

DETERMINACIÓN DE LA EVOLUCIÓN REOLÓGICA DE LAS FRACCIONES
PESADAS DEL PETRÓLEO SOMETIDAS A ENVEJECIMIENTO IN SITU EN UN
REO-REACTOR

XIOMARA ANDREA VARGAS ARENAS

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

2007

DETERMINACIÓN DE LA EVOLUCIÓN REOLÓGICA DE LAS FRACCIONES
PESADAS DEL PETRÓLEO SOMETIDAS A ENVEJECIMIENTO IN SITU EN UN
REO-REACTOR

XIOMARA ANDREA VARGAS ARENAS
M.Sc. en Ingeniería Química

Tesis doctoral presentada como requisito parcial para optar el título de
Doctora en Ingeniería Química

Directores:

Natalia Afanasieva, Química, Ph.D. Profesora Universidad Del Valle

Mario Álvarez Cifuentes, Ing. Qco, Ph.D. Profesor Universidad Industrial De Santander

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

2007

A Dios
A mi esposo Oscar, mi compañero de lucha
A mis Padres Oscar y Amanda, mis primeros maestros
A mis hermanos Oscar Daniel y Amanda Patricia
A Juan Manuel

AGRADECIMIENTOS

A mis directores la Dra. Natalia Afanasieva y el Dr. Mario Álvarez por sus invaluable enseñanzas, aportes y discusiones a lo largo de mi formación en el seno del Grupo de Investigación en Asfaltos (GIAS), por el tiempo, la confianza y el apoyo incondicional brindado sin reservas.

A los miembros del Laboratoire de Génie Chimique des Milieux Rhéologiquement Complexes (GEMICO), de l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques (ENSIC), de Institut National Polytechnique de Lorraine (INPL), Nancy-Francia por el inmenso apoyo y la colaboración que hicieron posible el desarrollo de esta investigación, especialmente al Profesor Lionel Choplin por su disposición y valiosas discusiones y al Dr. Philippe Marchal por sus enseñanzas.

Al Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología “Francisco José de Caldas”, COLCIENCIAS y a la Embajada de Francia por el apoyo financiero para el desarrollo de la investigación, la cual se desarrolló en el marco de los Programas: ‘Apoyo a la Comunidad Científica Nacional, a través de los Programas de Doctorado Nacionales’ y ‘Bomplan’.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN GENERAL	1
CAPÍTULO I: EL ASFALTO: GENERALIDADES	3
1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO	3
1.1.1 <i>Modelo Micelar</i>	4
1.1.2 <i>Modelo Micro-estructural</i>	4
1.2 EL ENVEJECIMIENTO OXIDATIVO DE LOS ASFALTOS	5
1.3 ALGUNOS MÉTODOS ESTÁNDARES PARA EVALUAR EL ENVEJECIMIENTO OXIDATIVO DE LOS ASFALTOS	7
1.4 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL ASFALTO	8
1.4.1 <i>Factores que afectan la reología de los asfaltos</i>	9
1.4.2 <i>Determinación de las propiedades de flujo de los asfaltos</i>	12
• <i>Medidas Puntuales</i>	12
• <i>Parámetros de Susceptibilidad</i>	13
• <i>Medida de las propiedades viscoelásticas lineales</i>	16
1.4.3 <i>Analogía de Couette</i>	23
CONCLUSIONES	26
REFERENCIAS	27
CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS	37
2.1 MATERIALES	37
2.2 Envejecimiento in situ del asfalto en un reo-reactor	37
2.2.1 <i>Instrumentos y equipos</i>	37
2.2.2 <i>Temperatura de envejecimiento en el reo-reactor</i>	38
2.2.3 <i>Protocolo desarrollado para el envejecimiento in situ del asfalto en el reo-reactor</i>	39
2.2.4 <i>Caracterización reológica del asfalto</i>	40
• <i>Barrido de deformación/esfuerzo</i>	43
• <i>Comportamiento viscoelástico del asfalto</i>	43
2.3 ENVEJECIMIENTO DEL ASFALTO CIB EN PELÍCULA FINA	43
2.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO	44

