

EVOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO LINEAL DE
FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO SOMETIDAS A ENVEJECIMIENTO
ACELERADO

JULIANA PUELLO MÉNDEZ

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
POSTGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN ASFALTOS (GIAS)
BUCARAMANGA
2012

EVOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO LINEAL DE
FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO SOMETIDAS A ENVEJECIMIENTO
ACELERADO

JULIANA PUELLO MÉNDEZ

Tesis Doctoral presentada para optar al título de
Doctora en Ingeniería Química

Directores:

Dr. MARIO ALVAREZ CIFUENTES

Dra. NATALIA AFANASJEVA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
POSTGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA
GRUPO DE INVESTIGACIÓN EN ASFALTOS (GIAS)
BUCARAMANGA

2012

AGRADECIMIENTOS

A mis directores, la Dra. Natalia Afanasieva y el Dr. Mario Álvarez Cifuentes, por brindarme la oportunidad de pertenecer al Grupo de Investigación en Asfaltos y guiarme durante mi formación desde pregrado. Sus sabias enseñanzas permanecerán como el aspecto más significativo de mi crecimiento como profesional y como persona en mi experiencia de trabajo junto a ellos.

A la Universidad Industrial de Santander, en especial a la Escuela de Ingeniería Química, por el apoyo brindado para pertenecer al programa de apoyo a Doctorados Nacionales, y el significativo apoyo durante mi pasantía.

A Colciencias por la financiación parcial de mis estudios, en el marco del programa “Apoyo a Doctorados Nacionales”.

Al Profesor Ludo Zanzotto, Director del Bituminous Materials Chair de la Universidad de Calgary, por aceptarme incondicionalmente para formar parte de su equipo y por el apoyo brindado durante mi pasantía en su Centro de Investigación.

A la Universidad Santo Tomás de Bucaramanga, los Frailes Dominicos y al Ingeniero Jaime Díaz Ortiz, por aceptarme gustosamente en sus equipos de trabajo y apoyarme durante esta larga etapa final de mi doctorado. Igualmente a mis compañeros de trabajo en la UIS y en la Santo Tomás.

DEDICATORIA

*El que vive bajo la sombra protectora del Altísimo y
Todopoderoso dice al Señor: “Tú eres mi refugio,
mi castillo, ¡mi Dios, en quien confío! (Salmo 91, 1)*

A Dios y la Virgen, por ser mi fortaleza, mi guía y consuelo, fuentes de paz y felicidad infinitas.

A la memoria de mis papás, Alicia y Oscar, y de mi hermana menor Marcela, los tres ángeles que desde el cielo nos cuidan.

A mis hermanas y mis sobrinos, mis fuentes vivientes de inspiración. Que la unión y el verdadero cariño nos sigan acompañando.

A mis amigos y amigas, a mis estudiantes. A quienes siempre han esperado algo bueno de mí...

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	19
1. MARCO TEÓRICO – ANTECEDENTES	24
1.1. ASFALTO	24
1.2. PROCESO DE OBTENCIÓN DE LOS ASFALTOS A PARTIR DEL PETRÓLEO	24
1.3. CLASIFICACIÓN DE LOS ASFALTOS	26
1.4. COMPOSICIÓN DE LOS ASFALTOS	26
1.5. ESTRUCTURA DE LOS ASFALTOS	29
1.5.1. Modelo coloidal	29
1.5.2. Modelo microestructural	32
1.6. ENVEJECIMIENTO DE LOS ASFALTOS	35
1.7. MÉTODOS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO EN ASFALTOS	47
1.7.1. Ensayo de Película delgada rotatoria en horno (RTFOT)	47
1.7.2. Vaso de envejecimiento a presión (PAV)	47
1.8. ENVEJECIMIENTO QUÍMICO DE LOS ASFALTOS	48
1.9. TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN ESTUDIOS DE ASFALTOS	51
1.9.1. Fraccionamiento de asfaltos	51
1.9.2. Aplicaciones y uso de la espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en estudios de envejecimiento en asfaltos	53
1.10. REOLOGÍA DEL ASFALTO	58
1.10.1. La caracterización viscoelástica lineal de ligantes asfálticos	58
1.10.2. Respuesta dinámica	59
1.10.3. Principio de superposición tiempo-temperatura	61
1.10.4. Modelos reológicos	65
1.10.4.1. Modelo de Christensen y Anderson	65

1.10.4.2. Modelo de Stastna, Zanzotto y Kennepohl	67
1.10.4.3. Modelo de Christensen-Anderson-Marasteanu.....	68
1.10.4.4. Modelo sigmoidal modificado	69
1.10.4.5. Modelo sigmoidal logístico generalizado.....	70
1.10.5. Estudios reológicos sobre el envejecimiento de los asfaltos.....	70
1.11. Análisis térmico de los asfaltos	78
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	85
2.1. MATERIALES DE ESTUDIO.....	85
2.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN INICIAL	86
2.2.1. Caracterización inicial según el grado de desempeño (PG – Performance Grade)	86
2.3. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA) PARA LA CONSTRUCCIÓN DE CURVAS MAESTRAS.....	88
2.3.1. Barridos de deformación	89
2.3.2. Barridos de frecuencia	91
2.3.3. Construcción de curvas maestras por el principio de superposición tiempo-temperatura	91
2.4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA EN COLUMNA EMPACADA	91
2.5. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO	92
2.6. ANÁLISIS TÉRMICO DE ASFALTOS, ASFALTENOS Y MALTENOS EN DIFERENTES ESTADOS DE ENVEJECIMIENTO	93
2.6.1. Análisis de calorimetría de barrido diferencial modulado (MDSC)	93
2.6.2. Análisis termogravimético (TGA).....	94
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	96
3.1. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE DESEMPEÑO (PG) Y SU RELACIÓN CON LA COMPOSICIÓN GENÉRICA DE LOS ASFALTOS.....	96
3.2. ANÁLISIS INFRARROJO (FTIR)	107
3.3. ANÁLISIS REOLÓGICO	116

3.3.1. Influencia del envejecimiento en el comportamiento viscoelástico de los asfaltos: curvas maestras.....	116
3.3.2 Ajuste de curvas maestras para modelos matemáticos.....	120
3.3.2.1. Ajuste de curvas maestras para el modelo de Christensen-Anderson...	120
3.3.2.2. Ajuste de curvas maestras para el modelo Christensen-Anderson- Marasteanu	125
3.3.2.3. Ajuste de curvas maestras para el modelo propuesto por Stastna- Zanzotto-Kennepohl.....	126
3.3.3. Dependencia de las propiedades reológicas con la temperatura.....	127
3.4. INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS ASFALTOS Y SUS FRACCIONES	133
3.4.1. Análisis de asfaltos y maltenos mediante calorimetría de barrido diferencial modulado MDSC	133
3.4.2. Análisis de asfaltos y sus fracciones mediante Termogravimetría TGA ...	138
3.4.2.1. Análisis TGA de asfaltos	138
3.4.2.2. Análisis TGA de maltenos y asfaltenos.....	140
3.5. CORRELACIONES ENTRE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PROPIEDADES FÍSICAS	141
3.5.1. Aspectos generales para el desarrollo de las correlaciones físico- químicas... ..	142
3.5.2. Correlaciones entre propiedades físico-químicas, basadas en parámetros de los modelos reológicos	146
3.5.2.1. Coeficientes de Pearson	146
3.5.2.2 Obtención de correlaciones estadísticas.....	149
CONCLUSIONES	160
NOVEDAD CIENTÍFICA	163
RETOS Y EXPECTATIVAS	164
BIBLIOGRAFIA.....	165
ANEXOS	188

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura No. 1 Diagrama de flujo de refinación del petróleo para la producción de asfaltos	25
Figura No. 2 Modelo coloidal de los asfaltos propuesto por Nellensteyn (1924)...	30
Figura No. 3 Modelo estructural de los asfaltos propuesto por Pfeiffer y Saal (Tomado de SHRP A-311 Technical Report).....	31
Figura No. 4 Modelo microestructural, propuesto para el desarrollo del programa SHRP (Tomado de Jones y Kennedy, 1993).	32
Figura No. 5 Representación gráfica del principio de superposición tiempo-temperatura para la construcción de una curva maestra (Tomado de Dickinson y Witt, 1974)	63
Figura No. 6 Barridos de frecuencia a diferentes temperaturas para el asfalto Apiay.....	64
Figura No. 7 Termograma de flujo total de calor para los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán en su estado inicial	80
Figura No. 8 Termogramas de flujo de calor reversible y no reversible para el asfalto Barrancabermeja inicial. El asfalto Barrancabermeja contiene ceras.....	81
Figura No. 9 Metodología experimental para el estudio de las propiedades reológicas y químicas de los asfaltos sometidos a envejecimiento acelerado	87
Figura No. 10 Barridos de deformación para el asfalto Apiay inicial, a tres temperaturas diferentes.	89

Figura No. 11 Perfil de capacidad calorífica específica de la región de transición vítrea del asfalto Apiay en sus tres estados (Inicial, RTFOT y RTFOT+PAV)	94
Figura No. 12 Composición genérica de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán según el grado de envejecimiento (en cada conjunto de tres franjas para cada fracción, la primera franja corresponde al asfalto inicial, la segunda al asfalto envejecido en RTFOT y la tercera al asfalto envejecido en RTFOT+PAV).....	99
Figura No. 13 Evolución de los porcentajes de fracciones genéricas del asfalto Apiay.....	99
Figura No. 14 Evolución de los porcentajes de fracciones genéricas del asfalto Barrancabermeja	100
Figura No. 15 Evolución de los porcentajes de fracciones genéricas del asfalto Boscán.....	100
Figura No. 16 Estructuras moleculares típicas de asfaltenos, nafteno-aromáticos y saturados en asfaltos.	102
Figura No. 17 Reacciones típicas en los asfaltos durante el envejecimiento (Reacciones tomadas de Sorrell, 2006).....	103
Figura No. 18 Cambio del Índice de inestabilidad coloidal o Índice de Gaestel (Ic) con el envejecimiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán.....	104
Figura No. 19 Influencia del tipo de asfalto y del envejecimiento en la porción Resinas/Asfalteros.....	105
Figura No. 20 Influencia de la proporción <i>resinas/asfaltenos</i> sobre el Índice de inestabilidad coloidal Ic.	106
Figura No. 21 Comparación de los espectros FTIR de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán en su estado inicial. Eje x = número de onda(cm^{-1}) ; Eje y = Absorbancia.....	107
Figura No. 22 Evolución del pico carbonilo (C=O) en los asfaltos durante el envejecimiento acelerado. <i>Línea azul</i> : estado inicial; <i>Línea verde</i> :	

envejecido en RTFOT; <i>Línea roja</i> : envejecido en RTFOT+PAV. Eje x = número de onda (cm^{-1}); Eje y = Absorbancia.	109
Figura No. 23 Influencia del envejecimiento sobre el crecimiento del pico de sulfóxidos (S=O) en los asfaltos a) Barrancabermeja y b) Boscán. <i>Línea azul</i> : estado inicial ; <i>línea verde</i> : envejecido en RTFOT ; <i>línea roja</i> : envejecido en RTFOT+PAV. Eje x = número de onda(cm^{-1}) ; Eje y = Absorbancia.	110
Figura No. 24 Espectros de infrarrojo del Asfalto Apiay Inicial (<i>línea azul</i>), envejecido en RTFOT (<i>línea verde</i>) y envejecido en RTFOT+PAV (<i>línea roja</i>). A la derecha se aprecian los picos asociados con las sustituciones aromáticas. Eje x = número de onda (cm^{-1}) ; Eje y = Absorbancia.	112
Figura No. 25 Reacción de dealquilación (Sorrel 2006).....	114
Figura No. 26 Reacciones de aromatización en hidrocarburos del petróleo (Speight, 2007)	114
Figura No. 27 Comparación de las curvas maestras para el módulo complejo de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán en estado inicial. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$	117
Figura No. 28 Curva maestra para el módulo complejo (G^*) del asfalto Apiay en estado inicial, RTFOT y RTFOT+PAV. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$	117
Figura No. 29 Curva maestra para el módulo complejo $ G^* $ del asfalto Barrancabermeja en estado inicial, RTFOT y RTFOT+PAV. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$	118
Figura No. 30 Curva maestra para el módulo complejo $ G^* $ del asfalto Boscán en estado inicial, RTFOT y RTFOT+PAV. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$	118
Figura No. 31 Parámetros característicos de la Curva Maestra del asfalto Barrancabermeja inicial.	122
Figura No. 32 Predicción del modelo CA para el módulo complejo $ G^* $ del asfalto Apiay inicial.	124

Figura No. 33 Predicción del modelo CA para el ángulo de fase δ del asfalto Apiay inicial.....	125
Figura No. 34.a Evolución de las curvas de factores de desplazamiento (aT) en función de la temperatura para el asfalto Apiay durante ensayos de envejecimiento acelerado. Tref=25°C.....	128
Figura No. 34.b Evolución de las curvas de factores de desplazamiento (aT) en función de la temperatura para el asfalto Barrancabermeja durante ensayos de envejecimiento acelerado. Tref=25°C	128
Figura No. 34.c Evolución de las curvas de factores de desplazamiento (aT) en función de la temperatura para el asfalto Boscán durante ensayos de envejecimiento acelerado. Tref=25°C.....	128
Figura No. 35 Factores de desplazamiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán iniciales. Tref=25°C. Fuen te	129
Figura No. 36 Factores de desplazamiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán envejecidos en RTFOT. Tref=25°C. ...	130
Figura No. 37 Factores de desplazamiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán envejecidos en RTFOT+PAV. Tref=25°C.	130
Figura No. 38 Ajuste de los desplazamientos para las ecuaciones de Arrhenius y WLF, para los asfaltos de referencia del programa SHRP. (Tomado de Christensen y Anderson, 1992)	132
Figura No. 39 Ajuste de los desplazamientos para la ecuación de Arrhenius, para los asfaltos de Apiay, Barrancabermeja y Boscán.....	133
Figura No. 40 Cambio en la masa del asfalto Barrancabermeja en función de la temperatura, y determinación de las temperaturas inicial y final del cambio de señal.....	139
Figura No. 41 Correlación entre desempeño, modelo reológico y microestructural y química de los asfaltos.....	144
Figura No. 42 Comparación del índice reológico observado y predicho mediante la Ecuación 37.	150

Figura No. 43 Superficie de respuesta para el índice reológico (R) en función del contenido de asfaltenos (A) y la longitud de cadenas (C).	151
Figura No. 44 Comparación del logaritmo del tiempo de relajación λ_5 observado y predicho mediante la Ecuación 38	152
Figura No. 45 Superficie de respuesta para el logaritmo del tiempo de relajación λ_5 en función del contenido de asfaltenos (A) y el índice de sulfóxidos ($S=O$).	153
Figura No. 46 Comparación del logaritmo del tiempo de relajación λ_6 observado y predicho mediante la Ecuación 39.	153
Figura No. 47 Superficie de respuesta para el logaritmo del tiempo de relajación λ_6 en función del contenido de asfaltenos (A) y el índice de sulfóxidos ($S=O$).	154
Figura No. 48 Comparación del logaritmo del tiempo de relajación λ_7 observado y predicho mediante la Ecuación 40	154
Figura No. 49 Comparación del logaritmo de la viscosidad en estado estable $\log \eta_0$ observado y predicho mediante la Ecuación 41.	156
Figura No. 50 Comparación del porcentaje de pérdida de masa observado y predicho mediante la Ecuación 42.	157
Figura No. 51 Superficie de respuesta para el porcentaje de pérdida de masa en función del contenido de asfaltenos (A) y del índice de longitud de cadenas (C).	158

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla No. 1 Influencia del envejecimiento sobre la composición fraccional e Índice de Gaestel de asfaltos árabes (Fuente: Siddiqui y Ali, 1999).	37
Tabla No. 2 Índices FTIR para el análisis de asfaltos	57
Tabla No. 3 Ensayos realizados para la clasificación PG (Norma AASHTO MP1) ..	88
Tabla No. 4 Condiciones para análisis DMA asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán.....	90
Tabla No. 5 Grado de desempeño (PG), penetración y punto de ablandamiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán.	96
Tabla No. 6. Parámetros FTIR para asfaltos iniciales y envejecidos en RTFOT y PAV.....	112
Tabla No. 7 Parámetros para el modelo de Christensen-Anderson (1992).	123
Tabla No. 8 Parámetros para el modelo de Christensen-Anderson-Marasteanu (1999).	125
Tabla No. 9 Parámetros para el modelo propuesto por Stastna et al. (1996)	126
Tabla No. 10 Parámetros para las ecuaciones de susceptibilidad térmica (Arrhenius y Williams-Landel-Ferry).....	131
Tabla No. 11 Características de la región de transición vítrea de los asfaltos en sus tres estados de envejecimiento.	135
Tabla No. 12 Parámetros de termograma TGA en asfaltos en estados inicial, RTFOT y RTFOT+PAV	139
Tabla No. 13 Parámetros de termogramas TGA para asfaltenos y maltenos.	140
Tabla No. 14 Parámetros físicos (modelo reológico Christensen-Anderson) y parámetros químicos	145

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
Anexo No. A Comparación entre gráficas experimentales y estimadas de Módulo Complejo $ G^* $ y ángulo de fase δ , según el modelo de Christensen-Anderson	189
Anexo No. B Análisis MDSC de maltenos	193
Anexo No. C Análisis de regresión múltiple para la obtención de correlaciones estadísticas.....	194
Anexo No. D Coeficientes de Pearson para la identificación de relación entre pares de variables	236

TITULO: EVOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO LINEAL DE FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO SOMETIDAS A ENVEJECIMIENTO ACELERADO*

AUTOR: Juliana Puello Méndez **

PALABRAS CLAVES: Asfalto, envejecimiento, reología, espectroscopía de infrarrojo, análisis térmico, MDSC, TGA, correlación estadística

RESUMEN:

Los materiales asfálticos son mezclas complejas de hidrocarburos, y su comportamiento macroscópico bajo diferentes condiciones de servicio muestra relación con la composición química, estructura y funcionalidad a nivel molecular. En este trabajo se analizó la evolución de parámetros reológicos, químicos y térmicos de los asfaltos Barrancabermeja, Apiay y Boscán, cada uno en su estado inicial y envejecido según los procedimientos RTFOT (envejecimiento en película fina rotatoria) y PAV (envejecimiento en un vaso a presión).

Inicialmente se clasificaron los asfaltos según su grado de desempeño (PG). El análisis reológico permitió obtener las curvas maestras a partir de ensayos dinámicos oscilatorios (DSR). Posteriormente, se obtuvieron mediante regresión no lineal los parámetros reológicos de cada asfalto según los modelos propuestos por Christensen-Anderson y Stastna-Zanzotto-Kennepohl.

Los parámetros químicos se obtuvieron con base en la composición genérica de los asfaltos iniciales y envejecidos, y los análisis de espectroscopía de infrarrojo (FTIR). A partir del análisis de calorimetría diferencial de barrido modulado (MDSC) se determinaron los parámetros de la región de transición vítrea de los asfaltos. También se evaluó la estabilidad de los ligantes mediante termogravimetría (TGA). Con base en los resultados se presenta una metodología para la estimación de parámetros reológicos y térmicos a partir de parámetros químicos, usando correlaciones estadísticas obtenidas por regresión múltiple.

Se concluyó que el comportamiento reológico de los asfaltos industriales colombianos puede ser descrito mediante los modelos evaluados, y a su vez, es posible correlacionar los parámetros reológicos con los parámetros químicos para los asfaltos estudiados.

* Tesis doctoral

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Mario Alvarez Cifuentes. Codirectora: Natalia Afanasjeva.

**TITLE: EVOLUTION OF LINEAR VISCOELASTIC BEHAVIOR IN OIL HEAVY FRACTIONS
UNDER ACCELERATED AGING ***

AUTHOR: Juliana Puello Méndez **

KEY WORDS: Asphalt, aging, rheology, FTIR, Thermal Analysis, MDSC, TGA, Statistical Correlations

ABSTRACT:

Bituminous materials are complex mixtures of hydrocarbons, and their macroscopic behavior under different conditions is related to the chemical composition, molecular structure and functionality of asphalts. This thesis is focused on the evolution of rheological, chemical and thermal parameters of Barrancabermeja, Apiay and Boscan asphalts. Each asphalt was analyzed for its initial and aged conditions. Accelerated aging procedures are Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) and Pressure Aging Vessel (PAV).

The three asphalts were initially classified according to their Performance Grade (PG). Master curves were obtained from Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Rheological parameters were determined by adjusting master curves data to the rheological models proposed by Christensen-Anderson and Stastna-Zanzotto-Kennepohl, by non-linear regression analysis.

Chemical parameters were determined from generic composition and infrared analysis (FTIR) of initial and aged asphalts. Modulated differential scanning calorimetry (MDSC) was used to obtain Glass Transition Region of asphalts, while stability was assessed by thermogravimetric analysis (TGA). Based on the experimental results, statistical correlations were obtained by multiple regression analysis. The statistical correlations are for the prediction of rheological and thermal parameters, based on chemical parameters.

It was concluded that rheological behavior of colombian asphalts can be described by the Christensen-Anderson and Stastna-Zanzotto-Kennepohl models. Also, rheological parameters correlate with chemical parameters for the studied asphalts.

* Ph.D. Thesis

** Physicochemical Engineering Programs. Chemical Engineering Department. Supervisors: Mario Alvarez, Natalia Afanasjeva.

INTRODUCCIÓN

Los ligantes bituminosos, o asfaltos, constituyen una fracción pesada del petróleo, cuyas propiedades dependen de su composición química y sus características estructurales a nivel molecular, propiedades que a su vez dependen del crudo de origen y del proceso de obtención del asfalto. Con el fin de entender el comportamiento de estos materiales, se han adelantado estudios para establecer relaciones entre dichas características estructurales y funcionales a nivel molecular, con las propiedades físicas de los asfaltos.

La importancia de las fracciones pesadas del petróleo ha venido en aumento debido a la creciente economía de los crudos pesados y sus residuos, y el progreso que se ha alcanzado en el análisis de los mismos. El impacto de este campo se debe a que la mayor parte de los crudos que se están produciendo son pesados, con poca cantidad de componentes livianos. Las tendencias de las investigaciones adelantadas en los últimos años abarcan dos aspectos principales: los derivados de crudos pesados y la optimización en sus aplicaciones.

Los asfaltos encuentran aplicaciones diversas que en su mayoría comprenden la construcción de vías, la impermeabilización y los recubrimientos, y su uso adecuado depende del conocimiento que se tenga sobre sus propiedades. En la primera mitad del siglo XX, los ensayos simples como la penetración, ductilidad y punto de ablandamiento, fueron empleados para clasificar los asfaltos, y posteriormente se introdujo la viscosidad como una característica fundamental. Sin embargo, estudios posteriores mostraron que las medidas puntuales de viscosidad no eran suficientes para describir el comportamiento de los asfaltos, los cuales

manifiestan propiedades viscoelásticas, caracterizadas por su fuerte dependencia con el tiempo de duración de estímulos externos. Como resultado, se implementaron las mediciones reológicas dinámicas, que también han sido ampliamente utilizadas en el campo de los polímeros.

La literatura reporta estudios de correlación entre las propiedades físicas y químicas de los asfaltos, generalmente encaminados a elucidar la estructura molecular de sus componentes y relacionar estas características con las propiedades a nivel macro (Michon et al, 1997, Isacsson y Zeng, 1997, Ruan et al, 2003, Afanasieva y Alvarez, 2004; Lu y Redelius, 2007, Shen et al., 2007; Wu et al., 2008).

También se han establecido parámetros calculados a partir de análisis instrumentales para su posterior correlación con parámetros determinados a partir de análisis reológicos (Afanasieva et al., 2004a,b; Michalica et al, 2008; Glaser, 2008; Siddiqui, 2009). Otro aspecto físico que se ha estudiado comprende las propiedades térmicas de los asfaltos, mediante análisis de calorimetría de barrido diferencial y termogravimetría, cuyos resultados proporcionan información sobre la estabilidad térmica de los asfaltos, a la vez que complementan los análisis reológicos (Bosselet et al, 1983, Brule et al, 1986, Chambrion et al, 1996, Jiménez-Mateos et al, 1996, Claudy et al, 1998, Planche et al, 1998, Kriz et al., 2008a).

En esta investigación se realizaron los análisis reológicos de los asfaltos industriales colombianos en un intervalo de temperaturas entre -5 y 75°C y frecuencias de 0,01 – 100 rad/s. Se hace un enfoque en el cambio de los parámetros reológicos y su relación con el envejecimiento de los asfaltos. Igualmente, se llevaron a cabo análisis detallados mediante técnicas analíticas tales como espectroscopía de infrarrojo, estabilidad térmica y temperatura de transición vítrea para los asfaltos durante el envejecimiento.

Un aporte importante consiste en la comparación integral de estas propiedades con las del asfalto Boscán, que es el asfalto producido en Latinoamérica considerado como referencia dentro del programa SHRP para desarrollo de asfaltos con desempeño superior. La comparación entre estos asfaltos mostró, que si bien proceden de cuencas vecinas (Maracaibo, Magdalena y Piedemonte) sus crudos fuente evidencian características estructurales diferentes a nivel molecular, que se reflejan finalmente en las propiedades de las fracciones pesadas aquí estudiadas.

El primer Capítulo de estas memorias comprende la revisión bibliográfica de los aportes significativos en el estudio de los asfaltos. El enfoque está centrado en las propiedades viscoelásticas lineales, los modelos moleculares que permiten describir el comportamiento macroscópico de los asfaltos y cómo ha sido posible validar estos modelos con base en análisis instrumentales. También se presenta una revisión sobre el comportamiento de los asfaltos y sus fracciones en la región de transición vítrea, con base en el análisis térmico. En cada uno de estos aspectos se hace referencia al cambio de las propiedades con el envejecimiento oxidativo de los ligantes bituminosos.

El segundo Capítulo explica la metodología experimental que se siguió en la presente investigación, de acuerdo con los procedimientos establecidos para la caracterización de los asfaltos.

En el tercer Capítulo se presentan los resultados obtenidos de la sección experimental junto con la discusión y análisis de los mismos, iniciando con la clasificación SUPERPAVE (Performance Grade) de los asfaltos seleccionados para este estudio. Como parte central de la investigación, se presentan los análisis reológicos que permitieron comparar las propiedades viscoelásticas lineales, la construcción de curvas maestras y la determinación de parámetros mediante ajuste de datos para modelos reológicos propuestos por grupos de investigación

reconocidos en el área de los asfaltos. Posteriormente se hace un análisis de los resultados obtenidos mediante las técnicas instrumentales empleadas (fraccionamiento por cromatografía líquida, espectroscopía de infrarrojo).

En el capítulo 3 también se presentan los resultados del análisis por termogravimetría y calorimetría de barrido diferencial modulado. La caracterización de asfaltos colombianos mediante análisis térmico sugiere posibilidades para la determinación de otras características que influyen en el desempeño de los asfaltos, como es el contenido de ceras.

La parte final del capítulo corresponde a la obtención de correlaciones estadísticas para la estimación de parámetros reológicos y propiedades térmicas a partir de análisis instrumentales, mediante la evaluación preliminar de las interdependencias más significativas.

Finalmente se presentan las conclusiones junto con la novedad científica y los retos y expectativas derivados de esta investigación.

HIPÓTESIS

Con base en los aspectos considerados en la revisión bibliográfica se plantea la siguiente hipótesis para este estudio:

La evolución del comportamiento viscoelástico lineal durante los procesos de envejecimiento acelerado en los asfaltos obtenidos a partir de los crudos provenientes de la cuenca del Magdalena, Piedemonte y Maracaibo, puede ser explicada con base en modelos reológicos ; a su vez, es posible relacionar las propiedades reológicas y las propiedades a nivel molecular de dichos ligantes bituminosos.

OBJETIVOS

Para probar la hipótesis, se describen a continuación los objetivos planteados para resolver el problema planteado:

- Determinar las propiedades físicas, composicionales y estructurales de los asfaltos en diferentes estados de envejecimiento acelerado y sus respectivas porciones de maltenos y asfaltenos.
- Comparar la evolución de las propiedades viscoelásticas, térmicas, composicionales, funcionales y estructurales de tres asfaltos con igual penetración inicial pero de diferente procedencia (Cuencas Maracaibo, Orinoco y Magdalena), en procesos de envejecimiento acelerado, y en el intervalo de temperaturas observado en Colombia.
- Obtener expresiones que permitan predecir los cambios en las propiedades viscoelásticas en función de las características composicionales y estructurales de los asfaltos.

1. MARCO TEÓRICO – ANTECEDENTES

1.1. ASFALTO

El asfalto, también conocido como bitumen o ligante bituminoso, es un constituyente natural de la mayoría de los crudos del petróleo. Estos se someten a refinación para separarlos en varias fracciones y así obtener el asfalto. En la naturaleza se llevan a cabo procesos similares, formando depósitos naturales de asfalto, algunos de los cuales están libres de material extraño, mientras que otros están mezclados con cantidades variables de minerales, agua y otras sustancias.

Los asfaltos constituyen un material de gran interés en ingeniería debido a sus propiedades cementantes, aparte de poseer propiedades de adhesividad y ser impermeables.

1.2. PROCESO DE OBTENCIÓN DE LOS ASFALTOS A PARTIR DEL PETRÓLEO

El asfalto puede ser obtenido mediante destilación al vacío del crudo reducido, producto de la destilación atmosférica. Estos fondos de vacío pueden someterse a un desasfaltado mediante procedimientos de extracción por solvente.

La Figura 1 es un esquema simplificado de la refinación del petróleo para la producción de asfaltos.

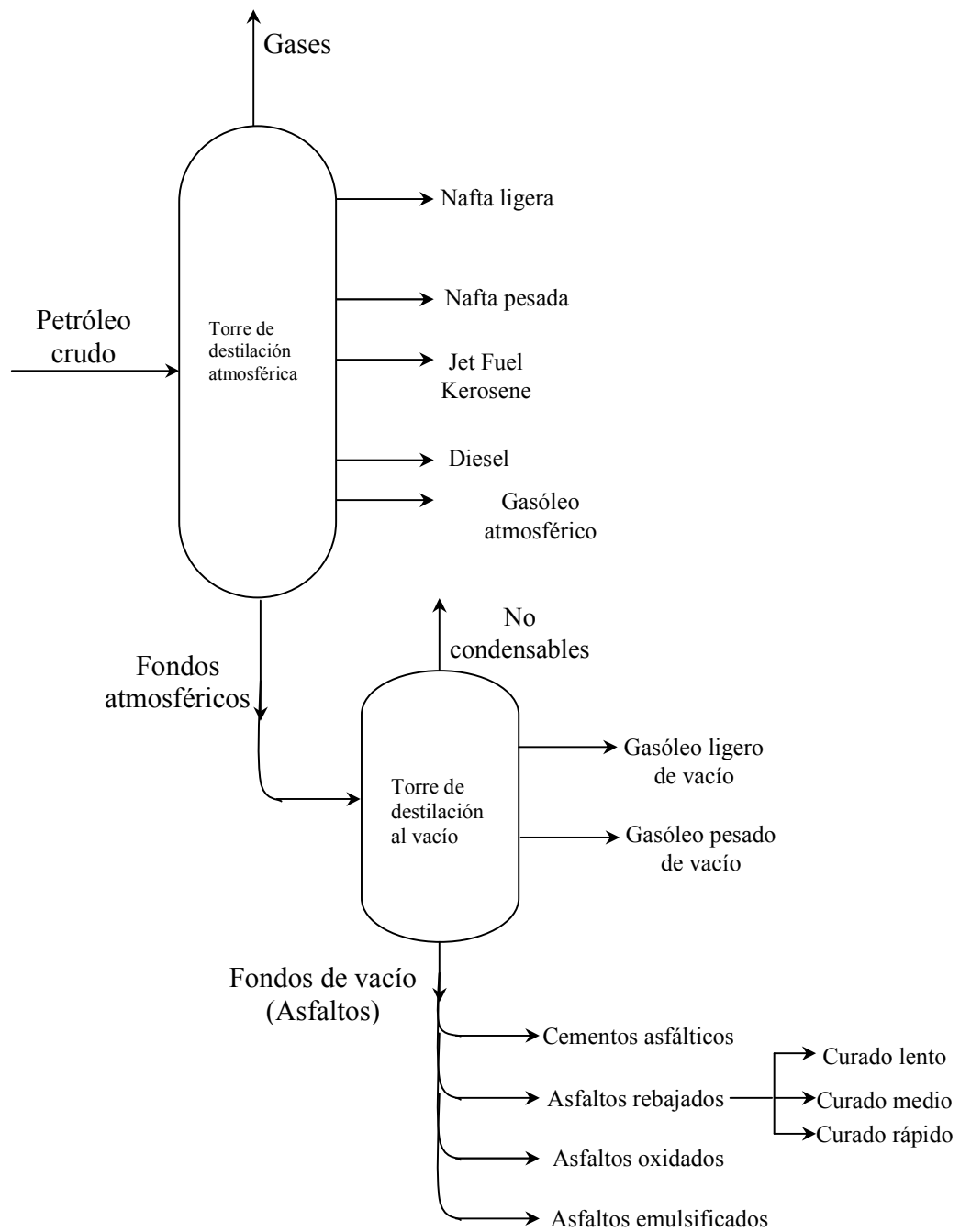


Figura No. 1 Diagrama de flujo de refinación del petróleo para la producción de asfaltos

Fuente: Speight, 2007.

1.3. CLASIFICACIÓN DE LOS ASFALTOS

Dependiendo de la aplicación final de los asfaltos estos se clasifican de acuerdo con estándares específicos. En la literatura se encuentran las especificaciones para asfaltos de pavimentación, sean sólidos, rebajados, en emulsión, modificados con polímeros, con fibras y aditivos químicos. Por ejemplo, la clasificación de asfaltos con base en la penetración sigue la norma ASTM D946, mientras que la clasificación con base en la viscosidad sigue la norma ASTM D 3381, y la clasificación con base en el grado de desempeño o PG sigue la norma AASHTO MP-1 o ASTM D 6373), y en el caso de los asfaltos para techos se emplea la norma ASTM D 312.

Cada especificación puede contar con ensayos comunes (por ejemplo : penetración, punto de ablandamiento, viscosidad, punto de chispa, ductilidad), y puede contar a la vez con ensayos específicos, acordes con las condiciones de aplicación (por ejemplo, el ensayo de flexibilidad a baja temperatura de los asfaltos para techos).

1.4. COMPOSICIÓN DE LOS ASFALTOS

Los asfaltos están compuestos por una gran variedad de especies que difieren en peso molecular, estructura química, polaridad, etc. Esta composición también varía considerablemente entre asfaltos obtenidos a partir de diferentes crudos. Debido a que la composición química exacta de los asfaltos representaría un esfuerzo inviable, esta se expresa teniendo en cuenta grupos de hidrocarburos según sus estructuras.

En cuanto a la composición fraccional, ésta depende del procedimiento de separación utilizado. El procedimiento más usado en la actualidad es el propuesto

por Corbett (1969), descrito en la Norma ASTM D2142. Es posible determinar los principales componentes del asfalto de una manera cualitativa y cuantitativa, mediante su separación en dos grandes fracciones: asfaltenos y maltenos (Corbett y Swarbrick, 1960, Barth, 1984).

Los asfaltenos están constituidos por hidrocarburos aromáticos condensados de tamaño sustancial que a su vez tienen cadenas asociadas de hasta treinta átomos de carbono, y grupos funcionales con presencia de heteroátomos (O, N y S) que le confieren alta polaridad. Hay aproximadamente de seis a diez heteroátomos por cada cien átomos de carbono en los asfaltenos. El peso molecular promedio de los asfaltenos puede estar entre 1000 y 3000 uma, sin embargo, estos valores dependen de la naturaleza del hidrocarburo usado para su separación (Lin et al, 1995, Groenzin y Mullins, 2001, Buch et al., 2003, Herod et al., 2006).

Los asfaltenos actúan como agentes de consistencia de los asfaltos, y cuando se encuentran en elevada proporción son los principales responsables de la complejidad en las propiedades de flujo de los ligantes. Constituyen la base estructural de los asfaltos, y es a ellos que se debe la resistencia mecánica de estos.

Maltenos: nombre genérico dado a la fracción soluble del asfalto en solventes tipo n-alcanos. Esta fracción está formada por hidrocarburos saturados, nafteno-aromáticos y polar-aromáticos que proporcionan propiedades de adhesividad, aglutinación y flexibilidad. Los maltenos se pueden fraccionar a su vez en otras tres fracciones mediante cromatografía líquida de adsorción en columna empacada (Norma ASTM 4124):

Hidrocarburos saturados: Contienen hidrocarburos saturados lineales, de cadena ramificada, cíclicos y una muy pequeña porción de hidrocarburos aromáticos, de veinte a setenta átomos de carbono. Los saturados en general poseen peso

molecular entre 300 y 800 uma (Corbett, 1969). A mayores porcentajes de hidrocarburos saturados en los asfaltos, disminuye la viscosidad y aumentan la susceptibilidad térmica, la penetración, el índice de penetración. Debido a su acción gelante o floculante contribuyen al flujo complejo de los asfaltos. Tienen poca adherencia y causan deformación en el asfalto.

Nafteno-aromáticos: representan la mayor proporción del medio de dispersión de los asfaltenos peptizados. Pueden contener hidrocarburos aromáticos con o sin átomos de N, S y O. Su influencia en el punto de ablandamiento y en el índice de penetración es poco apreciable. Aumentan la susceptibilidad térmica y producen flujo complejo en los asfaltos. El peso molecular promedio es ligeramente mayor que el de los saturados, entre 600 y 1000 uma (Corbett, 1970).

Polar-aromáticos o resinas: están formados por anillos aromáticos condensados, con sustituciones de cadenas alifáticas cortas. Contienen heteroátomos (N, O, S y V) en pequeñas proporciones. Su peso molecular promedio está entre 800 y 1500 uma. Las resinas son consideradas como productos intermedios provenientes de una transición entre los compuestos de baja polaridad a compuestos polares (asfaltenos). Proporcionan al asfalto sus propiedades cementantes o aglutinantes y actúan como peptizantes de los asfaltenos. Las resinas aumentan el punto de ablandamiento y en especial la ductilidad, disminuyen la penetración y el índice de penetración e incrementan la susceptibilidad térmica. También afectan la viscosidad debido a que entre menor sea el poder de solvatación de esta fracción, mayor es el grado de asociación entre las moléculas de asfaltenos (Hsienjen et al., 1994).

Otra forma de expresar la composición de los asfaltos es con base en el análisis elemental. En general, los asfaltos cuentan con un porcentaje de carbono entre 70 y 85%, hidrógeno entre 7 y 12%, nitrógeno entre 0 y 3%, azufre entre 1 y 7%, y

oxígeno entre 2 y 8%. También se encuentran pequeñas trazas de hierro, níquel y vanadio (Petersen, 1982).

1.5. ESTRUCTURA DE LOS ASFALTOS

1.5.1. Modelo coloidal

Gran parte del entendimiento de la naturaleza de los residuos del petróleo ha sido adquirida en estudios de materiales estrechamente relacionados con los asfaltos. Esto se explica si se tienen en cuenta los grandes esfuerzos que se han invertido en el estudio de los métodos más adecuados para el procesamiento de crudos pesados. Es por esto que como punto de partida se requiera que la composición de un asfalto debe hacer siempre referencia al crudo de origen a partir del cual se ha obtenido dicho asfalto.

En los primeros estudios sobre el petróleo, se observó que al mezclar los crudos con solventes tipo alcano (propano, n-butano, n-pentano, n-hexano, n-heptano) se precipitaban sólidos negros, con una apariencia similar a la del carbón. Dichos sólidos fueron llamados *asfaltenos*. Se encontró que estos tienen un contenido relativamente alto de heteroátomos (nitrógeno, oxígeno, azufre y metales) y tienen mayor carácter aromático que sus crudos de origen. Los asfaltenos no son volátiles, y por eso se concentran en las fracciones residuales.

Los crudos desasfaltenados (conocidos también como *petrolenos* o *maltenos*) son mucho menos viscosos que sus respectivos crudos de origen. Por esta razón, los asfaltenos, que en general representan un pequeño porcentaje másico de los crudos, son los principales responsables del aumento en la viscosidad de los crudos, y por ende de sus respectivos asfaltos. Por la gran facilidad con que se separan los asfaltenos de los crudos y de los residuos mediante técnicas

instrumentales, se les ha estudiado ampliamente en un sinnúmero de investigaciones.

Nellensteyn (1924) introdujo el concepto de que los residuos del petróleo son dispersiones coloidales de asfaltenos en maltenos (estos últimos sirven como fase dispersante – ver Figura 2), en las que los asfaltenos están peptizados por materiales polares llamados *resinas*, las cuales hacen parte de los maltenos, y también pueden separarse de estos mediante técnicas instrumentales. Mack (1932) estudió las propiedades reológicas de los asfaltos y concluyó también que los asfaltos son dispersiones coloidales, y propuso que los asfaltenos están dispersos en la fase de maltenos en forma de aglomerados, los cuales están estabilizados por la asociación con componentes aromáticos de los maltenos. Pfeiffer y Saal (1940) sugirieron que en los asfaltos las fases dispersas están compuestas por núcleos aromáticos recubiertos por capas de moléculas cada vez menos aromáticas, y que dichos núcleos se encuentran dispersos en una fase solvente relativamente alifática (ver Figura 3). Estos autores afirmaron que no hay fronteras definidas entre las fases dispersa y solvente, como en las micelas de jabón, sino que existe un continuo que va de baja a alta aromaticidad desde la fase solvente hacia los centros de las entidades que conforman la fase dispersa.

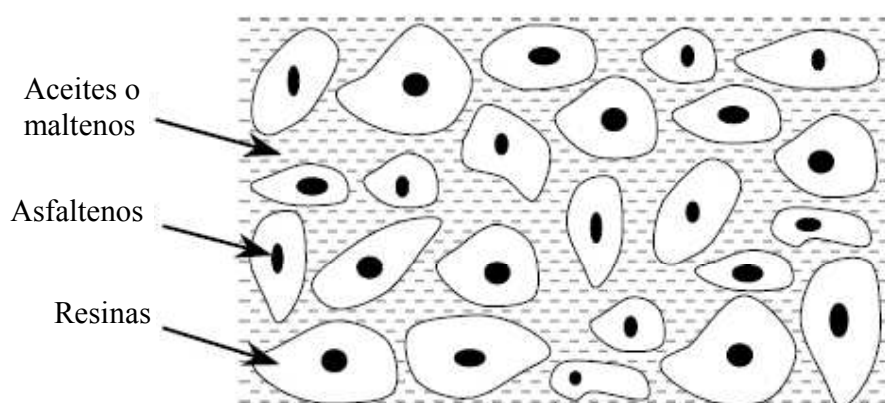


Figura No. 2. Modelo coloidal de los asfaltos.
Fuente : Nellensteyn, 1924.

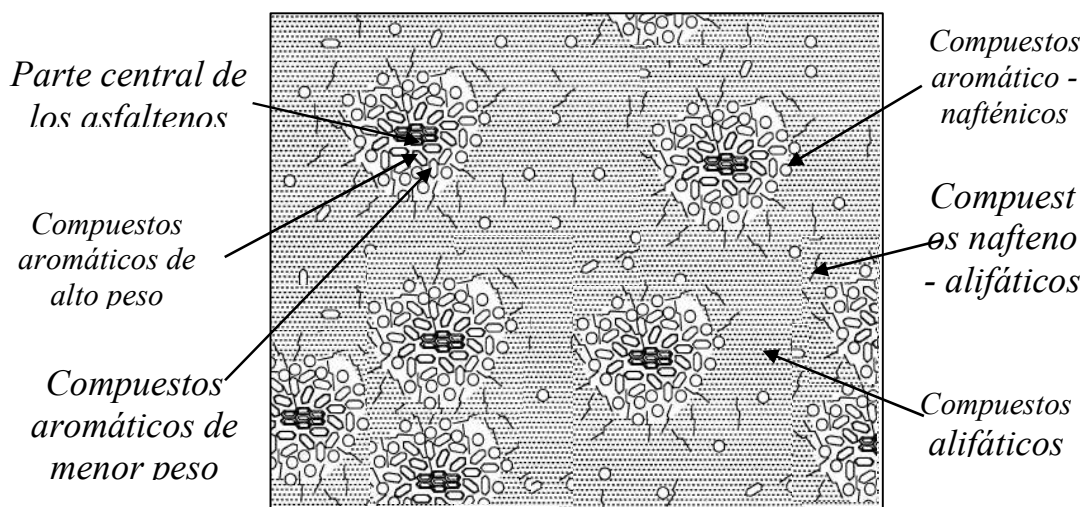


Figura No. 3 Modelo estructural de los asfaltos

Fuente : Pfeiffer y Saal, 1940.

Pfeiffer y Saal observaron que los asfaltenos tienen una marcada tendencia a absorber hidrocarburos aromáticos, y asumieron que esa misma tendencia prevalecería en los asfaltos. Es decir, los asfaltenos atraerían componentes aromáticos de menor tamaño presentes en los maltenos, y dichos componentes recubrirían y peptizarían los asfaltenos. Las moléculas aromáticas de menor tamaño serían compatibles con los componentes nafténicos y alifáticos del remanente de la fase de maltenos. Pfeiffer y Saal consideraron gradientes de aromaticidad en su modelo, mas no mencionaron las posibles distribuciones de moléculas con heteroátomos y grupos funcionales polares. Estos autores afirmaron que las propiedades de los asfaltos son una función de la fuerza de las asociaciones entre componentes fundamentales de las fases dispersas y el grado de peptización de la fase dispersa.

Labout (1950) propuso que los asfaltenos se dispersan bien en asfaltos cuyos maltenos son altamente aromáticos. Estos asfaltos se designaron como *Tipo sol*.

En asfaltos cuyos maltenos tienen menor carácter aromático, los asfaltenos no se dispersan bien y forman aglomerados, que, en casos extremos pueden llegar a formar una red continua en el asfalto. Estos asfaltos se designaron como *Tipo gel* (Sheu y Storm, 1995).

1.5.2. Modelo microestructural

En el programa SHRP (Strategic Highway Research Program), la propuesta original para la explicación del comportamiento de los asfaltos describió un modelo basado en el de Pfeiffer y Saal (1940), pero con algunas modificaciones. Este modelo fué denominado como *Modelo microestructural*, con el que se sugirió que los asfaltos consisten de una fase solvente compuesta por moléculas no polares relativamente alifáticas con bajo contenido de heteroátomos (a excepción quizás del azufre presente en sulfuros y tiofenos, y el oxígeno presente en éteres y ésteres). Es en esta fase en la que se encuentran dispersas la *microestructuras* (unidades estructurales formadas por asociaciones moleculares), las cuales están constituidas por moléculas con mayor polaridad y carácter aromático, tipo asfaltenos (ver Figura 4).

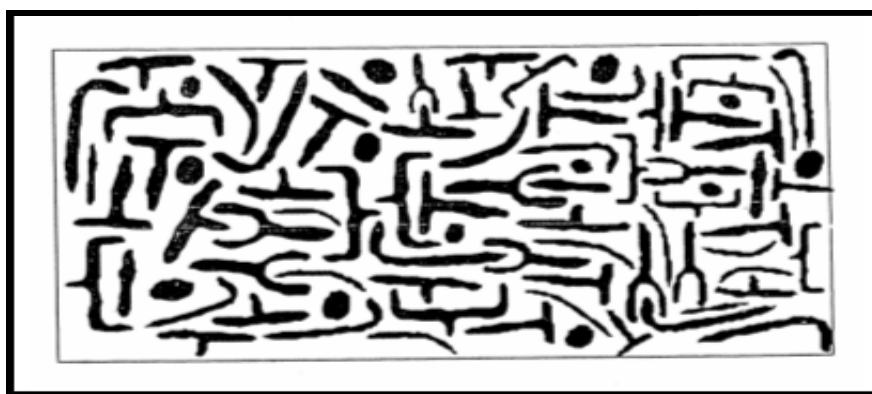


Figura No. 4 Modelo microestructural, propuesto para el desarrollo del programa SHRP
Fuente: Jones y Kennedy, 1993.

Muchas de las moléculas que componen la fase dispersa se consideraron polifuncionales y capaces de asociarse a través de puentes de hidrógeno, interacciones dipolo e interacciones π - π . Son estas interacciones las que permiten la formación de microestructuras primarias. También se especuló que bajo ciertas condiciones, las microestructuras primarias se podrían asociar en redes tridimensionales. Estas redes, así como las estructuras primarias que las constituyen, pueden romperse bajo la acción tanto del calor como de los esfuerzos. También se sugirió que una fase solvente efectiva suprime el carácter tridimensional de las redes mencionadas, mientras que una fase solvente inefectiva promueve dicho carácter tridimensional.

El envejecimiento oxidativo aumenta el número de moléculas polares que hacen parte de la fase dispersa, resultando en una mayor estructuración, pero a la vez disminuye el poder solvente de la fase dispersante (Herrington et al, 1994). Una consecuencia del modelo microestructural es que las variables que más influyen sobre las propiedades físicas de los asfaltos son las que más perturban los sistemas microestructurales. Entre estas propiedades se cuentan las que afectan la efectividad de los componentes solventes (es decir, los materiales que no hacen parte de las asociaciones) así como las propiedades que estabilizan las microestructuras (es decir, que promueven la interacciones en y entre ellas). Estas propiedades no encuentran su definición más apropiada en muchas de las propiedades globales que comúnmente se miden en los asfaltos.

Los asfaltos contienen miles de compuestos individuales en cantidades variables. La separación y cuantificación de cada uno de estos compuestos sería un proceso muy complicado. Existen asfaltos con propiedades globales similares –tales como composición elemental, densidad y peso molecular- que pueden manifestar propiedades físicas muy diferentes, debido a la diferencia de los ensambles entre los componentes individuales que dan paso a la formación de sistemas microestructurales.

El modelo microestructural racionaliza las principales propiedades físicas de los asfaltos, tales como comportamiento reológico no newtoniano, dependencia de la viscosidad con la temperatura, estructuración molecular que causa endurecimiento isotérmico reversible (endurecimiento estérico), entre otras.

Como se mencionó previamente, el modelo microestructural originalmente propuesto fue desarrollado parcialmente como un resultado de los estudios sobre asfaltenos. Por mucho tiempo se ha sabido que los asfaltenos son responsables de altas viscosidades y de comportamientos no newtonianos en los residuos del petróleo; sin embargo, los contenidos de asfaltenos por sí solos no son suficientes para predecir estas propiedades (Hagen et al. 1984). Existe por ejemplo, un sistema de clasificación de los asfaltos con base en su viscosidad a 60°C (140°F), pero se ha encontrado también que algunos asfaltos con la misma viscosidad tienen diferente contenido de asfaltenos. Para evaluar mejor las implicaciones del modelo microestructural, era necesario investigar otras técnicas que permitieran separar los componentes de los asfaltos que formaran asociaciones, de los componentes que constituirían la fase solvente.

El modelo microestructural de los asfaltos postuló que los componentes más polares y aromáticos de los asfaltos forman muchas asociaciones entre sí a temperaturas de servicio. Por esto se consideró que en el estado nativo de los asfaltos, las unidades estructurales serían de mayor tamaño molecular que los componentes que constituyen la fase solvente. Por esto, se analizó la viabilidad de separar estas fases mediante técnicas instrumentales de separación con base en el tamaño molecular. Se requería también que durante dichas separaciones las unidades estructurales fundamentales se mantuvieran fuertemente unidas, sin llegar a romperse. Se consideró que la técnica que cumplía con tales características era la de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC-Size Exclusion Chromatography). Como se supuso que los materiales dispersos asociados son significativamente más polares que los materiales que constituyen

la fase solvente, se requería también de técnicas de separación química. Dos posibles técnicas eran la cromatografía de intercambio iónico (IEC-Ion Exchange Chromatography) y la cromatografía líquida de absorción convencionales (LC-Liquid Chromatography). Con base en esto, si el modelo resultaba ser correcto, los materiales dispersos o dispersantes separados mediante cualquier técnica, debían manifestar propiedades similares. Si no era posible llevar a cabo las separaciones SEC de una forma efectiva, indicaría que las fuerzas de asociación son mucho más débiles que lo supuesto, indicando que el modelo requeriría revisión. De igual forma, si los resultados de las separaciones IEC o LC no fueran significativos, indicaría que los residuos son mucho más homogéneos que lo sugerido por el modelo.

