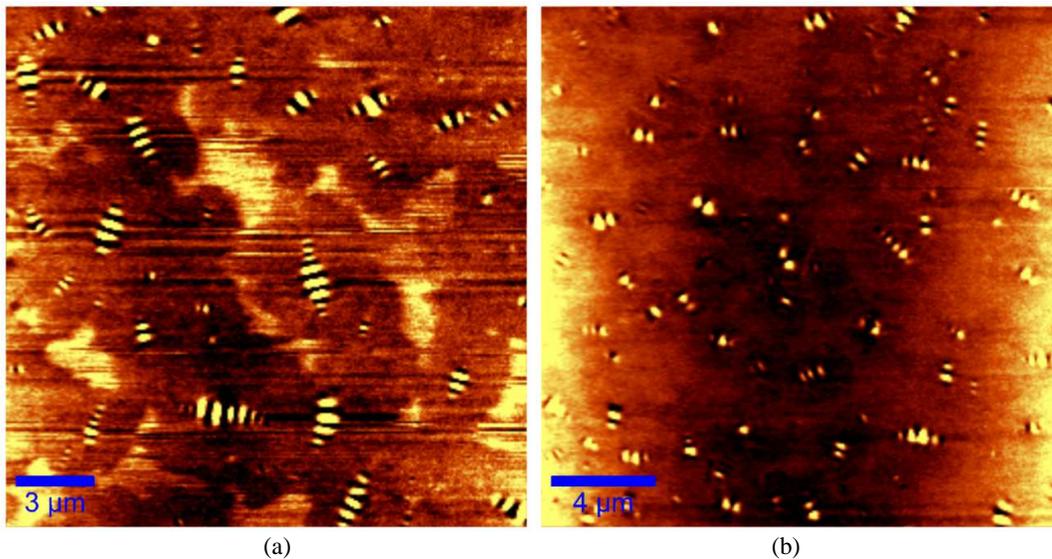


FIGURA 9 Imágenes topográficas de asfalto (a) modificado con polímero y (b) envejecido por temperatura (20 µm x 20 µm)

En el caso del asfalto modificado con polímero, 2.5 % m/m de SBS fue incorporado al ligante asfáltico a una temperatura de modificación de 185°C por un período de 3.5 horas. La figura indica una reducción importante en el tamaño de la para-fase y un incremento en el tamaño de la per-fase. En apariencia, la morfología resultante es similar a la observada cuando se enriqueció el asfalto con resinas.

Para aislar el posible efecto de envejecimiento del asfalto durante el proceso de modificación, se evaluó la morfología del asfalto original tras ser sometido a 30 minutos de envejecimiento a 185°C. Las temperaturas mayores resultaron en una reducción de la per-fase y la catana-fase (estructuras tipo “abeja”). En general, se espera que el envejecimiento genere cambios morfológicos en el asfalto que estarán asociados a cambios en el comportamiento micro-mecánico del material. Sin embargo, las distintas fases asociadas al asfalto original se encuentran todas presentes tras el proceso de envejecimiento por temperatura.

#### RESUMEN DE HALLAZGOS Y CONCLUSIONES

Las imágenes topográficas y de detección de fases por AFM permitieron determinar las distintas fases presentes dentro de los distintos componentes del asfalto. La observación de la fuente de las estructuras tipo “abeja” fue enfatizada. Las mediciones obtenidas parecen indicar que en el caso del asfalto evaluado, las estructuras tipo “abeja” no están relacionadas con los asfaltenos. Adicionalmente, la hipótesis que las estructuras tipo “abeja” son el resultado de procesos de oxidación, modificación del asfalto con polímeros o cristalización de ceras parafínicas dentro del asfalto parece no ser factible. Sin embargo, si hay evidencia clara que el envejecimiento por temperatura tiene un efecto sobre la morfología del asfalto, y como tal, dentro de cada una de las fases presentes en los distintos componentes SARA. Algo similar se observó cuando se modificó el asfalto con un polímero tipo SBS. Lo anterior es de esperarse puesto que la adición de agentes externos al asfalto debe generar cambios en la estructura del mismo.

Las imágenes de detección de fases de los distintos componentes indican que las estructuras tipo “abeja” están correlacionadas con el componente aromático del asfalto. Tanto imágenes AFM de 20 x 20 µm e imágenes ópticas 100x corroboran la presencia de las estructuras tipo “abeja” en los aromáticos nafténicos. Adicionalmente, microscopía óptica no fue capaz de detectar la presencia de la per-fase y la catana-fase (estructura tipo “abeja”) en los saturados, componente en el cual se encuentran las ceras parafínicas. En general, aunque la fuente de las estructuras tipo “abeja” parece estar relacionada directamente a los aromáticos (aromáticos nafténicos), la forma, tamaño y topografía de la estructura está asociada a la combinación de los diferentes componentes del asfalto. Esto se pudo verificar mediante el enriquecimiento del asfalto con 50% de cada una de las fracciones SARA (saturados, resinas y aromáticos) y analizando cada combinación a la vez.