2.4.1 Espectroscopia de infrarrojo	44
2.4.2 Precipitación de asfaltenos	44
2.4.3 Determinación de la distribución de tamaño de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano	44
2.4.4 Morfología de asfaltenos de n-heptano	46
REFERENCIAS	46
CAPÍTULO III: PROPIEDADES REOLÓGICAS DEL ASFALTO CIB INICIAL	48
CONCLUSIONES	54
REFERENCIAS	55
CAPÍTULO IV: PROPIEDADES REOLÓGICAS DEL ASFALTO CIB SOMETIDO A ENVEJECIMIENTO IN SITU EN UN REO-REACTOR	56
4.1 ENVEJECIMIENTO DEL ASFALTO CIB EN EL REO-REACTOR	56
4.2 EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN EL COMPORTAMIENTO DE FLUJO DEL ASFALTO CIB	60
4.3 EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DEL ASFALTO CIB	68
CONCLUSIONES	80
REFERENCIAS	81
CAPÍTULO V: EVOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL ASFALTO CIB SOMETIDO A ENVEJECIMIENTO IN SITU EN UN RE-REACTOR	83
CONCLUSIONES	89
CAPÍTULO VI: CONCLUSIÓN GENERAL	90
CAPÍTULO VII: PERSPECTIVAS	94
ANEXOS	95

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 2.1-Condiciones de envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor	39
Tabla 2.2-Ensayos reológicos para la caracterización del asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor	44
Tabla 4.1-Parámetros del modelo Ostwald-De Waele a 60°C de muestras de asfalto CIB inicial, TFOT y envejecido in situ en el reo-reactor bajo diferentes condiciones	61
Tabla 4.2-Energías de activación de flujo de los asfaltos CIB inicial, TFOT y envejecido en el reo-reactor a 160, 200 y 250°C	64

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1.1- Algunos factores que afectan la respuesta reológica de los asfaltos	14
Figura 1.2- Analogía de Couette para una geometría no convencional	24
Figura 2.1-Reo-reactor para el envejecimiento y para la caracterización reológica del asfalto	38
Figura 2.2-Señales de esfuerzo y deformación durante una prueba oscilatoria	40
Figura 2.3-Ilustración de la dependencia de la frecuencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdidas G'' para materiales prototipos tipo sólido y líquido, tomada de Larson, (1999)	42
Figura 2.4-Representación de un modelo viscoelástico lineal tipo Maxwell	42
Figura 2.5-Barrido de deformación a 1 rad/s y 50°C para el asfalto CIB	45
Figura 2.6-Barrido de frecuencia a 60°C para el asfalto CIB usando las geometrías platos paralelos y agitador tipo doble cinta helicoidal	45
Figura 2.7-Metodología para la termo-oxidación y determinación de las propiedades fisicoquímicas del asfalto CIB envejecido en reo-reactor y TFOT	47
Figura 3.1-Barrido de frecuencia a 40°C para el asfalto CIB inicial	49
Figura 3.2-Efecto de la temperatura en la componente elástica del asfalto CIB inicial	49
Figura 3.3-Evolución del Diagrama Black del asfalto CIB inicial	51
Figura 4.1-Evolución de la viscosidad durante el envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor a 100 y 160°C e igual velocidad de cizalla promedio	57
Figura 4.2-Evolución de la viscosidad durante el envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor a 200 y 250°C e igual velocidad de cizalla promedio	58
Figura 4.3-Evolución de la viscosidad durante el envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor a igual temperatura (160°C) y diferente velocidad de cizalla promedio	58
Figura 4.4-Evolución de la viscosidad durante el envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor en presencia y ausencia de atmósfera oxidante a) 100°C, b) 80°C	59