1.6. ENVEJECIMIENTO DE LOS ASFALTOS

Los asfaltos son sistemas que poseen un balance muy delicado entre compuestos polares y no-polares, homogéneos y no-homogéneos, pequeños y grandes, asociantes solubilizantes, aromáticos y parafínicos, y algunos metales. Esta mezcla de delicados balances juega un importante papel en el envejecimiento y las propiedades de desempeño de los asfaltos (Siddiqui y Ali, 1999). Cualquier desbalance en la química de esta delicada mezcla resulta en incompatibilidad, desempeño insuficiente y menor durabilidad del asfalto, debido a que un tipo de compuesto domina la mezcla a expensas de otro grupo de componentes (Barth, 1968). La temperatura influye significativamente sobre el flujo, fragilidad y consistencia del asfalto. Como el asfalto está compuesto por una mezcla compleja de hidrocarburos, la temperatura hace que la composición química cambie gradualmente, haciendo que a la vez cambien las propiedades físicas, tornando el asfalto de una consistencia semisólida a fluida. Así, el envejecimiento oxidativo de los asfaltos es uno de los parámetros clave usados para la caracterización de las propiedades del asfalto.

Un problema inherente en el estudio de los asfaltos es su complejidad química, que hace inviable la separación del asfalto en componentes químicos puros. Por esta razón, los estudios químicos se han limitado a la separación de grupos, determinación de parámetros estructurales promedio e identificación estructural. Algunos investigadores afirman, con base en el modelo coloidal propuesto para describir la conformación estructural del asfalto, que los cambios en la composición química resultan en una nueva estabilidad coloidal que se desvía cada vez más de las condiciones iniciales o de las condiciones óptimas de los asfaltos. El procedimiento para la separación de los asfaltos en los cuatro grupos genéricos de asfaltenos, saturados, nafteno-aromáticos y polar-aromáticos fue desarrollado por Corbett en 1969, y está descrito en la Norma ASTM D 4124. Este procedimiento se usa en los estudios de la composición química de los asfaltos durante el envejecimiento (Fuhr et al., 2005; Michalica et al., 2008).

El índice de Gaestel o índice de inestabilidad coloidal (I_c) proporciona una relación entre el envejecimiento y la estructura coloidal interna de un asfalto (Siddiqui y Ali, 1999; Afanasieva y Alvarez, 2004; Fuhr et al., 2005). En la Tabla 1 se observa la evolución de los porcentajes de cada fracción y el I_c para asfaltos árabes, en diferentes estados de envejecimiento. Se observa que el porcentaje de asfaltenos aumenta, iniciando en la condición F (asfalto inicial), seguida por los asfaltos envejecidos R1, R4, P1 y P4. Cada una de estas representa condiciones más severas de envejecimiento.

Como se explicará en el Capítulo 3, el aumento de asfaltenos se debe principalmente a la asociación de anillos aromáticos por reacciones de radicales libres que tienen lugar durante el envejecimiento, así como a las interacciones moleculares que se generan entre los compuestos con grupos carbonilo, sulfóxido e hidroxilo (Lins et al, 2008).

Tabla No. 1. Influencia del envejecimiento sobre la composición fraccional e Índice de Gaestel de asfaltos árabes.

Sample	Asphaltenes	Saturates	Naphthene aromatics	Polar aromatics	Total (%)	Gaestel index
RT-F	18.72	12.61	43.70	23.73	98.76	0.46
RT-R1	21.17	13.03	40.56	25.17	99.93	0.52
RT-R4	24.35	13.21	35.15	26.11	98.82	0.61
RT-P1	25.32	13.80	31.42	29.27	99.81	0.64
RT-P4	28.16	13.62	27.05	31.20	100.03	0.72
RY-F	15.29	7.23	45.53	30.77	98.82	0.30
RY-R1	17.91	8.31	41.91	31.88	100.01	0.36
RY-R4	21.95	8.87	36.51	32.56	99.89	0.45
RY-P1	24.25	8.43	32.75	34.57	100.00	0.49
RY-P4	25.88	8.95	26.98	37.14	98.95	0.54
KW-F	17.97	6.75	44.36	30.75	99.83	0.33
KW-R1	19.93	7.36	38.01	33.58	98.88	0.38
KW-R4	24.59	7.87	32.28	35.21	99.95	0.48
KW-P1	24.98	7.94	30.85	36.25	100.02	0.49
KW-P4	29.29	8.07	23.57	37.71	98.64	0.61
BH-F	14.07	6.92	49.86	28.96	99.81	0.27
BH-R1	16.73	7.43	45.15	29.42	98.73	0.32
BH-R4	20.36	7.66	41.47	30.39	99.88	0.39
BH-P1	21.99	7.96	35.89	33.07	98.91	0.43
BH-P4	24.37	8.02	33.44	34.09	99.92	0.48

Convenciones: RT = asfalto de Ras Tanura ; RY = asfalto de Riyadh ; KW = asfalto de Kuwait ; BH = asfalto de Bahrein. Significado de los sufijos. F: Fresh asphalt (asfalto inicial) ; R1: asfalto envejecido en RTFOT durante 85 minutos; R4: asfalto R1 envejecido adicionalmente en RTFOT durante 255 minutos; P1 : asfalto R1 envejecido en PAV ; P4: asfalto R4 envejecido en PAV.

Fuente: Siddiqui y Ali, 1999.

Los asfaltos reportados en la Tabla 1 provienen de crudos livianos. El aumento en la fracción de saturados con el envejecimiento se debe probablemente al desprendimiento de cadenas asociadas a anillos aromáticos por efecto de la temperatura y la presión (Lau et al, 1992). Para asfaltos provenientes de crudos nafténicos, se ha reportado la disminución de hidrocarburos saturados con el envejecimiento, hecho que se puede explicar por el predominio de la evaporación de compuestos volátiles. Estos compuestos volátiles están presentes en las muestras iniciales de asfaltos y también se pueden generar durante el envejecimiento, sea por rompimiento o desprendimiento de cadenas (Kallevik et al, 2000).

Se observa también que el I_c aumenta con el envejecimiento, debido al aumento en el contenido de asfaltos y saturados, fracciones que son incompatibles entre

sí. La evolución de los contenidos de las fracciones, así como el I_c , dependen del origen del asfalto (ver Tabla 1). Con el envejecimiento, la proporción entre diferentes tipos de hidrocarburos hace que la dispersión entre ellos sea más inestable, por lo que el asfalto se torna menos resistente a la fractura por fatiga (Bahía y Anderson, 1992).

Por otra parte, la espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) ha sido usada para identificar los grupos funcionales en el asfalto y sus fracciones. Las frecuencias características de los grupos funcionales que incluyen grupos OH y NH con hidrógenos libres o formando puentes, carbonilos, ácidos carboxílicos, piridinas, pirroles, acetonas, éteres y otros, están bien documentados en la literatura (Jemison et al, 1992; Borrego et al, 1996; Altgelt y Boduzsynski, 1994; Ali y Siddiqui, 2001; Lamontagne et al, 2001a, 2001b; Speight, 2007; Glaser, 2008; Siddiqui, 2009).

Petersen (1986) propuso un método para la estimación semicuantitativa de los compuestos de bitúmenes que absorben en la región de los carbonilos. En otros estudios se ha empleado la espectroscopia FTIR para investigar las funciones de oxígeno, sulfóxido y oxígeno carboxílico en el residuos de crudos de diferente procedencia.

Según el modelo microestructural, el envejecimiento oxidativo se explica por el apilamiento de moléculas polares como un resultado de la reacción del oxígeno con moléculas reactivas, muchas de las cuales son no polares, y por volatilización de moléculas no polares de bajo peso molecular. Como resultado de este proceso hay una disminución del contenido de la fase solvente, mientras que las asociaciones moleculares aumentan hasta el punto en el que las moléculas reactivas remanentes son menos accesibles al oxígeno.

El envejecimiento de los asfaltos es un proceso cuya importancia ha sido siempre reconocida, aunque es difícil de predecir. La oxidación y el envejecimiento están relacionados por la fuerza con que se forman las microestructuras durante la oxidación, pero no siempre están directamente relacionadas con las concentraciones de los productos de oxidación.

Dow (1903) adelantó uno de los primeros estudios sobre envejecimiento de asfaltos, quien reportó que el calentamiento del asfalto estaba relacionado con la disminución global de masa y penetración en los asfaltos recuperados de mezclas asfálticas en pavimentos. En 1930 se iniciaron estudios más profundos, en los que se diseñaron ensayos de laboratorio para evaluar el envejecimiento de los asfaltos en un período de tiempo razonablemente corto (Strieter y Snoke, 1936). La mayoría de los primeros intentos suponía que el envejecimiento en laboratorio simularía el envejecimiento en carreteras. Sin embargo, las condiciones para estos ensayos realizados a altas temperaturas y presiones resultaron muy diferentes de los resultados obtenidos para asfaltos en vías (Anderson et al, 1942; Ebberts, 1942).

En la búsqueda de procedimientos acelerados en laboratorio que simularan el envejecimiento de los asfaltos en las vías, Van Oort (1956) llevó a cabo un estudio sobre los mecanismos de oxidación de los asfaltos a diferentes temperaturas, y reportó que por encima de 100°C se forma agua como producto de la oxidación. De esta manera concluyó que se presentaba deshidrogenación a temperaturas por encima de 100°C, mas no a temperaturas inferiores.

En 1957, Brown y colaboradores aportaron resultados sobre la influencia del envejecimiento en las propiedades físicas de los asfaltos, con base en datos reales de carretera y bancos de prueba. Este fue uno de los primeros trabajos que intentaron predecir las propiedades del asfalto en función del tiempo, temperatura y presión del oxígeno mediante un modelo hiperbólico (Ecuación 1).

$$\Delta y = \frac{t}{a + bt} \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde Δy es el cambio en la variable observada, t es el tiempo, y a y b son constantes que dependen del tipo de asfalto, la temperatura de envejecimiento y la presión de envejecimiento usada en el ensayo. Aunque la ecuación 1 ha probado ser útil para determinar cambios en las propiedades de los asfaltos, no permite una extrapolación confiable de los datos obtenidos a altas temperaturas y altas presiones a condiciones de servicio.

Posteriormente, Traxler (1960) propuso una lista de las causas del envejecimiento en los asfaltos, siendo éstas:

- 1) Oxidación
- 2) Volatilización
- 3) Tiempo (este origina estructuración)
- 4) Polimerización inducida por luz actínica y
- 5) Polimerización por condensación (inducida por calor)

En 1962, Hughes investigó la influencia de la temperatura sobre el grado de oxidación en los asfaltos. Según estos estudios, a medida que se eleva la temperatura, la relación de oxidación es diferente para tres intervalos de temperatura: 93-149°C, 149-223°C, y por encima de 223°C. Parece ser que cualquier envejecimiento en laboratorio debería ocurrir a temperaturas por debajo de 100°C para asegurar que los mecanismos de reacción simulados son los mismos que los mecanismos para envejecimiento en campo.

En 1963, Traxler extendió su lista a quince causas del envejecimiento en los asfaltos. Los efectos de oxidación por la luz se separaron en dos categorías: envejecimiento por incidencia de luz directa y envejecimiento por incidencia de luz

indirecta. Además, se introdujo un nuevo concepto: “deterioro microbiológico” como contribución al envejecimiento de los asfaltos. De la lista de quince, cuatro de ellas fueron las más aceptadas por parte de la comunidad de investigación en asfaltos. En 1984, Petersen resumió todas las causas de envejecimiento en tres:

- 1) Pérdida de componentes aceitosos por adsorción o volatilización
- 2) Cambios en la composición por reacción con el oxígeno del aire; y
- 3) Arreglos moleculares (estructuración) causantes de efectos tixotrópicos (endurecimiento estérico)

En el reporte mencionado, Petersen expone claramente los cambios en la composición química y en las propiedades físicas de los asfaltos durante el envejecimiento oxidativo. Desde entonces, la mayoría de las investigaciones se han limitado a estudiar el envejecimiento de los asfaltos y mezclas asfálticas desde estos tres puntos de vista.

Lee y Huang (1973) continuaron con la búsqueda de correlaciones entre propiedades físicas y químicas de los asfaltos sometidos a envejecimiento acelerado. En el mismo año en que Petersen resumió las causas de envejecimiento, Kandal y Koehler (1984) reportaron resultados sobre la incidencia del envejecimiento en las propiedades físicas de los asfaltos, con base en datos reales en carreteras y bancos de prueba, y encontraron que en términos de la composición química, a medida que un asfalto se oxida, aumentan los contenidos de compuestos tipo carbonilo así como los asfaltenos. También se aprecia una disminución en la compatibilidad entre componentes. Físicamente, el asfalto manifiesta un aumento en la viscosidad y rigidez, mientras que la penetración y la ductilidad disminuyen. Sin embargo, otros autores (Burr et al., 1990; 1991) encontraron que los resultados de asfaltos recuperados de vías tienen el problema de que existe gran posibilidad de introducir errores al recuperar la muestra, debido a trazas de solventes.

Lau et al. (1992) desarrollaron un modelo cinético de oxidación para extrapolar los datos obtenidos a altas temperaturas, a temperaturas de campo. Como resultado de sus investigaciones, reportaron que durante la oxidación de un asfalto, la viscosidad se puede relacionar con el contenido de compuestos tipo carbonilo:

$$\ln \eta_0^* = \ln m + HS * CA \quad (\text{Ecuación 2})$$

Donde η_0^* es la viscosidad compleja de corte cero, m es una constante dependiente del tipo de asfalto, CA es el área del pico de infrarrojo correspondiente a compuestos tipo carbonilo and HS es la susceptibilidad al endurecimiento, la cual está dada por:

$$HS = \frac{d \ln \eta_0^*}{dCA} \quad (\text{Ecuación 3})$$

Se ha determinado que la HS es una correlación lineal que depende del tipo de asfalto. Así mismo, los autores determinaron que después de un cierto tiempo inicial, el área de los picos de absorbancia de los compuestos tipo carbonilo en los espectros de infrarrojo varía linealmente. Concluyeron que:

$$CA = CA_0 + r_{CA}t \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde CA_0 es el valor de CA extrapolado para un $t=0$, r_{CA} es la velocidad de formación de compuestos tipo carbonilo, y t es el tiempo de oxidación. Además, los autores demostraron que la velocidad se ajustaba al modelo de Arrhenius:

$$r_{CA} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde A es el factor preexponencial, E es la energía de activación de la reacción de oxidación, R es la constante universal de los gases ideales, y T es la temperatura de oxidación.

Verhasselt y Choquest (1993) determinaron varios factores importantes para la comparación entre asfaltos envejecidos en laboratorio y en vías. Estos incluían:

- 1) Susceptibilidad del ligante al envejecimiento
- 2) Porcentaje de vacíos y porosidad del pavimento
- 3) Temperatura ambiente
- 4) Otros: Luz del sol, tipo de agregados, humedad

Con base en estos factores, los autores también usaron un modelo hiperbólico para la predicción de las propiedades de los asfaltos en función de estos factores. A pesar de esto, se puede ver que una simulación precisa en laboratorio es casi imposible, especialmente en una escala corta de tiempo. Sin embargo, estos investigadores encontraron que la temperatura ambiente del asfalto representaría un papel significativo en el envejecimiento oxidativo del asfalto.

Si se elevan la temperatura y la presión del oxígeno en un experimento, se puede crear un ambiente propicio para una rápida oxidación. Sin embargo, es posible que los mecanismos de oxidación a altas temperaturas no sean los mismos que los observados a temperaturas de servicio, durante el envejecimiento en campo. En relación a esto, Verhasselt y Choquest (1993) reportaron que por encima de 100°C se pueden presentar mecanismos diferentes para la oxidación en asfaltos.

Lin et al. (1995) hicieron un trabajo adicional sobre la susceptibilidad al endurecimiento, HS , y mostraron que ésta se puede determinar con la Ecuación 6, a una temperatura y presión de envejecimiento constantes:

$$HS = \left(\frac{d \ln \eta_0^*}{d(\%AS)} \right)_{T,P} \left(\frac{d(\%AS)}{dCA} \right)_{T,P} \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde %AS es el porcentaje de asfaltenos presente en la muestra. Los autores también mostraron que el término $(\frac{d \ln \eta_0^*}{d(\%AS)})$ se ajusta a un modelo de Pal-Rhodes (1989):

$$\eta_0^* = \eta_m (1 - K(\%AS))^\nu \quad (\text{Ecuación 7})$$

Donde η_m es la viscosidad de corte cero para los maltenos, K es la medición del poder de solvatación de los maltenos, y ν es un parámetro relacionado con la forma de las partículas de asfaltenos. K y ν dependen del tipo de asfalto.

El segundo término de la ecuación 6 $(\frac{d(\%AS)}{dCA})$, fue llamado Susceptibilidad de Formación de Asfaltenos (AFS):

$$\%AS = C_1 + AFS * CA \quad (\text{Ecuación 8})$$

Donde C_1 depende del tipo de asfalto. Esta es sólo una aproximación, porque la ecuación 8 muestra que una cantidad calculada de asfaltenos puede exceder el valor de 100%. En realidad, la relación entre %AS y CA debería tener una tendencia asintótica. Lo sorprendente es que la susceptibilidad al endurecimiento, HS , es constante para un alto grado de oxidación, y bastante grande para cualquier medición razonable de viscosidades en carreteras.

Liu et al (1996) también desarrollaron un modelo cinético de oxidación para extrapolar los datos obtenidos a altas temperaturas y presiones, a temperaturas y presiones de campo. Este trabajo también se enfocó en los productos tipo carbonilo y sulfóxido que se forman durante la oxidación.

Al incluir en la ecuación 4 la dependencia de la velocidad de oxidación con la presión, obtuvieron:

$$r_{CA} = A_0 P^\alpha \exp\left(\frac{E}{RT}\right) \quad (\text{Ecuación 9})$$

Donde A_0 es el factor preexponencial modificado, P es la presión del oxígeno, y α es el orden de la reacción con respecto a la presión del oxígeno. Para desarrollar este modelo, los autores consideraron:

- 1) α es independiente de la temperatura
- 2) E es independiente de la presión de envejecimiento

Los resultados experimentales mostraron que:

- 1) E y α dependen del tipo de asfalto
- 2) CA_0 en la ecuación 4 depende de la presión de envejecimiento, pero no depende de la temperatura de envejecimiento.

Las ecuaciones 4 y 9 han mostrado ser apropiadas para modelar la velocidad de oxidación en los asfaltos. Sin embargo, se requiere de una experimentación considerable para determinar A_0 , E y α , debido a que estas son constantes que dependen del tipo de asfalto. Sería ideal poder estimar estos parámetros a partir de la composición del asfalto.

En general, el envejecimiento oxidativo produce un asfalto más duro y frágil. A medida que el asfalto se envejece debido a la oxidación, el deterioro observado en las propiedades físicas puede conducir a la falla, debido a la fractura o a la fatiga térmica (Colombier, 1997).

Liu et al. (1998) determinaron los parámetros cinéticos para la fracción de nafteno-aromáticos y polar-aromáticos de diferentes asfaltos. Sin embargo, al recombinar cantidades conocidas de estas fracciones, los parámetros de las mezclas no produjeron correlaciones satisfactorias con la cantidad de fracciones presentes, lo

cual hizo evidente la presencia de interacciones moleculares que no podían ser explicadas con base en las técnicas aplicadas y los resultados hasta entonces obtenidos.

Por su parte, Herrington (1998) desarrolló también un modelo cinético de oxidación teniendo en cuenta el efecto de la temperatura, la presión, y los productos tipo carbonilo y sulfóxido que se forman durante la oxidación. De esta forma relacionó la viscosidad de corte cero con el contenido de compuestos oxigenados.

Las pruebas en bancos para envejecimiento natural han mostrado ser realistas; sin embargo, se requieren años de investigación y mediciones para poder establecer los modelos de predicción relacionados con el envejecimiento de los ligantes (Afanasieva y Alvarez, 2004). Este tipo de estudios claramente cuentan con la ventaja de la veracidad de sus resultados. En relación con el control de calidad, es ideal conocer las propiedades de desempeño de los ligantes bituminosos bajo diferentes condiciones de servicio, antes de usarlos y aplicarlos.

En 2008, Michalica presentó resultados de propiedades reológicas de asfaltos rusos, y su dependencia con la composición química, la estructura molecular de cada fracción, la funcionalidad de los componentes y el análisis elemental de los asfaltos, en diferentes estados de envejecimiento.

Los estudios han demostrado que es posible relacionar las propiedades químicas de los asfaltos con sus propiedades físicas (Glaser, 2008; Glaser et al., 2009, 2010). El uso de correlaciones fisicoquímicas es una forma de estimar las propiedades físicas de los asfaltos con base en la medición de propiedades químicas, teniendo en cuenta los productos de oxidación (tanto carbonilos como sulfóxidos).

1.7. MÉTODOS DE ENVEJECIMIENTO ACELERADO EN ASFALTOS

1.7.1. Ensayo de Película delgada rotatoria en horno (RTFOT)

El procedimiento RTFOT se usa para simular el envejecimiento que sufre el asfalto a corto plazo durante el proceso de mezclado en caliente con agregados, o en la primera etapa de la vida útil del asfalto. La muestra (35 g de asfalto) se deposita en recipientes de vidrio, y éstos rotan dentro de un horno a $163 \pm 0,5^{\circ}\text{C}$ durante 85 ± 5 minutos. A pesar de que este ensayo se podría usar para calcular el cambio en la masa de las muestras de asfalto durante el calentamiento, su función principal es producir asfaltos envejecidos para ser analizados mediante otros medios (por ejemplo para estudiar el ahuellamiento que ocurre en las primeras etapas de la vida útil del asfalto en pavimentos), y para ser oxidado en forma más severa, siguiendo el procedimiento de envejecimiento a presión (PAV) de oxidación (Migliori y Corte, 1998).

1.7.2. Vaso de envejecimiento a presión (PAV)

Para este procedimiento, el asfalto se envejece primero con el método RTFOT. Se deposita un espesor especificado de ligante oxidado previamente en el RTFOT en los recipientes estándar de acero, y se envejece a la temperatura específica durante 20 horas en un recipiente presurizado con aire a 2,10 MPa. La temperatura de envejecimiento se selecciona según la clasificación del asfalto.

Antes del inicio del programa SHRP, existió una versión preliminar del método PAV, que fue modificada para la especificación SHRP (Petersen et al., 1994a, SHRP A-367). En el método PAV preliminar, los asfaltos oxidados en RTFOT se sometían al PAV durante 6 días (144 horas) a 60°C y 2 MPa. Este tiempo se redujo a 20 horas y la temperatura se elevó a 100°C .

Se considera que el método PAV simula el envejecimiento del asfalto causado por la oxidación durante varios años de servicio en pavimento. Los asfaltos oxidados en PAV se pueden usar para estimar las propiedades químicas y físicas de los asfaltos después de 7 a 10 años de envejecimiento en la vía. Sin embargo, como lo indicaron los investigadores del programa SHRP (Harrigan et al., 1994), no hay correlación definida entre la temperatura y tiempo de envejecimiento en PAV y en vías, para asfaltos de diferente origen o diferente clasificación PG. Por esto, no es posible seleccionar una pareja única de temperatura de envejecimiento en PAV y tiempo que permita predecir las propiedades de cualquier ligante, después de varias parejas de tiempo y temperatura en condiciones de servicio. Además, el grado de envejecimiento de los ligantes varía según la temperatura, y por esto, a una temperatura determinada, es posible que asfaltos diferentes envejezcan en forma similar, mientras que a otra temperatura envejecen de forma diferente.

1.8. ENVEJECIMIENTO QUÍMICO DE LOS ASFALTOS

Esta sección se basa en las ideas fundamentales expuestas por Petersen et al. (1996) y Petersen y Harnsberger (1998). Los asfaltos son materiales complejos que contienen moléculas de hidrocarburos de peso molecular relativamente alto. Previamente se señaló que dichas moléculas pueden contener nitrógeno, heteroátomos, oxígeno y azufre, y pequeñas cantidades de metales tales como níquel y vanadio. Debido a la diversidad de dichas moléculas de hidrocarburos, las investigaciones relacionadas con la oxidación de los asfaltos son extremadamente complicadas. Resulta crítico comprender el mecanismo de oxidación de los asfaltos y cómo el proceso de oxidación afecta sus propiedades físicas, debido a que la oxidación de los asfaltos es la razón por la cual se producen tanto el envejecimiento irreversible como los cambios en las propiedades reológicas, que finalmente se manifiestan en el deterioro del desempeño de los asfaltos en las diferentes aplicaciones.

En 1971, Knotnerus llevó a cabo una investigación sobre oxidación de asfaltos en soluciones diluidas en tolueno a temperatura ambiente. Con este estudio demostró que los asfaltos reaccionan rápidamente con el oxígeno a bajas energías de activación durante la etapa inicial de la reacción. Después de cierto tiempo, a concentraciones relativamente bajas, la reacción de oxidación prácticamente se detuvo. Con base en estas observaciones, Knotnerus propuso que los ligantes asfálticos contienen cantidades limitadas de hidrocarburos altamente reactivos, que se consumen en la etapa inicial del proceso de oxidación. Además, sugirió que no hay período de inducción para este tipo de reacción. Por su parte, Petersen et al (1971) demostraron que los ácidos carboxílicos formados durante el envejecimiento manifestaban una fuerte tendencia a asociarse con compuestos tipo quinolona.

Dorrence et al (1974) afirmaron que las cetonas eran los compuestos principales que se formaban durante la oxidación del asfalto. Petersen et al., en 1975, hallaron trazas de anhídridos dicarboxílicos en las etapas finales de la oxidación del asfalto. Posteriormente se identificaron los sulfóxidos (Petersen et al., 1981) como otro grupo principal que se forma durante la oxidación del asfalto. Ese mismo año, Petersen y Plancher (1981) hallaron trazas de ácidos carboxílicos en las etapas finales de la oxidación de los asfaltos. Al tiempo que se detectaban estos grupos funcionales como indicadores del grado de envejecimiento de los asfaltos, se investigó sobre la cinética de oxidación de la formación de grupos así como sus efectos consecuentes sobre las propiedades físicas de los asfaltos.

En 1985, un estudio sistemático realizado por Van Gooswilligen et al. permitió afirmar que el mecanismo de oxidación del asfalto no debería ser una reacción en cadena por radicales libres, debido a que no existía un período de inducción. Igual que Knotnerus (1971), Van Gooswilligen y colaboradores (1985) consideraron que que en los asfaltos se presentaban pequeñas concentraciones de compuestos

altamente reactivos que podían ser consumidos durante las etapas iniciales de oxidación.

Petersen (1993) y Branthaver et al. (1993) hallaron que durante el procedimiento PAV, los efectos de la difusión del oxígeno son prácticamente removidos debido a que el asfalto ya está saturado con oxígeno bajo una presión relativamente más alta (2,1MPa) y a alta temperatura (100°C). Por otro lado, la oxidación a presión atmosférica está controlada fundamentalmente por la difusión, lo cual resulta en una concentración de oxígeno relativamente baja dentro del asfalto.

En la sección 1.5.2 se describió el asfalto como una distribución de moléculas polares fuertemente asociadas, en un medio constituido por moléculas de menor polaridad. Las moléculas polares tienden a asociarse, y es por eso que la porción de componentes polares en el asfalto es la que modifica en mayor grado la dispersión global de los componentes. Eventualmente, la movilidad de los componentes, y consecuentemente su reactividad, determina su susceptibilidad a la oxidación (Petersen et al., 1996). A partir de estos hallazgos, Petersen propuso un “mecanismo de oxidación de secuencia dual” para la oxidación de ligantes asfálticos. Este mecanismo propuesto ofreció una explicación mucho más razonable para la forma hiperbólica de la gráfica viscosidad vs tiempo para la oxidación de asfaltos. En la forma hiperbólica de las curvas cinéticas, la alta pendiente inicial representa una oxidación rápida, que se explica por la existencia de cantidades limitadas de hidrocarburos altamente reactivos que se oxidan en las primeras etapas de las reacciones de oxidación (esto con base en investigaciones previas realizadas por Knotnerus (1971) y Van Gooswilligen et al. (1985), descritas en esta misma sección). Después del incremento rápido, hay una reacción mucho más lenta causada por la oxidación de carbono benzílico mucho menos reactivo, esta reacción se visualiza por un incremento relativamente lento en la curva cinética.

Los resultados de la investigación de Martin (1996) mostraron la consistencia del mecanismo de oxidación por radicales libres, a la vez que Herrington y Ball (1996) mostraron que la temperatura influye sobre la cinética de las reacciones de oxidación.

Con base en la investigación realizada por Petersen y colaboradores (1996) y Petersen y Harnsberger (1998), se dedujo que existen diferencias fundamentales entre los mecanismos de oxidación de los asfaltos, entre el método PAV y en servicio.

1.9. TÉCNICAS INSTRUMENTALES EMPLEADAS EN ESTUDIOS DE ASFALTOS

1.9.1. Fraccionamiento de asfaltos

Los primeros estudios sobre asfaltos oxidados fueron hechos sin fraccionamiento previo, previniendo de esta manera un entendimiento más completo del proceso de oxidación.

Desde la década de los 40, se han propuesto varios métodos para el fraccionamiento de los asfaltos (Hoiberg y Garris, 1944 ; Rostler y Stenberg, 1949 ; Traxler y Schweyer, 1953 ; Rostler y White, 1962 ; Corbett, 1969 ; Petersen, 1984 ; Jennings, 1985 ; Goodrich et al., 1986 ; Brule y Such, 1986). Estos estudios han involucrado métodos de separación tanto físicos como químicos. Sin embargo, debido a la variedad de especies que constituyen el asfalto, no ha sido posible una separación total de sus componentes (Petersen, 1986).

Un método de fraccionamiento comúnmente usado en asfaltos es el de cromatografía líquida propuesto por Corbett (1969) (ASTM D-4124), que se basa

en un mecanismo selectivo de adsorción-desorción. Con este método se obtienen cuatro fracciones. La primera fracción, conocida como “asfaltenos” (A), se hace precipitar usando n-heptano. La fracción de maltenos se fracciona posteriormente en una columna de alúmina mediante cromatografía de elución-adsorción. Con la adición de solventes de polaridad creciente a la columna, se remueven las moléculas de polaridad creciente. Primero eluyen los saturados (S), seguidos por los nafteno-aromáticos (NA), y finalmente los polar-aromáticos (PA).

Corbett caracterizó las propiedades químicas y físicas de cada fracción individual. A continuación se resumen las conclusiones que obtuvo:

- 1) Las propiedades químicas y físicas de cada fracción son diferentes
- 2) Los asfaltos pueden ser concebidos como un sistema coloidal de asfaltenos dispersos en la fase de maltenos
- 3) Los asfaltenos contribuyen a una baja susceptibilidad térmica de la viscosidad; los polar-aromáticos tienen alta susceptibilidad térmica de la viscosidad, pero contribuyen a una mayor ductilidad del asfalto y dispersión de los asfaltenos. Los nafteno-aromáticos tienen baja susceptibilidad térmica de la viscosidad y baja ductilidad. Los saturados tienen baja susceptibilidad térmica de la viscosidad y baja ductilidad.
- 4) Al mezclar saturados y polar-aromáticos se obtiene alta susceptibilidad térmica de la viscosidad y baja ductilidad; al mezclar saturados y asfaltenos se observa incompatibilidad; al mezclar nafteno-aromáticos y asfaltenos se obtiene baja susceptibilidad térmica de la viscosidad y alta ductilidad.
- 5) Los saturados cambian muy poco con la oxidación; los asfaltenos se oxidan; el contenido de asfaltenos aumenta mientras que el contenido de nafteno-aromáticos y polar-aromáticos disminuye.

Muchos otros autores han realizado estudios usando este procedimiento para el estudio del envejecimiento en los asfaltos. Por ejemplo, Goodrich et al. (1986) y (Zoorob y Airey, 2005) encontraron que la misma fracción proveniente de diferentes asfaltos puede tener propiedades químicas y físicas muy diferentes entre sí. Esto indica que dos asfaltos con la misma composición según Corbett pueden exhibir propiedades físicas y desempeño diferentes. El fraccionamiento de asfaltos permite obtener grupos de moléculas que se comportan de manera similar, pero a su vez, las moléculas dentro de cada fracción para diferentes asfaltos pueden ser muy diferentes entre sí.

1.9.2. Aplicaciones y uso de la espectroscopía de Infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) en estudios de envejecimiento en asfaltos

La técnica FTIR es una técnica que permite identificar compuestos orgánicos (en estado sólido, líquido y gaseoso) con base en un espectro de transmisión versus longitud de onda. El estudio realizado por Hadzi y Sheppard (1953) es de los primeros en reportar la técnica de infrarrojo para estudiar materiales bituminosos, empleando un espectrómetro de dispersión. Por su parte, Brandes (1956) cuantificó carbonos aromáticos, nafténicos y parafínicos en gasóleos. Otros investigadores (Bunger et al, 1979; Yen et al, 1984; Petersen, 1986; Yang et al, 1988; Jemison et al, 1992; Kallevik et al, 2000) han usado también esta técnica para el estudio de los materiales asfálticos.

Las investigaciones con base en análisis IR adelantadas por Petersen (1967) sobre puentes de hidrógeno en residuos asfálticos regulares y oxidados aportaron significativamente al conocimiento existente en este campo, así como a las asignaciones de picos y factores de respuesta.

Este estudio reportó que en las muestras puras (películas) y en solución (usando CCl_4 como solvente en concentraciones de 0,07 y 0,004 g/ml), los grupos OH y NH establecen puentes de hidrógeno en forma extensiva, especialmente a concentraciones altas (0,07 g/ml en este caso), mientras que a concentraciones bajas (0,004 g/ml) la red de puentes de hidrógeno es mucho menos pronunciada, y los picos de OH y NH libres (3610 cm^{-1} y 3480 cm^{-1} respectivamente) se tornan visibles.

Posteriormente, Petersen (1967) profundizó sus estudios y se enfocó en la identificación de 2-quinolonas presentes en muestras de asfaltos, sus asociaciones entre sí y con ácidos carboxílicos en soluciones de CCl_4 .

Las investigaciones realizadas coinciden en afirmar que el análisis infrarrojo es una herramienta valiosa para la investigación relacionada con la funcionalidad química de los asfaltos (Petersen, 1986) especialmente en la región de carbonilos (alrededor de 1700 cm^{-1}), la cual se considera como un indicador del grado de envejecimiento en los asfaltos. Además, la viscosidad así como otras propiedades físicas están estrechamente relacionadas con la variación en la absorción dentro de esta región de carbonilos.

La banda localizada en 1030 cm^{-1} en el espectro de absorción de asfaltos oxidados es de interés porque es el resultado de la oxidación de grupos sulfuro a sulfóxido en las moléculas que constituyen el asfalto, durante el envejecimiento oxidativo. Como no hay bandas de interferencia en esta región además de que no hay complicaciones por los puentes de hidrógeno, la intensidad de esta banda se puede usar directamente para la determinación cuantitativa de sulfóxidos.

Entre los métodos analíticos existentes, la técnica FTIR es particularmente útil para el estudio de estos materiales de naturaleza compleja. Algunas de las ventajas del FTIR comprenden el análisis en estado natural de la muestra, preparación rápida y sencilla, y obtención de espectros reproducibles.

Mediante infrarrojo, Jacobson y Gray (1987) determinaron grupos fenoles, pirroles, carboxilos, cetonas, amidas y sulfóxidos en dos fracciones bituminosas, específicamente los insolubles en n-pentano y la fracción más polar de los solubles en n-pentano.

Altgelt y Boduszynski (1994) adelantaron una extensa revisión sobre las diferentes técnicas instrumentales apropiadas para el análisis de fracciones pesadas del petróleo, y señalan la importancia de esta técnica como complemento de los análisis de resonancia magnética nuclear (NMR), puesto que mediante esta última se puede obtener información detallada sobre la distribución de los grupos CH. Sin embargo, señalan que el principal uso de la técnica FTIR se enfoca en la determinación de grupos polares tales como OH, NH y CO.

Huang (1997) empleó la técnica de FTIR para analizar los cambios en las fracciones de saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos durante el envejecimiento por fotooxidación, y relacionó el aumento en el área de carbonilos y sulfóxidos con los pesos moleculares promedio de cada fracción.

Siddiqui y Ali (1999) y Lamontagne et al (2001a) realizaron estudios detallados acerca del cambio en varios índices estructurales. Ellos calcularon estos índices con base en el área de los picos representativos de los espectros FTIR para asfaltos. Cada índice representa una característica estructural y funcional, y algunos índices exhiben cambios a medida que los asfaltos se someten a procesos de envejecimiento.

Speight (2007) reporta las asignaciones de los picos más representativos. Por ejemplo, las bandas cercanas a 3030 cm^{-1} corresponden a alargamiento de enlaces aromáticos carbono-hidrógeno, y se ha encontrado que esta banda puede desplazarse hasta longitudes de onda de 3052 cm^{-1} a medida que el número de anillos disminuye. Además de las funciones carbonilo, los espectros infrarrojo de

los asfaltenos exhiben una banda fuerte tipo carbono-hidrógeno a 2940 cm^{-1} ; una banda característica de grupos CH_2 a 1470 cm^{-1} , y algunos picos de grupos metilo a 1380 cm^{-1} .

En los derivados del petróleo en general, se considera que el grupo de picos que se observa aproximadamente a 760 , 814 y 870 cm^{-1} corresponde a sustituciones en estructuras aromáticas. También se observa la banda de anillos aromáticos a 1600 cm^{-1} . La banda a 725 cm^{-1} se atribuye a cadenas de metileno con cuatro o más unidades, pero su intensidad varía dependiendo del origen del crudo. Se ha sugerido que la banda a 740 cm^{-1} se debe a alquilbencenos. En el caso de los asfaltenos, la banda de aromáticos a 1600 cm^{-1} es mucho más grande que en la fracción de malteno, aunque se considera que su tamaño aumenta muy ligeramente de acuerdo con el tamaño molecular de sus constituyentes. En la Tabla 2 se describen los índices FTIR reportados en la bibliografía.

Michalica (2008) reportó valores de parámetros infrarrojo en asfaltos envejecidos aceleradamente, con base en las relaciones propuestas por Siddiqui y Ali (1999), y Lamontagne (2001). Glaser (2008) presentó correlaciones estadísticas para la predicción de propiedades reológicas de desempeño a partir de parámetros FTIR. En la presente investigación, se determinan también los valores de parámetros infrarrojo relacionados con la funcionalidad química y estructura molecular de los asfaltos y sus respectivas fracciones, con el fin de correlacionar estos parámetros químicos con parámetros físicos obtenidos mediante análisis reológicos.

Tabla No. 2 Índices FTIR para el análisis de asfaltos

INDICE FTIR	CALCULO DEL INDICE FTIR
Indice de aromaticidad	
- Lamontagne et al, 2001	$A_{1600} / \sum A$
- Siddiqui et al, 1999	$A_{1605} / (A_{2925} + A_{2855})$
Indice de alifáticos	
- Lamontagne et al, 2001	$(A_{1460} + A_{1375}) / \sum A$
	$(A_{2925} + A_{2855}) / \sum A^*$
Grado de ramificación	
- Lamontagne et al, 2001	$A_{1375} / (A_{1460} + A_{1375})$
	$A_{2855} / (A_{2925} + A_{2855})^*$
- Borrego et al, 1996	A_{1375} / A_{1465}
Longitud de cadenas	
- Lamontagne et al, 2001	$A_{720} / (A_{1460} + A_{1375})$
- Borrego et al, 1996	$A_{720} / (A_{2925} + A_{2855})$
- Borrego et al, 1996	A_{720} / A_{1460}
Indice de Carbonilos	
- Lamontagne et al, 2001	$A_{1700} / \sum A$
- Siddiqui et al, 1999	A_{1700} / A_{2855}
- Siddiqui et al, 1999	$A_{1700} / (A_{2925} + A_{2855})$
- Siddiqui et al, 1999	A_{1700} / A_{2925}
- Siddiqui et al, 1999	A_{1700} / A_{1600}
Indice de sulfóxidos	
- Lamontagne et al, 2001	$A_{1030} / \sum A$
- Siddiqui et al, 1999	A_{1030} / A_{1375}
- Siddiqui et al, 1999	A_{1030} / A_{1600}
- Siddiqui et al, 1999	A_{1030} / A_{2855}
- Siddiqui et al, 1999	A_{1030} / A_{2925}
Indice de hidroxilos	
	$A_{3500} / \sum A^*$
Indice de sustitución 1	
- Borrego et al, 1996	A_{810} / A_{870}
Indice de sustitución 2	
- Borrego et al, 1996	A_{750} / A_{870}

A_x es el área de cada pico a una longitud de onda x ; $\sum A$ es la sumatoria de las áreas de los picos considerados

1.10. REOLOGÍA DEL ASFALTO

Los estudios de caracterización de propiedades físicas de los asfaltos han proporcionado la información necesaria para el desarrollo de especificaciones fundamentales relacionadas con el desempeño, así como el desarrollo de parámetros necesarios para obtener las correlaciones entre las propiedades físicas y químicas del cemento asfáltico. En este trabajo, como en muchos otros, se consideró que el asfalto es un material viscoelástico lineal. Esta suposición simplifica la caracterización y modelamiento del comportamiento físico (reología o rigidez) de los ligantes asfálticos.

1.10.1. La caracterización viscoelástica lineal de ligantes asfálticos

La teoría viscoelástica lineal describe el desempeño de materiales que exhiben propiedades elásticas y viscosas dentro del intervalo lineal, donde el esfuerzo no depende de la deformación. Esto es válido para bajas deformaciones. Los materiales viscoelásticos lineales exhiben respuestas dependientes del tiempo y fuera de fase con el estrés aplicado. Cuando se somete un material viscoso a una carga constante instantánea, éste no muestra una respuesta inmediata, sino que su deformación aumenta a una velocidad constante, y permanece después de remover la carga.

Los materiales viscoelásticos lineales, como lo sugiere su nombre, exhiben propiedades combinadas de materiales elásticos lineales y viscosos lineales. Este comportamiento depende del tiempo e incluye componentes elásticas y viscosas. Bajo la aplicación de una carga instantánea que se mantiene constante en el tiempo, un material viscoelástico puede o no mostrar una deformación instantánea, pero mostrará una deformación creciente con el tiempo. Este comportamiento se puede caracterizar mediante respuestas transientes o

dinámicas (Da Silva et al, 2004). En las siguientes subsecciones se describen algunos de los parámetros que explican el comportamiento viscoelástico lineal.

1.10.2. Respuesta dinámica

La caracterización más exacta del comportamiento viscoelástico se logra con el análisis mecánico dinámico. Los ensayos dinámicos se llevan a cabo en un modo de esfuerzo o deformación controlados. En los ensayos de esfuerzo controlado, se aplican esfuerzos sinusoidales al tiempo que se monitorean las deformaciones resultantes durante el tiempo. Los ensayos de deformación controlada están relacionados con la discusión previa de la respuesta de relajación. Para este modo de ensayo, se considera que la deformación aplicada es la parte real (matemáticamente) de la deformación compleja. La deformación compleja se expresa como (Fernández et al, 2009):

$$\gamma^* = \hat{\gamma}e^{i\omega t} = \hat{\gamma}(\cos\omega t + i\sin\omega t) \quad (\text{Ecuación 10})$$

Donde

γ^* Deformación compleja

t Tiempo, s.

ω Frecuencia, rad.

La deformación aplicada se expresa como:

$$\gamma_a(t) = \hat{\gamma}\cos\omega t \quad (\text{Ecuación 11})$$

Si se usa una aproximación similar, la respuesta del esfuerzo se expresa como la parte real del esfuerzo complejo. El esfuerzo complejo y el esfuerzo resultante se muestran en las ecuaciones 12 y 13 respectivamente.

$$\sigma^* = \hat{\sigma}e^{i(\omega t + \delta)} = \hat{\sigma}[\cos(\omega t + \delta) + i\sin(\omega t + \delta)] \quad (\text{Ecuación 12})$$

$$\sigma_r(t) = \hat{\sigma} \cos(\omega t + \delta) \quad (\text{Ecuación 13})$$

Donde

σ^* Esfuerzo complejo
 δ Ángulo de fase, rad.

Para materiales elásticos, el esfuerzo aplicado y la deformación resultante están siempre en fase, lo cual significa que el ángulo de fase es igual a cero. En materiales viscosos, la deformación tendrá un retardo de $\pi/2$ después de que se aplica el esfuerzo, lo cual significa que $\delta = \pi/2$. Es por esta razón que el ángulo de fase de un material viscoelástico está siempre entre 0 y $\pi/2$. El módulo complejo dinámico se define como el esfuerzo complejo sobre la deformación.

$$G^*(i\omega) = \frac{\sigma^*}{\gamma^*} = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} e^{i\delta} \quad (\text{Ecuación 14})$$

Donde

$G^*(i\omega)$ Módulo complejo dinámico, Pa.

El módulo complejo dinámico puede descomponerse en un módulo de almacenamiento y un módulo de pérdidas, representando las componentes en fase y fuera de fase del módulo complejo (ver Ecuación 15).

$$G^*(i\omega) = G'(\omega) + iG''(\omega) \quad (\text{Ecuación 15})$$

Donde

$G'(\omega)$ Módulo dinámico de almacenamiento, Pa.
 $G''(\omega)$ Módulo dinámico de pérdidas, Pa.

El valor absoluto del módulo complejo se puede calcular mediante:

$$|G^*(i\omega)| = \sqrt{[G'(\omega)]^2 + [G''(\omega)]^2} = \frac{\hat{\sigma}}{\hat{\gamma}} \quad (\text{Ecuación 16})$$

A partir de las ecuaciones 27 y 28 se pueden derivar las siguientes expresiones:

$$G' = |G^*| \cos \delta \quad (\text{Ecuación 17})$$

$$G'' = |G^*| \sin \delta \quad (\text{Ecuación 18})$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (\text{Ecuación 19})$$

1.10.3. Principio de superposición tiempo-temperatura

Las respuestas de los materiales viscoelásticos dependen del tiempo y de la temperatura. Esto significa que los valores de los módulos obtenidos mediante análisis mecánico dinámico son funciones simultáneas de la frecuencia y la temperatura. Debido a que es impráctico realizar ensayos en intervalos muy amplios de frecuencia, es necesario usar métodos que permitan extender la escala de frecuencia de las mediciones obtenidas para un intervalo limitado de frecuencia.

Tobolsky y Eyring (1943) observaron las similitudes en las curvas de respuesta obtenidas a diferentes temperaturas. Encontraron que las diferencias entre estas curvas era la ubicación a lo largo del eje de frecuencias (o tiempo). Esto llevó a la conclusión de que es posible separar la influencia de la temperatura y la frecuencia, y por ende, la introducción del principio de superposición tiempo-temperatura (Tobolsky, 1956). Este principio establece que los datos viscoelásticos obtenidos a cualquier temperatura pueden desplazarse hacia otras temperaturas mediante una translación multiplicativa en la escala de tiempo. Esto sugiere que un cambio en la temperatura equivale a un desplazamiento en la escala de tiempo.

A continuación se indica la descripción matemática del principio de superposición tiempo-temperatura:

$$F(T_1, \omega) = F(T_2, \frac{\omega}{a_T}) \quad (\text{Ecuación 20})$$

Donde

$F(T_1, \omega)$ Es el valor de la función viscoelástica a la temperatura T_1 y frecuencia ω .

$F(T_2, \frac{\omega}{a_T})$ Es el valor de la función viscoelástica a la temperatura T_2 y frecuencia

ω / a_T .

a_T Es el factor de desplazamiento horizontal, y es función de T_1 y T_2 .

Para construir una curva maestra se llevan a cabo ensayos mecánico dinámicos a varias temperaturas, sobre un intervalo limitado de frecuencia. Se grafican los valores de una función viscoelástica versus la frecuencia. Se selecciona una curva correspondiente a una temperatura como la curva de referencia, y se desplazan todas las otras curvas a lo largo del eje de frecuencia hasta solapar parcialmente la curva de referencia y formar una curva continua y suavizada, que se extienda a lo largo de un intervalo amplio de frecuencias, que es lo que se conoce como curva maestra (Zanzotto et al, 1996). El factor de desplazamiento, a_T , es la cantidad de desplazamiento requerido para que cada curva individual se ajuste a la curva maestra, y es una medida de la susceptibilidad térmica de la respuesta. En la Figura 5 se muestra una explicación gráfica de la construcción de una curva maestra. La Figura 6 muestra los barridos de frecuencia a varias temperaturas para el asfalto Apiay.

Según Ferry, el uso del principio de superposición tiempo-temperatura requiere tres condiciones:

- Que la forma de los extremos adyacentes entre cada dos curvas sean idénticos
- Que el factor de desplazamiento de cada función sea único, y

- Que las variaciones del factor de desplazamiento con la temperatura sigan una tendencia racional, acorde con el comportamiento observado experimentalmente.

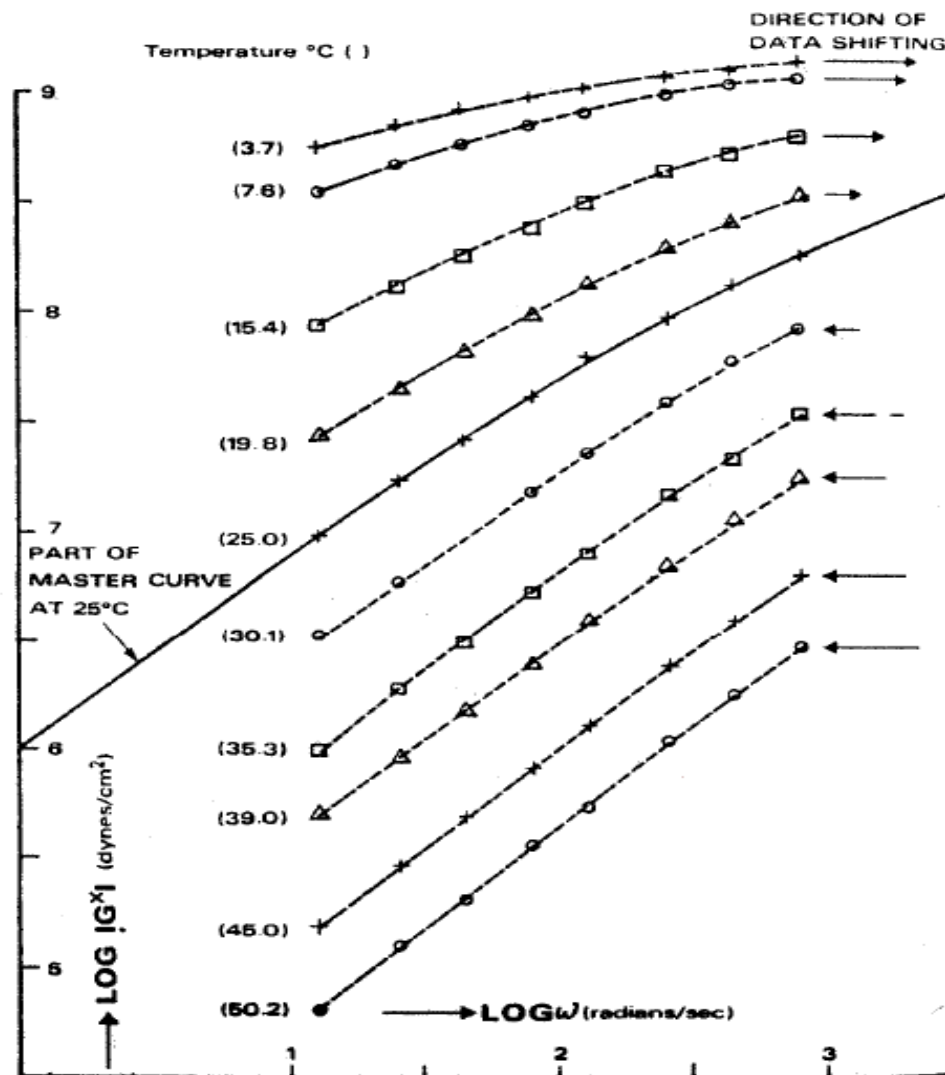


Figura No. 5 Representación gráfica del principio de superposición tiempo-temperatura para la construcción de una curva maestra.

Fuente: Dickinson y Witt, 1974.