Finalmente, a pesar que la fuente de las estructuras tipo “abeja” parece estar relacionado al contenido de aromáticos, investigaciones posteriores deberían enfocarse en los cambios de fase asociados a este tipo de estructura. Por este motivo es que actualmente se está continuando con investigación para cuantificar el comportamiento micro-mecánico asociado a los distintos componentes del SARA, así como las fases presentes en cada componente. El mismo tipo de análisis se está desarrollando cuando el asfalto es perturbado mediante la adición de aditivos o cuando es sujeto a cambios controlados en temperatura, humedad y oxígeno.

## REFERENCIAS

1. Krishnan, J., Rajagopal, K.R. On the mechanical behavior of asphalt, *Mechanics of Materials*, Vol. 37, Issue 11, 2005, pp. 1085-1100.
2. West, R.C., Watson, D.E., Turner, P.A., Casola, J.R. *Mixing and Compaction Temperatures of Asphalt Binders in Hot-Mix Asphalt*. NCHRP REPORT 648. Washington, D.C., 2010.
3. Macoski, C.W. *Rheology: principles, measurements, and applications*. Wiley VCH. 1993.
4. Jäger, A., Lackner, R., Eisenmenger-Sittner, C., Blab, R. Identification of Microstructural Components of Bitumen by Means of Atomic Force Microscopy (AFM). *Proc. Appl. Math. Mech.*, Vol. 4, Issue 1, pp. 400–401. 2004.
5. *Asphalt Institute*. The asphalt handbook. Manual Series No. 4 (MS-4), The Asphalt Institute, Lexington, KY., 1989.
6. Masson, J.F., Leblond, V., and Margeson, J. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy, *Journal of Microscopy.*, Vol. 221, Issue 1, pp. 17–29. 2006.
7. Allen, R., Little, D., Bhasin, A. Structural Characterization of Micromechanical Properties in Asphalt Using Atomic Force Microscopy. *J. Mater. Civ. Eng.*, Vol. 24, Issue 10, pp. 1317–1327. 2012.
8. Allen, R.G. structural characterization of micromechanical Properties in asphalt using atomic force microscopy. M.Sc. Thesis. CollegeStation, TX. 2010.
9. Masson, J.F., Leblond, V., Margeson, J. Low-temperature Bitumen Stiffness and Viscous Paraffinic Nano- and Micro-Domains by Cryogenic AFM and PDM. *Journal of Microscopy*, Vol. 227, Issue 3, pp. 191-202. 2007.
10. Nazzal, M.D., Qtaish, L.A. The Use of Atomic Force Microscopy to Evaluate Warm Mix Asphalt. Report FHWA/OH-2012/19. Athens, OH. 2012.
11. Burnham, N.A., Colton, R.J. Measuring the nanomechanical properties and surface forces of materials using an atomic force microscope. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, Vol. 7, Issue 4, pp. 2906-2913. 1989.
12. Meyer, G., Amer, N. Novel optical approach to atomic force microscopy. *Applied Physics Letters*, Vol. 53, Issue 12, 1045-1047. 1988
13. Beaulieu, L.Y., Godin, M., Laroche, O., Tabard-Cossa, V., Grütter, P. Calibrating laser beam deflection systems for use in atomic force microscopes and cantilever sensors. *Applied Physics Letters*, Vol. 88, Issue 8, pp. 083108-1–083108-1. 2006.
14. nanoScience Instruments. Atomic Force Microscopy. [www.nanoscience.com/education/afm.html](http://www.nanoscience.com/education/afm.html). Accessed June 21, 2013.
15. Loeber, L., Sutton, O., Morel, J., Valleton, J.M., Muller, G. New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, Vol. 182, Issue 1, pp. 32–39. 1996.
16. McCarron, B., Yu, X., Tao, M., Burnham, N. The Investigation of ‘Bee-Structures’ in Asphalt Binders. Qualifying Project. Worcester, MA. 2012.
17. Moraes, M.B.d., Pereira, R.B., Simao, R.A., Leite, L.F.M. High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen. *Journal of Microscopy*, Vol. 239, Issue 1, pp. 46-53. 2010.
18. Dourado, E.R., Simao, R.A., Leite, L.F.M. Mechanical properties of asphalt binders evaluated by atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, Vol. 245, Issue 2, pp. 119–128. 2012.
19. Jäger, A., Lackner, R., Eisenmenger-Sittner, C., Blab, R. Identification of four material phases in bitumen by atomic force microscopy. *Journal of Road Materials and Pavement Design*, Vol. 5, Supl. 1, pp. 9-24. 2004.
20. Pauli, A.T., Grimes, R.W., Beemer, A.G., Miller, J.J., Beiswenger, J.D., Branthaver, J.F. Studies of the Physico-Chemical Nature of the SHRP Asphalts: PART-I & II. Proceedings of the international workshop on chemo-mechanics of bituminous materials, pp. 25-30, 49-53. Delft, The Netherlands, 2009.
21. Kuptsov, A.H. Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy in Forensic Science. *Journal of Forensic Sciences*, JFSCA, Vol. 39, No. 2, pp. 305-318. 1994.