Figura 4.5-Curvas de flujo a 60°C de muestras de asfalto CIB envejecidas en el reo-reactor a diferentes temperaturas y velocidad de cizalla promedio e igual velocidad de oxigenación	61
Figura 4.6-Dependencia de la temperatura de la viscosidad del asfalto CIB inicial, TFOT y envejecido en el reo-reactor a 160, 200 y 250°C	65
Figura 4.7-Bandas de absorción en el infrarrojo de muestras de asfalto envejecidas en el reo-reactor a) 250°C y b) 160°C	67
Figura 4.8-Efecto del envejecimiento termo-oxidativo en la respuesta viscoelástica a 60°C del asfalto CIB	70
Figura 4.9-Efecto de la temperatura de termo-oxidación en la respuesta elástica a 40°C del asfalto CIB	70
Figura 4.10-Comparación de los valores del exponente 'n' ($G' \sim \omega^n$) a diferentes temperaturas del asfalto CIB inicial, envejecido TFOT y envejecido en el reo-reactor a 160, 200 y 250°C	71
Figura 4.11-Diagrama Black del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 250°C	71
Figura 4.12-Dependencia de la frecuencia de los módulos G' y G'' a 40°C del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 200 y 250°C	73
Figura 4.13-Variación de la tangente de pérdidas con la frecuencia a diferentes temperaturas del asfalto a) inicial, b) envejecido en el reo-reactor a 250°C	75
Figura 4.14-Influencia de la termo-oxidación en la tangente de pérdidas a 40°C del asfalto: CIB inicial, TFOT y envejecido en reo-reactor a 160, 200 y 250°C	76
Figura 4.15-Efecto de la velocidad de agitación en la respuesta elástica a 40 y 60°C del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 160°C , 30 y 300 s ⁻¹	76
Figura 4.16-Distribución de tamaño de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor a 250°C	78
Figura 4.17-Diámetros medios en superficie D(3,2) y volumen D(4,3) de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor a 250°C	78
Figura 5.1-Evolución de los módulos G' y G'' a 1 rad/s en función de la temperatura del asfalto CIB a) inicial, b) CIB-TFOT y envejecido en el reo-reactor a c) 160°C, d) 200°C, e) 250°C	86
Figura 5.2-Ventana de observación del comportamiento reológico del asfalto CIB	87
Figura 6.1-Regiones en el espectro viscoelástico del asfalto envejecido en el reo-reactor	93

NOTACIONES Y SÍMBOLOS

CIB	Asfalto del Complejo Industrial de Barrancabermeja
CL	Chemiluminescence
DSR	Reómetro de corte dinámico
DRX	X-rays diffraction
GPC	Gel Permeation Chromatography
IEC	Ion Exchange Chromatography
IR	Infrared
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
PAV	Pressure Aging Vessel
PI	Penetration index
RTFOT	Rolling Thin Film Oven Test
SANS	Small-angle neutron scattering
SEC	Size Exclusion Chromatography
SHRP	Strategic Highway Research Program
TFAAT	Thin-Film Accelerated-Aging Test
TFOT	Thin Film Oven Test
VTs	Viscosity-Temperature Susceptibility
WLF	Williams, Landel y Ferry
δ	Ángulo de fase, ($^{\circ}$)
η^* , Eta^*	Viscosidad dinámica compleja, (Pa.s)
η	Coefficiente de viscosidad, (Pa.s)
τ , σ	Esfuerzo de corte, (shear stress), (Pa)
R_i	Radio interno
L	Altura de agitador
C	Torque
N	Velocidad rotacional
k	Índice de consistencia, (Pa.s ⁿ)
n	Exponente ley de potencia (modelo reológico dinámico)
n	Índice de flujo (modelo Ostwald-De Waele)
θ	Ángulo de deformación
$\tan\delta$	Tangente de pérdidas
G^*	Módulo dinámico complejo, (Pa)
G'	Módulo de almacenamiento, (Pa)
G''	Módulo de pérdidas, (Pa)
γ_0	Amplitud de la deformación impuesta
λ , τ_i	Tiempo de relajación, (s)
$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizalla, (Shear rate), (s ⁻¹)
ω	Frecuencia angular, (rad/s)