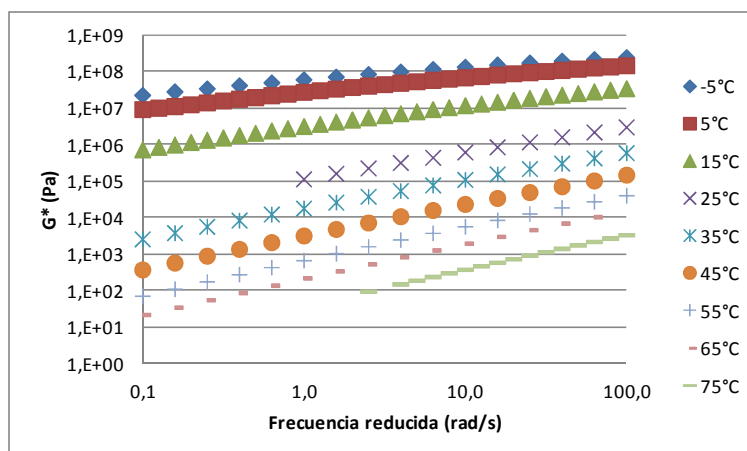


Figura No. 6 Barridos de frecuencia a diferentes temperaturas para el asfalto Apiay.

La importancia de los factores de desplazamiento horizontal reside en que estos permiten expresar la dependencia de los tiempos (frecuencias) con la temperatura, lo cual facilita la predicción de las funciones reológicas del material analizado.. En proximidades de la temperatura de transición vítrea, los factores de desplazamiento horizontal siguen la relación de Williams-Landel-Ferry o WLF (Ferry, 1980):

$$\log a_T(T, T_0) = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}, \quad T_g < T < (T_g + 200K) \quad (\text{Ecuación 21})$$

Donde

T_0 es la temperatura de referencia

T_g es la temperatura de transición vítrea

C_1 (adimensional) y C_2 (K) son constantes. Se ha encontrado que estas constantes están relacionadas con el volumen libre en sistemas poliméricos

Los estudios sugieren que por debajo de la temperatura de transición vítrea no se logran apreciar cambios significativos en las propiedades viscoelásticas, debido a la inmovilización de las configuraciones de cadenas estructurales. A temperaturas

más altas, es suficiente la descripción de la dependencia de los factores horizontales de desplazamiento con la temperatura mediante la ecuación de Arrhenius:

$$\ln a_T(T, T_0) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right), \quad (T_g + 200K) < T \quad (\text{Ecuación 22})$$

Hesp (2009) indica en su trabajo que el principio de superposición tiempo-temperatura es útil para la descripción del comportamiento de la mayoría de asfaltos no modificados, mientras que para asfaltos modificados se hacen evidentes las limitaciones de los modelos resultantes.

1.10.4. Modelos reológicos

La investigación en asfaltos, desde finales de la década de los 60, ha generado expresiones analíticas que caracterizan la respuesta viscoelástica de los asfaltos y su dependencia con la frecuencia y la temperatura. En este estudio se emplearon los modelos propuestos por Christensen y Anderson (1992) y Stastna et al. (1996). A continuación se describen brevemente los estudios que dieron origen a los modelos mencionados, así como otros modelos propuestos posteriormente.

1.10.4.1. Modelo de Christensen y Anderson

Christensen y Anderson (1992) realizaron análisis dinámicos en ocho asfaltos base del programa SHRP, con el fin de desarrollar y verificar los modelos matemáticos para la descripción del comportamiento viscoelástico del asfalto. Los análisis se hicieron para temperaturas entre -35 y 60°C y a frecuencias entre 0.1 y 100 rad/s. El modelo matemático se derivó con base en una función de distribución logarítmica usada para describir el espectro de relajación. El módulo complejo se describe a continuación:

$$|G^*(\omega)| = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right]^{\frac{R}{\log 2}} \quad (\text{Ecuación 23})$$

Donde

$ G^*(\omega) $	Módulo complejo de corte, Pa
ω_c	Frecuencia de transición, rad/s
R	Índice reológico

El índice reológico se determina mediante:

$$R = \log \left(\frac{G_g}{|G^*(\omega)|} \right) \bigg|_{\omega=\omega_c} \quad (\text{Ecuación 24})$$

Y el ángulo de fase está descrito por:

$$\delta(\omega) = \frac{90}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^{\frac{\log 2}{R}}} \quad (\text{Ecuación 25})$$

La frecuencia de transición, ω_{Td} , es la frecuencia (en rad/s) a una temperatura específica de referencia a la cual el ángulo de fase es igual a 45°. Con base en varias observaciones empíricas se ha encontrado que esta frecuencia coincide con la intersección de las asíntotas del módulo vítreo y del módulo viscoso de la curva maestra. Por esta razón, se considera esta frecuencia de transición con un parámetro de ubicación de la curva maestra.

Esta frecuencia es un indicador de la localización de la curva maestra con respecto a la frecuencia, y por esto se considera un parámetro de localización. La frecuencia de transición disminuye a medida que la dureza aumenta. En la literatura, para 25°C, se reportan valores típicos entre 1 (para asfaltos duros y muy envejecidos) y 10000 rad/s para materiales blandos no envejecidos

El índice reológico R representa el ancho del espectro de relajación y se considera un factor de forma de la curva maestra. Los asfaltos que tienen mayores valores

de R exhiben espectros de relajación más amplios. La literatura reporta valores de R entre 1,2 y 3,0 para asfaltos muy envejecidos.

El Módulo vítreo (G_g) representa el módulo límite de corte a altas frecuencias y/o bajas temperaturas. El valor del módulo vítreo en la mayoría de asfaltos para pavimentos es cercano a 1 GPa.

El comportamiento viscoelástico lineal (LVE) bajo carga sinusoidal se puede estimar a partir de estos cuatro parámetros, usando las ecuaciones 66 y 67. Uno de los propósitos principales en el desarrollo del modelo viscoelástico lineal por Christensen y Anderson fue reducir el número de variables de respuesta necesarias para describir el comportamiento mecánico, de manera que se pudieran desarrollar correlaciones simples y directas entre el comportamiento reológico y varios parámetros composicionales.

La susceptibilidad térmica se evaluó con base en la dependencia de los factores de desplazamiento (a_T) con la temperatura. Para temperaturas mayores que la temperatura de definición ($T > T_d$), dicha relación puede describirse mediante la ecuación de Williams-Landel-Ferry (WLF). Para temperaturas menores que la temperatura de definición, es más apropiada la función de Arrhenius.

1.10.4.2. Modelo de Stastna, Zanzotto y Kennepohl

Stastna, Zanzotto y Kennepohl (1996) propusieron un modelo simple del módulo complejo (G^*) y del ángulo de fase (δ) con base en una generalización del modelo de Maxwell. Este modelo se derivó del modelo viscoelástico generalizado. La ecuación para el módulo complejo según este modelo mecánico es:

$$|G^*(\omega)| = i\eta_0\omega \left\{ \frac{\prod_{k=1}^m [1 + (\omega\mu_k)^2]}{\prod_{l=1}^n [1 + (\omega\lambda_k)^2]} \right\}^{1/2(n-m)} \quad (\text{Ecuación 26})$$

Donde

m y n son números de tiempos de relajación ($m < n$)
 μ_k y λ_k son tiempos de relajación
 η_0 es la viscosidad de corte cero

El ángulo de fase (δ) se puede expresar como:

$$\delta(\omega) = \frac{\pi}{2} + \frac{I}{n-m} \left[\sum_{i=1}^m \text{atan}(\mu_k \omega) - \sum_{i=1}^m \text{atan}(\lambda_k \omega) \right] \quad (\text{Ecuación 27})$$

Para verificar el modelo se hicieron análisis dinámico-mecánicos en cinco asfaltos modificados y nueve asfaltos no modificados. Se encontró que el modelo predice con exactitud las respuestas de ambos tipos de asfaltos.

1.10.4.3. Modelo de Christensen-Anderson-Marasteanu

El modelo matemático propuesto por Christensen y Anderson (1992) fue posteriormente modificado por Marasteanu y Anderson (1999) y manifiesta un mejoramiento significativo en el ajuste de las regiones extremas del intervalo de frecuencias. Estos investigadores aplicaron el modelo de Havriliak y Negami (1966) al modelo inicial de Christensen y Anderson (1992), y obtuvieron la siguiente ecuación para el módulo complejo:

$$|G^*(\omega)| = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega_c}{\omega} \right)^v \right]^{-\frac{w}{v}} \quad (\text{Ecuación 28})$$

El parámetro v se describe mediante la siguiente ecuación:

$$v = \frac{\log 2}{R} \quad (\text{Ecuación 29})$$

El parámetro w mejora el modelo en cuanto a que permite manejar el aspecto de qué tan rápida o lentamente el ángulo de fase converge hacia las asíntotas 90° y

0° a medida que la frecuencia tiende a cero o al infinito. Esto se puede interpretar mejor a partir de la expresión para el ángulo de fase $\delta(\omega)$:

$$\delta(\omega) = \frac{90\omega}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^\gamma} \quad (\text{Ecuación 30})$$

Este modelo se aplicó para 38 asfaltos modificados y no modificados, y el grado de precisión en el modelamiento del módulo complejo fue mejor que el modelo original propuesto por Christensen y Anderson. Sin embargo, todavía se aprecian anomalías para obtener una curva maestra suavizada para el ángulo de fase cuando se evalúan asfaltos que no se comportan como materiales termoreológicamente simples.

1.10.4.4. Modelo sigmoidal modificado

Según este modelo matemático, la relación entre el módulo complejo y la frecuencia reducida se expresa mediante la siguiente ecuación (Pellinen et al, 2002):

$$\log |G^*| = \delta + \frac{\alpha}{1 + e^{\beta + \gamma(\log(\omega))}} \quad (\text{Ecuación 31})$$

Donde $\log(\omega)$ es el logaritmo de la frecuencia reducida, δ es la asíntota inferior, α es la diferencia entre los valores de las asíntotas superior e inferior, y los parámetros β y γ definen la forma de la curva maestra entre las dos asíntotas. Sin embargo, como el módulo vítreo (G_g) es 1 GPa, se puede reescribir la ecuación como (García y Thompson, 2007):

$$\log |G^*| = \delta + \frac{9 - \delta}{1 + e^{\beta + \gamma(\log(\omega))}} \quad (\text{Ecuación 32})$$

El valor 9 corresponde al logaritmo del módulo vítreo.

1.10.4.5. Modelo sigmoidal logístico generalizado

Rowe et al (2008) introdujeron la generalización del modelo sigmoide, conocida como el modelo sigmoidal logístico generalizado para predecir el módulo complejo de corte de los asfaltos:

$$\log |G^*| = \delta + \frac{\alpha}{\left[1 + \lambda e^{\beta + \gamma(\log(\omega))}\right]^{1/\lambda}} \quad (\text{Ecuación 33})$$

Los parámetros se definen igual que en el modelo anterior. El parámetro λ permite a la curva tomar una forma asimétrica. Igual que en el modelo sigmoidal modificado, se puede reescribir la ecuación considerando que el módulo vítreo es de 1 GPa:

$$\log |G^*| = \delta + \frac{9 - \delta}{\left[1 + \lambda e^{\beta + \gamma(\log(\omega))}\right]^{1/\lambda}} \quad (\text{Ecuación 34})$$

Yussof et al (2010) evaluaron el ajuste de estos modelos reológicos para las curvas maestras de tres asfaltos de diferente origen en sus estados inicial, RTFOT y PAV y encontraron que los modelos permiten describir de forma adecuada el módulo complejo de asfaltos no modificados, mientras que para asfaltos modificados estos modelos manifiestan limitaciones.

1.10.5. Estudios reológicos sobre el envejecimiento de los asfaltos

El envejecimiento no es una propiedad física que se pueda medir numéricamente. Para definir el grado de envejecimiento se debe seleccionar una propiedad o un conjunto de propiedades representativas de acuerdo con el tipo de aplicación y luego se mide el cambio en ese conjunto de propiedades, como un indicador del envejecimiento.

Los investigadores que se han dedicado al estudio de los asfaltos han usado diversas técnicas para medir las diferentes propiedades de flujo. En general, las propiedades físicas que se han medido en los asfaltos pueden clasificarse en tres grupos principales: mediciones de un solo punto, mediciones de parámetros de susceptibilidad y mediciones de propiedades viscoelásticas lineales.

Mediciones de un solo punto: En éstas, se usan una o varias medidas independientes de consistencia para evaluar el endurecimiento del asfalto.

Ensayos tales como penetración, ductilidad, punto de ablandamiento y varios tipos de viscosidad, son de los más comúnmente usados. Los primeros tres son empíricos, mientras que la viscosidad es una propiedad fundamental de los materiales.

La mayor parte de los primeros estudios de durabilidad se basó completamente en las mediciones empíricas para evaluar el endurecimiento de los asfaltos causado por envejecimiento natural en campo o por envejecimiento acelerado en laboratorio.

La disminución de la penetración y de la ductilidad, y el incremento del punto de ablandamiento se consideraron buenos indicadores de endurecimiento. Se midieron entonces la penetración y la ductilidad a varias temperaturas y se propusieron valores límite para indicar el grado de endurecimiento al cual se esperaba la fractura en el pavimento (Vinogradov et al, 1977). El problema con estas tres mediciones es doble: 1) son mediciones de un solo punto, y por lo tanto no pueden representar la naturaleza original ni el cambio con el envejecimiento, de las propiedades viscoelásticas complejas de los asfaltos y 2) son propiedades empíricas, lo cual indica que no pueden relacionarse de forma adecuada y simple con ninguna propiedad reológica del material.

El coeficiente de viscosidad es una medida fundamental y absoluta para fluidos Newtonianos cuyas propiedades son independientes de la velocidad de deformación o del esfuerzo. Los asfaltos exhiben comportamiento Newtoniano a altas temperaturas (por encima del punto de ablandamiento) o a velocidades de deformación muy bajas. A bajas temperaturas o tiempos cortos de carga, los asfaltos no se comportan como fluidos Newtonianos y por lo tanto su comportamiento no puede ser descrito mediante un valor absoluto del coeficiente de viscosidad (Yen y Chilingarian, 2000).

Otra opción fue complementar el valor de viscosidad con la velocidad de carga y/o el nivel de carga para proporcionar un indicador más significativo. La nueva medición, llamada « viscosidad aparente » dependía de la velocidad de corte, esfuerzo y temperatura. Surgió un cuestionamiento acerca de si el valor aparente debía medirse en el dominio del tiempo, esfuerzo y temperatura. Debido a la carencia de una razón válida para seleccionar un conjunto específico de condiciones, la selección variaba entre investigadores y se convirtió en una cuestión de conveniencia experimental.

Traxler and Schweyer (1953), Romberg y Traxler (1947) y Traxler (1947) seleccionaron un nivel de 25°C (77°C) debido a que era conveniente experimentalmente y a la proximidad a las temperaturas promedio de servicio y una entrada constante de energía de 1000 ergios. Los autores indican claramente que se hizo tal selección debido a que se podían medir asfaltos originales y envejecidos a ese nivel de energía con los viscosímetros disponibles sin necesidad de hacer extrapolación (Romberg y Traxler, 1947).

Además del grupo de Traxler, otros investigadores usaron esta aproximación en sus estudios sobre envejecimiento de asfaltos (Moavenzadeh y Stander 1967, Majidzadeh 1969, Page et al 1985).

Con la introducción del viscosímetro Shell de placas deslizantes (Griffin et al., 1955), surgió una nueva propuesta. Los autores sugirieron medir la viscosidad aparente a 25°C(77°F) a una velocidad de corte constante de 0.05 s^{-1} , otra vez debido a la conveniencia experimental del instrumento utilizado para esta medición. Un gran número de grupos de investigación se guiaron por esta aproximación; la viscosidad aparente a 25°C(77°C) y 0.05 s^{-1} se convirtió en el método más común para evaluar el endurecimiento del asfalto durante el envejecimiento. Este método se ha usado en estudios realizados en diferentes décadas (Heithaus y Johnson 1958, Gallaway 1959, Kemp y Predoehl 1981).

A pesar de la amplia aceptación de la viscosidad a deformación constante, hubo investigadores que criticaron dicha aproximación y se inclinaron por otra. Estos investigadores indicaron que la medición era completamente inadecuada debido a que el esfuerzo es igual de importante que la velocidad de corte (Mack 1965 ; Chipperfield y Welch 1967).

Basándose en un estudio extensivo en campo, Chipperfield y Welch afirmaron que si bien la viscosidad aparente a esfuerzo cortante no es la única opción, es al menos un mejor indicador del endurecimiento del asfalto causado por el envejecimiento.

La revisión de los estudios que han empleado mediciones de viscosidad indica que la viscosidad y la viscosidad aparente han sido ampliamente usadas para medir las propiedades originales de los asfaltos y sus cambios con el envejecimiento. A pesar de que hasta cierto punto estas propiedades pueden considerarse como fundamentales, no resuelven completamente el problema por sí solas. Hay aún medidas de un solo punto que no pueden decir mucho acerca de la naturaleza reológica compleja de los asfaltos; la viscosidad en estado estable a altas temperaturas no se puede extrapolar a bajas temperaturas, y la

viscosidad aparente es una función del tiempo de carga, el esfuerzo y la temperatura.

El uso de parámetros LVE es la aproximación más comprensiva para la caracterización de los cambios que ocurren durante el envejecimiento. El módulo de rigidez, cedencia o módulo complejo se mide a diferentes temperaturas para ciertos intervalos de tiempo de carga (o frecuencia). Entonces, usando el principio de superposición de tiempo-temperatura, se pueden construir las curvas maestras (Shenoy, 2000). El efecto del endurecimiento por oxidación se determina a partir del desplazamiento y el cambio en la forma de las curvas maestras. El uso de esta aproximación requiere que los asfaltos, dentro de las condiciones de prueba, manifiesten comportamiento viscoelástico lineal y sean termoreológicamente simples (Kriz et al, 2008b). Varias investigaciones han probado que los asfaltos pueden considerarse como tales (Jongepier y Kuilman 1969, Pink et al. 1980). Sin embargo, como estos estudios son difíciles, costosos y largos, solo unos pocos trabajos han seguido esta aproximación para caracterizar asfaltos y medir los efectos del endurecimiento por envejecimiento.

En 1969, Majidzadeh, usó pruebas de cedencia para construir curvas maestras en un amplio intervalo de tiempos de carga, y comparó las curvas para asfaltos originales y envejecidos en horno y reportó en detalle los cambios en el tipo de relación que es causada por los diferentes grados de envejecimiento por oxidación. Los principales hallazgos fueron: (1) las curvas se desplazan y se deforman al mismo tiempo, (2) para tiempos cortos de carga, el envejecimiento tiene un efecto mínimo, mientras que el efecto aumenta con el tiempo o la temperatura, y (3) las curvas se desplazan de diferente forma dependiendo del grado de envejecimiento.

Chipperfield y Welch (1967) usaron una técnica de vibración (dinámica) para medir el módulo complejo de corte en varios asfaltos originales y envejecidos.

Analizando datos limitados, los autores sugirieron que cuando se estudia el envejecimiento, las curvas maestras de los asfaltos pueden sufrir un cambio relativamente pequeño en su forma, pero se desplazan en cierto ángulo si se comparan con la respuesta de los asfaltos no envejecidos. Sin embargo, los autores no intentaron generalizar esta tendencia, pero indicaron que esto solo podría considerarse como una aproximación para los datos analizados en estos estudios específicos.

Sisko y Brunstrum (1968) fueron los primeros que compararon los efectos del envejecimiento oxidativo acelerado en asfaltos con los efectos del envejecimiento natural usando la caracterización LVE. Estos autores usaron un reómetro oscilatorio de cono y plato para medir el módulo de corte complejo en un amplio intervalo de temperaturas y frecuencias. Los resultados coincidieron con los hallazgos de Majidzadeh. Para la relación módulo-frecuencia la gráfica muestra un desplazamiento y un cambio en la forma. También muestra un cambio total mínimo en la región de alta frecuencia, a la vez que el cambio es mayor a bajas frecuencias.

Para estudiar el efecto del envejecimiento por oxidación sobre la susceptibilidad térmica de los asfaltos evaluados, los autores usaron la gráfica del factor de desplazamiento (a_T) versus temperatura y encontraron que el envejecimiento cambia la dependencia de las propiedades del asfalto con la temperatura. El cambio tiende a ser mayor en el intervalo de altas temperaturas.

Algunos otros autores siguieron la investigación desarrollada por Sisko y Brunstrum y confirmaron que la caracterización LVE es necesaria para estudiar los efectos del envejecimiento oxidativo. Sin embargo, los trabajos reportaron diferentes resultados acerca del tipo de cambio en las propiedades LVE con el envejecimiento. Dobson (1969), usó ensayos dinámicos para medir el módulo complejo de corte. Sus resultados coincidieron con los de Chipperfield y Welch. El

autor concluyó que el envejecimiento oxidativo solo puede tener pequeños efectos en el tipo reológico del asfalto, y que el efecto principal puede describirse razonablemente como un desplazamiento del espectro reológico en la escala de frecuencias (un desplazamiento similar a los efectos de la temperatura).

Por otro lado, Dickinson y Witt (1974) reportaron resultados diferentes. Estos autores usaron también una técnica de vibración y reportaron que no se podía encontrar una relación simple para el envejecimiento. También indicaron que no se pueden superponer las curvas maestras de asfaltos originales y envejecidos, y por lo tanto la correlación sufre una alteración significativa.

Maccarrone y Tiu (1987) desarrollaron un estudio extensivo de envejecimiento en campo. Los resultados coincidieron con los de otros trabajos, es decir, que el envejecimiento se manifiesta en un desplazamiento y deformación de la curva maestra. Tales cambios dependen de la temperatura y, más importante aún, del tipo de envejecimiento.

La revisión de la aproximación de la caracterización LVE para estudiar el efecto del envejecimiento oxidativo indica que esta aproximación ha sido usada en muchas investigaciones y ha sido probada como la única que proporciona una visión comprensiva sobre los cambios en las propiedades reológicas de los asfaltos debido al envejecimiento oxidativo (Robertson et al, 2001). Sin embargo, las investigaciones han mostrado también que los cambios no son simples y que pueden depender del tipo de oxidación al que ha sido sometido el asfalto.

Este último aspecto es muy importante porque los cambios producidos por el ensayo TFOT produjeron un espectro reológico diferente al de los asfaltos extraídos de pavimentos. Este resultado indica que la oxidación en el laboratorio a altas temperaturas puede cambiar la reología en una forma diferente que la oxidación que ocurre en campo (Majidzadeh 1969).

Se ha probado que la oxidación a altas temperaturas produce cambios químicos que son diferentes de los cambios producidos por la oxidación a bajas temperaturas. Es muy probable que estas diferencias se aprecien de acuerdo con el tipo de cambios reológicos en el material (Anderson, 1994).

Mastrofini y Scarsella (2000) evaluaron las propiedades reológicas y la susceptibilidad térmica de tres asfaltos y sus respectivas fracciones de maltenos en dos niveles de envejecimiento (inicial y RTFOT) y encontraron que el envejecimiento produce modificaciones fundamentales en la estructura coloidal de los asfaltos y sus fracciones de maltenos, lo cual permitió comparar la importancia del efecto que tienen los maltenos y los asfaltenos sobre la respuesta viscoelástica de los asfaltos.

Por su parte, Lu e Isacsson (2002), compararon las propiedades reológicas de siete asfaltos iniciales y envejecidos en TFOT y RTFOT, y explicaron las tendencias respectivas mediante correlaciones estadísticas entre parámetros químicos así como entre parámetros químicos y reológicos, con base en las caracterizaciones de infrarrojo, cromatografía de capa delgada con detector de ionización de llama (TLC-FID) y GPC; los autores observaron una fuerte correlación entre los efectos del RTFOT y TFOT, y sugirieron que ambos procedimientos son equivalentes en severidad de condiciones. Así mismo encontraron inconsistencias entre cambios químicos y reológicos, indicando que según el tipo de técnica instrumental empleada para la caracterización, un asfalto puede clasificarse de formas diferentes.

Yi-Quiu et al (2007) reportaron que los asfaltos envejecidos por luz ultravioleta manifiestan cambios reológicos más significativos a bajas temperaturas. También discutieron el papel de los aromáticos y resinas como agentes inhibidores del envejecimiento por luz ultravioleta. Por otra parte, Siddiqui (2009) empleó

espectroscopía de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear para explicar los cambios en el desempeño de los asfaltos con el envejecimiento oxidativo.

1.11. Análisis térmico de los asfaltos

La estabilidad térmica de los asfaltos es otra propiedad importante por considerar en la selección de las mejores condiciones de proceso, dependiendo de la calidad de los productos, y para ajustar sus desempeños a las aplicaciones finales adecuadas. El uso de técnicas como calorimetría de barrido diferencial (DSC) y termogravimetría (TGA) permite determinar características térmicas mediante experimentaciones sencillas y rápidas.

La calorimetría de barrido diferencial (DSC – Differential Scanning Calorimetry) mide el flujo de calor que entra o sale de una muestra (comparado con una referencia) a medida que la muestra se somete a un programa de temperatura (Wunderlich, 1990). El flujo de calor medido por un DSC es función de la tasa de calor, la capacidad calorífica de la muestra, y cualquier evento endo o exotérmico que tenga lugar en la muestra. Esto se resume en:

$$\frac{dQ}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(t, T) \quad (\text{Ecuación 35})$$

Donde

$\frac{dQ}{dt}$	es el flujo total de calor
C_p	Capacidad calorífica
$\frac{dT}{dt}$	Velocidad de calentamiento
$f(t, T)$	Componente cinético

El primer término del lado derecho de la igualdad es la contribución del flujo de calor debido a la capacidad calorífica y al calentamiento de la muestra. Como hay un desplazamiento en la capacidad calorífica en la transición vítrea, este término contiene la información sobre dicha transición. El segundo término de la derecha es el componente cinético, el cual representa la influencia del tiempo sobre los fenómenos de cristalización y/o fusión, y sobre las reacciones químicas.

La técnica de DSC convencional presenta dificultades cuando se intenta caracterizar transiciones débiles, y cuando se analizan sistemas con termogramas complejos que contienen transiciones vítreas, exotermas y endotermas múltiples superpuestas. La sensibilidad del DSC convencional es proporcional a la velocidad de calentamiento. A su vez, la resolución es inversamente proporcional a la velocidad de calentamiento.

La técnica de DSC modulado (MDSC) es una adaptación en la cual la temperatura (y por ende, la rata de calor) se modula alrededor de un programa subyacente de calentamiento o enfriamiento. La temperatura promedio sigue la programación del DSC convencional, pero al mismo tiempo se superpone una perturbación periódica sinusoidal de la temperatura. Esto tiene como ventaja de que combina una rata de calentamiento lento subyacente para una buena resolución, al tiempo que se cuenta con ratas cortas de calentamiento para una buena sensibilidad. Una ventaja de la técnica de MDSC es que hay menos incertidumbre para definir las líneas base y los puntos finales que con el DSC convencional cuando se analiza la región en la que se presenta un cambio en el C_p , como la transición vítrea.

Los beneficios de la técnica MDSC pueden visualizarse cuando se examinan datos de DSC convencional y de MDSC para un asfalto con alto contenido de ceras. La Figura 7 muestra los termogramas de flujo total de calor para los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán, obtenidos mediante la técnica de MDSC. Se observa que el flujo de calor a la muestra aumenta en dos etapas separadas por

una meseta. La extensión de la meseta es sensible a la rata de enfriamiento de la muestra antes del barrido para medición.

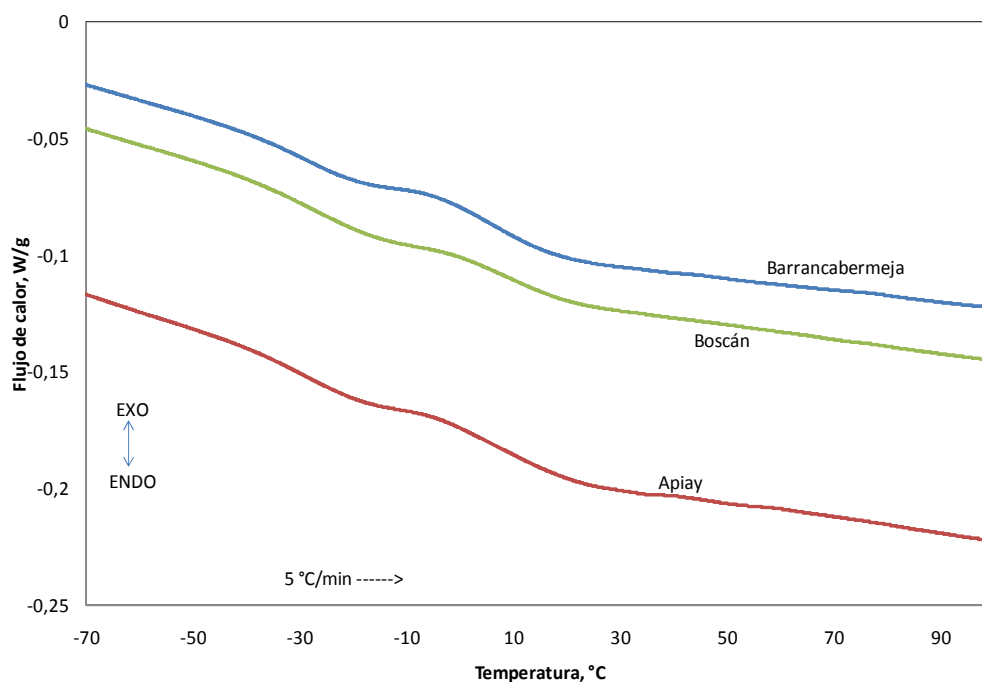


Figura No. 7 Termograma de flujo total de calor para los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán en su estado inicial

La Figura 8 muestra las señales de flujo de calor reversible e irreversible para el experimento modulado, del asfalto Barrancabermeja. La señal de flujo de calor reversible es relativamente simple y nítida, y no manifiesta ninguna región estable. La señal de flujo de calor irreversible muestra una exoterma localizada en la misma temperatura a la que se encuentra la región estable en la señal de flujo de calor total.

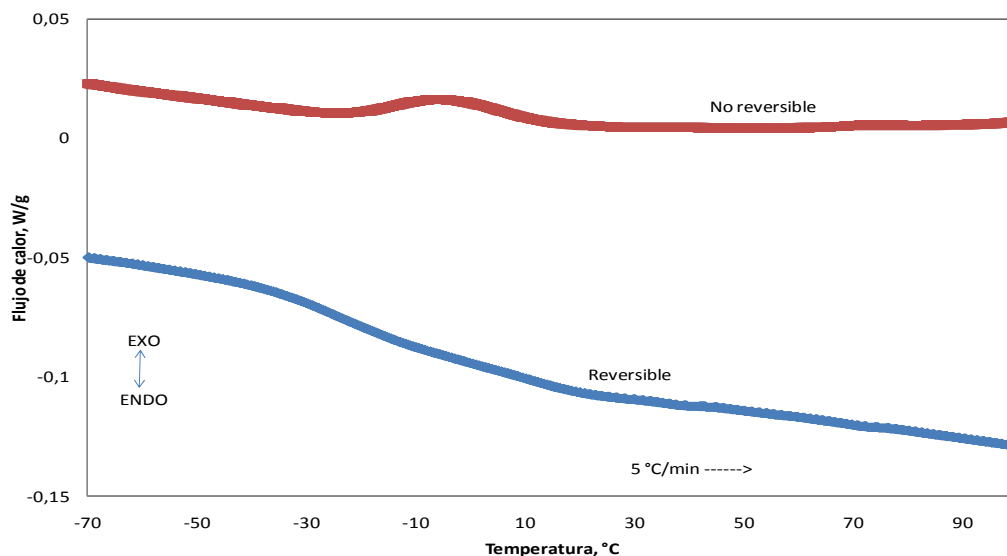


Figura No. 8. Termogramas de flujo de calor reversible y no reversible para el asfalto Barrancabermeja inicial. El asfalto Barrancabermeja contiene ceras.

Existen estudios en los que se han establecido las relaciones entre la estabilidad térmica y la composición de los asfaltos con base en mediciones de TGA. (Letoffé et al., 1989; Santarelli y Giavarini, 1994; Herrington et al., 1992). Otros estudios han determinado las características de la transición vítrea así como los contenidos de fracciones cristalizadas mediante DSC (Bosselet et al., 1983; Brulé et al., 1986; Claudy et al., 1988; Claudy et al., 1991; Claudy et al., 1992; Claudy et al., 1993; Kopsch, 1994; Létoffé et al., 1995).

Chambrion et al. (1996) enfocaron sus análisis DSC hacia un mejor entendimiento sobre las interacciones entre fracciones aromáticas y parafínicas de los asfaltos, y encontraron que el enfriamiento da lugar a la formación de dos fracciones interactivas y de carácter vítreo, debido a la segregación de la fracción parafínica. Estas parafinas se separan y cristalizan a temperatura ambiente, interfiriendo la transición vítrea de la fracción remanente del asfalto.

Jiménez-Mateos et al. (1996) correlacionaron las propiedades reológicas con la composición y la temperatura de transición vítrea de varios asfaltos y sus fracciones cromatográficas con base en análisis termogravimétrico y calorimetría de barrido diferencial.

Turner y Branthaver (1997) relacionaron temperaturas de transición vítrea con la composición de los ocho asfaltos de referencia del programa SHRP. Los análisis de composición se basaron en técnicas de cromatografía de intercambio iónico (IEC) y cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) También encontraron relaciones entre las propiedades térmicas de los asfaltos con el contenido de ceras y observaron que en siete de los ocho asfaltos estudiados, el contenido de ceras tenía muy poco efecto sobre la temperatura de transición vítrea. Otro aspecto importante es que a mayor contenido de asfaltenos se amplía el perfil de transición vítrea, lo cual es un indicador de la disminución en la compatibilidad entre los componentes del asfalto.

En 1998, Claudy et al. Identificaron la dificultad que implica un estudio cinético de los asfaltos con base en DSC, debido a la superposición de los picos de fases cristalizadas y la relajación entálpica de las fases vítreas. Por su parte, Planche et al. (1998) Estudiaron las analogías entre las propiedades termoanalíticas y termoreológicas con base en DSC y DMA (análisis dinámico mecánico) y encontraron que las fracciones cristalizables juegan un papel importante en el endurecimiento físico que ocurre con el tiempo, y que a temperaturas mayores, estas fracciones cristalizables influyen en el comportamiento reológico, debido a que éstas se disuelven o precipitan entre 0 y 80°C. Los autores señalan que a pesar de que no se ha demostrado su efecto real sobre la mezcla, éstos cambios estructurales definitivamente interfieren en la evaluación de los parámetros reológicos y por ende deberían incluirse en las especificaciones.

En 1999, Paulik presentó una revisión en la que argumenta la necesidad de ajustar la velocidad de calentamiento en TGA para lograr una velocidad constante de reacción (cambio en el peso).

Masson et al (2005) recalcaron las ventajas de usar barridos calorimétricos diferenciales modulados (MDSC) en comparación con la técnica de DSC por el hecho de que permite la deconvolución de eventos térmicos solapados. Con base en la capacidad calorífica total determinaron que el tamaño relativo de una unidad de repetición en el asfalto es del orden de 36 y 91 g/mol , lo cual, junto con un peso molecular promedio de 300 – 1000 g/mol sugirió que en los asfaltos existe un grado de polimerización de aproximadamente 10.

Por otra parte, Toft Sorensen y Rouquerol (2003) reportaron el uso de TGA al vacío y basaron el control del calentamiento en el aumento de la presión, asociada a la generación de gases de descomposición. También reportan el uso de control isotérmico por pasos para mejorar la resolución TGA. La literatura contiene varias referencias (Brown, 2001; Toft Sorensen y Rouquerol, 2003; Brown y Gallagher, 2008) que ilustran claramente que el ajuste (disminución) de la velocidad de calentamiento durante los cambios de peso mejora la resolución. Consecuentemente, a menor velocidad de calentamiento, se aumenta el tiempo de experimentación en forma sustancial.

CONCLUSIONES

Este primer capítulo es una recopilación detallada que analiza tanto fundamentos teóricos como la relación de los trabajos que han permitido enunciar y desarrollar conceptos y metodologías en la búsqueda de un mejor entendimiento sobre cómo el comportamiento de los asfaltos puede ser descrito con base en las propiedades a nivel molecular. También se ha señalado la importancia de tener en cuenta el envejecimiento de estos ligantes bituminosos, puesto que éste es un factor que

afecta considerablemente su desempeño dependiendo de las condiciones a que éstos materiales son sometidos durante el servicio.

Las subsecciones de este capítulo comprenden las diversas técnicas instrumentales empleadas en estudios sobre asfaltos, así como su contribución para concebir los modelos estructurales hasta ahora existentes, con los que se ha intentado explicar el comportamiento macroscópico de los asfaltos.

La revisión integral de estos estudios sugiere la necesidad de considerar todas las variables posibles, por cuanto la respuesta física de los ligantes bituminosos está condicionada a un amplio espectro de factores que incluyen, tales como composición química, distribución de tamaños y pesos moleculares, así como funcionalidades y características estructurales que determinan la magnitud de las interacciones y reactividad de las moléculas que constituyen los asfaltos. En la literatura se reportan estudios que correlacionan una propiedad física con un parámetro representativo de propiedades a nivel molecular. Otros estudios más recientes comprenden la correlación entre las áreas de picos infrarrojo típico de los asfaltos, con las propiedades reológicas.

Los aspectos considerados en este capítulo también señalan la complementariedad de los análisis reológicos y térmicos para caracterizar propiedades físicas de los ligantes, especialmente las relacionadas con la susceptibilidad térmica (evaluada mediante el análisis reológico) y la estabilidad térmica (evaluada mediante calorimetría y termogravimetría).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. MATERIALES DE ESTUDIO

Los asfaltos estudiados en este trabajo fueron:

Asfalto proveniente de la Refinería de Barrancabermeja, Colombia, grado 60-70 de penetración. Este asfalto es obtenido por destilación al vacío y viscorreducción, y se le ajusta la penetración mediante adición de gasóleo. Los crudos de donde proviene este asfalto corresponden a la zona del Magdalena.

Asfalto proveniente de la Planta de Apiay en Colombia, grado 60-70 de penetración. Este asfalto es obtenido como fondo de la torre de destilación atmosférica y se le ajusta la penetración mediante adición de gasóleo. Los crudos de origen de este asfalto corresponden a la zona del Piedemonte.

Asfalto Boscán, proveniente del Complejo Bajo Grande en Venezuela, grado 60-70 de penetración. Este asfalto es obtenido como fondo de la torre de destilación al vacío y viscorreducción. Este asfalto se obtiene a partir de crudos provenientes de la zona de Maracaibo.

Para que las correlaciones finales entre propiedades físicas y químicas sean válidas, deben poder ser aplicadas para materiales tanto envejecidos como no envejecidos. En el programa SHRP se programó la experimentación para correlacionar propiedades de asfaltos envejecidos y no envejecidos. Sin embargo, no se alcanzaron a hacer todas las caracterizaciones para asfaltos envejecidos, lo cual sólo permitió obtener correlaciones cuya base fueron resultados de asfaltos iniciales y algunos asfaltos envejecidos en TFOT y en TFOT+PAV.

En esta tesis, las caracterizaciones fueron completas, y los ensayos de envejecimiento acelerado fueron de RTFOT y RTFOT+PAV sobre las muestras de asfalto. Otra diferencia con la experimentación realizada en el programa SHRP son las técnicas instrumentales usadas para obtener parámetros químicos. En el programa SHRP se emplearon, entre otras, técnicas de absorción atómica, y cromatografía de permeación en gel, mientras que en esta investigación se utilizó la espectroscopía de infrarrojo junto con el análisis de composición genérica SARA.

La Figura 9 representa de forma esquemática la metodología experimental que se siguió para cumplir los objetivos de este estudio. La experimentación incluyó los asfaltos iniciales, envejecidos en RTFOT y en RTFOT+PAV. La parte inicial de la experimentación consistió en la clasificación de los asfaltos según su grado de desempeño (PG), según la Norma AASHTO MP1.

2.2. PREPARACIÓN DE MUESTRAS Y CARACTERIZACIÓN INICIAL

2.2.1. Caracterización inicial según el grado de desempeño (PG – Performance Grade)

Para clasificar los asfaltos según los criterios de la Norma AASHTO MP1, se realizaron los ensayos desarrollados en el programa SHRP (Strategic Highway Research Program), según las especificaciones de la Norma AASHTO MP1, en las cuales se consideran parámetros basados en propiedades reológicas así como el efecto del envejecimiento sobre los asfaltos.

En la determinación del PG (Performance Grade ó grado de desempeño) los envejecimientos acelerados se llevan a cabo para ensayar las muestras inmediatamente. Los ensayos y equipos contemplados en la caracterización PG tienen procedimientos y especificaciones estandarizados, los cuales se siguieron

en esta investigación. En la Tabla 3 se relacionan los ensayos que se consideran para la clasificación PG, junto con la referencia de la norma correspondiente.

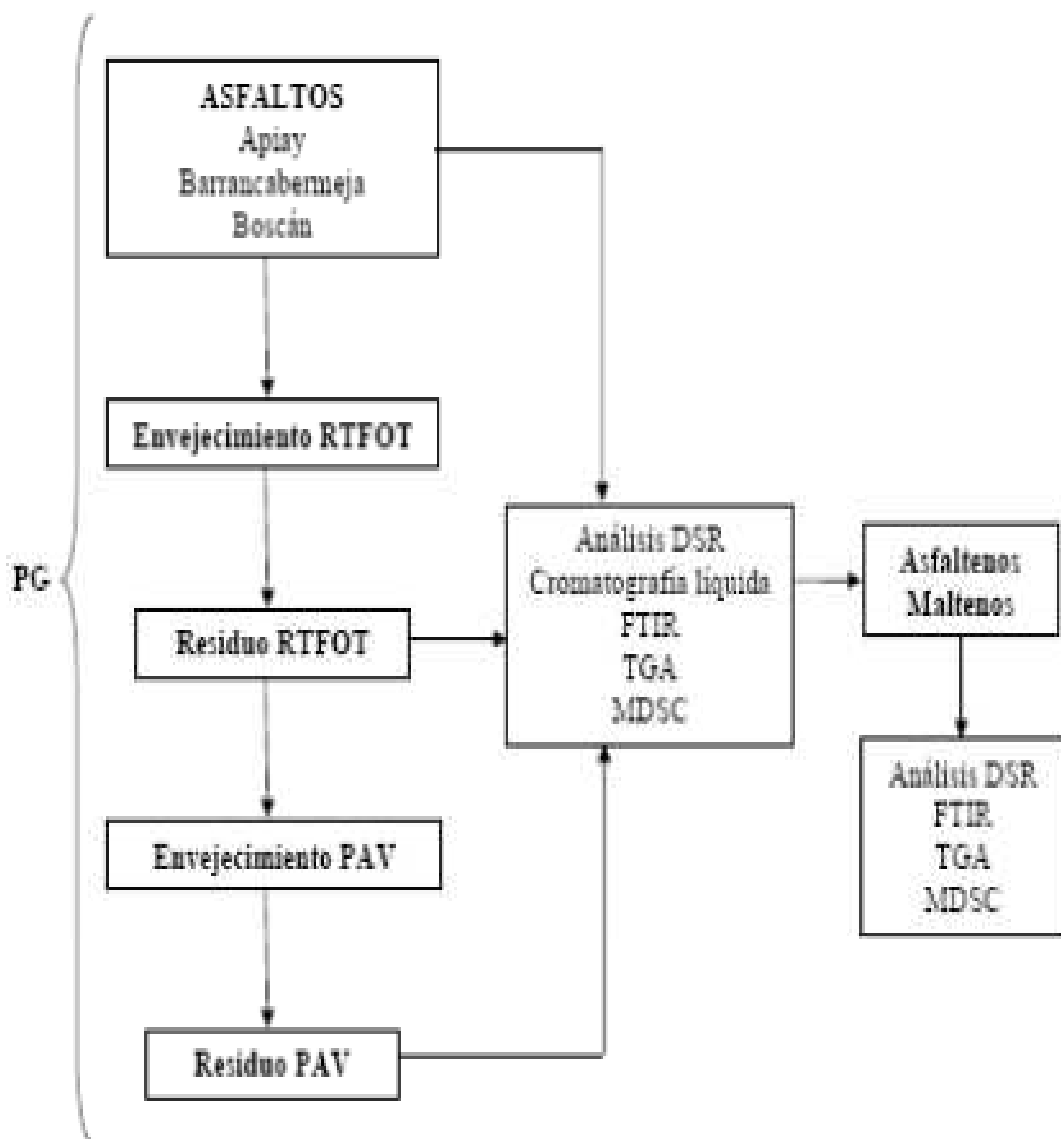


Figura No. 9 Metodología experimental para el estudio de las propiedades reológicas y químicas de los asfaltos sometidos a envejecimiento acelerado

Tabla No. 3. Ensayos realizados para la clasificación PG (Norma AASHTO MP1)

TIPO DE ENSAYO	PROCEDIMIENTO ESTANDARIZADO
Ensayos estándar	
Penetración (0,1 mm)	Norma ASTM D5
Punto de ablandamiento (°C)	Norma ASTM D36
Ensayos Superpave	
Propiedades iniciales de los ligantes	
Punto de chispa [°C]	Norma AASHTO T48
Viscosidad dinámica a 135°C, [mPa.s]	Norma ASTM D4402
Corte dinámico ($G^*/\text{sen}\delta$), (Mín. 1,0 kPa), [kPa]	Norma AASHTO TP5
Residuo RTFOT	
Ensayo RTFOT	Norma AASHTO T240
Pérdida de masa en RTFOT [%]	Norma AASHTO T240
Corte dinámico ($G^*/\text{sen}\delta$), (Mín. 2,20 kPa), [kPa]	Norma AASHTO TP5
Residuo PAV	
Ensayo PAV	Norma AASHTO R28
Temperatura de envejecimiento en PAV [°C]	Norma AASHTO MP1
Corte dinámico [$G^*(\text{sen}\delta)$], (Max. 5000 kPa), [kPa]	Norma AASHTO TP5
Resistencia a la fluencia (S - máx. 300 Mpa) @ 60 s	Norma AASHTO T313
Clasificación SHRP	Norma AASHTO MP1

Adicionalmente, se preparó una cantidad suficiente de muestra envejecida en RTFOT y PAV para los análisis posteriores de propiedades reológicas y químicas.

2.3. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO (DMA) PARA LA CONSTRUCCIÓN DE CURVAS MAESTRAS

Las propiedades viscoelásticas de las muestras de asfalto se determinaron en un reómetro dinámico de corte ARES modelo A33A con las geometrías de platos paralelos, cono-plato y barra de torsión.

En este estudio fueron usados dos modos de operación para la obtención de las curvas maestras de los asfaltos: Barridos de deformación y barridos de frecuencia.

2.3.1. Barridos de deformación

El análisis DMA se realizó dentro de la región viscoelástica lineal (LVE – Linear Viscoelastic Region). Dentro de la región LVE, el módulo es independiente del esfuerzo o deformación aplicados. Esta independencia se puede evaluar aplicando una deformación creciente a la muestra y observando el módulo resultante. Este procedimiento se conoce como barrido de deformación. El límite de la región LVE se define como el punto en el cual el módulo ha disminuido a un valor que es el 95% del módulo inicial (Elseifi et al, 2002). En la Figura 10 se representan tres barridos de deformación para el Asfalto Apiay, cada uno realizado a diferente temperatura. Se puede observar que a medida que la temperatura aumenta, la extensión de la región LVE es mayor.

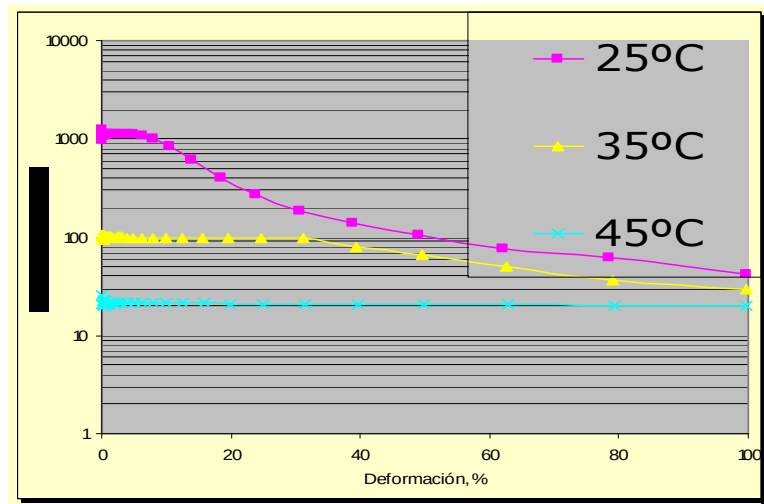


Figura No. 10 Barridos de deformación para el asfalto Apiay inicial, a tres temperaturas diferentes.

En esta investigación, se hicieron barridos de deformación por duplicado para cada uno de los asfaltos a diferentes temperaturas (entre -5 y 75°C). La geometría usada para cada temperatura se muestra en la Tabla 4.

Tabla No. 4 Condiciones para análisis DMA asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán

	Temperatura	Geometría	Deformación Máxima LVE (%) @100rad/s	Espaciamento (mm)
Inicial Apiay, Barrancabermeja, Boscán	-5	Barra de torsión	0.3	***
	5	Barra de torsión	0.4-0.5	***
	15	PP* 8 mm diámetro	0.4-0.6	2 mm
	25	PP-CP** 25 mm diámetro	1	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	35	PP-CP 25 mm diámetro	5	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	45	PP-CP 25 mm diámetro	5	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	55	PP-CP 25 mm diámetro	6	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	65	PP-CP 25 mm diámetro	8	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
RTFOT Apiay, Barrancabermeja, Boscán	75	PP-CP 50 mm diámetro	10	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	-5	Barra de torsión	0,3	***
	5	Barra de torsión	0,3-0,5	***
	15	PP 8 mm diámetro	0,5	2 mm
	25	PP-CP 25 mm diámetro	1	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	35	PP-CP 25 mm diámetro	1,5	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	45	PP-CP 25 mm diámetro	1,5	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	55	PP-CP 25 mm diámetro	4	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
PAV Apiay, Barrancabermeja, Boscán	65	PP-CP 25 mm diámetro	4	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	75	PP-CP 50 mm diámetro	10	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	-5	Barra de torsión	0,18	***
	5	Barra de torsión	0,2	***
	15	Barra de torsión	0,3-0,5	2 mm
	25	PP 8 mm diámetro	1	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	35	PP-CP 25 mm diámetro	2,5	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	45	PP-CP 25 mm diámetro	2,5	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	55	PP-CP 25 mm diámetro	6	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	65	PP-CP 25 mm diámetro	6	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)
	75	PP-CP 50 mm diámetro	10	1 mm (PP); 0,0457 mm (CP)

*PP = platos paralelos; CP = cono-plato. Si aparecen las dos abreviaturas (PP-CP) significa que se usaron las dos geometrías. *** = las barras de torsión tienen dimensiones de 25 mm x 10 mm x 2,6 mm. El ángulo de los conos es de 4°.

Para los barridos de deformación se fijó la frecuencia en 100 rad/s con el fin de garantizar que los barridos de frecuencia posteriores se hicieran con un porcentaje de deformación dentro de la región viscoelástica lineal). El intervalo de deformación de los experimentos varió de 0.1 a 100%. En la Tabla 4 se presentan los valores de deformación límite, para hacer barridos de frecuencia posteriores.

2.3.2. Barridos de frecuencia

A partir de los barridos de frecuencia se obtuvieron las curvas de módulo complejo en función de la frecuencia reducida ($|G^*|$ vs ω). El intervalo de frecuencia usado fue entre 0,1 y 100 rad/s, midiendo cinco o diez puntos por cada década de frecuencia. Los barridos de frecuencia se hicieron por duplicado, con deformaciones por debajo del límite de la región LVE (ver Tabla 4), para garantizar el comportamiento lineal durante el ensayo dinámico.

2.3.3. Construcción de curvas maestras por el principio de superposición tiempo-temperatura

A partir de las curvas de módulo complejo en función de la frecuencia reducida ($|G^*|$ vs ω) obtenidas en los barridos de frecuencia, se aplicó el principio de superposición de tiempo-temperatura con el software Orchestrator® para obtener la curva maestra de cada asfalto inicial o envejecido. La construcción de cada curva maestra se hizo mediante desplazamiento simultáneo de las curvas de módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdidas (G''). La curva $|G^*|$ vs ω para 25°C se fijó como referencia.

El análisis de las curvas maestras obtenidas consistió en el ajuste de modelos reológicos mediante regresión no lineal, para la determinación del valor numérico de los parámetros reológicos.

2.4. ANÁLISIS DE COMPOSICIÓN POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA EN COLUMNA EMPACADA

Para el fraccionamiento de los asfaltos en sus tres estados de envejecimiento, se siguió el procedimiento Corbett, descrito en la norma ASTM D 4124. Se obtuvieron

los porcentajes en peso de las fracciones de asfaltenos, saturados, nafteno-aromáticos y polar-aromáticos. Cada fraccionamiento se hizo por duplicado.

2.5. ANÁLISIS POR ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO

El método para la obtención de los espectros se describe a continuación, según el procedimiento propuesto por Petersen en 1986: el espectrofotómetro utilizado fue un Thermo Scientific Nicolet 6700 FT-IR, y se usó una celda de NaCl como portamuestras. Inicialmente se obtuvo el espectro de referencia para el portamuestras solo. El espectro de referencia contiene los efectos de las contribuciones atmosféricas, tales como aire y vapor de agua.

Se diluyó la muestra en tetrahidrofurano (THF) y luego se depositaron gotas de dicha solución sobre la ventana, en forma gradual, permitiendo la evaporación del solvente a medida que se depositaba más solución, con el fin de extender una película uniforme de asfalto. Se obtuvieron los espectros de infrarrojo siguiendo una programación de 32 barridos entre 4000 y 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} . A cada espectro se le substrajo el espectro de referencia que se obtuvo inicialmente.

Para garantizar la linealidad de la respuesta, se obtuvieron espectros que presentaran picos con absorbancia menor a 100%. Se prepararon tres celdas de cada muestra, y para cada celda se obtuvieron tres espectros, cada uno en una rotación diferente de la celda. Posteriormente, con el software del equipo se determinaron las áreas para cada pico de interés, de acuerdo con lo descrito anteriormente en la Tabla 2. Finalmente, se seleccionaron como parámetros de infrarrojo aquellos con menor desviación estándar para las nueve mediciones.

2.6. ANÁLISIS TÉRMICO DE ASFALTOS, ASFALTENOS Y MALTENOS EN DIFERENTES ESTADOS DE ENVEJECIMIENTO

2.6.1. Análisis de calorimetría de barrido diferencial modulado (MDSC)

Los análisis MDSC de asfaltos y maltenos se llevaron a cabo en un calorímetro TA instruments, Modelo DSC Q200. La muestra (entre 5 y 10 mg de asfalto) se depositó en un recipiente estándar de aluminio, se tapó haciendo un reborde con una prensa especial diseñada para este propósito, y se depositó en la celda del calorímetro. Otro recipiente con tapa rebordada se usó como blanco, localizándolo en el pedestal de referencia de la celda. Se programaron entonces todas las secuencias de calentamiento, enfriamiento y sostenimiento de temperaturas en el controlador del DSC.

El método usado para la obtención de los termogramas es el que se describe a continuación: Calentamiento de la muestra a 150°C durante 15 minutos, enfriamiento a 10°C/min hasta -140°C, mantener a -140°C durante 15 minutos, modular $\pm 0,75^\circ\text{C}$ a 1 ciclo/min ; calentar hasta 150 °C a una velocidad de 5°C/min. En la Figura 11 se muestra el perfil típico de capacidad calorífica específica para los asfaltos Apiay inicial, RTFOT y RTFOT+PAV. Para determinar la temperatura media de la transición vítrea, T_g , se siguió el método que se describe a continuación: se dibujaron primero las tangentes de la señal térmica por encima y por debajo de la región de transición vítrea (ver Figura 11). Estas tangentes son paralelas entre sí. Se dibuja otra línea, también paralela, en la mitad del espacio que separa las dos tangentes. La temperatura a la cual esta línea de la mitad intersecta la señal térmica en la región de transición vítrea es T_g .

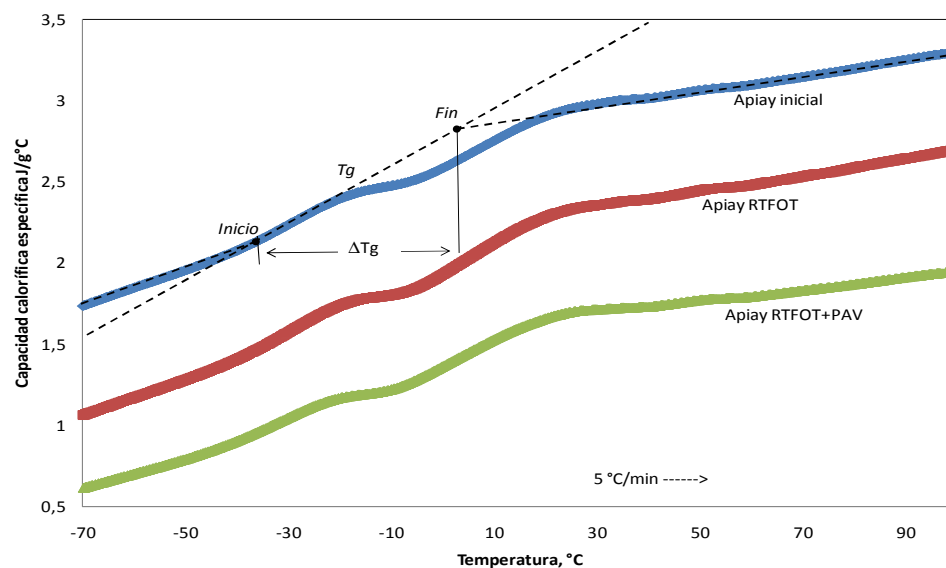


Figura No. 11 Perfil de capacidad calorífica específica de la región de transición vítrea del asfalto Aplay en sus tres estados (Inicial, RTFOT y RTFOT+PAV)

Los parámetros de la transición vítrea (temperatura de transición vítrea T_g , temperatura inicial de la región de transición vítrea, temperatura final de la región de transición vítrea y extensión de la región de transición vítrea) fueron calculados con el software estándar del instrumento, con base en la porción de calentamiento de los termogramas.

2.6.2. Análisis termogravimético (TGA)

El análisis de las muestras de asfaltos en este estudio se llevó a cabo en una balanza termogravimétrica marca TA Instruments, Modelo Q500. Se empleó un portamuestras de platino para depositar de 0,5 a 2 mg de muestra de asfalto, mientras que las muestras de asfaltos y maltenos pesaron entre 5 y 10 mg. Para eliminar los gases generados durante la combustión se usó nitrógeno como gas de purga, a un flujo de 100 ml/min.

El análisis registró el cambio en la masa inicial en función de la temperatura y del tiempo, a una velocidad de calentamiento de 20 °C/min, iniciando el proceso a temperatura ambiente (20°C) hasta 750°C.

3. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1. DETERMINACIÓN DEL GRADO DE DESEMPEÑO (PG) Y SU RELACIÓN CON LA COMPOSICIÓN GENÉRICA DE LOS ASFALTOS

En la Tabla 5 se presenta la caracterización inicial de los tres asfaltos. La información incluye las determinaciones en cada equipo, así como las propiedades básicas de penetración y punto de ablandamiento. Los dos números que indican el PG representan la máxima temperatura y la mínima temperatura (ésta última por lo general es una temperatura negativa) que delimitan el intervalo en el cual cada asfalto puede desempeñarse satisfactoriamente.

Tabla No. 5 Grado de desempeño (PG), penetración y punto de ablandamiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán.

	Apiay		B.bermeja		Boscan	
Ensayos estándar		D.E.*		D.E.		D.E.
Penetración (0,1 mm)	58	1,4	56	1,6	63	1,4
Punto de ablandamiento (°C)	52	2	50	1	51	1
Ensayos Superpave						
Propiedades iniciales de los ligantes	Apiay		B.bermeja		Boscan	
Punto de chispa [°C]	283	0	289	2,8	265	2,8
Viscosidad dinámica a 135°C, [mPa.s]	398,9	5,5	392,9	4,1	667,2	10
Corte dinámico (G*/senδ), (Mín. 1,0 kPa), [kPa]	1,11	0,09	1,04	0,01	1	0
Temperatura [°C]	66	1,4	65	1,4	70	0
Ángulo de fase δ	85,4	0,7	87,8	0,56	85,5	0,3
Residuo RTFOT						
Pérdida de masa en RTFOT [%]	-0,641	0,110	-0,569	0,097	-0,546	0,009
Corte dinámico (G*/senδ), (Mín. 2,20 kPa), [kPa]	3,79	0,06	2,28	0,08	2,39	0,13
Temperatura [°C]	66	1,4	65	0	70	0
Ángulo de fase δ	79,0	0,4	85,6	0,6	81,2	0,3
Residuo PAV						
Temperatura de envejecimiento en PAV [°C]	100	--	100	--	100	--
Corte dinámico [G*(senδ)], (Max. 5000 kPa), [kPa]	3988	25	3592	16	2426	21
Temperatura [°C]	25	1	25	1	28	0
Resistencia a la fluencia (S - máx. 300 Mpa) @ 60 s	250	7,1	273	9,9	286	10
(valor m - mín. 0,3000) @ 60 s	0,302	0,006	0,31	0,01	3,05	0,01
Temperatura, [°C]	-16	0	-15	1	-17	1
Clasificación SHRP	64-22		64-22		70-22	

*D.E. = Desviación estándar

Se observa en la Tabla 5 que los asfaltos colombianos tienen el mismo PG de 64-22. El límite superior (64°C) indica la temperatura máxima a la que el asfalto es resistente al ahuellamiento en pavimentos, mientras que el límite inferior (-22°C) indica la mínima temperatura para la cual el asfalto es capaz de disipar los esfuerzos térmicos o por cargas sin presentar fracturas por fatiga.

Según estos resultados, los pavimentos construidos con asfaltos colombianos pueden resistir el ahuellamiento o las fracturas en las diferentes regiones del país, puesto que las temperaturas extremas reportadas que alcanzan los pavimentos en Colombia están entre 0°C y 60°C (Reyes, 2008).

El asfalto venezolano puede desempeñarse en un intervalo más amplio de temperaturas (entre -22 y 70°C). Este asfalto proviene de un solo tipo de crudo, lo cual se traduce en mayor compatibilidad entre sus componentes (Lu e Isaacson, 2002).

Según la especificación empleada actualmente en Colombia (Invías, artículo 400), la cual se basa en la penetración y punto de ablandamiento de los asfaltos, el asfalto Boscán (penetración de $63 \text{ mm} \times 10^{-1}$) sería menos consistente que los asfaltos de Barrancabermeja y Apiay. Sin embargo, al considerar el grado de desempeño, se observa que el límite superior de temperaturas de desempeño es más alto para el asfalto Boscán (70°C) que para los asfaltos colombianos (64°C).

Otros aspectos que se observan en la Tabla 5 son el cambio en el valor del parámetro de resistencia al ahuellamiento ($G^*/\sin\delta$) con el envejecimiento inicial de los asfaltos (RTFOT) y el parámetro de resistencia a la fractura por fatiga ($G^*\sin\delta$). Por ejemplo, para el asfalto de Apiay, el parámetro de resistencia al ahuellamiento ($G^*/\sin\delta$) cambia de 1,11 en el asfalto inicial a 3,79 kPa en el asfalto envejecido en RTFOT, mientras que en el asfalto Barrancabermeja el cambio es de 1,04 a 2,28 kPa, y en el asfalto Boscán el cambio es de 1 a 2,39 kPa.

Con base en estos resultados, se deduce que el asfalto Barrancabermeja es el menos susceptible al envejecimiento en la fase inicial de la vida útil del asfalto para pavimentos, la cual comprende el mezclado en planta con el agregado a altas temperatura (alrededor de 135°C). Sin embargo, al comparar los valores del parámetro relacionado con la resistencia a la fractura por fatiga ($G^*\text{sen}\delta$), el asfalto Boscán muestra el menor valor (2426 kPa, en comparación con 3988 y 3592 kPa para Apiay y Barrancabermeja respectivamente). Un menor valor del parámetro para la resistencia a la fractura por fatiga ($G^*\text{sen}\delta$) indica que el asfalto se rigidiza menos a bajas temperaturas, y por lo tanto puede disipar los esfuerzos con más rapidez.

En un asfalto envejecido a largo plazo, es deseable que el asfalto no sea tan rígido como para ser susceptible a fracturarse por fatiga. Se muestra entonces que en este aspecto, el asfalto Boscán es superior a los asfaltos colombianos, pues cuenta con mejor desempeño a largo plazo. Es posible explicar estas diferencias con base en la composición genérica de los asfaltos (análisis SARA) y el análisis infrarrojo. En la Figura 12 se compara la evolución del contenido de fracciones en los tres asfaltos durante el envejecimiento, mientras que en las Figuras 13, 14 y 15 se muestra la evolución de las fracciones de cada asfalto, por aparte. Estos resultados son el promedio de tres réplicas.

Durante la oxidación de los asfaltos tienen lugar las reacciones de aromatización y deshidrogenación, y a la vez se establecen puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, entre grupos funcionales polares. Estas reacciones e interacciones promueven la formación de asfaltenos, como se puede observar en las Figuras 12 a la 15. Al comparar el cambio en los parámetros de corte dinámico para cada asfalto (Ver Tabla 5) con el contenido de fracciones genéricas (Figura 12) se observa que el asfalto Boscán tiene mayor temperatura máxima de desempeño (70°C), lo cual está relacionado con un mayor porcentaje de asfaltenos.

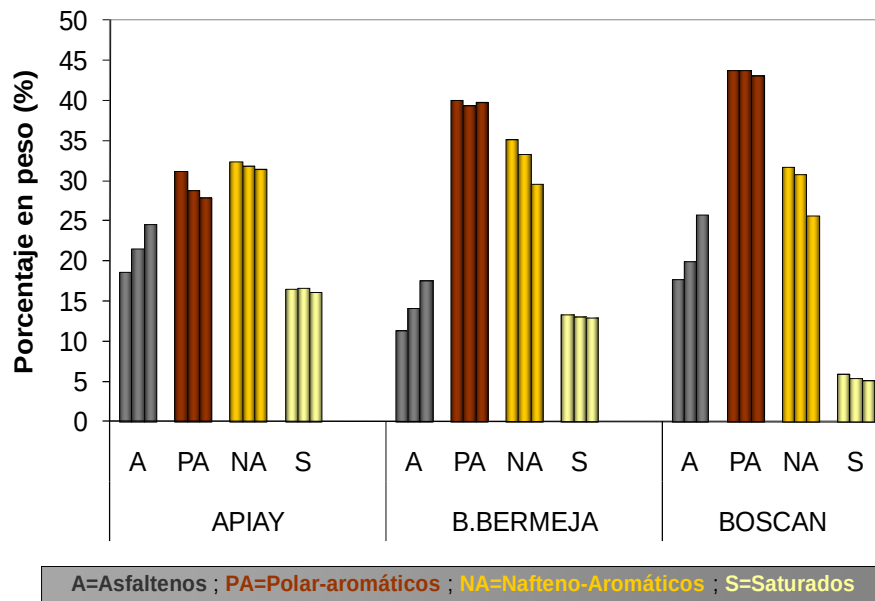


Figura No. 12. Composición genérica de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán según el grado de envejecimiento (en cada conjunto de tres franjas para cada fracción, la primera franja corresponde al asfalto inicial, la segunda al asfalto envejecido en RTFOT y la tercera al asfalto envejecido en RTFOT+PAV).

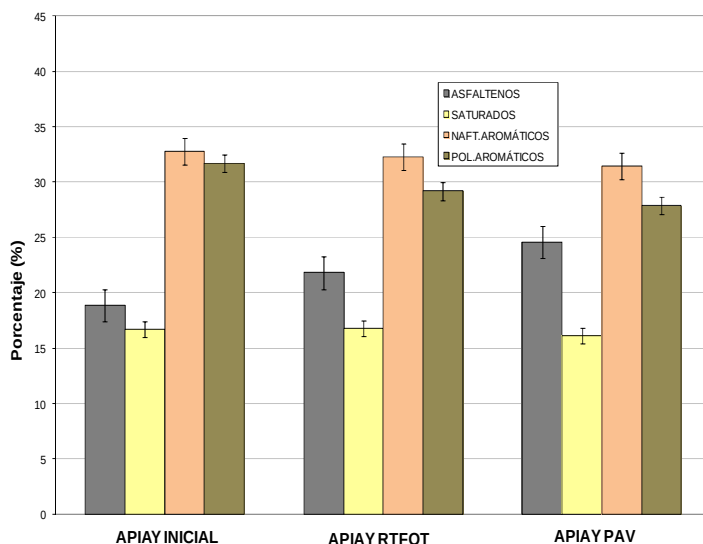


Figura No. 13 Evolución de los porcentajes de fracciones genéricas del asfalto Apiay

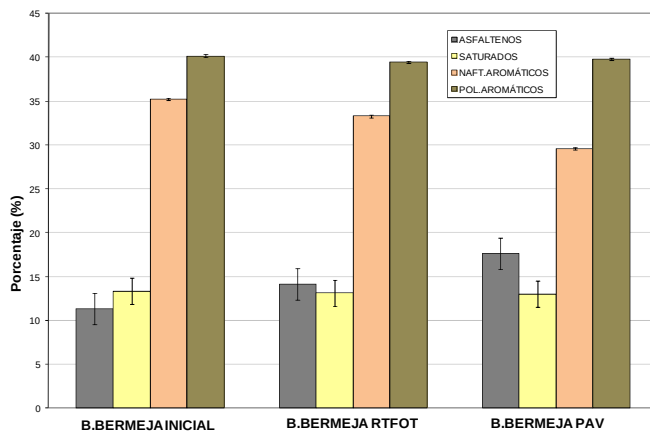


Figura No. 14 Evolución de los porcentajes de fracciones genéricas del asfalto Barrancabermeja

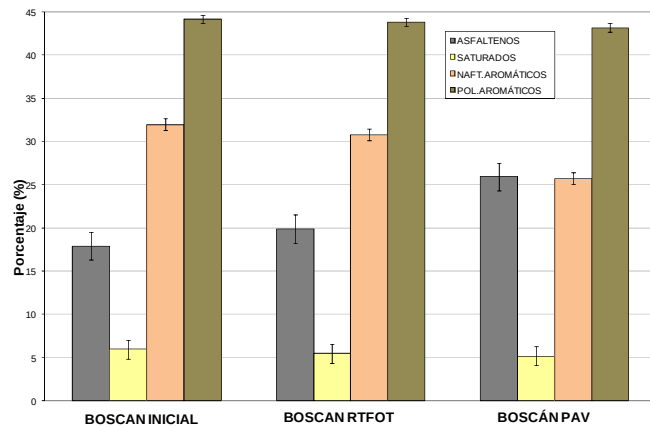


Figura No. 15 Evolución de los porcentajes de fracciones genéricas del asfalto Boscán

En los tres asfaltos, el contenido de nafteno-aromáticos y polar aromáticos disminuye con el envejecimiento. Los cambios observados concuerdan con los reportados por Siddiqui y Ali (1999), quienes sugirieron un mecanismo de cambio en la composición genérica de los asfaltos:

SATURADOS → NAFTENO AROMÁTICOS → POLAR AROMÁTICOS → ASFALTENOS

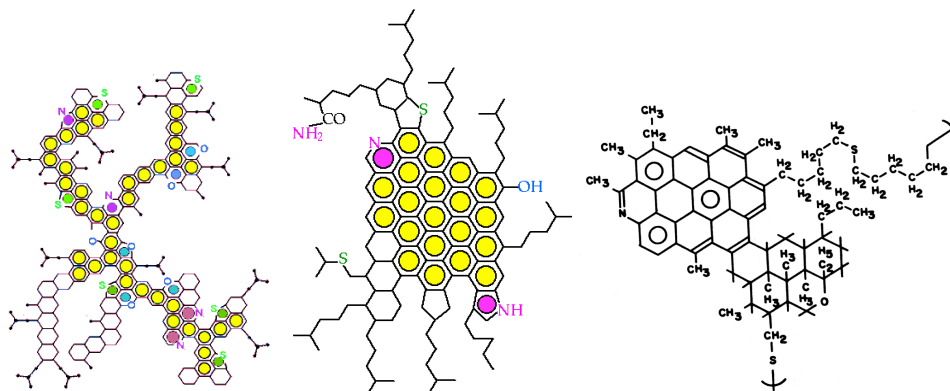
Al considerar la proporción y evolución de las fracciones en los tres asfaltos, se observa que el asfalto Boscán tiene un alto contenido de resinas (polar-aromáticos) en comparación con los asfaltos Apiay y Barrancabermeja. El alto contenido de resinas en el asfalto Boscán permite que los asfaltenos se mantengan dispersos (Petersen y Harnsberger, 1998; Petersen et al, 1993). La

presencia de las resinas contribuye al flujo de los asfaltos, balanceando de esta manera la consistencia o rigidez causada por el contenido de asfaltenos.

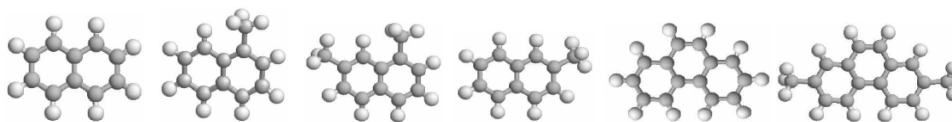
Otro aspecto que explica la estabilidad del asfalto Boscán a largo plazo es su bajo contenido de saturados. Las investigaciones han mostrado la baja compatibilidad entre asfaltenos e hidrocarburos saturados (Corbett, 1969; Yan, 2006). De los resultados del análisis SARA, se tiene que la proporción *saturados:asfaltenos* del asfalto Barrancabermeja es la mayor, seguido por los asfaltos Apiay y Boscán, teniendo este último una proporción saturados:asfaltenos significativamente menor que los dos asfaltos colombianos.

Para ilustrar la incompatibilidad entre asfaltenos y saturados, en la Figura 17 se muestran algunas estructuras hipotéticas de asfaltenos. Se observa que los grupos funcionales polares (carbonilos, sulfóxidos, hidroxilo) se concentran en la fracción de asfaltenos, mientras que los hidrocarburos que constituyen la fracción de saturados son no polares. En la Figura 16 también se presentan estructuras de hidrocarburos nafteno-aromáticos, los cuales son no polares, igual que los saturados. Las resinas (polar-aromáticos) tienen estructura similar a los asfaltenos, pero menos compleja (menor proporción de hidrocarburos poliaromáticos), y con menor cantidad de heteroátomos.

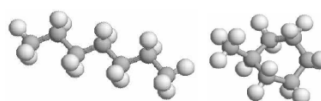
En la Figura 16, la primera estructura molecular hipotética corresponde a asfaltenos del crudo Maya, propuesta por Altamirano et al (IMP Bulletin, 1986); la segunda estructura fue propuesta por Carbognani para un residuo de vacío obtenido de un crudo venezolano (INTEVEP S.A., Tech Rept, 1992), y la tercera estructura corresponde a asfaltenos extraídos de un asfalto canadiense (Zanzotto, 2001). La estructura de los asfaltenos depende del crudo de origen, e influye en las propiedades macroscópicas de los asfaltos.



Estructuras hipotéticas de asfaltenos (en su orden: Altamirano, 1986; Carbognani, 1992; Zanzotto, 2001)



Estructuras típicas de nafteno aromáticos (Greenfield y Zhang, 2009)



Estructuras típicas de saturados (Greenfield y Zhang, 2009)

Figura No. 16 Estructuras moleculares típicas de asfaltenos, nafteno-aromáticos y saturados en asfaltos.

Al considerar el mecanismo de cambio en las fracciones propuesto por Siddiqui y Ali (ver pág. 100), y teniendo en cuenta lo reportado por otros autores (Petersen et al., 1975, Camacho et al, 2001), junto con la estructura molecular de cada fracción, es posible afirmar de forma general que los mecanismos que tienen lugar durante el envejecimiento a corto y largo plazo de estos asfaltos incluyen condensación, formación de ésteres, polimerización e isomerización, deshidrogenación, aromatización y dealquilación. La Figura 17 ilustra de forma sencilla algunas de estas reacciones, donde se observa que con el

envejecimiento, los compuestos presentes en el asfalto se tornan más complejos. La reacción de dealquilación a su vez muestra que durante el envejecimiento es posible que se desprendan algunas sustituciones de los anillos aromáticos, produciendo así compuestos volátiles que se evaporan. Por ejemplo, este hecho se manifiesta en la pérdida de masa después del envejecimiento RTFOT.

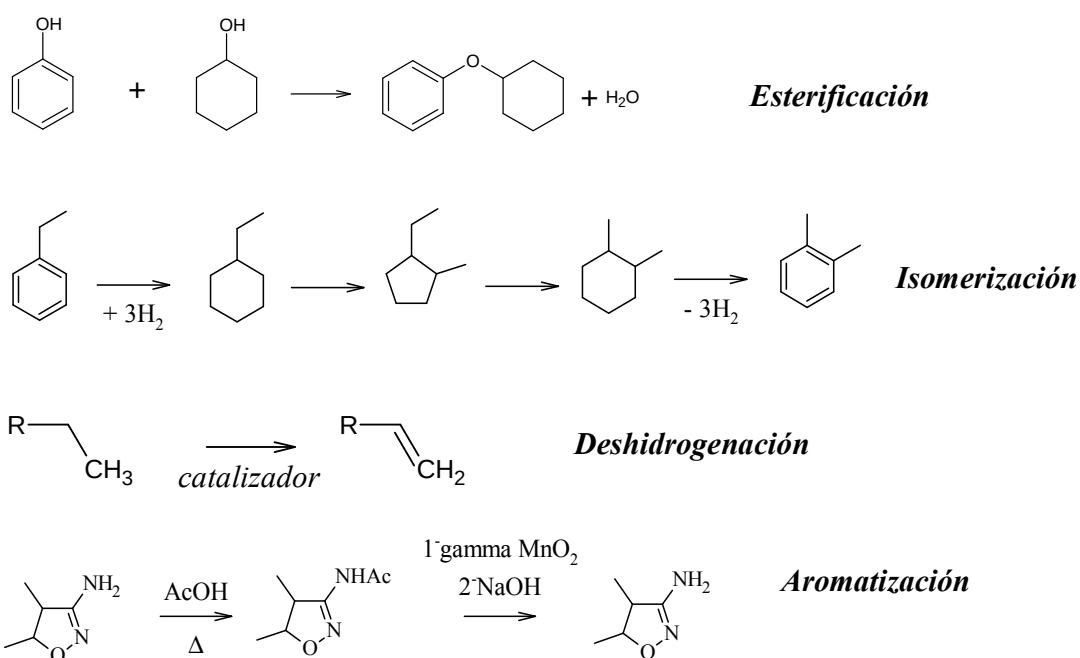


Figura No. 17 Reacciones típicas en los asfaltos durante el envejecimiento.
Fuente: Sorrel, 2006.

Un parámetro frecuentemente asociado con la composición genérica de los asfaltos es el índice de Gaestel o índice de inestabilidad coloidal (I_c):

$$I_c = \frac{\text{Asfaltenos} + \text{Saturados}}{\text{Nafteno aromáticos} + \text{Polar aromáticos}} \quad (\text{Ecuación 36})$$

Mientras más alto sea el índice I_c , será menor la estabilidad coloidal del asfalto (Barth, 1984). La Figura 18 muestra el cambio del I_c con el envejecimiento de los tres asfaltos estudiados.

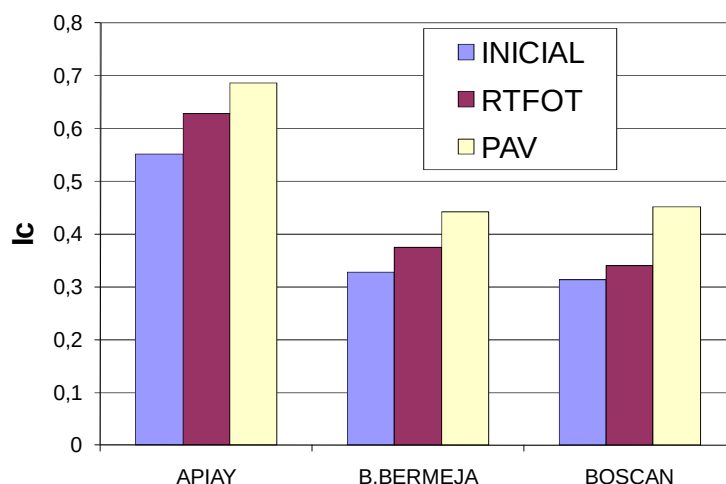


Figura No. 18 Cambio del Índice de inestabilidad coloidal o Índice de Gaestel (I_c) con el envejecimiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán.

Se observa en términos generales que el asfalto Apiay tiene el mayor valor I_c , mientras que los asfaltos Barrancabermeja y Boscán exhiben valores similares. El alto valor de I_c para el asfalto Apiay se explica con base en la ecuación 36 (pág 103) y las Figuras 12 y 13 (pág. 99). Un alto contenido de asfaltenos y saturados afecta la dispersión de los primeros en el ligante asfáltico, debido a la incompatibilidad entre estas dos fracciones; dicha incompatibilidad se debe a la diferencia en la polaridad de asfaltenos y saturados. Además, un alto contenido de saturados se refleja en mayor susceptibilidad a la deformación permanente de los asfaltos, asociada a los problemas de ahuellamiento en pavimentos.

También se observa en la Figura 18 que el índice de inestabilidad coloidal (I_c) aumenta a medida que el asfalto envejece. Este aumento se debe esencialmente

a la formación de nuevos asfaltenos a expensas de las resinas (ver ecuación 36, pág.103).

La Figura 19 presenta la evolución de la relación Resinas/Asfaltenos para los tres asfaltos estudiados según el grado de envejecimiento. Se observa que la proporción resinas/asfaltenos disminuye con el envejecimiento, hecho que es consistente con el mecanismo de evolución de las fracciones genéricas, reportado por Siddiqui y Ali, (1999), que sugiere la conversión de nafteno-aromáticos en resinas, y de resinas a asfaltenos.

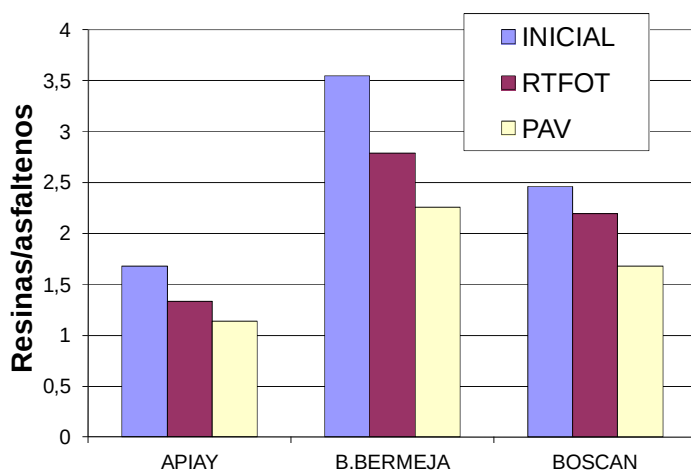


Figura No. 19 Influencia del tipo de asfalto y del envejecimiento en la porción Resinas/Asfaltenos

En la Figura 20 se observa la relación entre la proporción resinas/asfaltenos y el Índice de Inestabilidad Coloidal, I_c . Se observa que a mayor proporción de resinas respecto a asfaltenos, el I_c es menor, lo cual también se puede inferir de la expresión para determinar el I_c (ver ecuación 36 pág. 103). Como se había mencionado previamente, menores valores de I_c indican mayor estabilidad coloidal del asfalto. Esta relación observada en la Figura 20 concuerda con lo reportado en la literatura (Herold y Roberts, 2005). Un alto contenido de resinas contribuye a la estabilidad del asfalto, pues éstas actúan a manera de capa envolvente de los asfaltenos, constituyéndose así como agentes dispersantes de los mismos, como se muestra en las Figuras 2 y 3 (págs. 30 y 31, respectivamente).

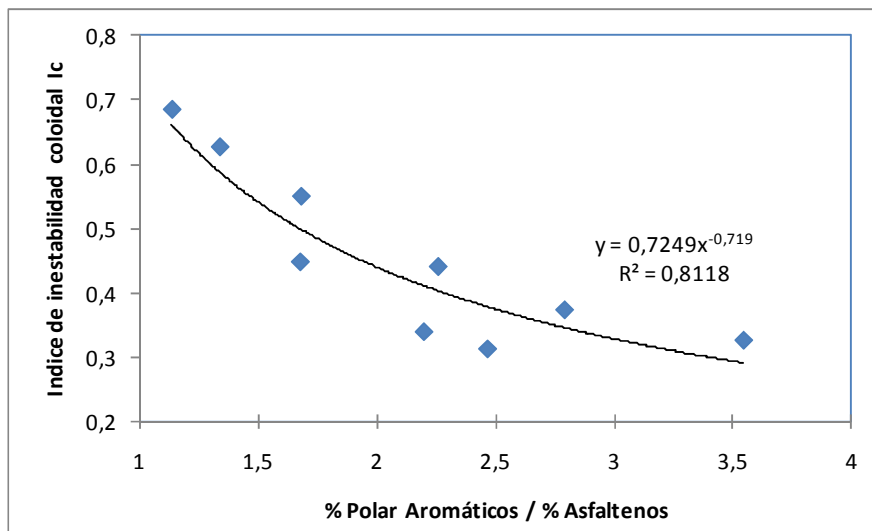


Figura No. 20. Influencia de la proporción *resinas/asfaltenos* sobre el Índice de inestabilidad coloidal Ic.

En la siguiente sección se presenta el análisis infrarrojo y de peso molecular, con el fin de mostrar que los resultados obtenidos a partir de la composición genérica de los asfaltos se pueden complementar con espectroscopía de infrarrojo (FTIR). El análisis FTIR proporciona información sobre la estructura molecular de los hidrocarburos presentes en el asfalto. Se analizará también la presencia de grupos funcionales tipo carbonilo, sulfóxido e hidroxilo con base en los espectros. La importancia de la estructura y de los grupos funcionales radica en que éstos determinan las interacciones moleculares, las cuales a su vez influyen en las propiedades macroscópicas de los ligantes.

3.2. ANÁLISIS INFRARROJO (FTIR)

La técnica de espectroscopia de infrarrojo se empleó para estudiar cómo evoluciona la estructura molecular y la distribución de grupos funcionales en los asfaltos durante el envejecimiento acelerado. La Figura 21 muestra los espectros FTIR para los tres asfaltos estudiados, en su estado inicial.

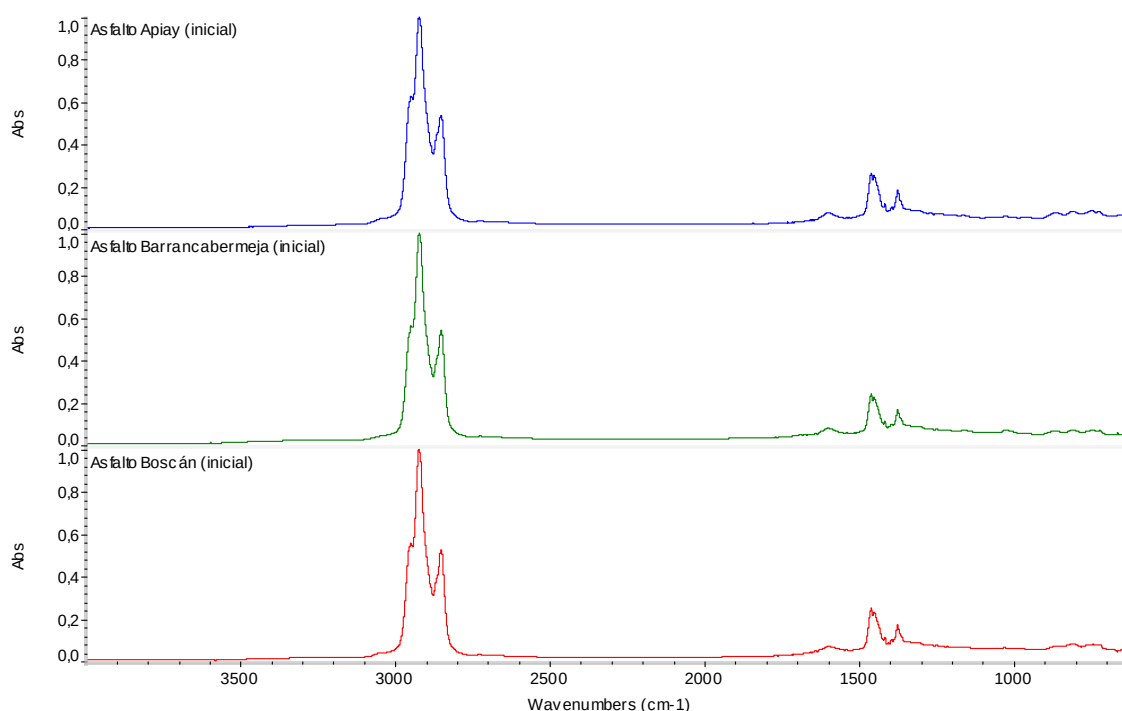


Figura No. 21 Comparación de los espectros FTIR de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán en su estado inicial. Eje x = número de onda(cm^{-1}) ; Eje y = Absorbancia.

Las vibraciones más prominentes y de particular interés fueron los modos de vibración de los grupos C-H, C=O, S=O y -OH. El área de cada pico se determinó usando el método de línea base.

Los espectros exhibieron picos a 2925 y 2855 cm^{-1} , indicando la presencia de vibraciones de estiramiento CH, y dos picos a 1460 y 1376 cm^{-1} por las

vibraciones de flexión de grupos CH (Lu e Isacsson, 2002). El pico de absorción de estiramiento a 1700 cm^{-1} aparece debido a los grupos carbonilo y/o carboxilo. Esta absorción cubre la región que contiene los picos de absorción de ácidos carboxílicos, cetonas y anhídridos (Lima y Leite, 2004).

Las cetonas y los anhídridos se forman durante el envejecimiento oxidativo, y los ácidos carboxílicos siempre están presentes desde el estado inicial de los asfaltos, pero su contenido aumenta con el envejecimiento oxidativo. Estos tres grupos funcionales juntos (ácidos carboxílicos, cetonas y anhídridos) son las funcionalidades químicas más significativas, y por lo general se les asocia con el envejecimiento oxidativo (Siddiqui y Ali, 1999).

La razón principal para considerar el área total de carbonilos en vez de cada área característica es porque el espectro infrarrojo es más difícil de analizar en detalle en la región de los grupos carbonilo, debido al solapamiento causado por la aparición de la banda de las cetonas, que es muy intensa. Este pico tiene la misma frecuencia de absorción de los ácidos, por lo que no es posible distinguir cada uno de ellos. La determinación de los anhídridos formados durante el envejecimiento oxidativo tampoco es posible debido a que sus bandas de absorción quedan ocultas por la fuerte absorción de las cetonas.

Los ácidos carboxílicos y las quinolonas son dos importantes grupos funcionales presentes por naturaleza en los asfaltos. Estas funcionalidades forman, entre ellas mismas y con otras especies, puentes de hidrógeno extremadamente fuertes, haciendo que las bandas de absorción sean prácticamente indistinguibles (Petersen, 1993). En la Figura 22 se ilustra el crecimiento del pico de carbonilos a medida que los asfaltos se someten a ensayos de envejecimiento acelerado.

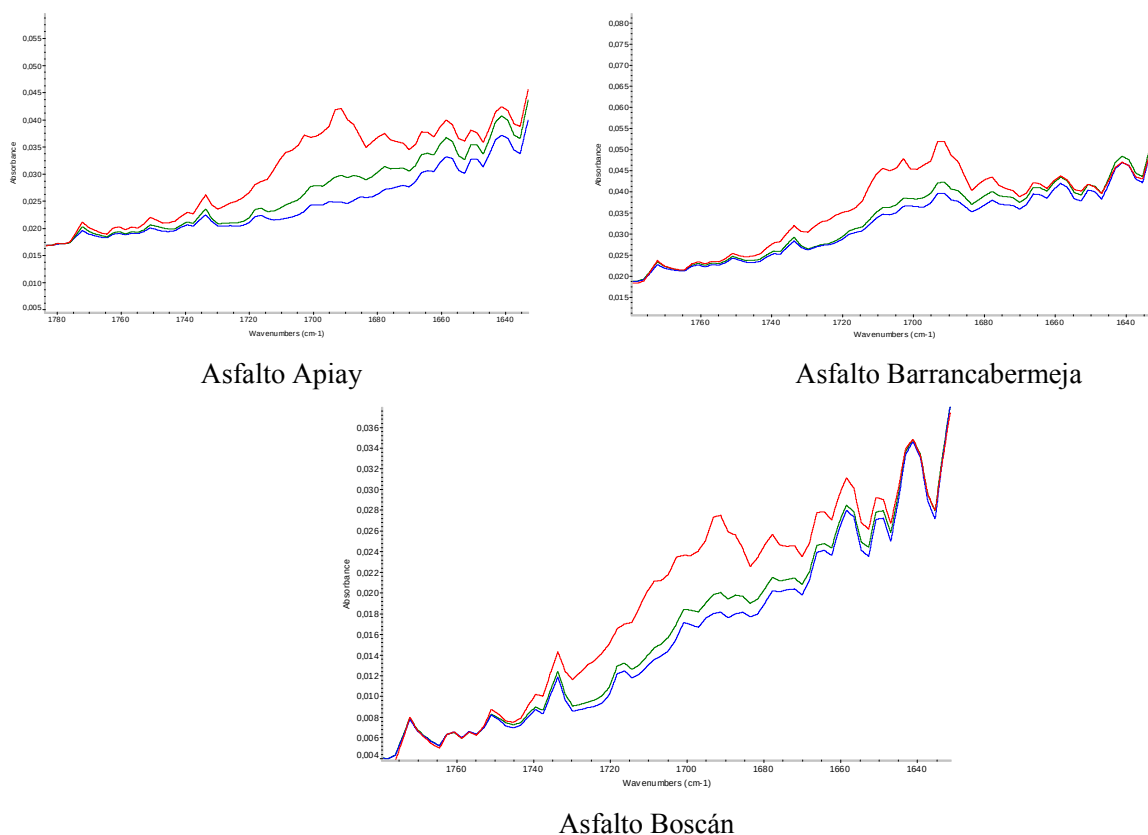


Figura No. 22 Evolución del pico carbonilo (C=O) en los asfaltos durante el envejecimiento acelerado. *Línea azul:* estado inicial; *Línea verde:* envejecido en RTFOT; *Línea roja:* envejecido en RTFOT+PAV. Eje x = número de onda (cm^{-1}); Eje y = Absorbancia.

Las diferencias entre estos picos se evalúan mediante determinación del área de los picos, lo que permite analizar la influencia del tipo de asfalto y el grado de envejecimiento con la evolución de los espectros, y también permite asociar los cambios en los picos característicos con las propiedades reológicas de los asfaltos.

Otro pico característico se presenta alrededor de 1032 cm^{-1} , el cual corresponde a la vibración de estiramiento de los sulfóxidos (S=O), que es el grupo funcional que más fácilmente se forma durante el envejecimiento oxidativo de los sulfuros

presentes en los asfaltos. En la Figura 23 se ilustra el crecimiento del pico sulfóxido con el envejecimiento de los asfaltos de Barrancabermeja y Boscán. Las tendencias de crecimiento en los índices carbonilo y sulfóxidos con el envejecimiento de los asfaltos se explica por la reacciones de oxidación que tienen lugar en los ligantes durante los ensayos de envejecimiento acelerado, y concuerda con resultados reportados en la literatura (Liu et al., 1998).

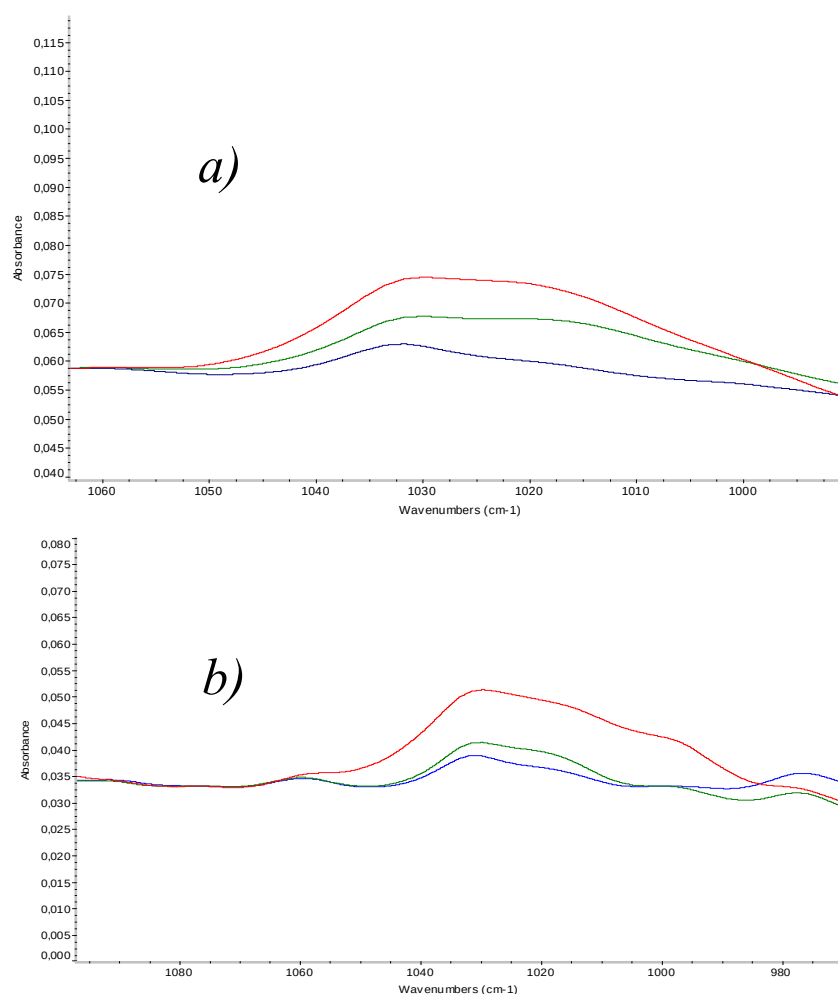


Figura No. 23 Influencia del envejecimiento sobre el crecimiento del pico de sulfóxidos (S=O) en los asfaltos a) Barrancabermeja y b) Boscán. *Línea azul : estado inicial ; línea verde : envejecido en RTFOT ; línea roja : envejecido en RTFOT+PAV.* Eje x = número de onda(cm⁻¹) ; Eje y = Absorbancia.

El aumento en el área de los picos carbonilo, sulfóxidos e hidroxilo con el envejecimiento de los asfaltos se explica por las reacciones de oxidación que tienen lugar en los hidrocarburos durante los ensayos de envejecimiento acelerado (Liu et al., 1998).

Finalmente, un espectro típico de asfaltos presenta cuatro picos fácilmente distinguibles en la región de 700-900 cm^{-1} , específicamente a 870, 810, 750 y 724 cm^{-1} . Los picos a 870, 810 y 750 cm^{-1} están asociados con las sustituciones de las estructuras aromáticas. El pico a 870 cm^{-1} indica la vibración de deformación fuera del plano de un enlace aislado C-H aromático. El pico a 810 cm^{-1} indica la presencia de dos enlaces C-H aromáticos adyacentes, y el pico a 750 cm^{-1} sugiere la presencia de dos o tres enlaces C-H aromáticos. El pico a 724 cm^{-1} indica que hay vibración de más de cuatro grupos metileno (CH_2), propios de estructuras aromáticas (Borrego et al., 1996).

En la Figura 24 es posible apreciar los picos mencionados. La diferencia entre estos picos según el tipo de asfalto y el grado de envejecimiento se evalúa con base en los índices de sustitución, como se presenta posteriormente en la Tabla 6.

Para la determinación de los índices FTIR, se determinaron las áreas de cada banda característica en los espectros de asfaltos, asfaltenos y maltenos en estado inicial, RTFOT y RTFOT+PAV. Mediante las relaciones descritas en el capítulo de marco teórico (Tabla 2, pág.57), se obtuvieron los valores de índices FTIR semicuantitativos, algunos de los cuales manifestaron tendencias definidas. En la Tabla 6 se presentan los parámetros FTIR calculados a partir de espectros de asfaltos.

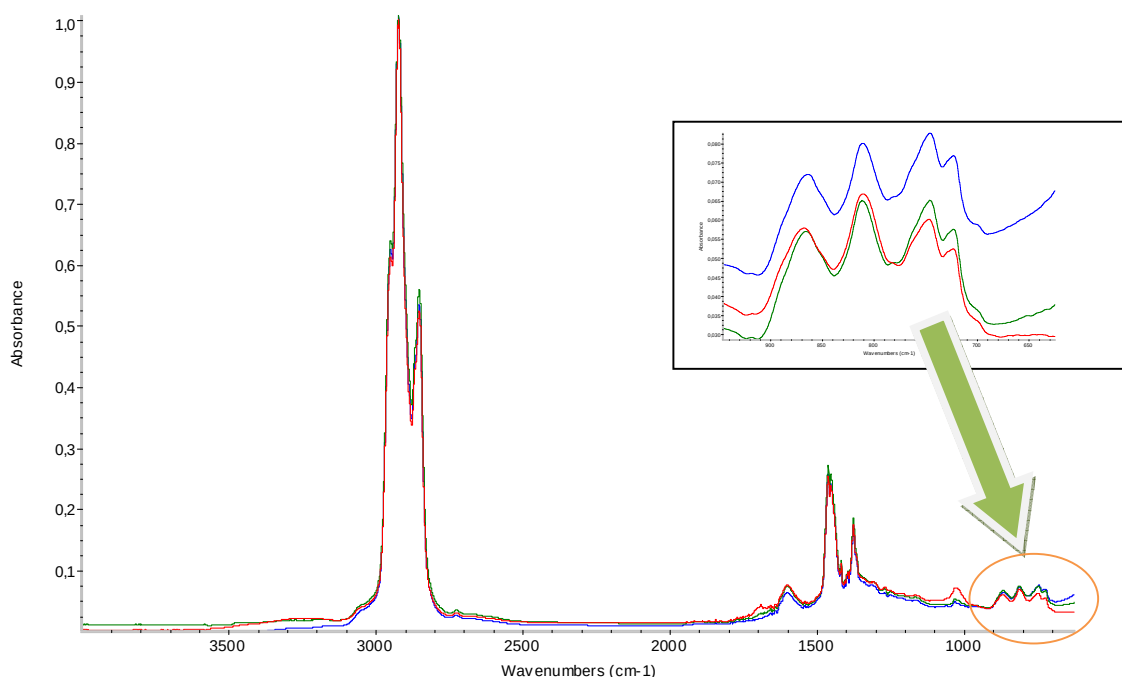


Figura No. 24 Espectros de infrarrojo del Asfalto Apiay Inicial (*línea azul*), envejecido en RTFOT (*línea verde*) y envejecido en RTFOT+PAV (*línea roja*). A la derecha se aprecian los picos asociados con las sustituciones aromáticas. Eje x = número de onda (cm^{-1}) ; Eje y = Absorbancia.