RESUMEN

TÍTULO: DETERMINACIÓN DE LA EVOLUCIÓN REOLÓGICA DE LAS FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO SOMETIDAS A ENVEJECIMIENTO IN SITU EN UN REO-REACTOR*

AUTOR: Xiomara Andrea Vargas Arenas**

Palabras claves: Reología in situ, reo-reactor, termo-oxidación, envejecimiento, asfalto, fracciones pesadas del petróleo, modelo viscoelástico, ley de potencia.

CONTENIDO

El objetivo principal de este trabajo de investigación se fundamentó en relacionar cambios estructurales de una fracción pesada del petróleo sometida a procesos termo-oxidativos in situ a temperaturas elevadas en un reo-reactor con cambios en sus propiedades viscoelásticas, para obtener información acerca de la evolución de la estructura compleja de los asfaltos inducida por el envejecimiento a partir del seguimiento de propiedades fáciles de determinar como las propiedades viscoelásticas del material.

Se propuso una nueva metodología de envejecimiento de asfaltos bajo agitación continua en un reo-reactor mediante la cual fue posible hacer un seguimiento in situ del cambio de la viscosidad del asfalto a medida que se iba envejecimiento bajo condiciones controladas. Este proceso de envejecimiento in situ en el reo-reactor permitió simular los procesos de mezclado en caliente del asfalto bajo condiciones controladas próximas a la realidad.

La respuesta viscoelástica del asfalto inicial y envejecido pudo ser representada por primera vez en la ventana de frecuencia experimental, por una ley de potencia cuyos valores decrecientes del exponente 'n' sugirieron el grado de envejecimiento alcanzado por el asfalto. Se demostró que la variación de los valores de dicho exponente 'n' es un indicador de la evolución de la estructura del asfalto promovida por el envejecimiento y por el descenso de la temperatura que inducen un cambio en el comportamiento viscoelástico del asfalto. El nuevo modelo reológico representa el incremento de la conectividad entre las moléculas de asfalto termo-envejecido. Un punto de 'psedo-gel' y un exponente de relajación crítico 'n' análogo al observado en los polímeros mediante el denominado criterio de Winter-Chambon, fueron observados por primera vez en las muestras de asfalto termo-oxidadas en el reo-reactor. El mínimo del ángulo de fase observado en el diagrama Black del asfalto envejecido manifestó una relajación hacia una mayor estructuración del asfalto debida al envejecimiento.

* Tesis Doctoral

** Facultad de Ingenierías Físicoquímicas
Doctorado en Ingeniería Química

Directores: Natalia Afanasieva, Ph.D y Mario Álvarez Cifuentes, Ph.D

ABSTRACT

TITLE: DETERMINATION OF RHEOLOGICAL EVOLUTION OF THE HEAVY FRACTIONS OF PETROLEUM SUBMISSIVE AGING IN SITU IN A RHO-REACTOR*

AUTHOR: Xiomara Andrea Vargas Arenas**

Keywords: Rheology in situ, rho-reactor, thermo-oxidation, aging, asphalt, heavy fractions of petroleum, model viscoelastic, power law.

CONTENT

The main object of this work of the investigation was based on the relation of structural changes of an asphalt aged to temperatures elevated in a rho-reactor to changes in its viscoelastic properties, in order to obtain data about the evolution of the complex structure of asphalts induced by the aging from the detection of properties which are easy to determine like the viscoelastic properties of the material.