Tabla No. 6. Parámetros FTIR para asfaltos iniciales y envejecidos en RTFOT y PAV

Asfalto	Aromaticidad	D.E.*	Alifáticos	D.E.	Ramificación	D.E.	Longitud de cadenas	D.E.	Carbonilos	D.E.
Apiay Inicial	0,046	0,004	0,627	0,011	0,375	0,012	0,014	0,001	0,628	0,074
Apiay RTFOT	0,049	0,005	0,615	0,032	0,388	0,017	0,015	0,005	0,690	0,020
Apiay PAV	0,050	0,001	0,587	0,006	0,372	0,003	0,013	0,000	1,020	0,042
B.bermeja Inicial	0,044	0,002	0,642	0,007	0,351	0,004	0,019	0,001	0,875	0,055
B.bermeja RTFOT	0,045	0,002	0,640	0,016	0,357	0,007	0,019	0,000	0,937	0,024
B.bermeja PAV	0,052	0,006	0,560	0,045	0,383	0,020	0,018	0,002	1,283	0,016
Boscán Inicial	0,037	0,000	0,655	0,011	0,345	0,003	0,019	0,008	0,961	0,021
Boscán RTFOT	0,039	0,003	0,623	0,014	0,366	0,011	0,021	0,000	0,961	0,052
Boscán PAV	0,039	0,002	0,601	0,013	0,363	0,009	0,021	0,000	1,390	0,022

Tabla No. 7. (Continuación) Parámetros FTIR para asfaltos iniciales y envejecidos en RTFOT y PAV

Asfalto	Sulfóxidos	D.E.	Hidroxilo	D.E.	Sustitución 1	D.E.	Sustitución 2	D.E.
Apiay Inicial	0,007	0,001	0,023	0,010	0,620	0,007	0,392	0,005
Apiay RTFOT	0,009	0,002	0,027	0,004	0,629	0,018	0,395	0,009
Apiay PAV	0,021	0,002	0,042	0,003	0,898	0,234	0,405	0,012
B.bermeja Inicial	0,012	0,002	0,036	0,008	0,785	0,083	0,364	0,018
B.bermeja RTFOT	0,015	0,000	0,039	0,010	0,598	0,003	0,358	0,003
B.bermeja PAV	0,019	0,004	0,050	0,009	0,773	0,164	0,350	0,032
Boscán Inicial	0,004	0,000	0,023	0,002	1,461	0,043	0,650	0,017
Boscán RTFOT	0,007	0,001	0,035	0,006	1,247	0,033	0,635	0,020
Boscán PAV	0,018	0,001	0,040	0,001	1,095	0,046	0,703	0,007

*D.E. : Desviación estándar

Los valores de “Aromaticidad” indican la proporción de carbonos aromáticos presentes en un asfalto. El índice de alifáticos está relacionado con la proporción de hidrocarburos de cadenas abiertas (alcanos, alquenos y alquinos). “Ramificación” indica el grado de sustituciones alquílicas en los hidrocarburos alifáticos. El índice “longitud de cadenas” permite comparar de forma relativa la longitud de las cadenas que constituyen los hidrocarburos alifáticos. El índice de “carbonilos” se relaciona con la presencia combinada de compuestos oxigenados (ácidos carboxílicos, anhídridos y cetonas), mientras que el índice sulfóxido muestra la presencia de tioéteres, que se caracterizan por la funcionalidad S=O.

La presencia de grupos hidroxilo –OH y grupos carbonilo -COOH es importante por la formación de puentes de hidrógeno que generan entre sí mismos y con compuestos tipo carbonilo. Estas interacciones moleculares inciden en el cambio de las propiedades macroscópicas a medida que los asfaltos envejecen (Altgelt y Boduszinsky, 1994; Borrego et al., 1996; Siddqui y Ali, 1999; Lamontagne et al., 2001; Siddiqui, 2009)

Al analizar la evolución de los parámetros reportados en la Tabla 6, se observa que los índices que exhiben una tendencia más clara con el grado de envejecimiento son: aromaticidad, carbonilos, sulfóxidos e hidroxilos (en la Tabla 6 aparecen resaltados en amarillo). En términos generales estos parámetros aumentan con el envejecimiento, lo cual concuerda con los resultados de otras investigaciones (Lamontagne et al., 2001b). En el caso del índice de aromaticidad, el aumento se debe a las reacciones de dealquilación y aromatización (Figuras 25 y 26).

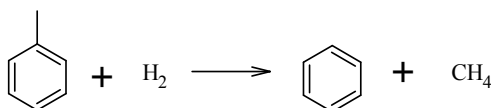


Figura No. 25 Reacción de dealquilación.
Fuente: Sorrel 2006.

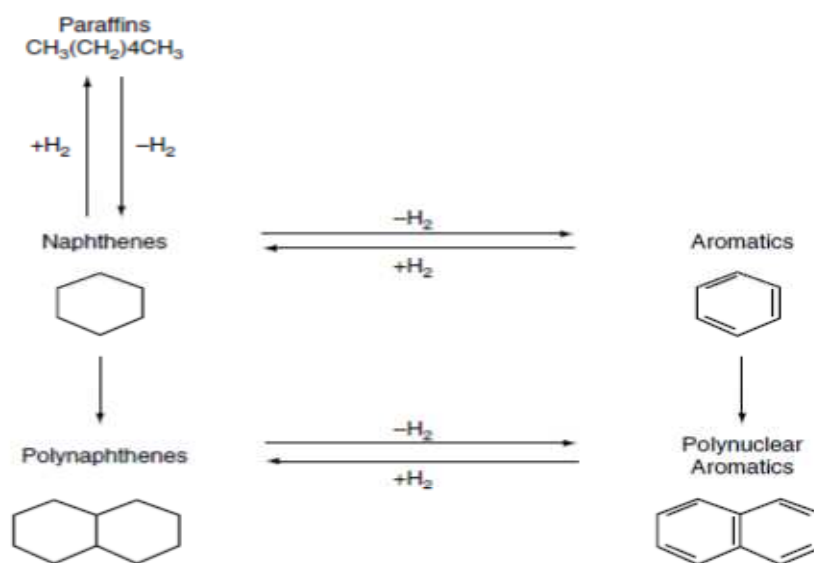


Figura No. 26. Reacciones de aromatización en hidrocarburos del petróleo.
Fuente: Speight, 2007.

El aumento en el índice de aromaticidad en los asfaltos con el envejecimiento incide en la evolución de las propiedades viscoelásticas de los asfaltos con el

envejecimiento. La formación de nuevas y más complejas estructuras aromáticas con el envejecimiento (ver ejemplos de estructuras de asfaltenos en la Figura 16 (pág.102), es una de las causas del aumento en el componente elástico (almacenamiento) del ligante. Esta afirmación se soporta posteriormente, en la sección de análisis reológico, donde se aprecia que el módulo complejo de corte $|G^*|$, y en el módulo elástico $|G'|$ son mayores a medida que los asfaltos envejecen. También se observa en la Tabla 6 que el asfalto Boscán tiene menor valor de Índice de aromaticidad, comparado con los de Apiay y Barrancabermeja, los cuales entre sí tienen valores similares de este índice.

El Índice de Sustitución 1 es la asignación para dos o tres enlaces C-H aromáticos adyacentes, mientras que el Índice de Sustitución 2 indica la presencia de cuatro enlaces C-H aromáticos adyacentes (Borrego et al., 1996). Con base en los valores de los índices Sustitución 1 y Sustitución 2, es posible afirmar que, entre los tres asfaltos, el asfalto Barrancabermeja tiene el mayor grado de sustitución de sus estructuras aromáticas, pues sus valores del índice de Sustitución 1 son predominantes en comparación con los valores del índice de Sustitución 2.

Por otra parte, la proporción de grupos carbonilo es más alta en el asfalto Boscán en sus tres estados de envejecimiento. Como se mencionó previamente, los grupos carbonilo promueven interacciones tipo puente de hidrógeno, que se manifiestan en una mayor rigidez de los asfaltos. Los índices S=O y -OH manifiestan también un aumento con el envejecimiento, a la vez que tienen menor desviación estándar (Tabla 6, págs.112-113). Los compuestos con grupos S=O generan interacciones *dipolo-dipolo* con moléculas polares vecinas; también establecen interacciones *dipolo-dipolo inducido* con moléculas no polares. Si bien estas interacciones (dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido) son de menor magnitud que la atracción tipo puente de hidrógeno, representan una contribución significativa en las propiedades de consistencia de los ligantes.

Para evaluar el grado de correlación entre el contenido de fracciones genéricas y los índices FTIR, se determinó el coeficiente de Pearson. Se obtuvo un coeficiente de Pearson de 0,66 entre el índice de aromaticidad y el índice de inestabilidad coloidal (I_c), lo que es consistente con el hecho de que a mayor cantidad de estructuras aromáticas existe menor compatibilidad entre las fracciones genéricas de los asfaltos. Las estructuras aromáticas tienden a agregarse entre sí para formar clusters, los cuales son característicos de la fracción de asfaltenos. Con la formación de asfaltenos aumenta el índice de inestabilidad coloidal, de acuerdo con la ecuación 36 (pág.103).

3.3. ANÁLISIS REOLÓGICO

En esta sección se analiza la evolución de las propiedades viscoelásticas de los tres asfaltos estudiados, durante los ensayos de envejecimiento acelerado. Como se explicó en la sección experimental, se realizaron ensayos oscilatorios dinámicos, específicamente barridos de frecuencia para deformaciones dentro de la porción lineal del comportamiento viscoelástico. Estas determinaciones se realizaron en los tres asfaltos, en sus estados inicial y envejecido en RTFOT y RTFOT+PAV. Además, estos ensayos se hicieron a diferentes temperaturas, entre -5 y 75°C con el fin de representar el comportamiento de los materiales dentro del intervalo de temperaturas extremas en Colombia (entre 0 y 60°C, Afanasieva y Álvarez 2004).

3.3.1. Influencia del envejecimiento en el comportamiento viscoelástico de los asfaltos: curvas maestras

Para la construcción de curvas maestras se aplicó el principio de superposición tiempo-temperatura, también conocido como el método de las variables reducidas.

(Ferry, 1980). Se construyeron las curvas maestras de cada asfalto (iniciales, envejecidos en RTFOT y envejecidos en RTFOT+PAV), para un amplio intervalo de frecuencias.

La Figura 27 compara las curvas maestras de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán en su estado inicial, mientras que las Figuras 28, 29 y 30 muestran los cambios en las curvas maestras de cada asfalto en sus tres estados de envejecimiento. La temperatura de referencia seleccionada para construir las curvas maestras fue 25°C.

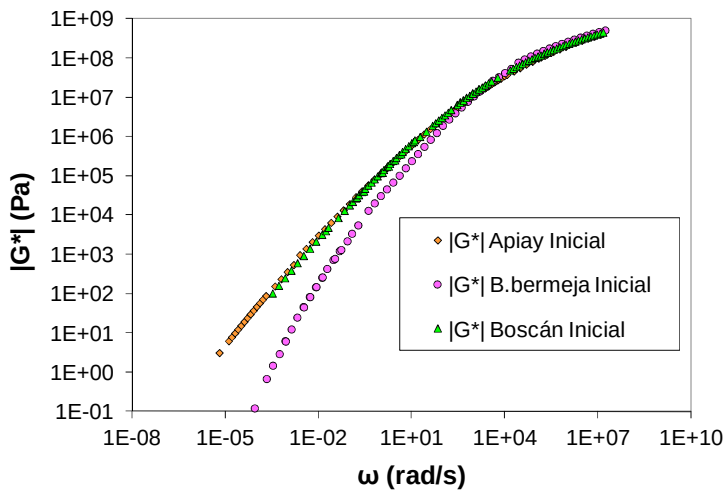


Figura No. 27
Comparación de las curvas maestras para el módulo complejo de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán en estado inicial. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$

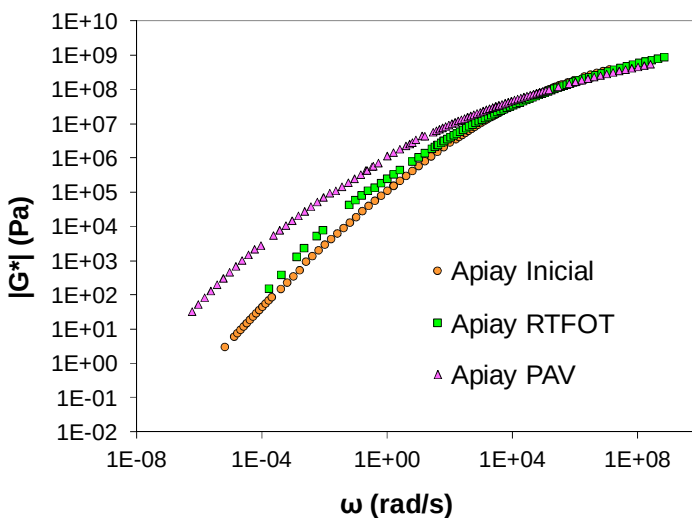


Figura No. 28 Curva maestra para el módulo complejo (G^*) del asfalto Apiay en estado inicial, RTFOT y RTFOT+PAV. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$

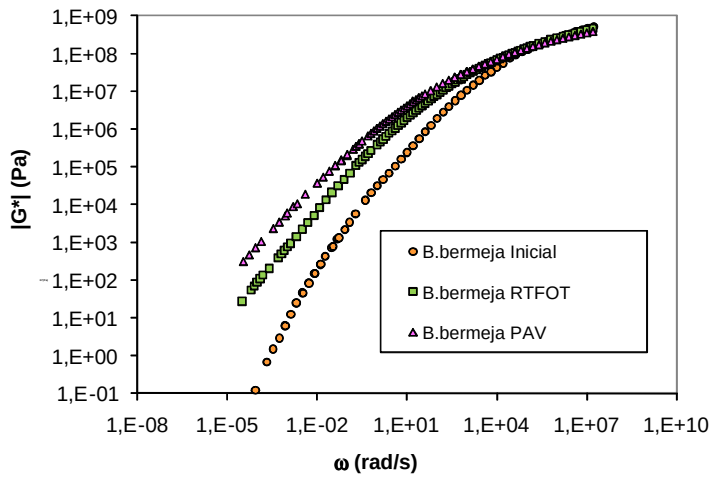


Figura No. 29 Curva maestra para el módulo complejo $|G^*|$ del asfalto Barrancabermeja en estado inicial, RTFOT y RTFOT+PAV. $T_{ref}=25^{\circ}C$

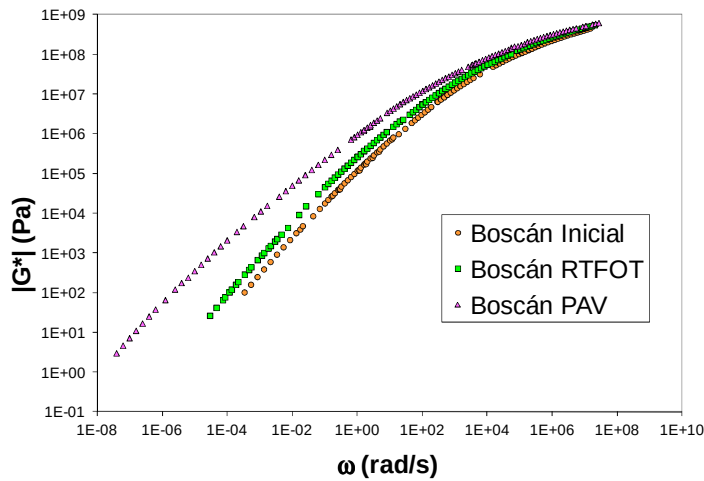


Figura No. 30 Curva maestra para el módulo complejo $|G^*|$ del asfalto Boscán en estado inicial, RTFOT y RTFOT+PAV. $T_{ref}=25^{\circ}C$

Se observa que, a medida que disminuye la frecuencia, el módulo complejo $|G^*|$ disminuye de forma suave y monótona desde el valor límite (aproximadamente 1 GPa), hasta que se alcanza flujo viscoso, punto en el cual la pendiente de la gráfica $\log |G^*|$ versus $\log \omega$ es igual a 1.

La interpretación molecular del comportamiento viscoelástico (representado en las Figs 27-30) considera que los asfaltos, igual que en los polímeros, cambian de comportamiento vítreo a comportamiento viscoso a medida que aumenta la temperatura o la escala de tiempo. En el estado vítreo a bajas temperaturas, la rigidez de los asfaltos se debe a los desplazamientos de poca magnitud que

experimentan las moléculas, respecto de su posición de equilibrio. Por otra parte, el comportamiento viscoso a altas temperaturas se debe a que las cadenas moleculares manifiestan flexibilidad, de manera que en el estado de equilibrio las moléculas pueden adoptar conformaciones que generan una entropía máxima (Ward and Sweeney, 2004).

Las interacciones moleculares en los materiales bituminosos son principalmente del tipo puentes de hidrógeno y dipolos. Los grupos carbonilo pueden formar puentes de hidrógeno entre cadenas adyacentes, lo que resulta en una mayor fuerza tensil, mientras que las interacciones dipolo-dipolo pueden ocurrir entre los átomos de oxígeno en los grupos C=O y el átomo de hidrógeno en grupos H-C de moléculas polares. Debido a que las atracciones dipolo-dipolo no son tan fuertes como los puentes de hidrógeno, los materiales bituminosos combinan la fuerza tensil debido a los puentes de hidrógeno, con la flexibilidad debido a las interacciones tipo dipolo (Redelius, 2000).

Al comparar las curvas maestras de los asfaltos en su estado inicial (Figura 27, pág. 117) se observa que los asfaltos Apiay y Boscán, tienen valores similares de módulo complejo de corte $|G^*|$ en el intervalo de frecuencias estudiado. Esto se puede atribuir a que el contenido de asfaltenos es similar en los dos asfaltos mencionados (ver Fig. 12, pág.99). También se observa en la Figura 27 que la curva maestra para el asfalto de Barrancabermeja representa menores valores de $|G^*|$, lo cual concuerda con su menor contenido de asfaltenos (ver Fig 12, pág. 99).

3.3.2 Ajuste de curvas maestras para modelos matemáticos

3.3.2.1. Ajuste de curvas maestras para el modelo de Christensen-Anderson

Los resultados reportados por Christensen y Anderson les permitieron considerar cuatro parámetros principales para la caracterización de las propiedades viscoelásticas lineales de los asfaltos (Ver Ecuación 23 y 25, pág. 66):

- *El Módulo vítreo, G_g* ; es el valor hacia el cual tienden el módulo complejo, el módulo de almacenamiento y el módulo de relajación a bajas temperaturas y altas frecuencias (o tiempos cortos de carga). En la mayoría de los asfaltos estudiados bajo cargas cortantes, el valor de G_g es de 1 GPa.
- *La viscosidad en estado estable, η_{ss}* ; esta representa la viscosidad Newtoniana para el estado estable. En ensayos dinámicos, ésta viscosidad se determina como el límite de la viscosidad dinámica, $\eta^*(\omega)$, a medida que el ángulo de fase se aproxima a 90°. La línea de 45° que se observa en las curvas maestras a bajas frecuencias, se considera como la asíntota viscosa, y es un indicador de la viscosidad de estado estable en los asfaltos.
- *La frecuencia de transición, (ω_c)* ; se define como la frecuencia a una temperatura dada, para la cual la tangente de pérdidas ($\tan \delta$) es 1. En la frecuencia de transición, el módulo de almacenamiento y el módulo de pérdidas son iguales. Para la mayoría de los asfaltos, la frecuencia de transición está muy cerca del punto en el cual la asíntota viscosa intercepta el módulo vítreo. La frecuencia de transición se puede considerar como un parámetro de dureza, indicando la consistencia general de un asfalto dado, a una temperatura seleccionada.
- *El índice reológico, R* ; este parámetro se define como la diferencia entre el módulo vítreo, G_g y el módulo complejo dinámico para la frecuencia de

transición, ω_t . El índice reológico es directamente proporcional al ancho del espectro de relajación, y es un indicador del tipo reológico. Tradicionalmente, el tipo reológico se ha caracterizado usando parámetros de susceptibilidad térmica, tales como el índice de penetración y el número de penetración-viscosidad.

En la Figura 31, se ilustra gráficamente el significado de los parámetros mencionados, para el asfalto producido en Barrancabermeja. El módulo vítreo se puede determinar graficando el módulo complejo versus el ángulo de fase, para ángulos de fase menores que 10° . El módulo para un ángulo de fase 0° , determinado gráficamente o mediante regresión, es el módulo vítreo. La mayoría de asfaltos para pavimentación tiene G_g entre 0,6 y 1,5 MPa. Se puede usar 1 GPa en la mayoría de los cálculos.

El valor de la viscosidad de estado estable se determina de forma similar: se grafica la viscosidad compleja versus el ángulo de fase para valores de δ mayores que 70° . El valor de la viscosidad dinámica a $\delta = 90^\circ$ se toma como la viscosidad de estado estable.

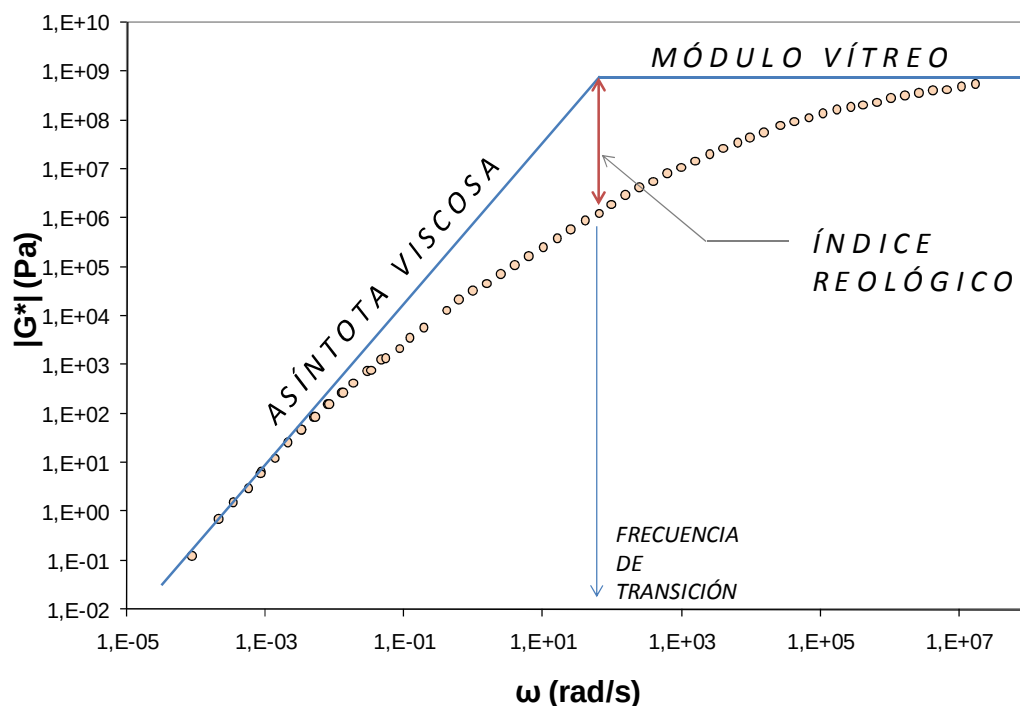


Figura No. 31 Parámetros característicos de la Curva Maestra del asfalto Barrancabermeja inicial.

La frecuencia de transición ω_t , es la frecuencia a la temperatura de referencia a la cual $\tan \delta = 1$, ó $\delta = 45^\circ$. Representa el cambio de comportamiento vítreo a viscoso, o viceversa.

El Índice Reológico, R , es el logaritmo del módulo a la frecuencia de transición, dividido por el módulo vítreo. ($R = \log [G^*(\omega)/G_g]$). La frecuencia de transición ω_t y el índice Reológico R se pueden determinar gráficamente o mediante regresión no lineal (Reubush, 1999).

La Tabla 7 muestra los valores de módulo vítreo G_g , frecuencia de transición ω_b e índice reológico R para los tres asfaltos en sus diferentes estados de envejecimiento. Estos parámetros se obtuvieron mediante análisis de regresión no

lineal. Los valores iniciales de la frecuencia de transición y del índice reológico se determinaron gráficamente, según lo descrito por Reubush (1999). El valor inicial del módulo vítreo fue de 1×10^9 Pa, según lo sugerido por Christensen-Anderson (1992).

Tabla No. 8 Parámetros para el modelo de Christensen-Anderson (1992).

Asfalto	G_g [Pa]	ω_o [rad/s]	R [Pa]	SSE^* para $ G^* $
Apiay Inicial	$2,56 \times 10^9$	3237,6	2,10	0,023
Apiay RTFOT	$1,51 \times 10^9$	455,1	2,19	0,366
Apiay PAV	$1,52 \times 10^9$	3,9	2,83	0,175
B.bermeja Inicial	$0,42 \times 10^9$	24867,7	0,69	3,686
B.bermeja RTFOT	$0,65 \times 10^9$	575,7	1,48	0,119
B.bermeja PAV	$0,94 \times 10^9$	45,2	2,03	0,030
Boscán Inicial	$1,08 \times 10^9$	2741,2	1,67	0,096
Boscán RTFOT	$1,15 \times 10^9$	888,5	1,77	0,164
Boscán PAV	$1,33 \times 10^9$	76,0	1,97	8,195

* SSE = Suma de los errores al cuadrado

Se observa que el módulo vítreo (G_g) difiere del valor sugerido de 1 GPa, y además depende del tipo de asfalto y de su grado de envejecimiento, por lo tanto, el valor universal de $G_g = 1$ GPa no es representativo para los asfaltos colombianos, tampoco para el asfalto Boscán.

Ahora, en cuanto al cambio en la frecuencia de transición, se debe considerar que la frecuencia es inversamente proporcional a la temperatura de ensayo. La disminución de la frecuencia de transición ω_o con el envejecimiento, muestra que se requiere de mayor temperatura para minimizar los efectos dinámicos asociados a temperaturas por debajo de la transición vítrea.

También se observa un aumento en el índice reológico R a medida que los asfaltos envejecen. El índice reológico está relacionado con la extensión del

espectro de relajación, y se considera un parámetro de forma de la curva maestra. El aumento en el índice reológico se puede relacionar con el aumento en el contenido de asfaltenos (Lin, 2003; Da Silva et al., 2004). Con el envejecimiento, el asfalto se torna más rígido, al tiempo que cambia su dependencia con la temperatura, lo cual sugiere cambios microestructurales graduales que se manifiestan en espectros de relajación más amplios. La amplia distribución de compuestos presentes en los asfaltos da paso a la formación de estructuras más complejas, asociadas a tiempos largos de relajación.

Las Figuras 32 y 33 ilustran la predicción del modelo Christensen-Anderson (CA) del módulo complejo y el ángulo de fase, respectivamente, para el asfalto Apiay Inicial. Se usaron los valores reportados en la Tabla 7. Se observa que el modelo CA predice satisfactoriamente el comportamiento del módulo complejo, mientras que la predicción del ángulo de fase δ es limitada como lo sugiere también la suma del cuadrado de los errores reportada en la Tabla 7 (pág. 123). En el anexo A se presentan las figuras para los demás asfaltos.

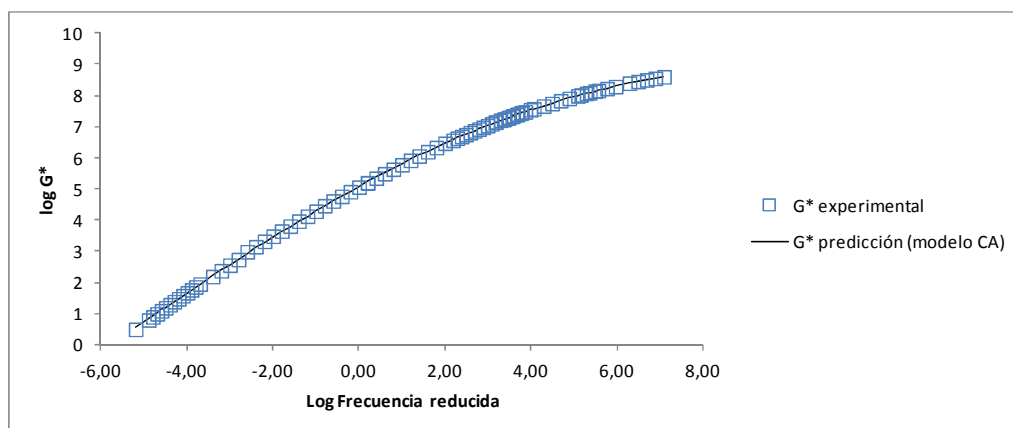


Figura No. 32 Predicción del modelo CA para el módulo complejo $|G^*|$ del asfalto Apiay inicial.

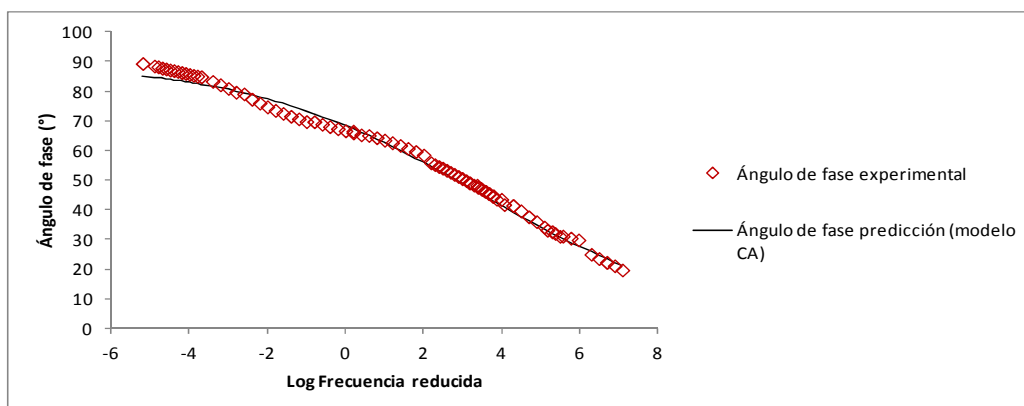


Figura No. 33 Predicción del modelo CA para el ángulo de fase δ del asfalto Apiay inicial.

3.3.2.2. Ajuste de curvas maestras para el modelo Christensen-Anderson-Marasteanu

La Tabla 8 presenta los parámetros para el modelo propuesto por Christensen-Anderson-Marasteanu (1999). Los valores iniciales del módulo vítreo y de la frecuencia de transición fueron los hallados para el modelo de Christensen-Anderson (Tabla 7). Los valores iniciales de ν y w se tomaron del trabajo de Da Silva et al., (2004).

Tabla No. 9 Parámetros para el modelo de Christensen-Anderson-Marasteanu (1999).

Asfalto	G_g [Pa] $\times 10^{-9}$	ω_o [rad/s]	ν	R	w	SSE^*
Apiay Inicial	2,13	5089,10	0,15	1,98	0,97	0,035
Apiay RTFOT	1,51	1339,18	0,14	2,10	0,94	0,350
Apiay PAV	1,52	4,74	0,11	2,82	0,99	0,175
B.bermeja Inicial	5,34	2,11	0,12	2,48	1,96	0,264
B.bermeja RTFOT	1,04	117,23	0,16	1,83	1,12	0,042
B.bermeja PAV	0,94	20,01	0,14	2,10	1,05	0,020
Boscán Inicial	1,08	2741,25	0,18	1,68	1,00	0,095
Boscán RTFOT	1,15	1500,39	0,18	1,71	0,97	0,119
Boscán PAV	1,33	1659,64	0,16	1,87	0,79	0,181

* SSE = Suma de los errores al cuadrado

En este caso, el valor de v equivale a $\log 2/R$, donde R es el índice reológico. Los valores de R para el modelo de Christensen-Anderson-Marasteanu difieren ligeramente de los hallados con el modelo Christensen-Anderson (ver Tabla 7, pág 123). Además, la tendencia al aumento del índice reológico con el envejecimiento es menos apreciable en los valores hallados para el modelo de Christensen-Anderson-Marasteanu. La suma de los errores al cuadrado (SSE en la Tabla 8) muestra que la predicción del modelo es satisfactoria. Sin embargo, una desventaja la representa la racionalización del parámetro w , pues no se le atribuye un significado físico que permita correlacionarlo con propiedades químicas; en la Tabla 9 tampoco se observa una relación entre el valor de este parámetro y el tipo de asfaltos o el grado de envejecimiento.

3.3.2.3. Ajuste de curvas maestras para el modelo propuesto por Stastna-Zanzotto-Kennepohl

En la Tabla 9 se presentan la viscosidad de corte cero ($\eta_0 \times 10^{-6}$) y los tiempos de relajación (A, B, C...). Estos parámetros también se obtuvieron mediante análisis de regresión no lineal, ajustando los datos según el modelo propuesto por Stastna et al. (ecuaciones 26 y 27 –págs. 67 y 68, respectivamente- para el módulo complejo y ángulo de fase, respectivamente).

Tabla No. 10 Parámetros para el modelo propuesto por Stastna et al. (1996)

Asfalto	$\eta_0 \times 10^{-6}$ (Pa.s)	A (s)	B (s)	C (s)	D (s)	E (s)	F (s)	G (s)	H (s)
Apiay Inicial	0,4846	2,091E-10	1,022E-07	1,971E-06	6,977E-06	1,061E-03	2,613E-01	6,890E+00	1,121E+04
Apiay RTFOT	0,9873	1,009E-09	1,023E-09	1,506E-06	3,886E-04	2,034E-02	3,630E+01	3,630E+01	3,630E+01
Apiay PAV	59,32	4,905E-10	1,943E-08	1,281E-04	4,120E-02	2,371E+00	6,148E+03	6,154E+03	5,672E+05
B.bermeja Inicial	0,2221	5,108E-13	7,428E-08	7,220E-06	8,644E-05	3,508E-04	7,148E-03	3,068E-01	3,239E+02
B.bermeja RTFOT	1,549	4,293E-11	1,897E-07	2,392E-05	1,165E-03	1,165E-03	7,960E-01	7,954E+01	8,048E+02
B.bermeja PAV	10,84	4,059E-10	3,200E-07	1,083E-04	1,066E-02	8,696E-02	3,161E+00	5,331E+02	8,397E+04
Boscán Inicial	0,2862	1,794E-10	5,970E-08	9,865E-06	1,538E-04	6,663E-04	1,638E-02	7,073E-01	4,615E+02
Boscán RTFOT	1,038	6,628E-13	3,424E-08	3,596E-06	2,117E-04	2,999E-03	3,045E-01	1,663E+01	4,118E+03
Boscán PAV	75,53	3,008E-12	1,193E-07	2,229E-05	2,595E-03	1,249E-01	5,742E+02	2,101E+05	1,323E+07

De acuerdo con lo esperado, se observa que la viscosidad de corte cero η_0 aumenta a medida que los asfaltos envejecen. En cuanto al valor de los tiempos de relajación, se observa una tendencia general de aumento con el envejecimiento. Igual que para otros resultados, esta tendencia se debe a que un mayor grado de envejecimiento implica que las estructuras moleculares sean más complejas, y por lo tanto los tiempos de relajación de estas estructuras son mayores. La desventaja de este modelo radica en que el ajuste depende del número de tiempos de relajación. En este caso, el ajuste satisfactorio requirió de ocho tiempos de relajación, este alto número de parámetros afecta la validez estadística del modelo (Reubush, 1999).

3.3.3. Dependencia de las propiedades reológicas con la temperatura

Al construir las curvas maestras, la magnitud del desplazamiento requerido para cada temperatura es de especial importancia, y se conoce como el *factor de desplazamiento* (a_T). Generalmente, junto con la curva maestra, se construye una gráfica de $\log a_T$ vs *Temperatura*. Esta gráfica sirve como indicador visual de la susceptibilidad térmica del material.

Las Figuras 34a, b y c muestran las gráficas de los factores de desplazamiento vs temperatura para cada asfalto y sus tres estados de envejecimiento, obtenidos a partir de la construcción de las curvas maestras y fijando 25°C como temperatura de referencia. Las curvas se interceptan en la temperatura de referencia, pero tienen pendientes diferentes.

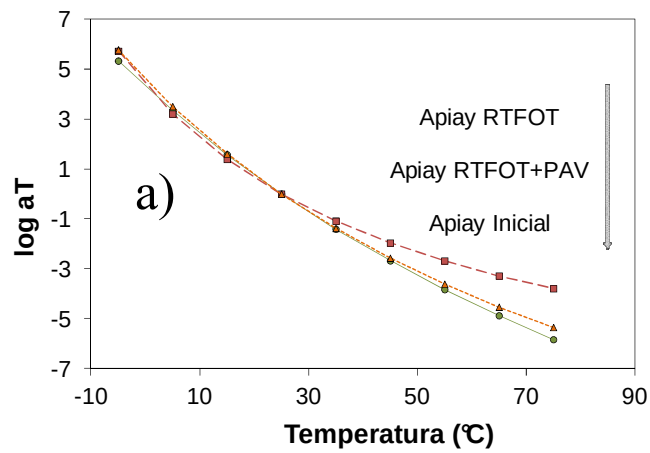


Figura No. 34.a Evolución de las curvas de factores de desplazamiento (aT) en función de la temperatura para el asfalto Apiay durante ensayos de envejecimiento acelerado. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$

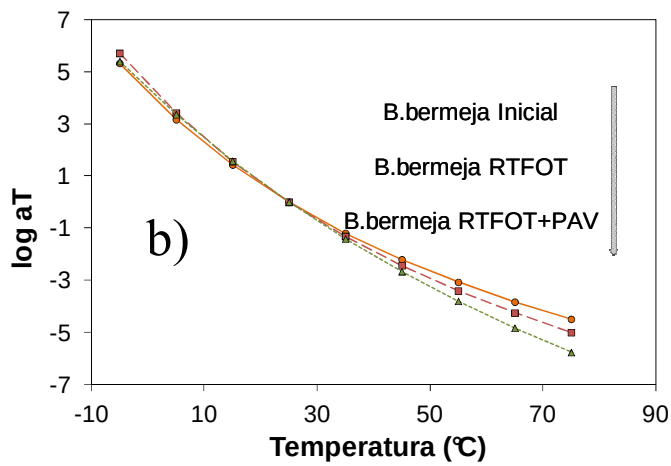


Figura 34.b. Evolución de las curvas de factores de desplazamiento (aT) en función de la temperatura para el asfalto Barrancabermeja durante ensayos de envejecimiento acelerado. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$

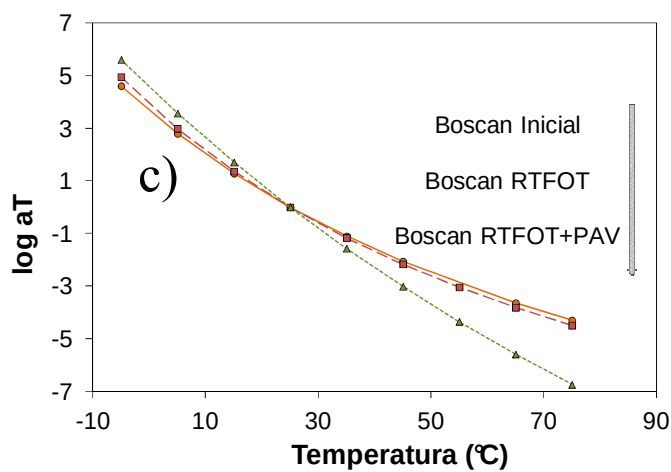


Figura 34.c Evolución de las curvas de factores de desplazamiento (aT) en función de la temperatura para el asfalto Boscán, durante ensayos de envejecimiento acelerado. $T_{ref}= 25^{\circ}\text{C}$

Los asfaltos se tornan menos susceptibles a los cambios térmicos a medida que envejecen, por lo tanto, la magnitud de los desplazamientos debe disminuir (Mastrofini y Scarsella, 2000). Los asfaltos Barrancabermeja y Boscán manifiestan el comportamiento esperado, pues muestran que la pendiente disminuye (los valores de a_T aumentan) a medida que envejecen. Por otra parte, el asfalto Apiay inicial muestra menor susceptibilidad térmica que sus muestras envejecidas. Si se considera la inestabilidad coloidal del asfalto Apiay, Figura 18 (pág.104) y la Figura 35, es posible explicar que la microestructura del asfalto Apiay es más inestable que en los asfaltos Barrancabermeja y Boscán, pues los desplazamientos térmicos son los más altos. Esta inestabilidad se genera desde el proceso de producción del asfalto Apiay, debido al ajuste de propiedades convencionales (penetración y punto de ablandamiento) mediante la adición de gasóleo. Se observa también en la Figura 35 que el asfalto Boscán cuenta con la menor susceptibilidad térmica a temperaturas bajas (entre -5 y 15°C).

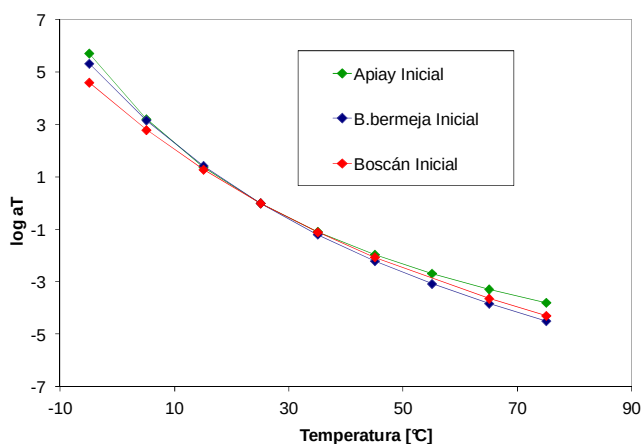


Figura No. 35 Factores de desplazamiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán iniciales. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$.

Las Figuras 36 y 37 comparan las curvas $\log a_T$ vs *Temperatura* para los asfaltos envejecidos en RTFOT y RTFOT+PAV. Como el envejecimiento RTFOT simula el envejecimiento de los asfaltos a corto plazo, se tiene que el asfalto Apiay es el que más cambios experimenta, pues manifiesta menor susceptibilidad térmica a temperaturas por encima de 45°C después del envejecimiento RTFOT. En este estado, el asfalto Boscán es el más susceptible.

Después del envejecimiento RTFOT+PAV se observa que el asfalto Boscán es el menos susceptible de los tres. Estos cambios en la susceptibilidad muestran una relación inversa con el contenido de asfaltenos (ver Fig. 12, pág 99).

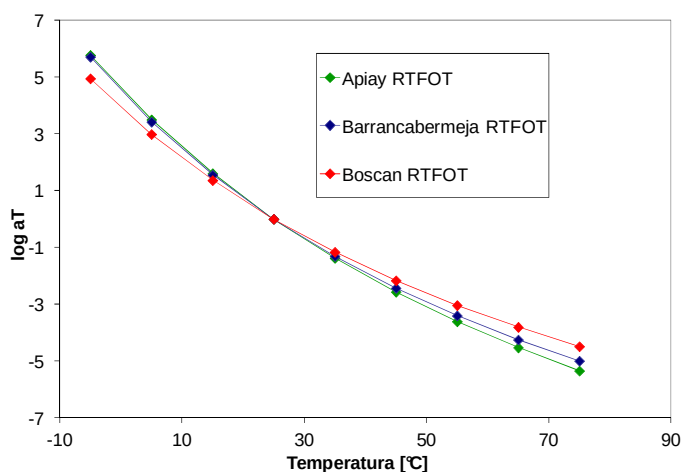


Figura No. 36. Factores de desplazamiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán envejecidos en RTFOT. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$.

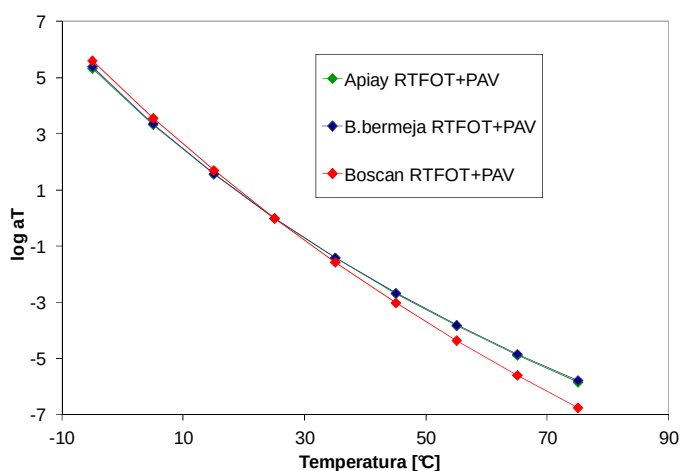


Figura No. 37 Factores de desplazamiento de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán envejecidos en RTFOT+PAV. $T_{ref}=25^{\circ}\text{C}$.

La dependencia del comportamiento de los asfaltos con la temperatura se debe principalmente a los efectos de volumen libre, el cual está asociado a los arreglos estructurales a nivel molecular (Ward and Sweeney, 2004). A bajas temperaturas, los asfaltos pueden experimentar envejecimiento físico debido al colapsamiento en el volumen libre, que resulta en una mayor resistencia al flujo.

La literatura (Ferry, 1980) reporta el ajuste de las curvas $\log a_T$ vs $Temperatura$ para las ecuaciones de Williams-Landel-Ferry (WLF) y Arrhenius. En este estudio,

el software empleado para el análisis reológico y la construcción de curvas maestras (Orchestrator®) reportó tanto los desplazamientos como los parámetros para las ecuaciones de Arrhenius y WLF. Los valores de los parámetros se muestran en la Tabla 10. Los valores de la temperatura de definición (T_{oA} y T_{oW}) son simplemente resultado del ajuste, y como se observa, son cercanos a la temperatura de referencia para la construcción de las curvas maestras. El software Orchestrator® reporta estas temperaturas en Kelvin. En la Tabla 10 se reportan en °C, sólo para facilitar la comparación con la temperatura de referencia.

Tabla No. 11 Parámetros para las ecuaciones de susceptibilidad térmica (Arrhenius y Williams-Landel-Ferry)

Asfalto	Arrhenius		Williams-Landel-Ferry		
	Ea [J/mol]	T _{oA} [°C]	C1	C2 [K]	T _{oW} [°C]
Apiay Inicial	251916,78	27,6	27,20	183,12	26,29
Apiay RTFOT	228135,25	35,0	10,09	82,92	29,16
Apiay PAV	254240,79	29,9	19,26	130,02	27,16
B.bermeja Inicial	216451,91	28,6	14,56	111,97	25,16
B.bermeja RTFOT	234394,27	27,6	16,86	118,51	24,6
B.bermeja PAV	248313,82	26,9	25,72	173,89	25,45
Boscán Inicial	205870,85	30,8	15,62	131,75	28,04
Boscán RTFOT	217196,35	30,6	15,78	125,64	27,62
Boscán PAV	275905,16	25,7	38,72	237,15	25,16

El parámetro E_a se considera como la energía de activación para el flujo, y se observa que existe relación entre este parámetro y el contenido de asfaltenos. A mayor grado de envejecimiento de un asfalto, mayor será su contenido de asfaltenos y, por tanto, su rigidez. Se requerirá entonces mayor energía para que un asfalto envejecido fluya.

La dependencia de las propiedades viscoelásticas con la temperatura también puede ser descrita mediante la ecuación de Williams-Landel-Ferry, con base en la consideración del volumen libre. Según Christensen-Anderson (1992) es conveniente contar con valores universales de los parámetros reportados en la

Tabla 10, de acuerdo con lo expuesto en la literatura general (Ferry, 1980 ; Sperling, 1992; Ward-Sweeney, 2004). Christensen y Anderson sugirieron un valor de 261 KJ para la energía de activación del flujo (E_a), y para C1 y C2 sugirieron valores de 19 y 92 respectivamente. Con esto, sería posible construir un modelo matemático unificado para el comportamiento reológico de los asfaltos, teniendo en cuenta las ecuaciones 75 y 77, junto con los valores de G_g , del Índice Reológico (R) de cada asfalto, de la frecuencia de transición, la Temperatura de definición (T_d), y el parámetro de susceptibilidad térmica (Energía de activación de flujo E_a).

Los valores de E_a , C1 y C2 en la Tabla 10 muestran que estos parámetros dependen del grado de envejecimiento, por lo tanto no es conveniente utilizar valores universales para la predicción de propiedades reológicas. Esto se corrobora en las figuras 38 y 39, en las que se observa que el ajuste para los asfaltos de referencia del programa SHRP es satisfactorio para el uso de constantes universales, mientras que para los asfaltos colombianos se presenta dispersión en los datos, especialmente a altas temperaturas. En el anexo C se corrobora lo anterior, por la baja correlación de las expresiones estadísticas para la estimación de los parámetros E_a , C1 y C2 a partir de parámetros químicos.

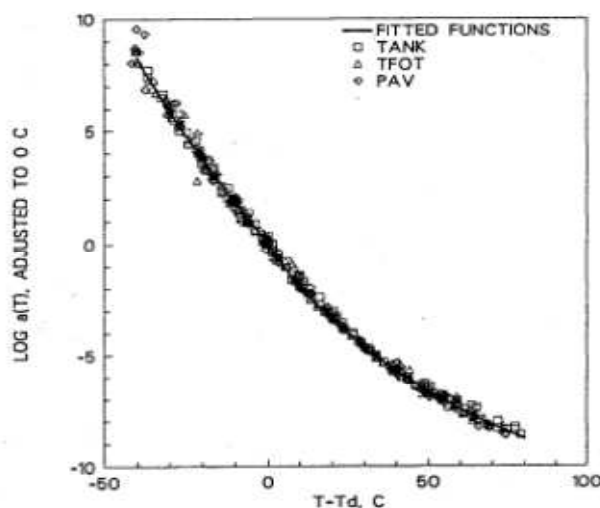


Figura No. 38 Ajuste de los desplazamientos para las ecuaciones de Arrhenius y WLF, para los asfaltos de referencia del programa SHRP.
Fuente : Christensen y Anderson, 1992

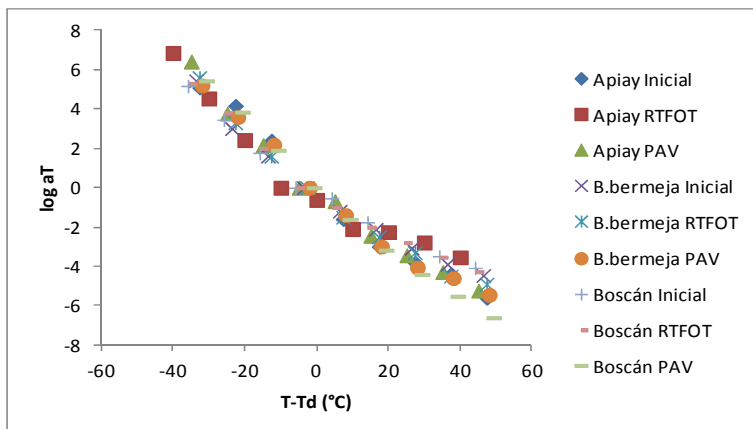


Figura No. 39 Ajuste de los desplazamientos para la ecuación de Arrhenius, para los asfaltos de Apiay, Barrancabermeja y Boscán

3.4. INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES TÉRMICAS DE LOS ASFALTOS Y SUS FRACCIONES

3.4.1. Análisis de asfaltos y maltenos mediante calorimetría de barrido diferencial modulado MDSC

Los termogramas presentados en las Figuras 7 y 8 (pág. 80 y 81 respectivamente) y la Figura 11 (pág. 94), hacen parte de los resultados obtenidos en este estudio, y guardan similitud con los reportados por Turner y Branthaver (1997), quienes reportaron análisis MDSC para los asfaltos de referencia del programa SHRP. En su estudio, Turner y Branthaver analizaron muestras de asfaltos en su estado inicial. Es aquí donde cabe resaltar uno de los aportes originales del presente trabajo, que consiste en el análisis térmico de tres asfaltos de interés en Colombia, y en diferentes condiciones de envejecimiento acelerado, además de la medición de capacidades caloríficas en función de la temperatura y el envejecimiento.

En la Figura 7 (pág. 80) se observa que el asfalto Apiay requiere mayor cantidad de calor que los asfaltos Boscán y Barrancabermeja, para experimentar un cambio de temperatura. Esto indica a su vez, que el asfalto Apiay tiene mayor capacidad calorífica. En cuanto al cambio de la capacidad calorífica con el envejecimiento, la

Figura 11 permite afirmar que la capacidad calorífica C_p de un asfalto disminuye a medida que éste envejece, lo cual sugiere que la naturaleza cristalina de los asfaltos tiende a aumentar, de acuerdo con lo expuesto por Wunderlich (1990) en lo referente a las propiedades térmicas de macromoléculas.

Este comportamiento (disminución del C_p a medida que aumenta el envejecimiento y T_g) se explica por la distribución de estructuras moleculares en los asfaltos, la cual se torna más compleja con el envejecimiento termooxidativo. Al tener en cuenta la teoría de volumen libre (Ferry, 1980), la mayor complejidad de las estructuras en los asfaltos está relacionada con menor volumen libre para su movilidad. Es por esto que las muestras se rigidizan y finalmente alcanzan un estado de equilibrio, debido al envejecimiento. Este comportamiento está también relacionado con la manifestación de tiempos de relajación más largos en los asfaltos envejecidos, lo que permite complementar los análisis reológicos y térmicos de los asfaltos (Planche et al., 1998).

En la Tabla 11 se muestran los resultados del análisis MDSC a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Los valores relacionados con la región de transición vítrea del asfalto Boscán en su estado inicial, concuerdan con valores reportados en estudios previos, desarrollados para el programa SHRP (Turner, 1997) así como otros reportes más recientes (Cavalcante, 2004). Por ejemplo, para los asfaltos de referencia estudiados en el programa SHRP, la transición vítrea inicia entre -45 y -25°C, y termina entre -6 y 10°C.

Al analizar los resultados de la Tabla 11, se observa que la temperatura de transición vítrea, T_g , depende del tipo de asfalto. También se observa que la T_g muestra una tendencia general de aumento a medida que los asfaltos se envejecen, debido a que los arreglos de moléculas son más complejos.

Tabla No. 12 Características de la región de transición vítrea de los asfaltos en sus tres estados de envejecimiento.

Asfalto	Estado	T _g (°C)	D.E.	Inicio (°C)	D.E.	Final (°C)	D.E.	ΔT _g (°C)	D.E.
Apiay	Original	-17,82	0,051	-39,46	0,100	3,82	0,073	43,28	0,520
	RTFOT	-17,25	0,039	-39,07	0,016	4,58	0,010	43,65	0,507
	RTFOT+PAV	-18,73	0,149	-43,29	0,156	5,82	0,042	49,11	0,362
Barrancabermeja	Original	-16,01	0,348	-39,70	0,101	7,69	0,173	47,39	0,168
	RTFOT	-13,61	0,204	-40,20	0,221	12,97	0,127	53,17	0,267
	RTFOT+PAV	-14,06	0,218	-42,02	0,245	13,91	0,174	55,93	0,226
Boscán	Original	-18,27	0,354	-39,91	0,126	3,38	0,035	43,29	0,173
	RTFOT	-18,00	0,213	-39,09	0,093	3,61	0,001	42,70	0,540
	RTFOT+PAV	-16,47	0,136	-38,89	0,223	5,96	0,205	44,85	0,383

T_g = Temperatura de transición vítrea ; ΔT_g = extensión de la región de transición vítrea

Los asfaltos colombianos tienen mayor T_g que el asfalto Boscán ($T_{g \text{ Apiay inicial}} = -17,82^\circ\text{C}$; $T_{g \text{ Barrancabermeja inicial}} = -16,01^\circ\text{C}$; $T_{g \text{ Boscán inicial}} = -18,27^\circ\text{C}$). Esto indica que el asfalto Boscán es capaz de disipar esfuerzos internos a menores temperaturas. La interacción y compatibilidad entre componentes es lo que permite explicar la diferencia en el comportamiento térmico de estos asfaltos.

La región de transición vítrea es de interés debido a que, a temperaturas por debajo de dicha región, las moléculas están casi inmóviles, sólo manifiestan pequeños y lentos movimientos. Potencialmente, esto podría beneficiar la resistencia al ahuellamiento en pavimentos, pues a estas condiciones es pequeño el flujo que experimenta el asfalto. Sin embargo, en este estado el asfalto es capaz de absorber muy poca energía, lo que se traduce en fragilidad.

Por encima de la transición vítrea las moléculas se mueven libremente y pueden alcanzar nuevas configuraciones ante una perturbación física, como son las fuerzas de corte debido al paso de vehículos; esta respuesta mecánica permite que un asfalto sea resistente a la fractura. Ahora, los módulos decrecen a medida que el asfalto se calienta por encima de la región de transición vítrea, lo que se traduce en mayor susceptibilidad al ahuellamiento en el material. Un balance entre estos comportamientos resultaría ideal para el óptimo desempeño del asfalto en una vía (Greenfield y Zhang, 2009).

En la Tabla 5 (pág. 96) se reporta que la temperatura mínima de desempeño de los tres asfaltos es de -22°C. Esta temperatura se encuentra dentro de la región de transición vítrea de los asfaltos (ver Tabla 11). A -22°C los asfaltos no han alcanzado su comportamiento vítreo, si se considera que la temperatura inicial de la región de transición vítrea está entre -39 y -43°C (ver Tabla 11, pág.135). Por lo tanto, el resultado de la clasificación PG es consistente con los resultados del análisis MDSC.

De acuerdo con los resultados reportados por Song et al. (1996), la extensión de la región de transición vítrea (ΔT_g) se puede considerar como un indicador de la compatibilidad entre los componentes del asfalto, pues esta cantidad está asociada con la distribución molecular de un asfalto (Turner y Branthaver, 1997). Mientras más diferentes entre sí sean las moléculas que constituyen el asfalto, será menor la compatibilidad entre ellas.

El aumento de ΔT_g con el envejecimiento sugiere menor compatibilidad entre los compuestos que constituyen los asfaltos; una menor compatibilidad afecta la estabilidad de la dispersión entre las fracciones del asfalto.

De la Tabla 11 (pág.135) se tiene que el asfalto de Barrancabermeja tiene el mayor valor de ΔT_g entre los tres asfaltos, tanto en su estado inicial como envejecido, seguido por los asfaltos Apiay y Boscán. Los resultados del análisis MDSC son consistentes con el proceso de refinación de los crudos de origen de estos asfaltos, pues el asfalto de Barrancabermeja es producido a partir de una mezcla de crudos (alrededor de doce crudos), mientras que el asfalto de Apiay se obtiene de una mezcla de tres crudos, y el asfalto Boscán proviene de un solo crudo.

La obtención de asfaltos a partir de mezclas de crudos influye en su estabilidad coloidal, pues entre crudos se presentan diferentes grados de compatibilidad

(Wiehe y Kennedy, 2000). En Colombia se han reportado estudios de compatibilidad de crudos, haciendo énfasis en el contenido de ceras y su influencia en las propiedades viscoelásticas de los asfaltos. Estos estudios están encaminados a la obtención de asfaltos más homogéneos y con mejor desempeño en vías (Ecopetrol, 2010).

En el anexo B se reportan los resultados para el análisis MDSC de los maltenos. Los resultados obtenidos permiten corroborar las afirmaciones relacionadas con el comportamiento térmico de los asfaltos, y mencionar algunos aspectos generales. De acuerdo con lo esperado, la T_g de los maltenos es menor que la de los asfaltos, debido a que los compuestos presentes en los maltenos, al ser los componentes responsables de las propiedades de flujo en los asfaltos, tienen estructuras moleculares menos complejas, y por ello manifiestan movimientos moleculares a menores temperaturas que en los asfaltos.

La región de transición vítrea de los maltenos tiene menor amplitud (ΔT_g) que en los asfaltos; al ser los maltenos una fracción, su distribución de compuestos y estructuras moleculares es menos dispersa que en los asfaltos, y por lo tanto, los componentes que constituyen los maltenos son más compatibles entre sí (Da Silva et al., 2004).

Igual que en los asfaltos, los maltenos extraídos del asfalto de Barrancabermeja tienen la mayor extensión de la región de transición vítrea (ΔT_g), debido a su distribución de componentes, que refleja la variedad de crudos de origen de este asfalto.

3.4.2. Análisis de asfaltos y sus fracciones mediante Termogravimetría TGA

3.4.2.1. Análisis TGA de asfaltos

En cuanto a los análisis TGA, en la Figura 40 se muestran los resultados típicos de cambio en la masa de la muestra en función de la temperatura, que consiste en una meseta, seguida por una pendiente decreciente, para finalmente estabilizarse en una masa residual de la muestra. Esta disminución en la masa se presenta en los asfaltos debido a la volatilización de los componentes a medida que aumenta la temperatura. Otro aspecto que se ilustra en la Figura 40 es la determinación de las temperaturas inicial y final del proceso de pirólisis, de acuerdo con lo expuesto en la literatura (Toft Sorensen y Rouquerol, 2003).

El punto en el que la señal se separa de esta línea tangente es la temperatura inicial de la pirólisis. El punto final se determina de forma diferente. Se traza una línea tangente a la pendiente del cambio de señal (valor máximo de dm/dT), y el punto en que se separa esta línea tangente de la señal es la temperatura final. Todos los diagramas obtenidos mediante este análisis muestran el mismo comportamiento, las diferencias residen en las temperaturas de inicio, final, y el intervalo de temperaturas asociado a la pirólisis (ΔT_{TGA}). Estos valores dependen del tipo de asfalto y de su grado de envejecimiento (ver Tabla 12).

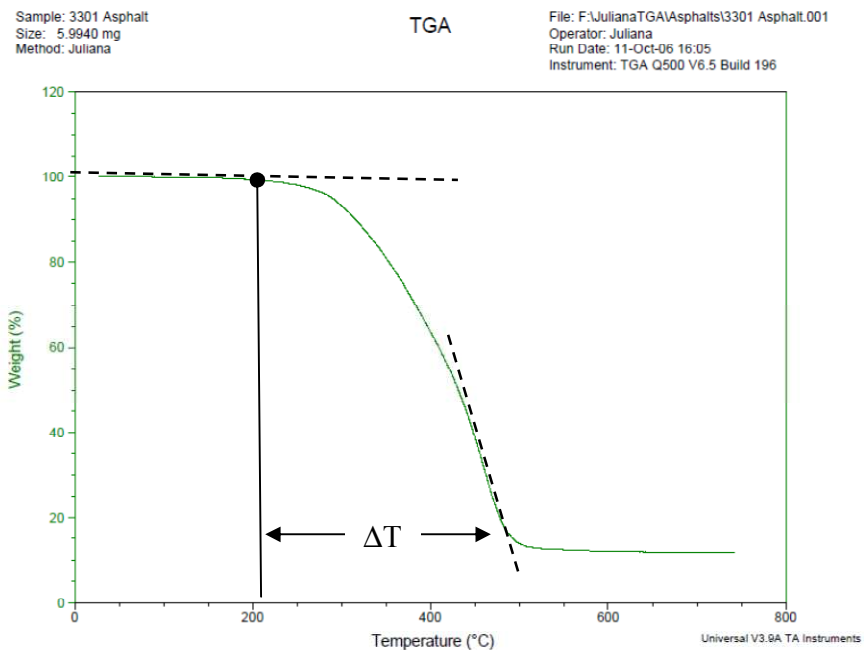


Figura No. 40 Cambio en la masa del asfalto Barrancabermeja en función de la temperatura, y determinación de las temperaturas inicial y final del cambio de señal.

Tabla No. 13 Parámetros de termograma TGA en asfaltos en estados inicial, RTFOT y RTFOT+PAV

Asfalto	Estado	Pérdida de peso (%)	D.E.	Residuo (%)	T inicial (°C)	D.E.	T final (°C)	D.E.	ΔT_{TGA} (°C)	D.E.
Apiay	Original	83,47	0,032	16,54	161,6	0,073	491,1	0,131	329,5	0,441
	RTFOT	84,17	0,056	15,84	177,3	0,039	493,4	0,026	316,1	0,352
	RTFOT+PAV	83,06	0,097	16,95	181,0	0,152	492,9	0,097	311,9	0,279
B.bermeja	Original	88,27	0,284	11,73	205,2	0,182	488,3	0,126	283,1	0,128
	RTFOT	87,38	0,402	12,65	206,5	0,169	487,2	0,147	280,7	0,232
	RTFOT+PAV	87,05	0,127	12,96	216,2	0,236	487,7	0,150	271,5	0,248
Boscán	Original	86,00	0,266	14,01	176,1	0,251	484,8	0,069	308,7	0,196
	RTFOT	85,75	0,345	14,25	183,4	0,139	484,3	0,011	300,9	0,457
	RTFOT+PAV	84,78	0,301	15,21	187,0	0,336	485,1	0,192	298,1	0,259

Se observa en los resultados de los análisis TGA el aumento del porcentaje másico residual a medida que los asfaltos envejecen. Esto se debe a que el envejecimiento de los asfaltos está asociado a la volatilización paulatina de los hidrocarburos más livianos, y a la formación de compuestos de mayor peso molecular, como son los asfaltenos (Gong et al, 2003).

La estabilidad térmica de los asfaltos se evaluó con base en la temperatura de descomposición (T_{final} en la Tabla 12). A mayor temperatura de descomposición, la sustancia es más estable térmicamente. Según esto, el asfalto Apiay es el más estable de los tres asfaltos estudiados.

3.4.2.2. Análisis TGA de maltenos y asfaltenos

Los termogramas obtenidos mediante TGA para asfaltenos y maltenos, muestran un comportamiento similar a los asfaltos. Sin embargo existen algunas diferencias entre los comportamientos de asfaltos, maltenos y asfaltenos, como se puede apreciar al comparar las Tablas 12 y 13.

Tabla No. 14 Parámetros de termogramas TGA para asfaltenos y maltenos.

<i>Parámetros TGA de asfaltenos</i>										
Asfaltenos	Estado del asfalto	Pérdida de peso (%)	D.E.	Residuo (%)	T inicial (°C)	D.E.	T final (°C)	D.E.	ΔT_{TGA} (°C)	D.E.
Apiay	Original	46,32	0,039	53,67	245,9	0,260	509,0	0,238	263,1	0,117
	RTFOT	49,63	0,182	50,38	242,9	0,417	507,1	0,321	264,2	0,420
	RTFOT+PAV	48,71	0,547	51,26	224,7	0,164	506,2	0,230	281,5	0,214
B.bermeja	Original	52,25	0,261	47,74	315,7	0,315	503,2	0,395	187,5	0,296
	RTFOT	55,92	0,311	44,15	279,3	0,501	504,6	0,302	225,3	0,439
	RTFOT+PAV	57,03	0,096	43,01	252,0	0,110	500,7	0,562	248,7	0,285
Boscán	Original	58,78	0,204	41,16	249,0	0,031	492,7	0,481	243,7	0,385
	RTFOT	59,11	0,133	40,90	249,0	0,046	493,0	0,330	244,0	0,334
	RTFOT+PAV	62,38	0,451	37,58	229,2	0,025	490,8	0,450	261,6	0,290

<i>Parámetros TGA de maltenos</i>										
Maltenos	Estado del asfalto	Pérdida de peso (%)	D.E.	Residuo (%)	T inicial (°C)	D.E.	T final (°C)	D.E.	ΔT_{TGA} (°C)	D.E.
Apiay	Original	95,16	0,281	4,83	179,8	0,132	488,9	0,286	309,1	0,124
	RTFOT	95,48	0,260	4,51	193,1	0,253	491,9	0,110	298,8	0,104
	RTFOT+PAV	96,31	0,235	3,70	201,6	0,325	488,1	0,150	286,5	0,219
B.bermeja	Original	93,32	0,115	6,68	131,2	0,143	487,7	0,186	356,5	0,328
	RTFOT	93,54	0,313	6,45	206,5	0,203	486,4	0,288	279,9	0,259
	RTFOT+PAV	91,88	0,103	8,13	236,8	0,136	479,8	0,079	243,0	0,108
Boscán	Original	93,13	0,112	6,86	184,6	0,402	484,4	0,327	299,8	0,351
	RTFOT	93,21	0,430	6,79	188,6	0,306	485,0	0,240	296,4	0,269
	RTFOT+PAV	93,79	0,129	6,21	181,0	0,429	483,4	0,306	302,4	0,428

De acuerdo con lo esperado, los asfaltenos son más estables térmicamente que los maltenos, pues su temperatura de descomposición (T_{final}) es más alta. Los asfaltenos, al ser la fracción en la que se concentran los compuestos de mayor peso molecular en los asfaltos, manifiestan mayor porcentaje de masa residual, y mayores temperaturas asociadas a la degradación térmica.

Los asfaltenos y maltenos, al ser fracciones de los asfaltos, cuentan cada uno con una distribución de composición más “estrecha” que en los asfaltos; en el análisis TGA, la distribución de la composición se manifiesta en la extensión del intervalo de temperaturas de degradación térmica (ΔT_{TGA}). El valor de ΔT_{TGA} es menor en los asfaltenos y maltenos, en comparación con los asfaltos. Sin embargo, se aprecia que en los maltenos, el valor de ΔT_{TGA} disminuye con el envejecimiento, mientras que en los asfaltenos, el valor de ΔT_{TGA} aumenta. Estas tendencias sugieren que la distribución de composición en los maltenos se torna más “estrecha” con el envejecimiento, mientras que en los asfaltenos dicha distribución se torna más dispersa.

El valor de ΔT_{TGA} depende también del tipo de asfalto, pero no guarda relación directa con el valor de ΔT_{TGA} de sus respectivos asfaltenos y maltenos. Por ejemplo, en los resultados se aprecia que el *asfalto* y los *asfaltenos* de Apiay tienen los mayores valores de ΔT_{TGA} . Los maltenos de Barrancabermeja son los que manifiestan mayores valores de ΔT_{TGA} . Este resultado podría deberse a las diversas configuraciones moleculares en cada asfalto o fracción.

3.5. CORRELACIONES ENTRE COMPOSICIÓN QUÍMICA Y PROPIEDADES FÍSICAS

Con el fin de proporcionar parámetros significativos a partir de las correlaciones desarrolladas entre la reología de los asfaltos y los parámetros químicos, es

necesaria la descripción del comportamiento reológico de los asfaltos. En este trabajo se hizo énfasis en los modelos propuestos por Christensen y Anderson (1992) y por Stastna et al. (1996).

Además de establecer correlaciones entre propiedades físicas y químicas con base en parámetros químicos y propiedades LVE, también es esencial entender cómo la química el asfalto afecta las propiedades de fractura y de resistencia a la fatiga. Hasta cierto punto, estas propiedades deberían relacionarse con las propiedades LVE, por cuanto estas últimas determinarán en gran parte el comportamiento esfuerzo-deformación durante la deformación, al menos hasta que se manifieste una no-linealidad significativa. En otros estudios realizados se han obtenido correlaciones estadísticas para predecir propiedades físicas tales como penetración, punto de ablandamiento, y ductilidad en mezclas de asfaltos (Ermak et al, 2005). Otros autores (Lima y Leite, 2004, Glaser et al., 2008, 2009, 2010) han desarrollado metodologías para la determinación de propiedades físicas de los asfaltos a partir de análisis infrarrojo y quimiometría.

3.5.1. Aspectos generales para el desarrollo de las correlaciones físico-químicas

La estrategia general adoptada en este estudio para el desarrollo de correlaciones entre propiedades físicas y químicas de los asfaltos fue llevar a cabo experimentos que permitieran identificar las propiedades químicas y físicas de los asfaltos. Estos experimentos se hicieron para los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán, en sus tres estados de envejecimiento (inicial, RTFOT y RTFOT+PAV). A partir de dichos experimentos, es preciso identificar un subconjunto de las propiedades químicas y físicas más importantes.

De acuerdo con estudios realizados en el programa SHRP, se realizaron experimentos químicos extensivos mediante espectroscopía de infrarrojo,

cromatografía líquida en columna empacada y osmometría de presión de vapor para identificar parámetros clave que describan la estructura molecular y el desempeño de los asfaltos.

En el programa SHRP, el objetivo original de las correlaciones físico-químicas fue el de relacionar la química del asfalto con el desempeño del pavimento (Petersen et al., 1994a); sin embargo, se encontró que era necesario replantear este objetivo, porque la respuesta del pavimento está determinada principalmente por las propiedades físicas de los asfaltos. Así, aunque es posible definir las propiedades físicas necesarias para proporcionar cierto nivel de desempeño, son muy variadas las composiciones que pueden resultar en un valor dado para cualquiera de las propiedades físicas de desempeño deseadas en los asfaltos.

Las correlaciones entre la química del asfalto y el desempeño del pavimento podrían desarrollarse empíricamente mediante correlación simple de propiedades químicas con porcentaje de fractura y otras propiedades de desempeño, pero esto representaría muy poco para el entendimiento de la contribución real de la química en el desempeño del asfalto. Entonces, se optó por una ruta indirecta entre la química del asfalto y el desempeño del pavimento, como se ilustra en la Figura 41 (Petersen et al., 1994a).

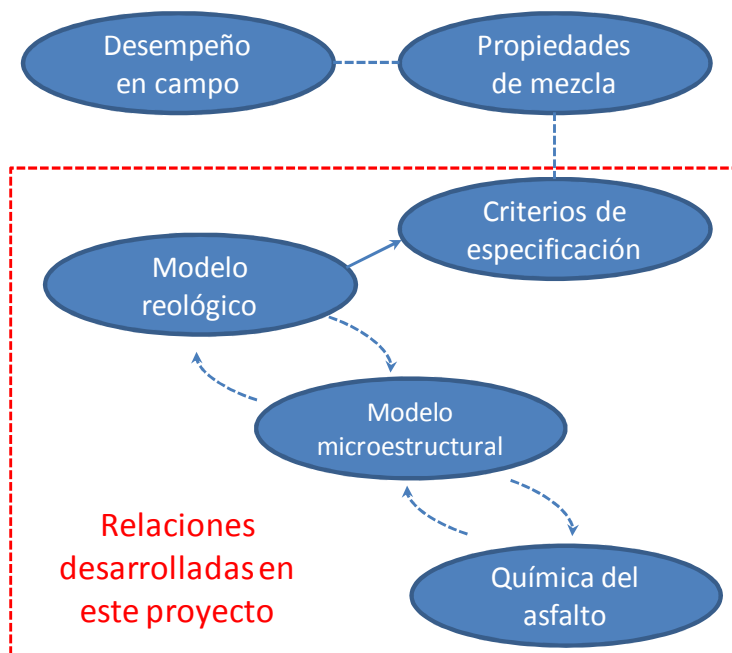


Figura No. 41 Correlación entre desempeño, modelo reológico y microestructural y química de los asfaltos.
Fuente: Petersen et al., 1994^a

Los análisis estadísticos de la experimentación se hicieron con base en las variables descritas en la Tabla 14. La base de datos resultante comprende los datos de las Figuras 12 (pág 99) y 18 (pág. 104), y las Tablas 6 (pág. 112-113), 7 (pág. 123), 9 (pág. 126), 10 (pág. 131), 11 (pág. 135) y 12 (pág. 139). Estos datos se emplearon para desarrollar las correlaciones entre los parámetros reológicos, de composición y FTIR, según se explica en la siguiente sección.

Tabla No. 15 Parámetros físicos (modelo reológico Christensen-Anderson) y parámetros químicos

Parámetros físicos		
Log ω_{cTd} , rad/s	Logaritmo de la frecuencia de transición a la temperatura de definición	
R, Pa	Índice reológico	
Gg	Módulo vítreo	
Parámetros químicos		
<i>Parámetros composicionales</i>		
A, %	Porcentaje de asfaltenos	
PA, %	Porcentaje de polar aromáticos	
NA, %	Porcentaje de nafteno aromáticos	
SAT, %	Porcentaje de saturados	
<i>Parámetros estructurales</i>		
Ar	Índice de aromaticidad-1 (Lamontagne et al, 2001)	$A_{1600} / \sum A$
Al	Índice de alifáticos-2*	$(A_{2925} + A_{2855}) / \sum A$ *
Br	Índice de ramificación-2*	$A_{2855} / (A_{2925} + A_{2855})$ *
Cl	Índice de longitud de cadenas-2 (Borrego et al, 1996)	$A_{720} / (A_{1460} + A_{1375})$
Parámetros químicos		
<i>Parámetros estructurales</i>		
CHar _{2,3}	Índice de 2,3 C adyacentes : Sustitución aromática1 (Borrego et al, 1996)	A_{810} / A_{870}
CHar ₄	Índice de 4 C adyacentes : Sustitución aromática 2 (Borrego et al, 1996)	A_{750} / A_{870}
<i>Parámetros de funcionalidad química</i>		
C=O	Índice de carbonilos-5 (Siddiqui et al, 1999)	A_{1700} / A_{1600}
S=O	Índice de sulfóxidos-1 (Lamontagne et al, 2001)	$A_{1030} / \sum A$
OH	Índice de hidroxilos-1*	$A_{3500} / \sum A$ *

*Índice calculado en esta investigación. A_x es el área de cada pico a una longitud de onda x ; $\sum A$ es la sumatoria de las áreas de los picos considerados

Fuente:

Se obtuvo una base de datos de propiedades químicas para un número limitado de asfaltos. Esta base de datos permite comprender mejor la estructura y composición de los asfaltos. Los resultados se discuten posteriormente en otra sección.

3.5.2. Correlaciones entre propiedades físico-químicas, basadas en parámetros de los modelos reológicos

3.5.2.1. Coeficientes de Pearson

En el Anexo D se reportan los coeficientes de correlación de Pearson entre las variables de la base de datos descrita en la sección 3.5.1, página 145. El coeficiente de correlación de Pearson se usa para determinar si existe una relación entre pares de variables medidas para el mismo individuo. Los valores de este coeficiente varían entre +1,00 y -1,00. Ambos extremos representan correlación perfecta, mientras que un valor de 0,00 representa la ausencia de correlación. Hamzah y Shahaan (2011) emplearon el coeficiente de Pearson para identificar la correlación entre el índice de penetración y el índice de envejecimiento con base en el cambio de viscosidad. Sin embargo, no encontraron correlación significativa entre estos parámetros y el área de la banda de carbonilos (C=O) en los espectros infrarrojo.

Cada variable está descrita en la lista de la Tabla 14 (pág.145). En el Anexo D se resaltan (en amarillo) los coeficientes cuyo valor está entre 0,60 y 1,00 o entre -0,60 y -1,00 los cuales representan correlaciones significativas entre variables. A continuación se listan los parámetros químicos que representan mayor influencia para cada parámetro físico (reológicos y térmicos). En algunos parámetros de modelos reológicos se evaluó la correlación para el logaritmo de base 10, debido a que su magnitud es diferente de la magnitud de los parámetros químicos.

Parámetros del modelo Christensen-Anderson

G_g	I_c (0,64); CI (-0,62)
$\log G_g$	A (0,73) ; I_c (0,66)
ω_{cTd}	A (-0,67)

$\text{Log } \omega_{\text{Td}}$	A (-0,71); Al (0,80); S=O (-0,76); OH (-0,61)
R	A (0,82); PA (-0,61); Ic (0,81); Al (-0,61); Br (0,64); Cl (-0,61)

Parámetros del modelo Stastna-Zanzotto-Kennepohl

η_0	A (0,74); NA (-0,72); C=O (0,65); S=O (0,69)
$\text{Log } \eta$	A (0,72); NA (-0,76); Al (-0,77); C=O (0,73); S=O (0,85); OH (0,68)
λ_1	PA (-0,74) ; Ic (0,74) ; Ar (0,64) ; Br (0,74) ; Cl (-0,67)
$\text{Log } \lambda_1$	PA (-0,64) ; Ic (0,64) ; Ar (0,60) ; Cl (-0,74)
λ_2	OH (0,61)
$\text{Log } \lambda_2$	No se identificó ninguna correlación significativa
λ_3	Ar (0,63); Al (-0,79); S=O (0,79); OH (0,73)
$\text{Log } \lambda_3$	C=O (0,73); S=O (0,84); OH (0,81)
λ_4	Ic (0,61); S=O (0,66)
$\text{Log } \lambda_4$	Al (-0,71); C=O (0,69); S=O (0,85); OH (0,80)
λ_5	Ic (0,63)
$\text{Log } \lambda_5$	A (0,77); NA (-0,60); Ic (0,69); Al (-0,84); S=O (0,76)
λ_6	Ic (0,63)
$\text{Log } \lambda_6$	A (0,84); Ic (0,76); Al (-0,67); S=O (0,70)
λ_7	NA (-0,81); C=O (0,64)
$\text{Log } \lambda_7$	A (0,75); NA (-0,82); Al (-0,70); C=O (0,69); S=O (0,77)
λ_8	NA (-0,81); C=O (0,65)
$\text{Log } \lambda_8$	A (0,62); NA (-0,79); Al (-0,63); C=O (0,74); S=O (0,67)

Susceptibilidad térmica (Ecuación de Arrhenius)

E_a	A (0,61); NA (-0,66); Al (-0,65); S=O (0,70)
$\text{Log } E_a$	NA (-0,64); Al (-0,66); S=O (0,70)

Susceptibilidad térmica (Ecuación de WLF)

C1 NA (-0,76) ; C=O (0,62)

C2 NA (-0,75) ; C=O (0,61)

Propiedades térmicas (Análisis MDSC – región de transición vítrea)

T_g S=O (0,66) ; OH (0,80)

$T_{inicialMDSC}$ S=O (-0,65)

$T_{finalMDSC}$ OH (0,74)

ΔT_g Ar (0,61) ; S=O (0,71) ; OH (0,80)

Propiedades térmicas (Análisis TGA - estabilidad térmica)

WL_{TGA} A (-0,85) ; PA (0,68) ; Ic (-0,84) ; Cl (0,64)

$T_{inicialTGA}$ OH (0,78)

$T_{finalTGA}$ S (0,92) ; PA (-0,98) ; Ic (0,88) ; Ar (0,77) ; Br (0,62) ; Cl (-0,93)
; Sb1 (-0,68)

 Sb2 (-0,69)

ΔT_{TGA} OH (-0,75)

Las correlaciones entre los parámetros físicos y los parámetros químicos son consistentes con lo esperado, de acuerdo con lo explicado en las secciones previas. A medida que un asfalto envejece aumenta su rigidez, debido a que se forman nuevas estructuras complejas de hidrocarburos poliaromáticos; estas estructuras complejas se forman, entre otros mecanismos, por la agregación de moléculas polares, gracias a las interacciones que establecen los grupos oxigenados.

De la lista de parámetros y coeficientes de Pearson, el tipo de correlación (directa o inversa) indica cuáles parámetros químicos contribuyen con una mayor o menor rigidez del asfalto. Los parámetros químicos que tienen relación directa con la

consistencia del asfalto son: Contenido de asfaltenos (A), Índice de Inestabilidad Coloidal (Ic), Índice de Aromaticidad (Ar), Índice de Ramificación (Br), Índice de Carbonilos ($C=O$), Índice de Sulfóxidos ($S=O$) e Índice de Hidroxilos (OH). Estos contribuyen a que el asfalto tenga mayor resistencia al ahuellamiento, pues tienen correlación directa con el Índice Reológico (R), los tiempos de relajación (λ_i), la viscosidad en estado estable (η_0), y la energía de activación para el flujo (Ea). A su vez, manifiestan correlación inversa con la frecuencia de transición (ω_{cTd}) y la pérdida de masa (WL_{TGA}).

Los parámetros químicos que tienen relación directa con el flujo de los asfaltos, es decir, disminuyen su rigidez, son: Contenido de Saturados (S), Contenido de Naftenoaromáticos (NA), Contenido de Polararomáticos (PA), Índice de Hidrocarburos Alifáticos (Al) e Índice de Longitud de Cadenas (Cl). Estos parámetros manifiestan correlación directa con el logaritmo de la frecuencia de transición ($\log \omega_{cTd}$) y la pérdida de masa (WL_{TGA}). Mientras que con el Índice Reológico (R), los tiempos de relajación (λ_i), la viscosidad en estado estable (η_0), y la energía de activación para el flujo (Ea), manifiestan correlaciones inversas.

El contenido de saturados (S) contribuye al flujo de los asfaltos. A pesar de que aparece en la identificación de algunas correlaciones según el coeficiente de Pearson, este índice no aparece en las expresiones estadísticas que se mostrarán posteriormente. Los índices de Aromaticidad (Ar) y Ramificación (Br) también aparecen en la identificación de correlaciones según el coeficiente de Pearson, pero no aparecen en las expresiones estadísticas que se reportarán.

3.5.2.2 Obtención de correlaciones estadísticas

Las correlaciones estadísticas fueron desarrolladas mediante análisis de regresión múltiple por pasos hacia adelante. El software utilizado para este propósito fue STATGRAPHICS®.

Correlaciones estadísticas para la estimación de parámetros del modelo reológico de Christensen-Anderson

Para los parámetros del modelo reológico propuesto por Christensen-Anderson, la mejor correlación se obtuvo para el Índice Reológico (R):

$$R = 1,68861 + 0,0903188 \cdot A - 88,0478 \cdot CI \quad (\text{Ecuación 37})$$

$$R^2 = 82,49 \% \text{ (ajustado para los grados de libertad)}$$

$$MAE = 0,167585$$

$$\text{Valor } P \text{ de la correlación} = 0,0023$$

De las variables independientes que se usaron para obtener esta expresión (A , PA , Ic , Al , Br , CI), el contenido de asfaltenos (A) y el índice de longitud de cadenas alifáticas (CI) describen de forma adecuada (82,49%) los cambios en el índice reológico (R). El coeficiente de correlación ajustado para los grados de libertad es apropiado al comparar correlaciones con diferente número de variables independientes. El promedio de los residuos está dado por el error medio absoluto MAE (Mean Absolute Error). El valor P es menor que 0,05, por lo tanto se puede afirmar, con un 95% de confianza, que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables (R , A y CI).

La Figura 42 ilustra el grado de correlación entre el índice reológico observado y predicho.

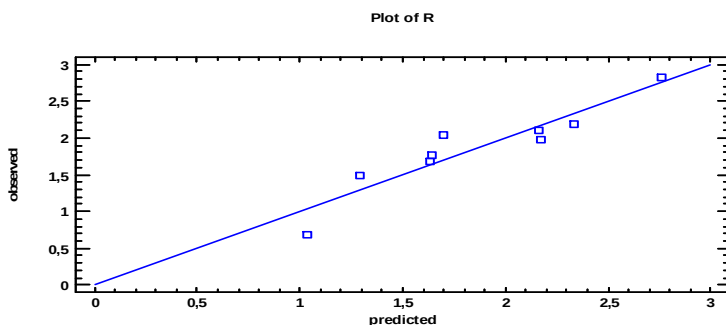


Figura No. 42 Comparación del índice reológico observado y predicho mediante la Ecuación 37.

Puesto que el Índice Reológico (R) depende de dos factores (A y CI), se puede obtener la superficie de respuesta para la relación entre estas tres variables, como se muestra en la Figura 43. Las Figuras 42 y 43 se obtuvieron con el software STATGRAPHICS®.

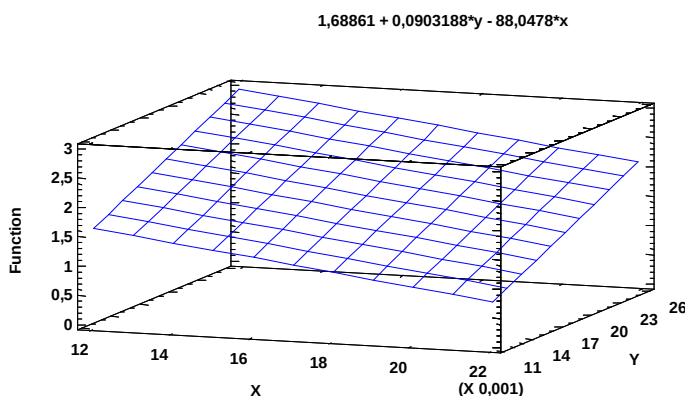


Figura No. 43 Superficie de respuesta para el índice reológico (R) en función del contenido de asfaltenos (A) y la longitud de cadenas (CI). (Function es R , X es CI , Y es A .)

En cuanto al módulo de transición vítrea (G_g), el análisis de regresión múltiple proporcionó como resultado un valor constante ($G_g = 1,24 \times 10^9 \text{ Pa}$), comparable con el valor sugerido por Christensen-Anderson, quienes consideraron que el valor de G_g puede tomarse como $1 \times 10^9 \text{ Pa}$. Algunos autores (Da Silva et al., 2004; Yusoff et al., 2010), han considerado el valor sugerido por Christensen-Anderson para la descripción del comportamiento viscoelástico lineal de los asfaltos. Sin embargo, el valor obtenido en este trabajo indica que el módulo vítreo depende del tipo de asfalto (Ver Tabla 7, pág.123). Es de interés para un trabajo posterior el análisis de la influencia de la temperatura de referencia para la construcción de la curva maestra, sobre los valores de los parámetros reológicos. En este estudio la temperatura de referencia para la construcción de las curvas maestras fue de 25°C.

Correlaciones estadísticas para la estimación de parámetros del modelo reológico de Stastna-Zanzotto-Kennepohl

Las correlaciones más significativas para los parámetros del modelo Stastna-Zanzotto-Kennepohl fueron las correspondientes al $\log \lambda_5$, $\log \lambda_6$, $\log \lambda_7$ y $\log \eta_0$. El logaritmo del tiempo de relajación λ_5 depende del contenido de asfaltenos y del índice de sulfóxidos, como se muestra en la ecuación 38:

$$\text{Log } \lambda_5 = -6,84002 + 0,169383 * A + 125,788 * S = 0 \quad (\text{Ecuación 38})$$

$$R^2 = 88,7666 \% \text{ (ajustado para los grados de libertad)}$$

$$MAE = 0,293932$$

$$\text{Valor } P \text{ de la correlación} = 0,0006$$

Las Figuras 44 y 45 muestran la comparación entre el valor observado y el estimado del logaritmo de λ_5 mediante la ecuación 38 y la superficie de respuesta.

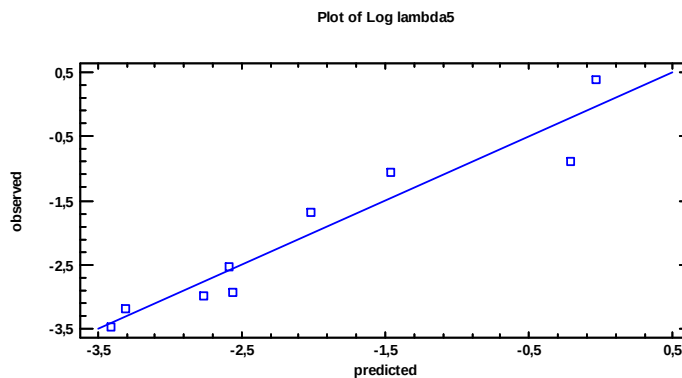


Figura No. 44 Comparación del logaritmo del tiempo de relajación λ_5 observado y predicho mediante la Ecuación 38

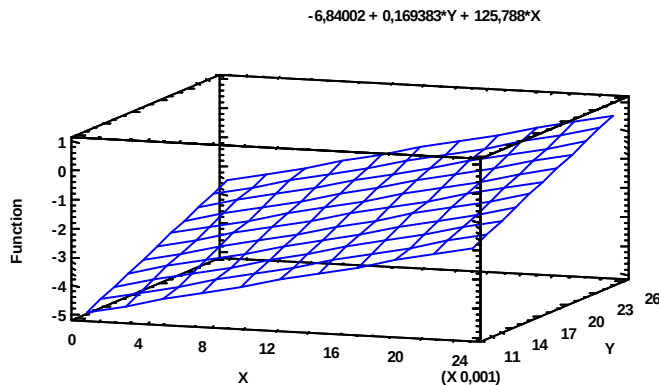


Figura No. 45 Superficie de respuesta para el logaritmo del tiempo de relajación λ_5 en función del contenido de asfaltenos (A) y el índice de sulfóxidos ($S=O$).

(Function es $\log \lambda_5$, X es $S=O$, Y es A .)

La correlación para el logaritmo del tiempo de relajación λ_6 también depende del contenido de asfaltenos y del índice de sulfóxidos, como se muestra en la ecuación 39:

$$\text{Log } \lambda_6 = -7,38196 + 0,299522*A + 164,344*S=O \quad (\text{Ecuación 39})$$

$$R^2 = 90,8774 \% \text{ (ajustado para los grados de libertad)}$$

$$MAE = 0,417464$$

$$\text{Valor } P \text{ de la correlación} = 0,0003$$

La Figura 46 muestra la comparación de los valores estimados y observados del logaritmo del tiempo de relajación λ_6 , y la Figura 47 corresponde a la superficie de respuesta para la Ecuación 92.

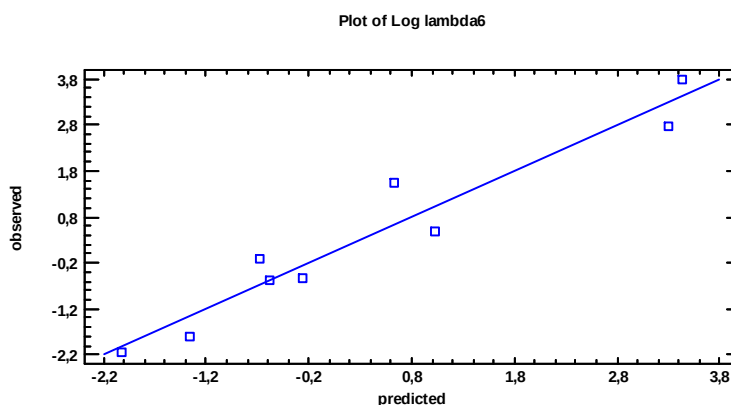


Figura No. 46 Comparación del logaritmo del tiempo de relajación λ_6 observado y predicho mediante la Ecuación 39.

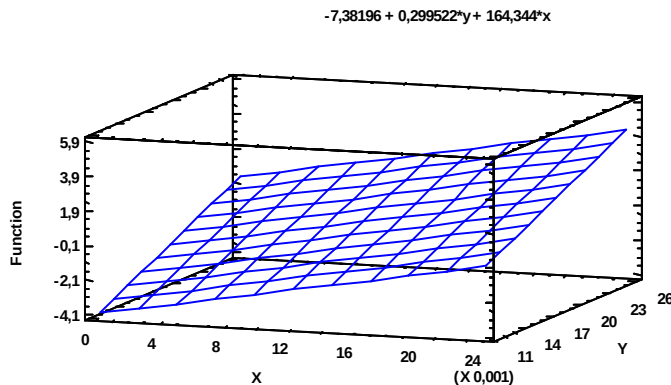


Figura No. 47 Superficie de respuesta para el logaritmo del tiempo de relajación λ_6 en función del contenido de asfaltenos (A) y el índice de sulfóxidos ($S=O$).

(Function es $\log \lambda_6$, X es $S=O$, Y es A .)

El logaritmo del tiempo de relajación λ_7 depende del contenido de naftenoaromáticos (NA), del índice de carbonos alifáticos, del índice de carbonilos y de índice de sulfóxidos (Ecuación 40):

$$\text{Log } \lambda_7 = 16,4865 - 0,743386*NA + 15,644*AI - 4,49946*C=O + 278,925*S=O$$

(Ecuación 40)

$$R^2 = 97,8327 \% \text{ (ajustado para los grados de libertad)}$$

$$MAE = 0,163351$$

$$\text{Valor } P \text{ de la correlación} = 0,0003$$

La Figura 48 muestra la comparación de los valores observados y predichos mediante la Ecuación 93:

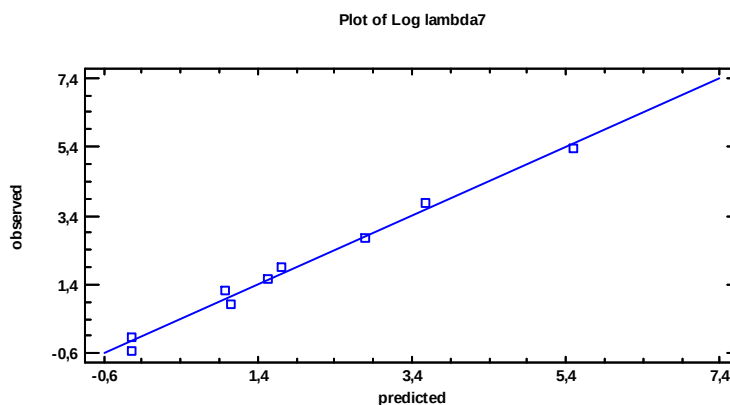


Figura No. 48 Comparación del logaritmo del tiempo de relajación λ_7 observado y predicho mediante la Ecuación 40

La Ecuación 41 describe la relación entre el logaritmo de la viscosidad en estado estable a 25°C ($\log \eta_0$) y el índice de carbonilos ($C=O$), el índice de sulfóxidos ($S=O$) y el contenido de asfaltenos (A).

$$\log \eta_0 = 2,53202 + 0,752469 * C=O + 91,6 * S=O + 0,103204 * A \quad (\text{Ecuación 41})$$

$$R^2 = 98,7394 \% \text{ (ajustado para los grados de libertad)}$$

$$MAE = 0,0644926$$

$$\text{Valor } P \text{ de la correlación} = 0,0000$$

La viscosidad de estado estable (η_0) se ha estudiado como parámetro adicional para la especificación de asfaltos, aparte de los parámetros de resistencia al ahuellamiento y a la fractura (especificación PG, ver Tabla 5, pág.96). Michalica et al. (2008) reportaron la relación directa entre la viscosidad en estado estable y el contenido de asfaltenos para los asfaltos Urales de Rusia y Cold Lake de Canadá. Con este resultado se corrobora dicha relación, a la vez que se manifiesta la influencia de los grupos carbonilo y sulfóxido en la viscosidad de estado estable. Varios estudios adelantados en el Western Research Institute (Glaser, 2008; Glaser et al., 2009, 2010; Farrar y Glaser, 2010) también han resaltado el rol que los sulfóxidos y carbonilos tienen en la estimación de parámetros reológicos, especialmente para el modelo de Christensen-Anderson.

En la Figura 49 se comparan los valores observados y estimados a partir de la Ecuación 41.

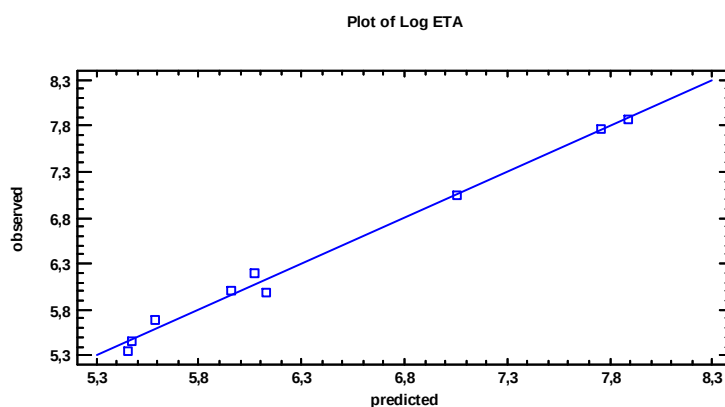


Figura No. 49 Comparación del logaritmo de la viscosidad en estado estable $\log \eta_0$ observado y predicho mediante la Ecuación 41.

De las correlaciones obtenidas se observa que ninguno de los dos modelos reológicos analizados (Christensen-Anderson y Stastna et al.) puede ser descrito completamente a partir de parámetros químicos. Sin embargo, la correlación para la viscosidad en estado estable (η_0 , parámetro del modelo de Stastna et al.) se puede racionalizar con base en el contenido de asfaltenos, índice de carbonilos e índice de sulfóxidos, que son parámetros ampliamente discutidos en lo que concierne al envejecimiento de los asfaltos, y cuyo mecanismo de contribución a la consistencia de los asfaltos se analizó en este estudio.

Correlaciones estadísticas para la estimación de parámetros de las ecuaciones de Arrhenius y Williams-Landel-Ferry

Para los parámetros de las ecuaciones de Arrhenius y Williams-Landel-Ferry no se obtuvieron correlaciones satisfactorias (R^2 entre 41 y 52%). Los parámetros químicos evaluados no permiten racionalizar la Energía de Activación para el flujo (Ecuación de Arrhenius) ni los parámetros asociados al volumen libre en los asfaltos (Ecuación WLF). En la propuesta del modelo de Christensen-Anderson, se reportaban constantes universales para cada una de estas ecuaciones, pero en este trabajo se encontró que tanto la Energía de Activación como los parámetros C1 y C2 dependen del tipo de asfalto.

Correlaciones estadísticas para la estimación de parámetros MDSC de asfaltos

En la página 148 se identificaron las correlaciones significativas entre parámetros MDSC y parámetros químicos, con base en el coeficiente de Pearson. Sin embargo, mediante el análisis de regresión múltiple por pasos hacia adelante no se obtuvieron expresiones estadísticas que permitieran describir satisfactoriamente el cambio en los parámetros MDSC. Los coeficientes de regresión (R^2) estuvieron entre 46,2 y 58,9%.

Correlaciones estadísticas para la estimación de parámetros TGA de asfaltos

Los parámetros TGA para los que se obtuvieron correlaciones satisfactorias (es decir, coeficientes de correlación R^2 mayores que 80%) fueron la pérdida de masa (WL) y la temperatura de descomposición ($T_{finalTGA}$).

$$WL = 85,9914 - 0,288482*A + 286,903*CI \quad (Ecuación 42)$$

$$R^2 = 89,9784 \% \text{ (ajustado para los grados de libertad)}$$

$$MAE = 0,382296$$

$$\text{Valor } P \text{ de la correlación} = 0,0004$$

En la Figura 50 se comparan los valores estimados y observados del porcentaje de pérdida de masa de los asfaltos, según la Ecuación 42:

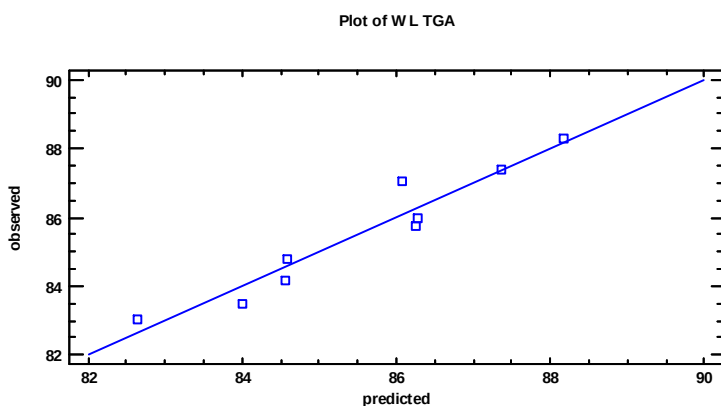


Figura No. 50 Comparación del porcentaje de pérdida de masa observado y predicho mediante la Ecuación 42.

La dependencia del porcentaje de pérdida de masa con dos parámetros químicos (contenido de asfaltenos A y longitud de cadenas CI) permite graficar la superficie de respuesta para la ecuación 42 (Ver Figura 51):

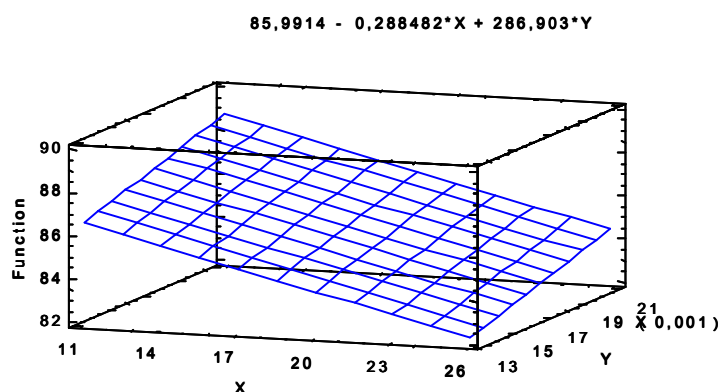


Figura No. 51 Superficie de respuesta para el porcentaje de pérdida de masa en función del contenido de asfaltenos (A) y del índice de longitud de cadenas (CI).

(Function es WL , X es A , Y es CI .)

Los resultados de la Figura 51 concuerdan con lo reportado por Donvaband et al. (1996), quienes encontraron que los asfaltenos contribuyen con la estabilidad térmica de los asfaltos; por otra parte, Sonibare et al. (2003), reportaron que la presencia de hidrocarburos alifáticos de cadenas largas disminuye dicha estabilidad.

La Ecuación 96 es la expresión estadística para la estimación de la temperatura de descomposición ($T_{finalTGA}$)

$$T_{finalTGA} = 508,221 - 0,528129*PA \quad (Ecuación 43)$$

$$R^2 = 95,8402 \% \text{ (ajustado para los grados de libertad)}$$

$$MAE = 0,522363$$

$$\text{Valor } P \text{ de la correlación} = 0,0000$$

La temperatura de descomposición de los asfaltos se puede estimar a partir del contenido de polararomáticos, con el que guarda relación inversa. El resultado es consistente pues se ha encontrado que la fracción de resinas o polararomáticos es

la más reactiva de las cuatro fracciones genéricas que constituyen los asfaltos, de ahí que a partir de ellas se formen los nuevos asfaltenos durante el envejecimiento termooxidativo (Afanasjeva y Alvarez, 2004). Si bien las fracciones de saturados y naftenoaromáticos se degradan a menor temperatura, las resinas representan un mayor porcentaje, haciendo que su degradación predomine sobre las otras tres fracciones. La degradación de los asfaltenos se da en menor grado, pues cuentan con las estructuras más complejas en los asfaltos.

CONCLUSIONES

En esta investigación, se establecieron las relaciones más significativas entre parámetros químicos y físicos de los asfaltos, considerando adicionalmente el envejecimiento de los mismos. El aporte lo constituyen varios aspectos tales como:

- La medición de las propiedades viscoelásticas lineales de los asfaltos colombianos en un intervalo de temperaturas representativo del país.
- La construcción de curvas maestras para cada asfalto, en sus tres grados de envejecimiento (Inicial, envejecido en RTFOT y envejecido en RTFOT seguido por PAV), las cuales representan el comportamiento viscoelástico líneal de los asfaltos en un amplio intervalo de frecuencias.
- La comparación de las propiedades viscoelásticas de los asfaltos colombianos con las propiedades de un asfalto de referencia, como es el asfalto Boscán, producido en Venezuela.
- La descripción del comportamiento reológico de los asfaltos mediante ajuste de las curvas maestras a los modelos reológicos propuestos por Christensen-Anderson y Stastna-Zanzotto-Kennepohl.
- La evaluación de la susceptibilidad térmica de los asfaltos según las ecuaciones de Arrhenius y Williams-Landel-Ferry.
- La determinación de pesos moleculares y el análisis infrarrojo de los asfaltos colombianos.
- La correlación estadística entre parámetros químicos, reológicos y térmicos de los asfaltos estudiados.
- La determinación de propiedades térmicas de los asfaltos colombianos, y su dependencia con el envejecimiento.