A new methodology of asphalt aging under continuous agitation in a rho-reactor was proposed. The rho-reactor was used in an original research to study the asphalt aging phenomenon and to determine the evolution of the viscoelastic properties based on a rheological model established for the operation at thermal-oxidation conditions in situ. This methodology allows to follow in real time the evolution of viscosity during the aging.

The viscoelastic behavior of initial and aged asphalt could be represented for the first time in the window of experimental frequency, by a power law whose decreasing values of the exponent 'n' suggested the degree of aging reached by the asphalt. It was demonstrated that the variation of the values of this exponent 'n' is an indicator of the evolution of the structure of the asphalt promoted by the aging and the reduction of the temperature that induce a change in the viscoelastic behavior of the asphalt. The new rheological model represents the increase of the connectivity among aged asphalt molecules. A point of 'pseudo-gel' and an analogous exponent of critical relaxation 'n' to the observed one in polymers by means of the denominated criterion of Winter-Chambon, were observed in the aged asphalt samples in the rho-reactor. The minimum of the angle of phase observed in the Black diagram of aged asphalt showed a relaxation towards a greater structuring of the asphalt due to the aging.

* Doctoral Thesis

** Faculty of Engineering Physical-Chemistry
Doctorate in Chemical Engineering

Directors: Natalia Afanasieva, Ph.D y Mario Álvarez Cifuentes, Ph.D

INTRODUCCIÓN GENERAL

El comportamiento reológico del asfalto depende fuertemente de la temperatura. A temperaturas bajas (-20°C), los asfaltos se tornan frágiles y quebradizos, se dice entonces que se encuentran en estado vítreo. A temperaturas superiores a 60°C , el asfalto es generalmente un líquido Newtoniano. Entre estos dos extremos, los ligantes del petróleo presentan un comportamiento viscoelástico.

Los investigadores del asfalto han empleado diversas técnicas de evaluación de la respuesta a la deformación cuando estos materiales se someten a esfuerzos, adaptándolas a medida que comprenden el comportamiento complejo del asfalto. Las medidas de penetración, ductilidad, punto de ablandamiento y parámetros de susceptibilidad a la temperatura y a la aplicación de esfuerzos han sido gradualmente reemplazadas por la medida de propiedades reológicas como las viscoelásticas lineales.

El fenómeno de envejecimiento termo-oxidativo altera la naturaleza de los asfaltos, influyendo en su comportamiento reológico. La irreversibilidad del proceso, su manifestación en el cambio de las propiedades fisicoquímicas de los asfaltos y la tendencia a formar asociaciones moleculares que originan diversos problemas durante la producción, refinación, manejo y aplicación de las fracciones pesadas del petróleo, hacen de éste un tema de gran interés y objeto de investigaciones en los últimos años.

Por décadas, los investigadores han tratado de relacionar la composición química de los asfaltos mediante modelos que tratan de explicar la respuesta reológica. En el modelo micelar, los asfaltenos existen como una fase discreta en el asfalto y son rodeados por las resinas que actúan como agentes peptizantes. Las resinas y los asfaltenos se encuentran como islas que flotan en la fracción liviana del asfalto ('aceites'). Traxler y Coombs (1936), propusieron que el comportamiento no-Newtoniano de los asfaltos tipo gel, se debe al rompimiento de las estructuras coloidales. De otra parte, en el modelo micro-estructural el asfalto es considerado como una mezcla de diversas moléculas polares y no-polares las cuales interactúan unas con otras. De acuerdo con Robertson (1991) y Petersen et al. (1994), las moléculas polares interactúan y le confieren al asfalto propiedades elásticas, por su parte, las moléculas no-polares contribuyen al comportamiento viscoso del asfalto y controlan sus propiedades a temperaturas bajas. Sin embargo, estos modelos son idealizaciones y la respuesta reológica de los asfaltos depende del origen y composición del material, así como de los procesos termo-oxidativos a los cuales pueda verse sometido.