Se determinaron propiedades reológicas y químicas de los asfaltos, desde el punto de vista del envejecimiento termooxidativo. Los cambios a nivel macroscópico y molecular guardan relación entre sí; por lo tanto, es posible obtener correlaciones para la predicción de propiedades viscoelásticas a partir de parámetros infrarrojo.

La cromatografía líquida permitió evaluar la evolución de la composición genérica de los asfaltos durante el envejecimiento. Sin embargo, la composición genérica no es suficiente por sí sola para explicar el comportamiento macroscópico de un asfalto. La espectroscopía de infrarrojo complementa la información de la composición genérica, y permite explicar sus cambios durante la termooxidación.

La composición genérica no es suficiente por sí sola para explicar el comportamiento macroscópico de un asfalto. La espectroscopía de infrarrojo permite explicar los cambios en la composición genérica durante la termooxidación.

Las tendencias halladas mediante análisis FTIR sugieren que durante el envejecimiento termooxidativo aumenta el carácter aromático de los carbonos. Los cambios en los índices de aromaticidad indican que se presentan reacciones de deshidrogenación, dealquilación y aromatización. El aumento del índice de aromaticidad también guarda relación con la formación de asfaltenos durante el envejecimiento termooxidativo.

Los parámetros FTIR también indican que se presentan reacciones de oxidación durante el envejecimiento termooxidativo de los asfaltos, las cuales generan un aumento en el contenido de grupos oxigenados polares, como son los carbonilos, sulfóxidos e hidroxilos. Estos grupos a su vez generan interacciones tipo puente de hidrógeno (en el caso de los carbonilos e hidroxilos) y dipolo-dipolo (en el caso de los sulfóxidos). Estas interacciones promueven la agregación de moléculas,

que al evolucionar en estructuras más complejas, contribuyen a que el asfalto se torne más rígido.

El comportamiento viscoelástico lineal de los asfaltos colombianos puede ser descrito mediante curvas maestras, construidas con base en el principio de superposición tiempo-temperatura. Los modelos de Christensen-Anderson y Stastna-Zanzotto Kennepohl describen adecuadamente el comportamiento de las curvas maestras para el módulo complejo y el ángulo de fase de los asfaltos estudiados.

La correlación obtenida para la predicción de la viscosidad en estado estable (η_0) del modelo propuesto por Stastna et al., representa un resultado significativo de este estudio. Este parámetro de consistencia depende del contenido de asfaltenos, del índice de carbonilos y del índice de sulfóxidos.

Los parámetros de susceptibilidad térmica dependen del tipo de asfalto y de su grado de envejecimiento, a diferencia de lo planteado por otros estudios, en los que se afirma que es posible obtener constantes universales para estas ecuaciones. La racionalización de la susceptibilidad térmica, así como de las propiedades térmicas de los asfaltos requiere de análisis adicionales para complementar los análisis de composición e infrarrojo.

La estabilidad térmica de los asfaltos se evaluó mediante análisis TGA. Se obtuvieron correlaciones satisfactorias para predecir la pérdida de masa durante la degradación térmica, y la temperatura de descomposición a partir de parámetros químicos. La pérdida de masa depende esencialmente del contenido de asfaltenos e hidrocarburos alifáticos, y la temperatura de descomposición puede predecirse con base en el contenido de la fracción de polar aromáticos (resinas).

NOVEDAD CIENTÍFICA

A continuación se resumen los aspectos novedosos reportados en esta investigación:

- Se establecieron correlaciones de modelos ya existentes con propiedades químicas determinadas experimentalmente durante el proceso de envejecimiento.
- La correlación para estimar la viscosidad compleja de corte cero muestra que esta propiedad guarda proporción directa con el contenido de asfaltenos, así como del índice de carbonilos y de sulfóxidos. Para estimar esta propiedad sería necesario un análisis infrarrojo para la determinación de los índices de carbonilo y sulfóxido, puesto que el contenido de asfaltenos los asfaltos Apiay y Barrancabermeja se mantiene prácticamente constante.
- Los parámetros de la ecuación de Arrhenius y de Williams-Landel-Ferry dependen del grado de envejecimiento y del tipo de asfalto, a diferencia de lo expuesto en trabajos previos, en los que se considera que la susceptibilidad térmica se puede describir mediante parámetros universales.
- La información obtenida a partir de la región de transición vítrea es consistente con el comportamiento viscoelástico de los asfaltos colombianos. Los parámetros muestran una evolución con el envejecimiento. También se manifiesta la presencia de ceras cristalizables, las cuales afectan el desempeño de los asfaltos a bajas temperaturas.

RETOS Y EXPECTATIVAS

El análisis reológico de los asfaltos y sus fracciones mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) permitirá un mejor entendimiento de la relación entre el comportamiento viscoelástico de los asfaltos y su estructura a nivel molecular.

La evaluación de la relación entre el contenido de ceras cristalizables en los asfaltos obtenido mediante MDSC y otros métodos instrumentales, mostrará si es apropiado el uso de la técnica MDSC para simplificar los estudios de la influencia de las ceras en el desempeño de los asfaltos.

La evaluación de la capacidad predictiva de modelos reológicos más recientes (Christensen-Anderson-Marasteanu, Sigmoidal modificado, Sigmoidal logístico generalizado) permitirá identificar los parámetros que describen de forma adecuada el comportamiento macroscópico de los asfaltos.

BIBLIOGRAFIA

Afanasieva, N.; Alvarez, M., 2004. Estudio del envejecimiento de los asfaltos colombianos bajo la acción de algunos factores climáticos, Publicaciones UIS, Bucaramanga, Colombia.

Afanasieva, N.; Alvarez, M.; Ramos, R., 2004a. Estudio del envejecimiento de los asfaltos usando análisis estadístico multivariado. Parte I (ANOVA y MANOVA), IV Jornadas Internacionales del Asfalto, Cartagena de Indias.

Afanasieva, N.; Alvarez, M.; Ramos, R., 2004b. Estudio del envejecimiento de los asfaltos usando análisis estadístico multivariado Parte II (ACP y Clasificación), IV Jornadas Internacionales del Asfalto, Cartagena de Indias.

Altgelt, K., Boduszynski, M., 1994. Composition and analysis of heavy petroleum fractions, Marcel Dekker, New York.

American Association of State Highway and Transportation Officials AASHTO. Standard Specification for Performance-Graded Asphalt Binder.

American Society for Testing and Materials, Standard procedures.

Anderson, D.K., 1994. Programme SHRP: Methodes d'essai et specification des liants, Revue Generale des Routes et Aerodromes, No.714, January, p.48.

Anderson, A.P., Stross, F.H., Ellings, A., 1942. Measurement of oxidation stability of road asphalts, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.14, p.45.
Asphalt manual, asphalt institute.

Bahia, H.U., D.A. Anderson, 1992. Physical Hardening of Paving Grade Asphalts as Related to Compositional Characteristics, Preprints, Div. Fuel Chem., Am. Chem. Soc., vol. 37, pp. 1397-1407.

Barth, E., 1984. Asphalt: Science and technology, Gordon and Breach Science Publishers, New York.

Borrego, A.G., Blanco, C.G., Prado, J.G., Díaz, C., Guillén, M.D., 1996. ^1H NMR and FTIR spectroscopic studies of bitumen and shale oil from selected Spanish oil shales, Energy & Fuels, Vol.10, No.1, pp.77-84.

Bosselet, F., Létoffé J. M., Claudy, P., Valentin, P., 1983. Etude du comportement thermique des n-alcanes dans des milieux hydrocarbonés complexes par analyse calorimétrique différentielle. II Détermination du taux de n-alcanes contenu dans un gazole. Détermination du pont de trouble. Thermochim. Acta 70.

Brandes, G., 1956. Die Strukturgruppen von Erdölfraktionen. Mitteilung: Die Strukturgruppenanalyse mit Hilfe der Infrarot-spektroskopie, Brennstoff Chemie, 1956; 37:263–267

Branthaver, J.F., Petersen, J.C., Robertson, R.E., Duvall, J.J., Kim, S.S., Harnsberger, P.M., Mill, T., Barbour, F.A., Schabron, J.F., 1993. Binder characterization and evaluation, Volume 2: Chemistry. SHRP-A-368. National Research Council, Washington, D.C., p.479.

Brown, A.B., Sparks, J.W., Larsen, O., 1957. Rate of change of softening point, penetration and ductility of asphalt in bituminous pavement, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.26, p.66.

Brown, M.E., 2001. Introduction to thermal analysis, Kluwer academic publishers.

Brown, M.E., Gallagher, P., 2008. Handbook of thermal analysis and calorimetry, volume 5: Recent advances, techniques and applications, Elsevier.

Brule, B., Ramond, G. Such, C., 1986. Relationships between composition, structure and properties of road asphalts: State or research at the French Public Works Central Laboratory, Transportation Research Record, Vol. 1096, pp.22-34.

Buch, L., Groenzin, H., Buenrostro-Gonzalez, E., Andersen, S.I., Lira-Galeana, C., Mullins, O.C., 2003. Molecular size of asphaltene fractions obtained from residuum hydrotreatment, Fuel, Vol. 82, p.1075-1084.

Bunger, J.W., Thomas, K.P., Dorrence, S.M., 1979. Compound Types and Properties of Utah and Athabasca tar sand bitumen, Fuel, Vol.58, pp.183-195.

Burr, B.L., Davison, R.R., Glover, C.J., Bullin, J.A., 1990. Solvent removal from asphalt, Transportation Research Record, Vol.1269, No.1.

Burr, B.L., Davison, R.R., Jemison, H.B., Glover C.J., Bullin, J.A., 1991. Asphalt hardening in extraction solvents, Transportation Research Record, Vol.1323, p.70.

Camacho, A., Romero, E.T., Yacaman, M.J., 2001. Preliminary studies of asphaltene aggregates by low vacuum scanning electron microscopy, Petroleum Science and Technology, Vol.19 No.1-2, pp.45-53.

Cavalcante, M.C., Aguiar, S., Barbosa, J., 2004. Characterization and thermal behavior of polymer-modified asphalt, Materials Research, Vol.7, No.4, pp.529-534.

Chambrion, P., Bertau, R., Ehrburger, P., 1996. Characterization of bitumen by differential scanning calorimetry, *Fuel*, Vol.75, No.2, pp.144-148.

Chipperfield, E.H., Welch, T.R., 1967. Studies on the relationships between the properties of road bitumens and their service performance, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologist*, Vol.36, pp.421-488.

Christensen, D.W., Anderson, D.A., 1992. Interpretation of Dynamic Mechanical Test Data for Paving Grade Asphalt Cements, *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol.61, pp.67-116.

Claudy, P., Letoffe, J.M., Chague, B., Orrit, J., 1988. Crude oils and their distillates: characterization by differential scanning calorimetry, *Fuel*, Vol.67, No.1, p.58-61.

Claudy, P., Letoffe, J.M., King, G.N., Planche, J.P., 1992. Characterization of asphalts cements by thermomicroscopy and differential scanning calorimetry: correlation to classic physical properties, *Fuel Science & Technology International*, Vol.10, No.4-6, p.735-765.

Claudy, P., Letoffe, J.M., Rondelez, F., Germanaud, L., King, G.N., Planche, J.P., 1993. *Am. Chem. Sot. Div. Fuel Chem. Preprints* Vol.37, p.1408.

Claudy, P.M., Letoffe, J.M., Martin, D., Planche, J.P., 1998. Thermal behavior of asphalt cements, *Thermochimica Acta* Vol.324, pp.203-213.

Colombier, G., 1997. Cracking in pavements: nature and origin of cracks, En: *Prevention of Reflective Cracking in Pavements*, A.Vanelstrate and L. Francken eds., RILEM Report 18, E&FN SPON, London.

Corbett, L.W., 1969. Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution-Adsorption Chromatography, and Densimetric Characterization, *Analytical Chemistry*, Vol.41, pp.576-579.

Corbett, L.W., 1970. Relationship between composition and physical properties of asphalt. *Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol.39, No.9-11, pp.481-491.

Corbett, L.W., Swarbrick, R.E., 1960. Compositional analysis used to explore asphalt hardening. *Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol.19, pp.104-114.

Da Silva, L.S., Camargo Forte, M.M., Alencastro Vignol, L., Medeiros Cardozo, N.S., 2004. Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders, *Journal of materials science*, Vol.39, No.2, pp.539-546.

Dickinson, E.J., Witt, H.P., 1974. The dynamic shear modulus of paving asphalts as a function of frequency, *Transactions of the Society of Rheology*, Vol.18, No.4, pp.591-606.

Dobson, G.R., 1969. The Dynamic Mechanical Properties of Bitumen, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 38, 123-139.

Donbavand, J., Ball, G.F.A, Patrick, J.E., 1986. A study of asphaltic cements and their fractions by thermogravimetry, *Thermochimica Acta*, Vol.98, pp.99-109.

Dorrence, S.M.; Barbour, F.A.; Petersen, J.C., 1974. Direct evidence of ketones in oxidized asphalt, *Analytical Chemistry*, Vol.46, pp.2242-2244.

Dow, A.W., 1903. The testing of bitumen for paving purposes. *Proceedings of the 6th American Society for Testing and Materials*, Philadelphia.

Ebberts, A.R., 1942. Oxidation of asphalt in thin films, *Industrial and Engineering Chemistry*, Vol.34, p.1048.

Ecopetrol, 2010. Alternativas de asfaltos-Ecopetrol, *Disponible en:* <http://www.infraestructura.org.co/presentaciones/Asfaltos-julio.pdf>.

Elseifi, M.A., Al-Qadi, I.L., Flinstch, G.W., Masson, J-F., 2002. Viscoelastic modeling of straight run and modified binders using the matching function approach, *International Journal of Pavement Engineering*, p.1-29.

Ermak, A.A., Tkachev, S.M., Khoroshko, S.I., Yakubyak, V.M., Kadunin, V.M., Trofimov, S.A., 2005. Method of predicting the properties of compounded asphalts, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, Vol.41, No.6, p.486.

Farrar, M., Glaser, R., Sui, C., 2010. Evolution of the CA and WLD model parameters with oxidative aging, *Petersen Asphalt Research Conference*, July 12-14, Laramie, Wyoming.

Fernández, P., Rodríguez, D., Lamela, M.J., Fernández, A., 2009. Estudio de la interconversión entre las funciones de comportamiento de un material viscoelástico, *Anales de Mecánica de la Fractura*, Vol.1, No.26, pp.244-249.

Ferry, J.D., 1980. *Viscoelastic Properties of Polymers*, Third Edition, John Wiley and Sons, New York.

Fuhr, B.J., Hawrelechko, C., Holloway, L.R., Huang, H., 2005. Comparison of bitumen fractionation methods. *Energy and Fuels*, Vol.19, pp.1327-1329.

Gallaway, B.M., 1959. Factors relating chemical composition and rheological properties of paving asphalts with durability, Proceeding of the Association of Asphalts Paving Technologists, Vol.28, pp.280-293.

García, G., Thompson, M., 2007. HMA dynamic modulus predictive models: A review. Research Report FHWA-ICT-07-2005. Illinois Centre for Transportation. <http://ict.illinois.edu/Publications/report%20files/FHWA-ICT-07-006.pf>.

Glaser, R., 2008. Preliminary Infrared and rheological correlations in asphalt binders, Petersen Asphalt Research Conference, July 14-16, Laramie, Wyoming.

Glaser, R., Petersen, C., Turner, F., 2009. Correlations of asphalt infrared spectra and rheological properties, Petersen Asphalt Research Conference, July 13-15, Laramie, Wyoming.

Glaser, R., Petersen, C., Farrar, M., Turner, F., 2010. Asphalt aging: pavement design considerations, Petersen Asphalt Research Conference, July 12-14, Laramie, Wyoming.

Gong, J.S., Fu, W.B., Zhong, B.J., 2003. A study on the pyrolysis of asphalt, Fuel, Vol.82, No.1, pp.49-52.

Goodrich, J.L., Goodrich, J.E., Kari, W.J., 1986. Asphalt composition tests: their application and relation to field performance, Transportation Research Record, Vol. 1096, p.146.

Greenfield, M.L., Zhang, L., 2009. Developing Model Asphalt Systems using Molecular Simulation, Final Report, University of Rhode Island, Dept. of Chemical Engineering.

Griffin, R.L., Miles, T.K., Penther, C.J., 1955. Microfilm durability test for asphalt, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.24, pp.31-62.

Groenzin, H., Mullins, O.C., 2001. Molecular size and structure of asphaltenes, Petroleum Science and Technology, Vol.19, No.1-2, pp.219-230.

Hadzi, D., Sheppard, N., 1953. The infrared absorption bands associated with the COOH groups in dimeric carboxylic acids. I. The region from 1500-500 cm^{-1} , Proceedings of the Royal Society of London, Vol.216, No.1125, pp.247-266.

Hagen, A.P., Jones, R., Hofener, R.M., Randolph, B.B., Johnson, M.P., 1984. Characterization of asphalt by solvent profile, Proc. Assoc. Asph. Pav. Technol., Vol. 53, p.119-137.

Harrigan, E.T., Leahy, R.B., Youtcheff, J.S., 1994. The Superpave mix design system manual of specifications, test methods, and practices. SHRP-A-379. Strategic Highway Research Program. National Research Council, Washington, D.C.

Hamzah, M.O., Shahadan, Z., 2011. Effects of aging on the physical, rheological and chemical properties of virgin bitumen incorporating recovered reclaimed asphalt pavement binder, Australian Journal of Basic and Applied Sciences, Vol.5, No.5, pp.1323-1331.

Heithaus, J.J., Johnson, R.W., 1958. A microviscometer study of road asphalt hardening in field and laboratory, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.27, pp.17-34.

Herod, A.A., Kandiyoti, R., Bartle, K.D., 2006. Letter to the editor, comment on Molecular size and weight of asphaltenes and asphaltenes solubility fractions from

coals, crude oils and bitumen, by S. Badre, C.C. Goncalves, K. Norinaga, G. Gustavson y O.C. Mullins, 2006., Fuel 85, p.1-11., Fuel, Vol.85, pp.1950-1951.

Herold, M., Roberts, D., 2005., Spectral characteristics of asphalt road aging and deterioration: implications for remote-sensing applications, Applied Optics, Vol.44, No.20, pp.4327-4334.

Herrington, P.R., 1998. Oxidation of bitumen in the presence of a constant concentration of oxygen, Pet. Sci. & Tech., Vol.16, p.1061.

Herrington, P., Ball, G., 1996. Temperature dependence of asphalt oxidation mechanism, Fuel, Vol.75, No.9, July, pp.1129-1131.

Herrington, P.R., Ball, G.F.A., Patrick, J.E., 1992. Determination of the relative oxidative stability of petroleum bitumens by thermogravimetry, Thermochemica Acta, Vol.202, p.201-213.

Herrington, P.R., Patrick, J.E., Ball, G.F.A., 1994. Oxidation of roading asphalts, Ind. & Chem. Eng. Research, Vol.33, p.2801.

Hesp, S.A.M., 2009. Time-temperature superposition in rheology and ductile failure of asphalt binders, International Journal of Pavement Engineering, Vol.10, No.4, pp.229 - 240

Hoiberg, A.J., Garris, W.E., 1944. Analytical fractionation of asphalts, Industrial and Chemical Engineering, Vol.16, p.294.

Hsienjen, L., Jiuun-Ren, L., Teh, Y., 1994. Peptization studies of asphaltenes and solubility parameter spectra, Fuel, Vol. 73, No. 2, pp.423-427.

Huang, J., 1997. Oxidation of asphalt fractions, En: Asphalt science and technology, Arthur Usmani, Ed., Marcel Dekker, New York.

Hughes, F.J., 1962. Asphalt oxidation studies at elevated temperatures, I&ECR Product Research and Technology, Vol.1, p.290.

Isacsson, U., Zeng, H., 1997. Relationships between bitumen chemistry and low temperature behaviour of asphalt. Construction and Building Materials, Vol.11, No.2, March, pp.83-91.

Jacobson, J.N., Gray, N.R., 1987, Use of 1-H spectroscopy and nitrogen titration data in structural group analysis of bitumen. Fuel, Vol.66, pp.749-752.

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 Science and Technology International, Vol.10, No.4-6, pp.795-808.

Jennings, P.W., 1985. Workshop-prediction of asphalt performance by HP-GPC, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.54, p.635.

Jiménez-Mateos, J.M., Quintero, L.C., Rial, C., 1996. Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry, Fuel, Vol.75, No.15, p.1691-1700.

Jones, D.R., Kennedy, T.W., 1993. Results of the SHRP Asphalt Research Program, National Research Council, Washington D.C.

Jongepier, R., Kuilman, B., 1969. Characteristics of the Rheology of Bitumen, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.38, pp.99-122.

Kallevik, H., Kvalheim, O.M., Sjoblom, J., 2000. Quantitative determination of asphaltenes and resins in solution by means of near infrared spectroscopy, J. Colloid Interface Science, Vol.225, No.2, pp.494-504.

Kandal, P.S., Koehler, W.C., 1984. Significant studies on asphalt durability: Pennsylvania experience, Transportation Research Record, Vol.999, p.41.

Kemp, G.R., Predoehl, N.H., 1981. A comparison of field and laboratory environments on asphalt durability, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.50, p.492.

Knotnerus, J., 1971. Oxygen uptake by bitumen solutions as a potential measure of bitumen durability, American Chemical Society Division of Petroleum Chemistry Preprints, Vol.16, No.1, p.D37-D59.

Kopsch, H., 1994. On the thermal behavior of petroleum asphaltenes, Thermochemica Acta, Vol.235, No.2, pp.271-275.

Kriz, P., Stastna, J., Zanzotto, L., 2008a. Glass transition and phase stability in asphalt binders, Road Materials and Pavements Design, Vol.9, pp.37-65.

Kriz, P., Stastna, J., Zanzotto, L., 2008b. Physical Hardening of Asphalt Binders – Causes and Consequences, Petersen Asphalt Research Conference, July 14-16, Laramie, Wyoming.

Labout, J.W.A., 1950. Constitution of Asphaltic Bitumen, En: The properties of asphaltic bitumen, J.P. Pfeiffer, ed. Elsevier, New York, p.13-48.

Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., Kister, J., 2001a. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens, *Fuel*, Vol.80, p.483-488.

Lamontagne, J., Durrieu, F., Planche, J.P., Mouillet, V., Kister, J., 2001b. Direct and continuous methodological approach to study the ageing of fossil organic material by infrared microspectrometry imaging: application to polymer modified bitumen, *Analytica Chimica Acta* Vol.444, pp.241–250.

Lau, C.K., Lunsford, K.M., Glover, C.J., Davison, R.R., Bullin, J.A., 1992. Reaction rates and hardening susceptibilities as determined from POV aged asphalts, *Transportation Research Record*, Vol.1342, p.50.

Lee, D.Y., Huang, R.J., 1973. Weathering of asphalt as characterized by infrared multiple internal reflection spectra, *Analytical Chemistry*, Vol.46, p.2242.

Letoffe, J.M., Claudy, P., Garcin, M., Volle, J.L., 1995. Evaluation of crystallized fractions of crude oils by differential scanning calorimetry. Correlation with gas chromatography, *Fuel*, Vol.74, pp. 92-95

Letoffe, J.M., Claudy, P., King, G.N., Planche, J.P., 1989. En: *Proceedings, Eurobitumen Symposium*, Madrid, p.105.

Lima, S.F.G., Leite, L.F.M., 2004. Determination of asphalt cement properties by near infrared spectroscopy and chemometrics, *Petroleum Science and Technology*, Vol.22, No.5-6, pp.589-600.

Lin, Y.H., 2003. *Polymer viscoelasticity: basics, molecular theories, and experimentes*, World Scientific, Singapur.

Lin, M.S., Chaffin, J.M., Liu, M., Glover, C.J., Davison, R.R., Bullin, J.A., 1995. The effect of asphalt composition on the formation of asphaltenes and their contribution to asphalt viscosity, *Fuel Science and Technology International*, Vol.14, No.1-2, pp.139-162.

Lins, V.F.C., Araújo, M.F.A.S., Yoshida, M.I., Ferraz, V.P., Andrada, D.M., Lameiras, F.S., 2008. Photodegradation of hot-mix asphalt, *Fuel*, Vol. 87, No.15-16, p.3254-3261.

Liu, M., Lin, M.S., Chaffin, J.M., Davison, R.R., Glover, C.J., Bullin, J.A., 1998. Oxidation kinetics of asphalt Corbett fractions and compositional dependence of asphalt oxidation, *Pet. Sci. & Tech.*, Vol.16, p.827.

Liu, M., Lunsford, K.M., Davison, R.R., Glover, C.J.; Bullin, J.A., 1996. The kinetics of carbonyl formation in asphalt, *AIChE J.*, Vol.42, p.1069.

Lu, X., Isacson, U., 2002. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology, *Construction and Building Materials*, Vol.16, p.15-22.

Lu, X., Redelius, P., 2007. Effect of bitumen wax on asphalt mixture performance, *Construction and Building Materials*, Vol.21, No.11, November, pp.1961-1970.

Macarrone, S., Tiu, C., 1988. Rheological properties of service weathered road bitumens, *Rheologica Acta*, Vol.27, No.3, pp.311-319.

Mack, C.J., 1932. Colloid chemistry of asphalts, *Phys. Chem.*, Vol.36, pp.2901-2914.

Mack, C.J., 1965. An appraisal of failure in bituminous pavement, *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol.34, pp.234-247.

Majidzadeh, K., 1969. Rheological aspects of aging: Part II, Highway Research Record No.273, pp.28–41

Marasteanu, M.O., Anderson, D. A., 1999. Improved Model for Bitumens Rheological Characterization, Paper submitted to the Eurobitume Workshop on Performance-Related Properties for Bituminous Binders, Luxembourg, Sweden.

Martin, K.G., 1996. Influence of stabilizers on bitumen durability, Journal of Applied Chemistry, Vol.16, pp.97-202.

Masson, J.F., Polomark, G., Collins, P., 2005. Glass Transitions and Amorphous Phases in SBS-Bitumen Blends, Thermochimica Acta, Vol.436, pp.96-100.

Mastrofini, D., Scarsella, M., 2000. The application of rheology to the evaluation of bitumen ageing, Fuel, Vol.79, pp.1005–1015.

Michalica, P., Kazatchkov, I.B., Stastna, J., Zanzotto, L., 2008. Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins, Fuel, Vol.87, No.15-16, November, pp.3247-3253.

Michon, L., Hanquet, B., Diawara, B., Martin, D., Planche, J.P., 1997. Asphalt Study by Neuronal Networks. Correlation between Chemical and Rheological Properties, Energy & Fuels, Vol.11, No.6, pp.1188-1193.

Migliori, F., Corte, J.F., 1998. Comparative study of RTFOT and PAV aging simulation laboratory tests, Transportation Research Record, No.1638, pp.56-63.

Moavenzadeh, F., Stander, R.R., 1967. Effect of aging on flow properties of asphalt, Highway Research Record, No.178, pp.1-29.

Nellensteyn, F.J., 1924. The constitution of asphalt, *Inst. Petrol. Technol.*, Vol.10, pp.311-325.

Page, G.C., Murphy, K.H., Ruth, B.E., 1985. Asphalt binder hardening – Causes and effects, *Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol.54, pp.140-167.

Pal, R., Rhodes, E., 1989. Viscosity/Concentration relationship for emulsions, *J. Rheology*, Vol.33, p.1021.

Paulik, 1999. Transformation-Governed heating techniques in thermal analysis I, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, Vol.58, No.3, pp.711-723.

Pellinen, T.K., Witczak, M.W., Bonaquist, R.F., 2002. Asphalt mix master curve construction using sigmoidal fitting function with non-linear squares optimization technique. *Proceedings of 15th ASCE Engineering Mechanics Conference*, June 2-5, Columbia University, New York, p. 83-101.

Petersen, J.C., 1967. An infrared study of hydrogen bonding in asphalt. *Fuel*, Vol.46.

Petersen, J.C., 1982. Relationship Between Asphalt Chemical Composition and Performance Related Properties. *Proc., Ninth Annual Meeting of the Asphalt Emulsion Manufacturers Association*, Las Vegas, Nevada, March.

Petersen, J.C., 1984. Chemical composition of asphalt as related to asphalt durability: State of the art. *Transportation Research Record*, Vol.999, TRB, National Research Council, Washington, D.C., pp.13-30.

Petersen, J.C., 1986. Quantitative functional group analysis of asphalts using differential infrared spectrometry and selective chemical relations - Theory and Application, Transportation Research Record, Vol. 1096, p.1.

Petersen, J.C., 1993. Effects of physicochemical factors on asphalt oxidation kinetics, Transportation Research Record, Vol.1391, p.1.

Petersen, J.C., Barbour, F.A., Dorrence, S.M., 1975. Identification of dicarboxylic anhydrides in oxidized asphalts, Analytical Chemistry, Vol.47, p.107-111.

Petersen, J.C., Barbour, R.V., Dorrence, S.N., Barbour, F.A., Helm, R.V., 1971. Tentative identification of 2-quinolones in asphalt and their interaction with carboxylic acids present, Analytical Chemistry, Vol.43, pp.1491-1496.

Petersen, J.C., Branthaver, J.F., Robertson, R.E., Harnsberger, P.M., Duvall, J.J., Ensley, E.K., 1993. Effects of physicochemical factors on asphalt oxidation kinetics, Transportation Research Record, Vol. 1931, TRB, National Research Council, Washington, D.C., pp.1-10.

Petersen, J.C., Dorrence, S.M., Nazir, M., Plancher, H., Barbour, F.A., 1981. Oxidation of sulphur compounds in petroleum residues: Reactivity-structural relationships, American Chemical Society Division of petroleum Chemistry Preprints, Vol.26, No.4, p.898-906.

Petersen, J.C., Harnsberger, P.M., 1998. Dual oxidation mechanism and its interrelationships with asphalt composition on oxidative age hardening, Transportation Research Record, TRB, 1638, Paper No.98-0289. National Research Council, Washington, D.C., pp.47-54.

Petersen, J.C., Harnsberger, P.M., Robertson, R.E., 1996. Factors affecting the kinetics and mechanisms of asphalt oxidation and the relative effects of oxidation products on age hardening, American Chemical Society Division of Fuel Chemistry Preprints, Vol.41, No.4, p.1232-1244.

Petersen, J.C., Plancher, H., 1981. Quantitative determination of carboxylic acids and their salts and anhydrides in asphalts by selective chemical reactions and differential infrared spectrometry, Analytical Chemistry, Vol.53, p.786-789.

Petersen, J.C., Robertson, R.E., Branthaver, J.F., Harnsberger, P.M., Duvall, J.J., Kim, S.S., Anderson, A., Christensen, D.W., Bahia, H.U., 1994a. Binder characterization and evaluation, Vol.1, Strategic Highway Research Program, Report A-367, National Research Council, Washington D.C.

Pfeiffer, J.P., Saal, R.N.J., 1940. Asphaltic bitumen as colloidal system, Phys. Chem., Vol.44, pp.139-149.

Pink, H.S., Merz, R.E., Bosniak, D.S., 1980. Asphalt rheology: experimental determination of dynamic moduli at low temperature, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.49, pp.64-94.

Planche, J.P., Claudy, P.M., Létoffé, J.M., 1998. Using thermal analysis methods to better understand asphalt rheology, Thermochemica Acta, Vol.324, pp.223-227.

Redelius, P.G., 2000, Solubility parameters and bitumen, Fuel, Vol. 79, No. 1, pp. 27-35.

Reyes, F., 2008. Influencia de las condiciones ambientales de la ciudad de Bogotá sobre el módulo dinámico de mezclas densas en caliente, Universidad Católica de Colombia, pp. 45-56.

Reubush, S.D., 1999. Effects of storage on the linear viscoelastic response of polymer modified asphalt at intermediate to high temperatures, M.Sc. Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, Blacksburg, VA.

Robertson, R.E., Branthaver, J.F., Harnsberger, P.M., Petersen, J.C., Dorrence, S.M., McKay, J.F., Turner, T.F., Pauli, A.T., Huang, S.C., Huh, J.D., Tauer, J.E., Thomas, K.P., Netzel, D.A., Miknis, F.P., Williams, T., Duvall, J.J., Barbour, F.A., Wright, C., 2001, Fundamental Properties of Asphalts and Modified Asphalts, Volume I: Interpretive Report, FHWA-RD-99-212, U.S. Department of Transportation, Federal Highway Administration, McLean, VA.

Romberg, J.W., Traxler, R.N., 1947. Rheology of Asphalt, Journal of Colloid Science, Vol.2, p.33.

Rostler, F.S., Sternberg, H.W., 1949. Compounding rubber with petroleum products, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.41, p.598.

Rostler, F.S., White, R.M., 1962. Composition and change in composition of highway asphalts, 85-100 penetration grade, Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.31, p.35.

Rowe, G.M., Baumgardner, G., Sharrock, M.J., 2008. A generalized logistic function to describe the master curve stiffness properties of binder mastics and mixtures. 45th Petersen Asphalt Research Conference, Laramie, Wyoming, July 14-16. <http://www.abatech.com/documents/Master%20Curve.pdf>.

Ruan, Y., Davison, R.R., Glover, C.J., 2003. The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts, Fuel, Vol.82, No.14, October, pp.1763-1773.

Santarelli, M.L., Giavarini, C., 1994. Indagine su alcuni bitumi di produzione nazionale mediante termogravimetria, *Rivista dei Combustibili*, Vol.48, No.5, p.191.

Shen, J., Amirkhanian, S., Tang, B., 2007. Effects of rejuvenator on performance-based properties of rejuvenated asphalt binder and mixtures. *Construction and Building Materials*, Vol.21, No.5, May, pp.958-964.

Shenoy, A., 2000. Validating the generality and predictive ability of unified rheological curves for unmodified paving asphalts, *Construction and Building Materials*, Vol.14, No.6-7, September-October, pp.325-339.

Sheu, E., Storm, D., 1995. Colloidal properties of asphaltenes in organic solvents, En: *Asphaltenes: Fundamentals and Applications*, Eds. Eric Y. Sheu y Oliver C. Mullins, Plenum Press, New York.

Siddiqui, M.N., 2009., Effect of oxidation on the chemistry of asphalt and its fractions, *J. King. Univ.*, Vol.21 (Science), pp.25-31.

Siddiqui, M.N., Ali, M.F., 1999. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts, *Fuel*, Vol.178, p.1005-1015.

Sisko, A.W., Brunstrum, L.C. 1968. The Rheological Properties of Asphalts in Relation to Durability and Pavement Performance, *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol.37, pp.448-475.

Song, M., Hammiche, A., Pollock, H.M., Hourston, D.J., Reading, M., 1996. Modulated differential scanning calorimetry: 4. Miscibility and glass transition behavior in poly(methyl methacrylate) and poly(epichlorohydrin) blends, *Polymer*, Vol. 37, No. 25, pp. 5661-5665.

Sonibare, O.O., Egashira, R., Adedosu, T.A., 2003. Thermo-oxidative reactions of Nigerian oil sand bitumen, *Thermochimica Acta*, Vol.405, pp.195-205.

Sorrel, T.N., 2006. Organic chemistry, University Science Books, Sausalito, California, United States.

Speight, J., 2007. The chemistry and technology of petroleum, 4th Ed., Taylor and Francis Group, New York.

Sperling, L.H., 1992. Introduction to Physical Polymer Science, 2nd Edition, Wiley, New York.

Stastna, J., Zanzotto, L., Kennepohl, G., 1996. Dynamic material functions and the structure of asphalts, *Transportation Research Record*, No.1535, pp.3–9.

Strieter, O.G., Snoke, H.R., 1936. A modified accelerated weathering test for asphalts and other materials, *Journal of the Research of the National Bureau of Standards*, Vol.16, p.481.

Tobolosky, A.V., 1956. Stress Relaxation Studies of the Viscoelastic Properties of Polymers." *Journal of Applied Physics*, Vol. 27, No. 7, 673-685.

Tobolosky, A., Eyring, H.J., 1943. Mechanical properties of polymeric materials, *Journal of Chemical Physics*, Vol.11, pp.125-134.

Toft Sorensen, O., Rouquerol, J., 2003. Simple controlled thermal analysis. Origins, goals, multiple forms, applications and future, Kluwer Academic Publishers.

Traxler, R.N., 1947. Review of the rheology of bituminous materials, *Journal of Colloidal Science*, Vol.2, p.49.

Traxler, R.N., 1960. Relation between hardening and composition of asphalt, Preprints, Division of Petroleum Chemistry, American Chemical Society, Vol.5, No.4, p.A71-A77.

Traxler, R.N., 1963. Durability of asphalt cements. Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.32, pp.44-63.

Traxler, R.N., Schweyer, H.E., 1953. How to make component analysis, Oil and Gas Journal, Vol.52, p.158.

Turner, T.F., Branthaver, J.F., 1997. DSC Studies of Asphalts and Asphalt, En: Asphalt science and technology, Ed. Arthur M. Usmani, Marcel Dekker, New York.

Van Gooswilligen, E.H., Berger, H., De Bats, F.Th. 1985. Oxidation of bitumens in various tests, Proc. European Bitumen Conference, pp.95-101.

Van Oort, W.P., 1956. Durability of asphalt, its aging in the dark, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.48, p.1196.

Verhasselt, A.F., Choquest, F.S., 1993. Comparing field and laboratory aging of bitumens on a kinetic basis, Transportation Research Record, Vol.1391, p.30.

Vinogradov, G.V., Isayev, A.I., Zolotarev, V.A., Verebskaya, E.A., 1977. Rheological properties of asphalt binders, Rheologica Acta, Vol.16, No.3, pp.266-281.

Ward, I.M., Sweeney, J., 2004. An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Chichester, England.

Wiehe, I.A., Kennedy, R.J., 2000. The oil compatibility model and crude oil incompatibility, *Energy Fuels*, Vol. 14, No. 1, pp.56-59.

Wu, S.P., Pang, L., Zhu, G.H., 2008. The effect of ageing on rheological properties and chemical conversions of asphalts, *Key Engineering Materials*, Vol.385-387, p.481- 484.

Wunderlich, B., 1990. *Thermal Analysis*, Academic Press, San Diego.

Yan, F., 2006. Study of aging kinetics of Saudi Arabian paving asphalt, *Petroleum Science and Technology*, Vol.24, No.7, July, pp.779-788.

Yang, P.W., Mantsch, H.H., Kotlyar, L.S., Woods, J.R., 1988. Characterization of Athabasca tar sand maltenes by diffuse reflectance infrared spectroscopy, *Energy Fuels*, Vol.2, p.26-31.

Yen, T.F., Chilingarian, G.V., 2000. *Asphaltenes and asphalts 2*, Elsevier.

Yen, T.F., Wu, W.H., Chilingarian, G.V., 1984. A study of the structure of petroleum asphaltene by proton nuclear magnetic resonance, *Energy Sources*, Vol.7, No.3, p.273-302.

Yi-Quiu, T., Jia-Ni, W., Zhong-Liang, F., Xing-Ye, Z., 2007. Influence and mechanism of ultraviolet aging on bitumen performance, 26th Southern African Transport Conference, July 9-12, Pretoria, South Africa.

Yussof, N.I.Md., Airey, G.D., Hainin, M.R., 2010. Predictability of complex modulus using rheological models, *Asian Journal of Scientific Research*, Vol.3 No.1, p.18-30.

Zanzotto, L., 2001. Paving asphalts: origins, properties, manufacture and use, Disponible en: whatiscivilengineering.csce.ca/PowerPoint/ZanzottoAsphalt.ppt

Zanzotto, L., Stastna, J., Ho, K., 1996. Characterization of Regular and Modified Bitumens via their Complex Modulus, Journal of Applied Polymer Science, Vol.59, No.12, pp.1897-1896.

Zoorob, S.E., Airey, G.D., 2005., An investigation into the effect of composition on performance of penetration grade road bitumens, Part 1: SARA Analysis, 3rd International SIIV Congress, Italy, Bari.

ANEXOS

Anexo No. A Comparación entre gráficas experimentales y estimadas de Módulo Complejo $|G^*|$ y ángulo de fase δ , según el modelo de Christensen-Anderson

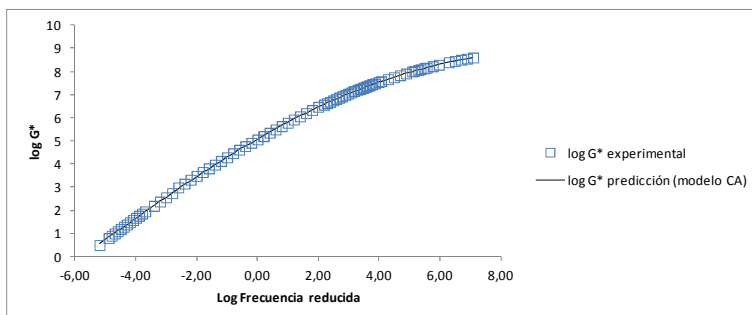


Figura A.1. Comparación del logaritmo del módulo complejo ($\log G^*$) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto APIAY Inicial

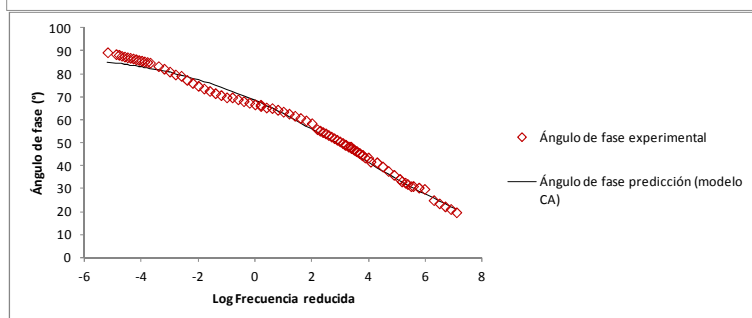


Figura A.2. Comparación del ángulo de fase (δ) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto APIAY Inicial

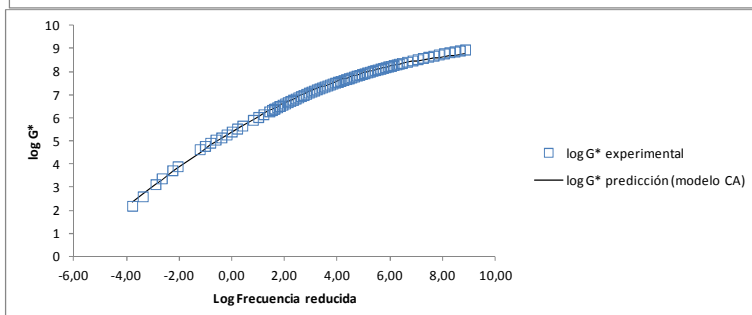


Figura A.3. Comparación del logaritmo del módulo complejo ($\log G^*$) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto APIAY envejecido en RTFOT

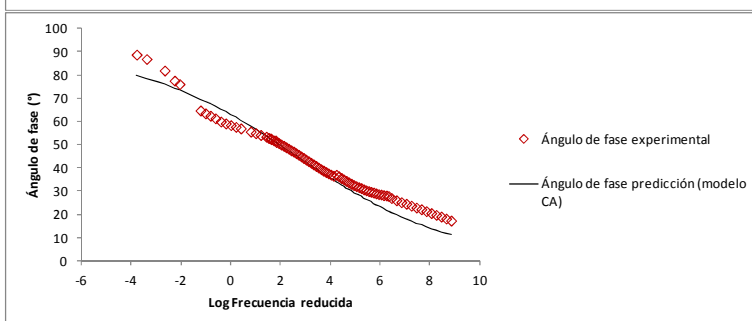


Figura A.4. Comparación del ángulo de fase (δ) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto APIAY envejecido en RTFOT

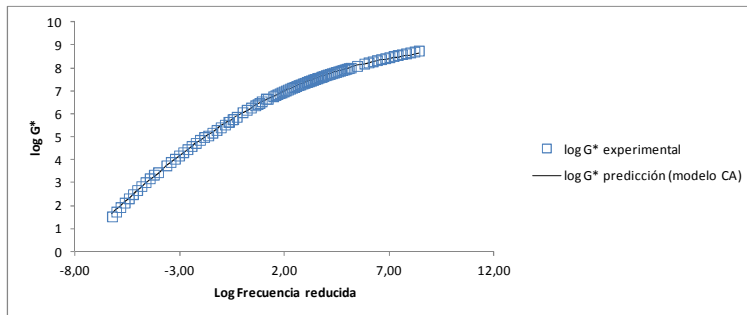


Figura A.5. Comparación del logaritmo del módulo complejo ($\log G^*$) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto APIAY envejecido en RTFOT+PAV

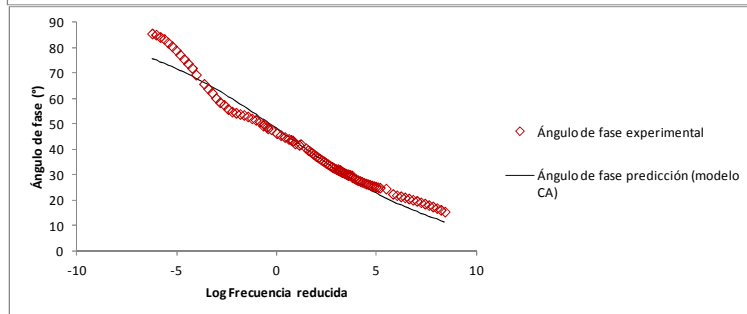


Figura A.6. Comparación del ángulo de fase (δ) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto APIAY envejecido en RTFOT+PAV

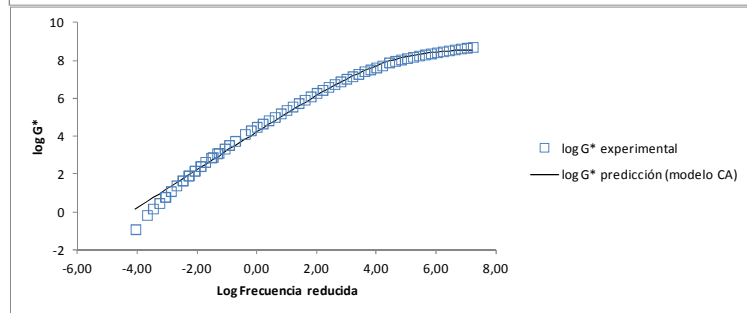


Figura A.7. Comparación del logaritmo del módulo complejo ($\log G^*$) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BARRANCABERMEJA Inicial

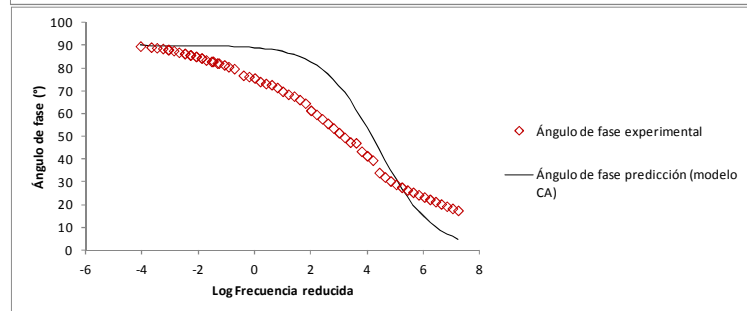


Figura A.8. Comparación del ángulo de fase (δ) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BARRANCABERMEJA Inicial

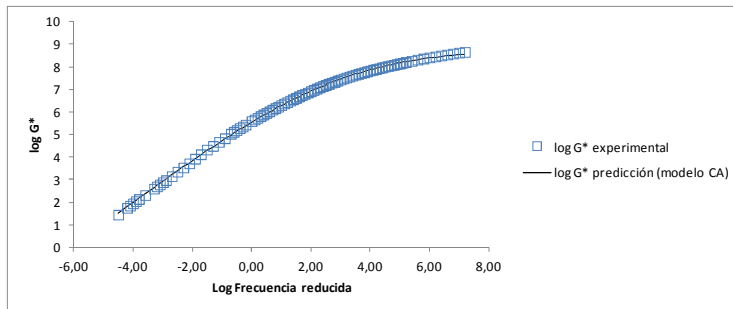


Figura A.9. Comparación del logaritmo del módulo complejo ($\log G^*$) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BARRANCABERMEJA envejecido en RTFOT

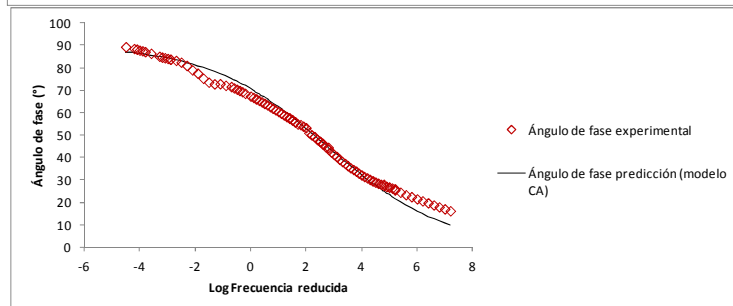


Figura A.10. Comparación del ángulo de fase (δ) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BARRANCABERMEJA envejecido en RTFOT

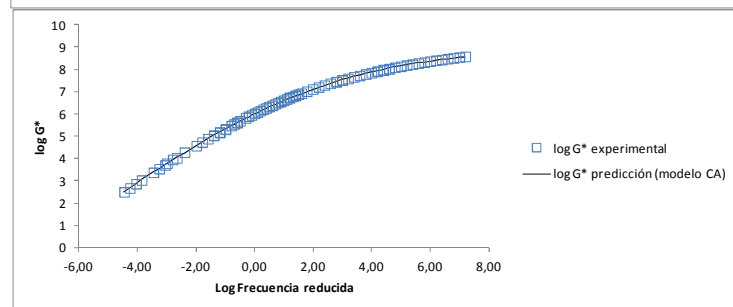


Figura A.11. Comparación del logaritmo del módulo complejo ($\log G^*$) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BARRANCABERMEJA envejecido en RTFOT+PAV

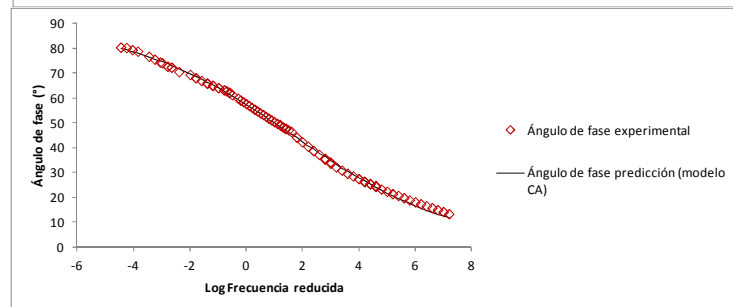


Figura A.12. Comparación del ángulo de fase (δ) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BARRANCABERMEJA envejecido en RTFOT+PAV

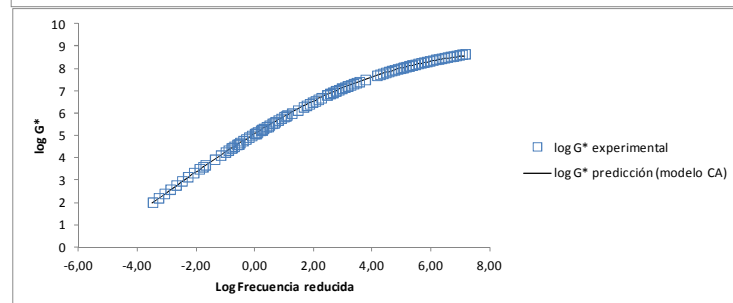


Figura A.13. Comparación del logaritmo del módulo complejo ($\log G^*$) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BOSCÁN Inicial

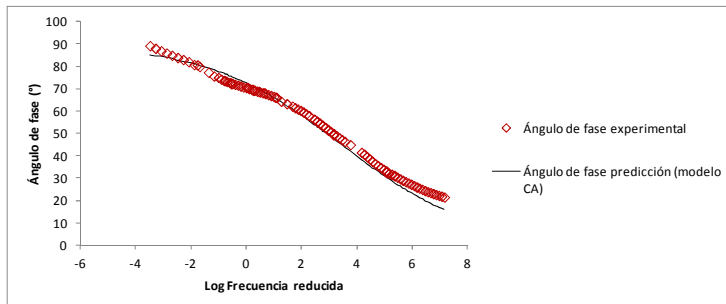


Figura A.14. Comparación del ángulo de fase (δ) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BOSCÁN Inicial

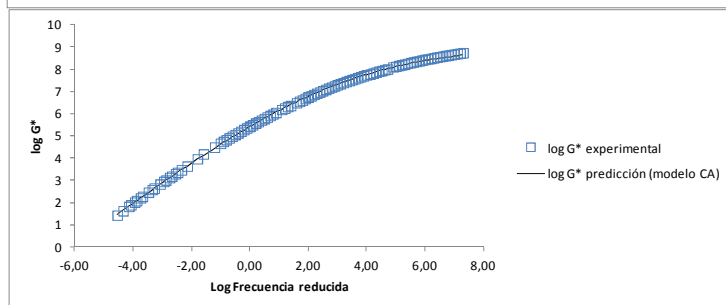


Figura A.15. Comparación del logaritmo del módulo complejo ($\log G^*$) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BOSCÁN envejecido en RTFOT

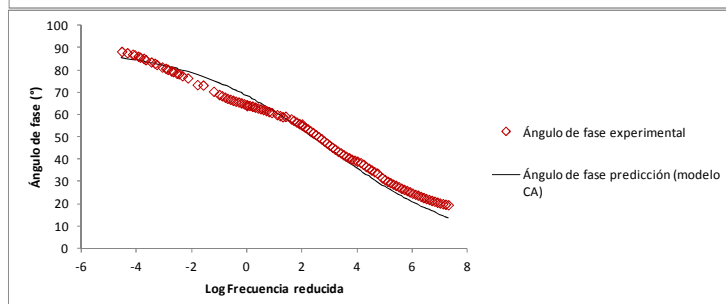


Figura A.16. Comparación del ángulo de fase (δ) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BOSCÁN envejecido en RTFOT

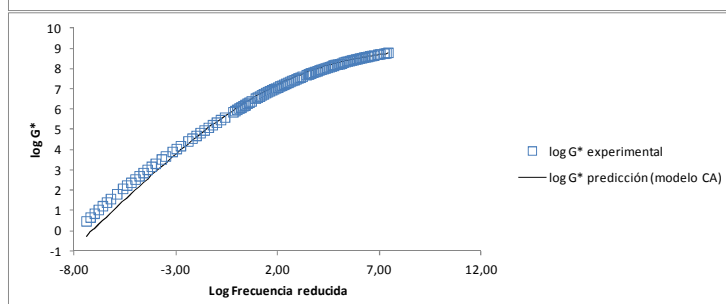


Figura A.17. Comparación del logaritmo del módulo complejo ($\log G^*$) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BOSCÁN envejecido en RTFOT+PAV

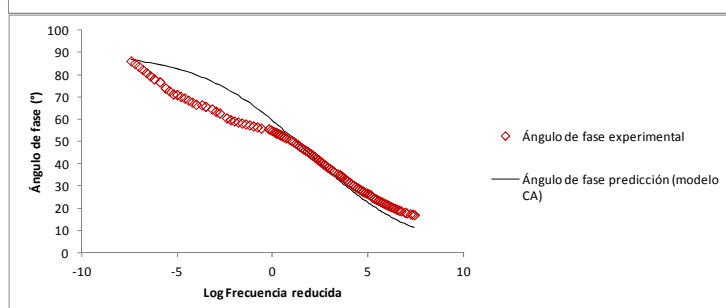


Figura A.18. Comparación del ángulo de fase (δ) observado y predicho según el modelo de Christensen-Anderson para el asfalto BOSCÁN envejecido en RTFOT+PAV

Anexo No. B Análisis MDSC de maltenos

Tabla B.1. Características de la región de transición vítrea de los maltenos en sus tres estados de envejecimiento.

Maltenos	Estado	Tg (°C)	D.E.	Inicio (°C)	D.E.	Final (°C)	D.E.	ΔTg (°C)	D.E.
Apiay	Original	-28,67		-43,48		-13,86		29,62	
	RTFOT	-35,21		-49,64		-20,77		28,27	
	RTFOT+PAV	-28,32		-42,79		-13,84		28,95	
Barrancabermeja	Original	-31,53		-49,81		-13,24		36,57	
	RTFOT	-25,58		-45,16		-6,00		39,16	
	RTFOT+PAV	-23,07		-42,31		-3,82		38,49	
Boscán	Original	-27,24		-43,24		-11,23		32,01	
	RTFOT	-25,34		-41,81		-8,87		32,94	
	RTFOT+PAV	-31,08		-49,27		-12,88		36,39	

Tg = Temperatura de transición vítrea ; ΔTg = extensión de la región de transición vítrea

Anexo No. C Análisis de regresión múltiple para la obtención de correlaciones estadísticas

Multiple Regression - log wcTd

Dependent variable: log wcTd

Independent variables:

A
Al
S=O
OH

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	-16,1115	5,32511	-3,02558	0,0192
Al	30,4219	8,62631	3,52664	0,0096

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	6,60986	1	6,60986	12,44	0,0096
Residual	3,72022	7	0,531459		
Total (Corr.)	10,3301	8			

R-squared = 63,9866 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 58,8418 percent

Standard Error of Est. = 0,729013

Mean absolute error = 0,538099

Durbin-Watson statistic = 3,25811 (P=0,9899)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,680702

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 1,29126

Step 1:

Adding variable Al with P-to-enter =0,00964123

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 63,99% Adjusted R-squared = 58,84% MSE = 0,531459

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between log wcTd and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\log \text{wcTd} = -16,1115 + 30,4219 \cdot \text{Al}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 63,9866% of the variability in log wcTd. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 58,8418%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,729013. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,538099 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0096, belonging to AI. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - R

Dependent variable: R

Independent variables:

A
PA
Ic
AI
Br
CI

		Standard	T	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	1,68861	0,714092	2,36469	0,0559
A	0,0903188	0,0191143	4,7252	0,0032
CI	-88,0478	29,9218	-2,9426	0,0259

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	2,35052	2	1,17526	19,84	0,0023
Residual	0,35537	6	0,0592283		
Total (Corr.)	2,70589	8			

R-squared = 86,8668 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 82,4891 percent
Standard Error of Est. = 0,243369
Mean absolute error = 0,167585
Durbin-Watson statistic = 2,08258 (P=0,3053)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,102278

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 0,338236

Step 1:

Adding variable A with P-to-enter =0,00629915

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 67,91% Adjusted R-squared = 63,33% MSE = 0,124031

Step 2:

Adding variable CI with P-to-enter =0,0258603

2 variables in the model. 6 d.f. for error.

R-squared = 86,87% Adjusted R-squared = 82,49% MSE = 0,0592283

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between R and 6 independent variables. The equation of the fitted model is

$$R = 1,68861 + 0,0903188 \cdot A - 88,0478 \cdot CI$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 86,8668% of the variability in R. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 82,4891%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,243369. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,167585 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0259, belonging to CI. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Gg

Dependent variable: Gg

Independent variables:

Ic

CI

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	1,24E9	2,05683E8	6,02869	0,0003

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0	0			
Residual	3,046E18	8	3,8075E17		
Total (Corr.)	3,046E18	8			

R-squared = 0 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 0 percent
 Standard Error of Est. = 6,17049E8
 Mean absolute error = 4,35556E8
 Durbin-Watson statistic = 0,822882 (P=0,0367)
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,301215

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 3,8075E17

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Gg and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

Gg = 1,24E9

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 0,0% of the variability in Gg. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 0,0%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 6,17049E8. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 4,35556E8 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is less than 0,05, there is an indication of possible serial correlation at the 95,0% confidence level. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern that can be seen.

MODELO STASTNA ZANZOTTO KENNEPOHL

Multiple Regression - Log lambda1

Dependent variable: Log lambda1

Independent variables:

PA

Ic

Ar

Cl

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	-4,73025	1,97042	-2,40063	0,0474
CI	-320,189	110,169	-2,90634	0,0228

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	7,17645	1	7,17645	8,45	0,0228
Residual	5,94724	7	0,849606		
Total (Corr.)	13,1237	8			

R-squared = 54,6832 percent
 R-squared (adjusted for d.f.) = 48,2093 percent
 Standard Error of Est. = 0,921741
 Mean absolute error = 0,700726
 Durbin-Watson statistic = 1,81945 (P=0,2569)
 Lag 1 residual autocorrelation = 0,0715757

Stepwise regression

Method: forward selection
 P-to-enter: 0,05
 P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.
 R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 1,64046

Step 1:

Adding variable CI with P-to-enter =0,0227791
 1 variables in the model. 7 d.f. for error.
 R-squared = 54,68% Adjusted R-squared = 48,21% MSE = 0,849606

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Log lambda1 and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Log lambda1} = -4,73025 - 320,189 \cdot \text{CI}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 54,6832% of the variability in Log lambda1. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 48,2093%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,921741. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,700726 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the

order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0228, belonging to Cl. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Log lambda3

Dependent variable: Log lambda3

Independent variables:

C=O

S=O

OH

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	-6,10822	0,326099	-18,7312	0,0000
S=O	95,7496	23,7973	4,02355	0,0050

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	2,71576	1	2,71576	16,19	0,0050
Residual	1,17428	7	0,167754		
Total (Corr.)	3,89004	8			

R-squared = 69,8132 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 65,5008 percent

Standard Error of Est. = 0,409578

Mean absolute error = 0,288594

Durbin-Watson statistic = 1,477 (P=0,2149)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,200676

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 0,486255

Step 1:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,00503686

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 69,81% Adjusted R-squared = 65,50% MSE = 0,167754

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Log lambda3 and 3 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Log lambda3} = -6,10822 + 95,7496 \cdot S=O$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 69,8132% of the variability in Log lambda3. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 65,5008%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,409578. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,288594 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0050, belonging to S=O. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Log lambda4

Dependent variable: Log lambda4

Independent variables:

Al
C=O
S=O
OH

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	-5,20396	0,516501	-10,0754	0,0000
S=O	159,297	37,692	4,2263	0,0039

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	7,51684	1	7,51684	17,86	0,0039
Residual	2,94587	7	0,420838		
Total (Corr.)	10,4627	8			

R-squared = 71,8441 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 67,8218 percent
Standard Error of Est. = 0,64872
Mean absolute error = 0,490396
Durbin-Watson statistic = 1,69233 (P=0,3251)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0501082

Stepwise regression

Method: forward selection
P-to-enter: 0,05
P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 1,30784

Step 1:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,00390601

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 71,84% Adjusted R-squared = 67,82% MSE = 0,420838

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Log lambda4 and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Log lambda4} = -5,20396 + 159,297 \cdot S=O$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 71,8441% of the variability in Log lambda4. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 67,8218%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,64872. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,490396 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0039, belonging to S=O. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Log lambda5

Dependent variable: Log lambda5

Independent variables:

A
NA
Ic
Al
S=O

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	-6,84002	0,664926	-10,2869	0,0000
A	0,169383	0,0344752	4,91319	0,0027
S=O	125,788	26,2347	4,79472	0,0030

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	12,2731	2	6,13653	32,61	0,0006
Residual	1,12914	6	0,188191		
Total (Corr.)	13,4022	8			

R-squared = 91,5749 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 88,7666 percent
Standard Error of Est. = 0,43381
Mean absolute error = 0,293932
Durbin-Watson statistic = 1,65167 (P=0,2309)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,0604761

Stepwise regression

Method: forward selection
P-to-enter: 0,05
P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.
R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 1,67528

Step 1:

Adding variable AI with P-to-enter =0,00503982
1 variables in the model. 7 d.f. for error.
R-squared = 69,81% Adjusted R-squared = 65,50% MSE = 0,57805

Step 2:

Adding variable A with P-to-enter =0,0316608
2 variables in the model. 6 d.f. for error.
R-squared = 86,85% Adjusted R-squared = 82,46% MSE = 0,293789

Step 3:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,0486524
3 variables in the model. 5 d.f. for error.
R-squared = 94,39% Adjusted R-squared = 91,03% MSE = 0,150348

Step 4:

Removing variable AI with P-to-remove =0,173965
2 variables in the model. 6 d.f. for error.
R-squared = 91,57% Adjusted R-squared = 88,77% MSE = 0,188191

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Log lambda5 and 5 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Log lambda5} = -6,84002 + 0,169383 \cdot A + 125,788 \cdot S=O$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 91,5749% of the variability in Log lambda5. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 88,7666%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,43381. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,293932 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0030, belonging to S=O. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Log lambda6

Dependent variable: Log lambda6

Independent variables:

A
Ic
Al
S=O

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	-7,38196	0,921775	-8,00842	0,0002
A	0,299522	0,0477923	6,26716	0,0008
S=O	164,344	36,3688	4,51881	0,0040

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	29,5457	2	14,7729	40,85	0,0003
Residual	2,16997	6	0,361661		
Total (Corr.)	31,7157	8			

R-squared = 93,1581 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 90,8774 percent
Standard Error of Est. = 0,601383
Mean absolute error = 0,417464
Durbin-Watson statistic = 1,50238 (P=0,1680)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,180408

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 3,96446

Step 1:

Adding variable A with P-to-enter =0,0050004

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 69,87% Adjusted R-squared = 65,57% MSE = 1,36499

Step 2:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,00402265

2 variables in the model. 6 d.f. for error.

R-squared = 93,16% Adjusted R-squared = 90,88% MSE = 0,361661

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Log lambda6 and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Log lambda6} = -7,38196 + 0,299522 \cdot A + 164,344 \cdot S=O$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 93,1581% of the variability in Log lambda6. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 90,8774%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,601383. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,417464 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0040, belonging to S=O. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Log lambda7

Dependent variable: Log lambda7

Independent variables:

A
NA
AI
C=O
S=O

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	16,4865	3,39161	4,86097	0,0083
NA	-0,743386	0,0693838	-10,7141	0,0004
AI	15,644	5,63185	2,77777	0,0499
C=O	-4,49946	0,815254	-5,51908	0,0053
S=O	278,925	29,792	9,36241	0,0007

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	27,3789	4	6,84473	91,28	0,0003
Residual	0,299945	4	0,0749864		
Total (Corr.)	27,6789	8			

R-squared = 98,9163 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 97,8327 percent
Standard Error of Est. = 0,273836
Mean absolute error = 0,163351
Durbin-Watson statistic = 2,74716 (P=0,7254)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,497263

Stepwise regression

Method: forward selection
P-to-enter: 0,05
P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.
R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 3,45986

Step 1:

Adding variable NA with P-to-enter =0,00681133
1 variables in the model. 7 d.f. for error.
R-squared = 67,22% Adjusted R-squared = 62,54% MSE = 1,29602

Step 2:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,0091484
2 variables in the model. 6 d.f. for error.
R-squared = 90,32% Adjusted R-squared = 87,09% MSE = 0,446662

Step 3:

Adding variable C=O with P-to-enter =0,0239436
3 variables in the model. 5 d.f. for error.
R-squared = 96,83% Adjusted R-squared = 94,92% MSE = 0,175708

Step 4:

Adding variable AI with P-to-enter =0,0499315
4 variables in the model. 4 d.f. for error.
R-squared = 98,92% Adjusted R-squared = 97,83% MSE = 0,0749864

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Log lambda7 and 5 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Log lambda7} = 16,4865 - 0,743386 \cdot \text{NA} + 15,644 \cdot \text{AI} - 4,49946 \cdot \text{C=O} + 278,925 \cdot \text{S=O}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 98,9163% of the variability in Log lambda7. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 97,8327%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,273836. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,163351 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0499, belonging to AI. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Log lambda8

Dependent variable: Log lambda8

Independent variables:

A
NA
AI
C=O
S=O

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	20,3117	4,89995	4,14528	0,0043
NA	-0,521857	0,155321	-3,35986	0,0121

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	15,3635	1	15,3635	11,29	0,0121
Residual	9,52678	7	1,36097		
Total (Corr.)	24,8903	8			

R-squared = 61,725 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 56,2571 percent

Standard Error of Est. = 1,16661

Mean absolute error = 0,790763

Durbin-Watson statistic = 2,70105 (P=0,8301)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,391906

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 3,11129

Step 1:

Adding variable NA with P-to-enter =0,0120866

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 61,72% Adjusted R-squared = 56,26% MSE = 1,36097

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Log lambda8 and 5 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Log lambda8} = 20,3117 - 0,521857 \cdot \text{NA}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 61,725% of the variability in Log lambda8. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 56,2571%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 1,16661. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,790763 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0121, belonging to NA. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - log ETA

Dependent variable: log ETA

Independent variables:

NA
Al
C=O
S=O
OH
A

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	2,53202	0,196531	12,8836	0,0001
C=O	0,752469	0,206268	3,64802	0,0148
S=O	91,6	8,22556	11,136	0,0001
A	0,103204	0,00869203	11,8734	0,0001

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	7,27657	3	2,42552	209,88	0,0000
Residual	0,0577833	5	0,0115567		
Total (Corr.)	7,33435	8			

R-squared = 99,2122 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 98,7394 percent
Standard Error of Est. = 0,107502
Mean absolute error = 0,0644926
Durbin-Watson statistic = 2,99941 (P=0,8353)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,577631

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 0,916794

Step 1:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,00411191

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 71,44% Adjusted R-squared = 67,37% MSE = 0,299194

Step 2:

Adding variable A with P-to-enter =0,000335196

2 variables in the model. 6 d.f. for error.

R-squared = 97,12% Adjusted R-squared = 96,15% MSE = 0,0352633

Step 3:

Adding variable C=O with P-to-enter =0,014779

3 variables in the model. 5 d.f. for error.

R-squared = 99,21% Adjusted R-squared = 98,74% MSE = 0,0115567

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between log ETA and 6 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\log \text{ETA} = 2,53202 + 0,752469 \cdot \text{C=O} + 91,6 \cdot \text{S=O} + 0,103204 \cdot \text{A}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 99,2122% of the variability in log ETA. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 98,7394%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,107502. This value can be used to construct prediction

limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,0644926 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0148, belonging to C=O. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Lambda1

Dependent variable: Lambda1

Independent variables:

PA
Ic
Ar
Br
Cl

		Standard	T	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-5,71848E-10	0		
Ic	1,82625E-9	0		

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0	1	0		
Residual	0	7	0		
Total (Corr.)	0	8			

R-squared = 100,0 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 0 percent

Standard Error of Est. = 0

Mean absolute error = 1,59952E-10

Durbin-Watson statistic = 2,4362 (P=0,6943)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,359265

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 0

Step 1:

Adding variable Ic with P-to-enter =0,0218477

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 55,18% Adjusted R-squared = 48,78% MSE = 0

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Lambda1 and 5 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Lambda1} = -5,71848\text{E-}10 + 1,82625\text{E-}9 \cdot \text{Ic}$$

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 100,0% of the variability in Lambda1. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 0,0%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,0. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 1,59952E-10 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

Multiple Regression - Log lambda 1

Dependent variable: Log lambda 1

Independent variables:

PA
Ic
Ar
Cl

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	-4,73025	1,97042	-2,40063	0,0474
Cl	-320,189	110,169	-2,90634	0,0228

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	7,17645	1	7,17645	8,45	0,0228
Residual	5,94724	7	0,849606		
Total (Corr.)	13,1237	8			

R-squared = 54,6832 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 48,2093 percent

Standard Error of Est. = 0,921741

Mean absolute error = 0,700726

Durbin-Watson statistic = 1,81945 (P=0,2569)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,0715757

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 1,64046

Step 1:

Adding variable CI with P-to-enter =0,0227791

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 54,68% Adjusted R-squared = 48,21% MSE = 0,849606

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Log lambda 1 and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

Log lambda 1 = -4,73025 - 320,189*CI

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 54,6832% of the variability in Log lambda 1. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 48,2093%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,921741. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,700726 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0228, belonging to CI. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Simple Regression - Lambda2 vs. OH

Dependent variable: Lambda2

Independent variable: OH

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>		<i>M.A.D.</i>
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>	<i>Estimate</i>
Intercept	-1,29096E-7	0			-1,45048E-7
Slope	0,00000660869	0			0,00000660869

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	0	1	0		
Residual	0	7	0		
Total (Corr.)	0	8			

Correlation Coefficient = 0,605112

R-squared = 36,6161 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 27,5612 percent

Standard Error of Est. = 0

Mean absolute error = 6,57358E-8

Durbin-Watson statistic = 1,27857 (P=0,1091)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,295942

Mean absolute deviation = 6,39634E-8

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between Lambda2 and OH. The equation of the fitted model is

$$\text{Lambda2} = -1,29096\text{E-}7 + 0,00000660869 \cdot \text{OH}$$

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 36,6161% of the variability in Lambda2. The correlation coefficient equals 0,605112, indicating a moderately strong relationship between the variables.

The mean absolute error (MAE) of 6,57358E-8 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

The model has also been fit using a method that is more resistant to outliers than least squares. Using this method, the equation of the fitted model is:

$$\text{Lambda2} = -1,45048\text{E-}7 + 0,00000660869 \cdot \text{OH}$$

Cannot compute Studentized residuals.

Multiple Regression - Lambda3

Dependent variable: Lambda3

Independent variables:

Ar
Al
S=O
OH

		Standard	T	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-0,0000444275	0,0000254082	-1,74855	0,1239
S=O	0,00630907	0,00185418	3,40262	0,0114

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	1,17909E-8	1	1,17909E-8	11,58	0,0114
Residual	7,12883E-9	7	1,0184E-9		
Total (Corr.)	1,89198E-8	8			

R-squared = 62,3207 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 56,938 percent
Standard Error of Est. = 0,0000319124
Mean absolute error = 0,0000240097
Durbin-Watson statistic = 1,90668 (P=0,4491)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,107607

Stepwise regression

Method: forward selection
P-to-enter: 0,05
P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.
R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 2,36497E-9

Step 1:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,0114017
1 variables in the model. 7 d.f. for error.
R-squared = 62,32% Adjusted R-squared = 56,94% MSE = 1,0184E-9

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Lambda3 and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Lambda3} = -0,0000444275 + 0,00630907 \cdot \text{S=O}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 62,3207% of the variability in Lambda3. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 56,938%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,0000319124. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,0000240097 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0114, belonging to S=O. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Lambda4

Dependent variable: Lambda4

Independent variables:

Ic

S=O

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	0,00627417	0,00451095	1,39087	0,2017

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	0	0			
Residual	0,00146511	8	0,000183138		
Total (Corr.)	0,00146511	8			

R-squared = 0 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 0 percent

Standard Error of Est. = 0,0135329

Mean absolute error = 0,00873593

Durbin-Watson statistic = 2,43219 (P=0,7256)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,23412

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 0,000183138

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Lambda4 and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

Lambda4 = 0,00627417

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 0,0% of the variability in Lambda4. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 0,0%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,0135329. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,00873593 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

Simple Regression - Lambda5 vs. Ic

Dependent variable: Lambda5

Independent variable: Ic

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>		<i>M.A.D.</i>
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>	<i>Estimate</i>
Intercept	-1,35541	0,801306	-1,6915	0,1346	-0,0244957
Slope	3,61173	1,69332	2,13293	0,0704	0,0808668

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	1,92568	1	1,92568	4,55	0,0704
Residual	2,96298	7	0,423282		
Total (Corr.)	4,88865	8			

Correlation Coefficient = 0,627621

R-squared = 39,3908 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 30,7323 percent

Standard Error of Est. = 0,650601

Mean absolute error = 0,404755

Durbin-Watson statistic = 2,12248 (P=0,4945)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,131759

Mean absolute deviation = 0,284512

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between Lambda5 and Ic. The equation of the fitted model is

$$\text{Lambda5} = -1,35541 + 3,61173 \cdot \text{Ic}$$

Since the P-value in the ANOVA table is greater or equal to 0,05, there is not a statistically significant relationship between Lambda5 and Ic at the 95,0% or higher confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 39,3908% of the variability in Lambda5. The correlation coefficient equals 0,627621, indicating a moderately strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,650601. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 0,404755 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

The model has also been fit using a method that is more resistant to outliers than least squares. Using this method, the equation of the fitted model is:

$$\text{Lambda5} = -0,0244957 + 0,0808668 \cdot \text{Ic}$$

Simple Regression - Lambda6 vs. Ic

Dependent variable: Lambda6

Independent variable: Ic

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	<i>Least Squares</i>	<i>Standard</i>	<i>T</i>		<i>M.A.D.</i>
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>	<i>Estimate</i>
Intercept	-3516,1	2086,64	-1,68505	0,1358	-41,8959
Slope	9367,8	4409,49	2,12446	0,0713	124,121

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	1,29547E7	1	1,29547E7	4,51	0,0713
Residual	2,00922E7	7	2,87031E6		
Total (Corr.)	3,30468E7	8			

Correlation Coefficient = 0,626107

R-squared = 39,201 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 30,5154 percent

Standard Error of Est. = 1694,2

Mean absolute error = 1047,34

Durbin-Watson statistic = 2,13605 (P=0,5034)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,135017

Mean absolute deviation = 745,446

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between Lambda6 and Ic. The equation of the fitted model is

$$\text{Lambda6} = -3516,1 + 9367,8 \cdot \text{Ic}$$

Since the P-value in the ANOVA table is greater or equal to 0,05, there is not a statistically significant relationship between Lambda6 and Ic at the 95,0% or higher confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 39,201% of the variability in Lambda6. The correlation coefficient equals 0,626107, indicating a moderately strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 1694,2. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 1047,34 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

The model has also been fit using a method that is more resistant to outliers than least squares. Using this method, the equation of the fitted model is:

$$\text{Lambda6} = -41,8959 + 124,121 \cdot \text{Ic}$$

Multiple Regression - Lambda7

Dependent variable: Lambda7

Independent variables:

NA

C=O

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	689635,	185712,	3,71346	0,0075
NA	-21163,1	5886,8	-3,59501	0,0088

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	2,52666E10	1	2,52666E10	12,92	0,0088
Residual	1,3685E10	7	1,955E9		
Total (Corr.)	3,89516E10	8			

R-squared = 64,8667 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 59,8476 percent

Standard Error of Est. = 44215,4

Mean absolute error = 31203,7

Durbin-Watson statistic = 2,01022 (P=0,4243)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,164158

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 4,86894E9

Step 1:

Adding variable NA with P-to-enter =0,00879816

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 64,87% Adjusted R-squared = 59,85% MSE = 1,955E9

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Lambda7 and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$\text{Lambda7} = 689635, - 21163,1 \cdot \text{NA}$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 64,8667% of the variability in Lambda7. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 59,8476%. The standard error of the estimate shows

the standard deviation of the residuals to be 44215,4. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 31203,7 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0088, belonging to NA. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - Lambda8

Dependent variable: Lambda8

Independent variables:

NA

C=O

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	4,3506E7	1,16071E7	3,74822	0,0072
NA	-1,33433E6	367927,	-3,62662	0,0084

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	1,00442E14	1	1,00442E14	13,15	0,0084
Residual	5,34577E13	7	7,63682E12		
Total (Corr.)	1,539E14	8			

R-squared = 65,2646 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 60,3024 percent

Standard Error of Est. = 2,76348E6

Mean absolute error = 1,94337E6

Durbin-Watson statistic = 1,99073 (P=0,4120)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,153962

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 1,92375E13

Step 1:

Adding variable NA with P-to-enter =0,00843566

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 65,26% Adjusted R-squared = 60,30% MSE = 7,63682E12

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Lambda8 and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{Lambda8} = 4,3506\text{E}7 - 1,33433\text{E}6 \cdot \text{NA}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 65,2646% of the variability in Lambda8. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 60,3024%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 2,76348E6. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 1,94337E6 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0084, belonging to NA. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - ETA

Dependent variable: ETA

Independent variables:

A
NA
C=O
S=O

		Standard	T	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-8,70503E7	2,24237E7	-3,88207	0,0082
A	3,77659E6	1,16263E6	3,24833	0,0175
S=O	2,53795E9	8,84729E8	2,86861	0,0285

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	5,55323E15	2	2,77662E15	12,97	0,0066
Residual	1,28415E15	6	2,14025E14		
Total (Corr.)	6,83739E15	8			

R-squared = 81,2187 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 74,9582 percent

Standard Error of Est. = 1,46296E7

Mean absolute error = 9,64306E6

Durbin-Watson statistic = 2,1326 (P=0,4883)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,214552

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 8,54673E14

Step 1:

Adding variable A with P-to-enter =0,0213359

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 55,46% Adjusted R-squared = 49,10% MSE = 4,35051E14

Step 2:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,0284787

2 variables in the model. 6 d.f. for error.

R-squared = 81,22% Adjusted R-squared = 74,96% MSE = 2,14025E14

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between ETA and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{ETA} = -8,70503\text{E}7 + 3,77659\text{E}6 \cdot \text{A} + 2,53795\text{E}9 \cdot \text{S=O}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 81,2187% of the variability in ETA. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 74,9582%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 1,46296E7. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 9,64306E6 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0285, belonging to S=O. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

SUSCEPTIBILIDAD TÉRMICA

Multiple Regression - Ea

Dependent variable: Ea

Independent variables:

A

NA

AI

S=O

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	204996,	13720,3	14,941	0,0000
S=O	2,56664E6	1,00125E6	2,56344	0,0374

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	1,9514E9	1	1,9514E9	6,57	0,0374
Residual	2,07874E9	7	2,96963E8		
Total (Corr.)	4,03014E9	8			

R-squared = 48,4202 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 41,0517 percent
Standard Error of Est. = 17232,6
Mean absolute error = 11934,3
Durbin-Watson statistic = 1,03409 (P=0,0616)
Lag 1 residual autocorrelation = 0,134441

Stepwise regression

Method: forward selection
P-to-enter: 0,05
P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.
R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 5,03767E8

Step 1:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,0373644
1 variables in the model. 7 d.f. for error.
R-squared = 48,42% Adjusted R-squared = 41,05% MSE = 2,96963E8

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Ea and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Ea = 204996, + 2,56664E6 \cdot S=O$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 48,4202% of the variability in Ea. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 41,0517%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 17232,6. This value can be used to construct prediction

limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 11934,3 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0374, belonging to S=O. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - log Ea

Dependent variable: log Ea

Independent variables:

NA

AI

S=O

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	5,31405	0,024756	214,657	0,0000
S=O	4,72983	1,80659	2,6181	0,0345

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	0,00662686	1	0,00662686	6,85	0,0345
Residual	0,00676758	7	0,00096679		
Total (Corr.)	0,0133944	8			

R-squared = 49,4747 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 42,2568 percent

Standard Error of Est. = 0,0310934

Mean absolute error = 0,0216085

Durbin-Watson statistic = 1,02486 (P=0,0596)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,143687

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 0,00167431

Step 1:

Adding variable S=O with P-to-enter =0,0345047

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 49,47% Adjusted R-squared = 42,26% MSE = 0,000966797

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between log Ea and 3 independent variables. The equation of the fitted model is
 $\log Ea = 5,31405 + 4,72983 \cdot S=O$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 49,4747% of the variability in log Ea. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 42,2568%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,0310934. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,0216085 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0345, belonging to S=O. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - C1

Dependent variable: C1

Independent variables:

NA

C=O

		Standard	T	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	98,9774	25,4292	3,89227	0,0060
NA	-2,49792	0,806067	-3,0989	0,0173

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	352,002	1	352,002	9,60	0,0173
Residual	256,583	7	36,6547		
Total (Corr.)	608,586	8			

R-squared = 57,8394 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 51,8165 percent

Standard Error of Est. = 6,05432

Mean absolute error = 4,31053

Durbin-Watson statistic = 2,1591 (P=0,5194)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,312475

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 76,0732

Step 1:

Adding variable NA with P-to-enter =0,017349

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 57,84% Adjusted R-squared = 51,82% MSE = 36,6547

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between C1 and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$C1 = 98,9774 - 2,49792 \cdot NA$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 57,8394% of the variability in C1. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 51,8165%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 6,05432. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 4,31053 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0173, belonging to NA. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Multiple Regression - C2

Dependent variable: C2

Independent variables:

NA

C=O

		Standard	T	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	557,627	136,792	4,07647	0,0047
NA	-13,1565	4,33608	-3,03418	0,0190

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	9764,86	1	9764,86	9,21	0,0190
Residual	7424,75	7	1060,68		
Total (Corr.)	17189,6	8			

R-squared = 56,8068 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 50,6363 percent
Standard Error of Est. = 32,5681
Mean absolute error = 21,8241
Durbin-Watson statistic = 2,27565 (P=0,5938)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,379011

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 2148,7

Step 1:

Adding variable NA with P-to-enter = 0,0190022

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 56,81% Adjusted R-squared = 50,64% MSE = 1060,68

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between C2 and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$C2 = 557,627 - 13,1565 \cdot NA$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 56,8068% of the variability in C2. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 50,6363%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 32,5681. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 21,8241 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0190, belonging to NA. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

ANÁLISIS TÉRMICO

MDSC

Multiple Regression - Tg

Dependent variable: Tg

Independent variables:

S=O

OH

		Standard	T	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-22,3005	1,6434	-13,5698	0,0000
OH	160,269	45,5933	3,5152	0,0098

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	17,1584	1	17,1584	12,36	0,0098
Residual	9,72024	7	1,38861		
Total (Corr.)	26,8787	8			

R-squared = 63,8366 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 58,6704 percent

Standard Error of Est. = 1,17839

Mean absolute error = 0,819012

Durbin-Watson statistic = 1,59876 (P=0,2503)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,182612

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 3,35984

Step 1:

Adding variable OH with P-to-enter =0,0097907

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 63,84% Adjusted R-squared = 58,67% MSE = 1,38861

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between Tg and 2 independent variables. The equation of the fitted model is

$$Tg = -22,3005 + 160,269 \cdot OH$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 63,8366% of the variability in Tg. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 58,6704%. The standard error of the estimate shows the

standard deviation of the residuals to be 1,17839. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,819012 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0098, belonging to OH. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Polynomial Regression - OnsetGTR versus S=O

Dependent variable: OnsetGTR

Independent variable: S=O

Order of polynomial = 2

		Standard	T	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	-41,9578	1,83676	-22,8434	0,0000
S=O	590,598	336,59	1,75465	0,1299
S=O^2	-29678,4	13104,9	-2,26468	0,0641

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	12,4245	2	6,21225	6,73	0,0293
Residual	5,5396	6	0,923266		
Total (Corr.)	17,9641	8			

R-squared = 69,1629 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 58,8839 percent

Standard Error of Est. = 0,960868

Mean absolute error = 0,533566

Durbin-Watson statistic = 0,807276 (P=0,0382)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,212991

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between OnsetGTR and S=O. The equation of the fitted model is

$$\text{OnsetGTR} = -41,9578 + 590,598 \cdot \text{S=O} - 29678,4 \cdot \text{S=O}^2$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between OnsetGTR and S=O at the 95% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 69,1629% of the variability in OnsetGTR. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 58,8839%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,960868. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,533566 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson

(DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is less than 0,05, there is an indication of possible serial correlation at the 95% confidence level. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern that can be seen.

In determining whether the order of the polynomial is appropriate, note first that the P-value on the highest order term of the polynomial equals 0,0641344. Since the P-value is greater than or equal to 0,05, that term is not statistically significant at the 95% or higher confidence level. Consequently, you should consider reducing the order of the model by 1 using the Analysis Options dialog box. (DA MENOR EL R=42,8035%)

Polynomial Regression - EndGTR versus OH

Dependent variable: EndGTR

Independent variable: OH

Order of polynomial = 2

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	8,11605	15,5355	0,522419	0,6201
OH	-442,104	920,278	-0,480403	0,6480
OH^2	10943,2	13064,3	0,83764	0,4343

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	75,6378	2	37,8189	4,44	0,0655
Residual	51,0902	6	8,51503		
Total (Corr.)	126,728	8			

R-squared = 59,6852 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 46,2469 percent

Standard Error of Est. = 2,91805

Mean absolute error = 1,73482

Durbin-Watson statistic = 1,51702 (P=0,1969)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,20302

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a second order polynomial model to describe the relationship between EndGTR and OH. The equation of the fitted model is

$$\text{EndGTR} = 8,11605 - 442,104 \cdot \text{OH} + 10943,2 \cdot \text{OH}^2$$

Since the P-value in the ANOVA table is greater or equal to 0,05, there is not a statistically significant relationship between EndGTR and OH at the 95% or higher confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 59,6852% of the variability in EndGTR. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 46,2469%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 2,91805. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 1,73482 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson

(DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95% confidence level.

In determining whether the order of the polynomial is appropriate, note first that the P-value on the highest order term of the polynomial equals 0,434324. Since the P-value is greater than or equal to 0,05, that term is not statistically significant at the 95% or higher confidence level. Consequently, you should consider reducing the order of the model by 1 using the Analysis Options dialog box. (DA MENOR RSQUARED=54,97088%)

Multiple Regression - DeltaTg

Dependent variable: DeltaTg

Independent variables:

Ar

S=O

OH

		Standard	T	
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value
CONSTANT	32,4228	4,34067	7,46954	0,0001
OH	417,665	120,425	3,46826	0,0104

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	116,528	1	116,528	12,03	0,0104
Residual	67,8118	7	9,68741		
Total (Corr.)	184,34	8			

R-squared = 63,2138 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 57,9586 percent

Standard Error of Est. = 3,11246

Mean absolute error = 2,13197

Durbin-Watson statistic = 0,885683 (P=0,0225)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,41059

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 23,0425

Step 1:

Adding variable OH with P-to-enter =0,0104303

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 63,21% Adjusted R-squared = 57,96% MSE = 9,68741

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between DeltaTg and 3 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{DeltaTg} = 32,4228 + 417,665 \cdot \text{OH}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 63,2138% of the variability in DeltaTg. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 57,9586%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 3,11246. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 2,13197 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is less than 0,05, there is an indication of possible serial correlation at the 95,0% confidence level. Plot the residuals versus row order to see if there is any pattern that can be seen.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0104, belonging to OH. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

ANÁLISIS TGA

Multiple Regression - WL TGA

Dependent variable: WL TGA

Independent variables:

A
PA
Ic
CI

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	85,9914	1,68302	51,0935	0,0000
A	-0,288482	0,0450498	-6,40362	0,0007
CI	286,903	70,5218	4,06829	0,0066

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	24,2895	2	12,1448	36,91	0,0004
Residual	1,97402	6	0,329003		
Total (Corr.)	26,2636	8			

R-squared = 92,4838 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 89,9784 percent

Standard Error of Est. = 0,573588

Mean absolute error = 0,382296

Durbin-Watson statistic = 2,09019 (P=0,3099)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,0964517

Stepwise regression

Method: forward selection

P-to-enter: 0,05

P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.

R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 3,28294

Step 1:

Adding variable A with P-to-enter =0,00395355

1 variables in the model. 7 d.f. for error.

R-squared = 71,75% Adjusted R-squared = 67,71% MSE = 1,0599

Step 2:

Adding variable CI with P-to-enter =0,00658856

2 variables in the model. 6 d.f. for error.

R-squared = 92,48% Adjusted R-squared = 89,98% MSE = 0,329003

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between WL TGA and 4 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{WL TGA} = 85,9914 - 0,288482 \cdot A + 286,903 \cdot \text{CI}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 92,4838% of the variability in WL TGA. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 89,9784%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,573588. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,382296 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

In determining whether the model can be simplified, notice that the highest P-value on the independent variables is 0,0066, belonging to CI. Since the P-value is less than 0,05, that term is statistically significant at the 95,0% confidence level. Consequently, you probably don't want to remove any variables from the model.

Simple Regression - OnsetTGA vs. OH

Dependent variable: OnsetTGA

Independent variable: OH

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	Least Squares	Standard	T		M.A.D.
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value	Estimate
Intercept	135,577	16,1932	8,37251	0,0001	131,635
Slope	1505,09	449,252	3,35021	0,0122	1691,29

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	1513,22	1	1513,22	11,22	0,0122
Residual	943,745	7	134,821		
Total (Corr.)	2456,96	8			

Correlation Coefficient = 0,784786

R-squared = 61,589 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 56,1017 percent

Standard Error of Est. = 11,6112

Mean absolute error = 8,89383

Durbin-Watson statistic = 1,84703 (P=0,3968)

Lag 1 residual autocorrelation = -0,00349841

Mean absolute deviation = 8,60774

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between OnsetTGA and OH. The equation of the fitted model is

$$\text{OnsetTGA} = 135,577 + 1505,09 \cdot \text{OH}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between OnsetTGA and OH at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 61,589% of the variability in OnsetTGA. The correlation coefficient equals 0,784786, indicating a moderately strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 11,6112. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 8,89383 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

The model has also been fit using a method that is more resistant to outliers than least squares. Using this method, the equation of the fitted model is:

$$\text{OnsetTGA} = 131,635 + 1691,29 \cdot \text{OH}$$

Multiple Regression - EndTGA

Dependent variable: EndTGA

Independent variables:

S
PA
Ic
Ar
Br
Cl
Sb2
Sb1

		<i>Standard</i>	<i>T</i>	
<i>Parameter</i>	<i>Estimate</i>	<i>Error</i>	<i>Statistic</i>	<i>P-Value</i>
CONSTANT	508,221			
PA	-0,528129			

Analysis of Variance

<i>Source</i>	<i>Sum of Squares</i>	<i>Df</i>	<i>Mean Square</i>	<i>F-Ratio</i>	<i>P-Value</i>
Model	91,6086	1	91,6086	185,32	0,0000
Residual	3,46031	7	0,494329		
Total (Corr.)	95,0689	8			

R-squared = 96,3602 percent
R-squared (adjusted for d.f.) = 95,8402 percent
Standard Error of Est. = 0,703086
Mean absolute error = 0,522363
Durbin-Watson statistic = 2,74249 (P=0,8209)
Lag 1 residual autocorrelation = -0,405954

Stepwise regression

Method: forward selection
P-to-enter: 0,05
P-to-remove: 0,05

Step 0:

0 variables in the model. 8 d.f. for error.
R-squared = 0,00% Adjusted R-squared = 0,00% MSE = 11,8836

Step 1:

Adding variable PA with P-to-enter = 0,00000271607
1 variables in the model. 7 d.f. for error.
R-squared = 96,36% Adjusted R-squared = 95,84% MSE = 0,494329

Final model selected.

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a multiple linear regression model to describe the relationship between EndTGA and 8 independent variables. The equation of the fitted model is

$$\text{EndTGA} = 508,221 - 0,528129 \cdot \text{PA}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between the variables at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 96,3602% of the variability in EndTTGA. The adjusted R-squared statistic, which is more suitable for comparing models with different numbers of independent variables, is 95,8402%. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 0,703086. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Reports option from the text menu. The mean absolute error (MAE) of 0,522363 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

Simple Regression - DeltaTTGA vs. OH

Dependent variable: DeltaTTGA

Independent variable: OH

Linear model: $Y = a + b \cdot X$

Coefficients

	Least Squares	Standard	T		M.A.D.
Parameter	Estimate	Error	Statistic	P-Value	Estimate
Intercept	354,285	18,3952	19,2596	0,0000	324,524
Slope	-1549,4	510,345	-3,03599	0,0190	-674,98

Analysis of Variance

Source	Sum of Squares	Df	Mean Square	F-Ratio	P-Value
Model	1603,63	1	1603,63	9,22	0,0190
Residual	1217,87	7	173,982		
Total (Corr.)	2821,5	8			

Correlation Coefficient = -0,753897

R-squared = 56,836 percent

R-squared (adjusted for d.f.) = 50,6698 percent

Standard Error of Est. = 13,1902

Mean absolute error = 9,73934

Durbin-Watson statistic = 1,72003 (P=0,3188)

Lag 1 residual autocorrelation = 0,0778696

Mean absolute deviation = 11,2

The StatAdvisor

The output shows the results of fitting a linear model to describe the relationship between DeltaTTGA and OH. The equation of the fitted model is

$$\text{DeltaTTGA} = 354,285 - 1549,4 \cdot \text{OH}$$

Since the P-value in the ANOVA table is less than 0,05, there is a statistically significant relationship between DeltaTTGA and OH at the 95,0% confidence level.

The R-Squared statistic indicates that the model as fitted explains 56,836% of the variability in DeltaTTGA. The correlation coefficient equals -0,753897, indicating a moderately strong relationship between the variables. The standard error of the estimate shows the standard deviation of the residuals to be 13,1902. This value can be used to construct prediction limits for new observations by selecting the Forecasts option from the text menu.

The mean absolute error (MAE) of 9,73934 is the average value of the residuals. The Durbin-Watson (DW) statistic tests the residuals to determine if there is any significant correlation based on the order in which they occur in your data file. Since the P-value is greater than 0,05, there is no indication of serial autocorrelation in the residuals at the 95,0% confidence level.

The model has also been fit using a method that is more resistant to outliers than least squares. Using this method, the equation of the fitted model is:

$$\text{DeltaTTGA} = 324,524 - 674,98 \cdot \text{OH}$$

Anexo No. D Coeficientes de Pearson para la identificación de relación entre pares de variables

Tabla D.1. Coeficientes de Pearson entre parámetros del modelo reológico de Christensen-Anderson y parámetros químicos

	A	S	NA	PA	Ic	Ar	Al	Br	Cl	C=O	S=O	OH	Sb1	Sb2
Modelo CA														
Gg	0,54	0,31	-0,16	-0,56	0,64	0,14	-0,14	0,50	-0,62	-0,39	-0,22	-0,47	-0,16	0,03
log Gg	0,73	0,16	-0,36	-0,50	0,66	0,11	-0,26	0,55	-0,54	-0,22	-0,15	-0,38	0,01	0,19
wcTd	-0,67	0,12	0,58	0,15	-0,38	-0,10	0,41	-0,45	0,15	-0,23	-0,14	-0,08	-0,11	-0,26
log ω_{cTd}	-0,71	-0,10	0,60	0,34	-0,60	-0,45	0,80	-0,48	0,30	-0,54	-0,76	-0,61	0,02	0,00
R	0,82	0,26	-0,45	-0,61	0,81	0,41	-0,61	0,64	-0,62	0,09	0,33	0,09	-0,03	0,02

Tabla D.2. Coeficientes de Pearson entre parámetros del modelo reológico de Stastna-Zanzotto-Kennepohl y parámetros químicos

	A	S	NA	PA	Ic	Ar	Al	Br	Cl	C=O	S=O	OH	Sb1	Sb2
η_0	0,74	-0,19	-0,72	-0,09	0,40	-0,01	-0,50	0,06	-0,03	0,65	0,69	0,44	0,18	0,35
log η_0	0,72	-0,07	-0,76	-0,15	0,46	0,27	-0,77	0,34	-0,08	0,73	0,85	0,68	0,02	0,15
λ_1	0,35	0,60	0,07	-0,74	0,74	0,64	-0,37	0,74	-0,67	-0,32	0,05	-0,12	-0,36	-0,39
log λ_1	0,27	0,57	0,04	-0,65	0,64	0,60	-0,33	0,54	-0,74	-0,22	0,10	-0,13	-0,31	-0,40
λ_2	-0,31	0,01	-0,24	0,32	-0,27	0,32	-0,45	0,13	0,25	0,51	0,44	0,61	-0,28	-0,30
log λ_2	-0,37	-0,30	-0,17	0,57	-0,55	-0,16	-0,08	-0,40	0,42	0,50	0,27	0,42	0,07	0,03
λ_3	0,28	0,28	-0,25	-0,32	0,43	0,63	-0,79	0,33	-0,38	0,49	0,79	0,73	-0,10	-0,32
log λ_3	0,14	-0,02	-0,34	0,06	0,08	0,33	-0,60	-0,04	0,00	0,73	0,84	0,81	0,06	-0,13
λ_4	0,44	0,34	-0,12	-0,53	0,61	0,50	-0,57	0,24	-0,56	0,23	0,66	0,47	-0,04	-0,23
log λ_4	0,42	0,01	-0,47	-0,12	0,32	0,41	-0,71	0,24	-0,05	0,69	0,85	0,80	0,03	-0,06
λ_5	0,47	0,32	-0,06	-0,56	0,63	0,39	-0,41	0,16	-0,58	0,12	0,56	0,32	0,00	-0,16
log λ_5	0,77	0,15	-0,60	-0,42	0,69	0,47	-0,84	0,54	-0,35	0,51	0,76	0,57	-0,04	0,00
λ_6	0,50	0,30	-0,08	-0,55	0,63	0,35	-0,39	0,14	-0,56	0,13	0,56	0,31	0,02	-0,12
log λ_6	0,84	0,18	-0,59	-0,50	0,76	0,39	-0,67	0,53	-0,37	0,38	0,70	0,42	-0,14	0,04
λ_7	0,56	-0,49	-0,81	0,31	0,00	-0,38	-0,21	-0,09	0,41	0,64	0,36	0,22	0,24	0,59
log λ_7	0,75	-0,11	-0,82	-0,12	0,45	0,19	-0,70	0,36	-0,01	0,69	0,77	0,59	-0,04	0,21
λ_8	0,56	-0,49	-0,81	0,30	0,01	-0,37	-0,22	-0,09	0,40	0,65	0,37	0,22	0,24	0,59
log λ_8	0,62	-0,25	-0,79	0,07	0,24	0,01	-0,63	0,12	0,06	0,74	0,67	0,55	0,18	0,32

Tabla D.3. Coeficientes de Pearson entre parámetros de susceptibilidad térmica (ecuación de Arrhenius) y parámetros químicos

	A	S	NA	PA	Ic	Ar	Al	Br	Cl	C=O	S=O	OH	Sb1	Sb2
E_a	0,61	0,15	-0,66	-0,28	0,53	0,31	-0,65	0,43	-0,22	0,47	0,70	0,44	-0,31	-0,01
$\log E_a$	0,59	0,19	-0,64	-0,31	0,55	0,35	-0,66	0,45	-0,24	0,45	0,70	0,45	-0,34	-0,05
T_d Arrhenius	0,11	0,21	0,36	-0,40	0,30	0,08	0,23	0,25	-0,33	-0,58	-0,48	-0,50	0,06	-0,04

Tabla D.4. Coeficientes de Pearson entre parámetros de susceptibilidad térmica (Ecuación de Williams-Landel-Ferry) y parámetros químicos

	A	S	NA	PA	Ic	Ar	Al	Br	Cl	C=O	S=O	OH	Sb1	Sb2
C1	0,45	-0,28	-0,76	0,20	0,07	-0,11	-0,44	0,08	0,18	0,62	0,43	0,32	0,06	0,33
C2	0,41	-0,36	-0,75	0,29	-0,02	-0,20	-0,38	0,02	0,23	0,61	0,33	0,25	0,16	0,40
T_{dWLF}	0,39	0,03	0,09	-0,34	0,35	-0,05	0,11	0,29	-0,35	-0,45	-0,53	-0,56	0,31	0,22

Tabla D.5. Coeficientes de Pearson entre parámetros de la región de transición vítrea (Análisis MDSC) y parámetros químicos

	A	S	NA	PA	Ic	Ar	Al	Br	Cl	C=O	S=O	OH	Sb1	Sb2
T_g (°C)	-0,39	0,09	-0,08	0,25	-0,25	0,39	-0,39	0,02	0,30	0,53	0,66	0,80	-0,38	-0,43
Inicio (°C)	-0,11	-0,39	-0,02	0,39	-0,39	-0,63	0,59	-0,21	0,49	-0,27	-0,65	-0,58	0,13	0,44
Final (°C)	-0,43	0,22	0,01	0,14	-0,18	0,50	-0,39	0,10	0,16	0,41	0,61	0,74	-0,48	-0,55
ΔT_g (°C)	-0,32	0,30	0,01	-0,01	-0,02	0,61	-0,51	0,15	-0,02	0,43	0,71	0,80	-0,43	-0,59

Tabla D.6. Coeficientes de Pearson entre parámetros de estabilidad térmica (Análisis TGA) y parámetros químicos

	A	S	NA	PA	Ic	Ar	Al	Br	Cl	C=O	S=O	OH	Sb1	Sb2
WL (%)	-0,85	-0,26	0,31	0,68	-0,84	-0,19	0,28	-0,54	0,64	0,21	-0,03	0,29	0,02	-0,15
$T_{IniciaITGA}$ (°C)	-0,50	-0,03	0,01	0,38	-0,41	0,28	-0,30	-0,10	0,44	0,52	0,55	0,78	-0,22	-0,35
$T_{FinalTGA}$ (°C)	0,19	0,92	0,35	-0,98	0,88	0,77	-0,26	0,63	-0,93	-0,53	0,20	-0,12	-0,68	-0,69
ΔT_{TGA} (°C)	0,50	0,20	0,05	-0,54	0,54	-0,12	0,23	0,21	-0,58	-0,58	-0,47	-0,75	0,08	0,20