Dados los problemas que se presentan en la caracterización reológica de diversos materiales como la separación de las fases de los constituyentes de una muestra o la destrucción parcial de su estructura interna a partir del uso de reómetros con geometrías tradicionales tipo conoplate, plato-plato y celdas de Couette, Choplin y Marchal (1996, 1997, 1999) reemplazaron, por primera vez, las configuraciones geométricas tradicionales de los reómetros, por otras más complejas y desarrollaron sistemas del tipo recipiente-agitador con una variedad de agitadores de tipo cinta helicoidal, doble cinta helicoidal, ancla y paleta entre otros. A este tipo de dispositivo lo denominaron 'reo-reactor' el cual puede ser operado en condiciones batch o semi-batch y permite efectuar operaciones de mezclado, seguimiento reológico in situ de

procesos químicos y físicos sin necesidad de muestreo e incluso monitorear en línea y en tiempo real la caracterización reológica de fluidos complejos que normalmente no se puede llevar a cabo con reómetros de geometrías convencionales. El procedimiento se basa en una analogía de Couette la cual permite analizar de manera cuantitativa los datos de torque/velocidad angular de diferentes tipos de dispositivos de mezclado para así obtener curvas viscosidad/velocidad de cizalla y parámetros reológicos de interés de fluidos complejos con errores experimentales que coinciden con los obtenidos a partir de geometrías estándares en un amplio intervalo de velocidades de cizalla (Aït-Kadi et al. 2002).

El reo-mezclador ha sido utilizado en otras aplicaciones por investigadores como Nachbaur et al. (2001); Lacoste et al. (2005) y Tyrode et al. (2005), para evaluar las variables de mezclado de polímeros y su influencia en las propiedades reológicas, el consumo de potencia en sistemas reactivos o no, tiempo de mezclado, incorporación de aditivos y dispersión entre otros. En esta investigación se utilizó un reo-reactor de manera original, no reportada en la literatura, para envejecer los asfaltos y evaluar el efecto de diferentes condiciones de termo-oxidación in situ en el comportamiento reológico del material y así ahondar en el conocimiento del fenómeno de envejecimiento de las fracciones pesadas del petróleo, desde un punto de vista reológico.

Este trabajo de investigación doctoral es la primera demostración de la aplicación del reo-reactor para estudiar el proceso de envejecimiento de los asfaltos. El objetivo principal de este trabajo de investigación se fundamentó en relacionar cambios estructurales de una fracción pesada del petróleo (asfalto) sometida a procesos termo-oxidativos in situ a temperaturas elevadas en un reo-reactor con cambios en sus propiedades viscoelásticas, con el fin de obtener información acerca de la evolución de la estructura compleja de los asfaltos inducida por el envejecimiento a partir del seguimiento de propiedades fáciles de determinar como las propiedades viscoelásticas del material. Para alcanzar este objetivo fue necesario implementar una nueva metodología de envejecimiento de los asfaltos en un reo-reactor bajo diferentes condiciones controladas de operación, que permite hacer un seguimiento continuo in situ del fenómeno de termo-oxidación que no ha sido alcanzado todavía con el uso de técnicas estándares de envejecimiento, y evaluar la respuesta viscoelástica de los materiales asfálticos sometidos a dichos procesos termo-oxidativos.

Apoyados en los modelos del asfalto propuestos por otros autores denominados: micelar y micro-estructural, se intentó relacionar la respuesta reológica del asfalto termo-oxidado con su estructura.

En el Capítulo I se presenta una revisión de algunos fundamentos presentados por diversos autores referentes a la composición química del asfalto, sus propiedades físicas y reológicas así como los efectos de la oxidación y técnicas usadas para su evaluación. Los materiales, una nueva metodología de envejecimiento y algunos fundamentos teóricos son dados en el Capítulo II. En el Capítulo III se presenta los resultados y la discusión de las propiedades reológicas del asfalto inicial. En el Capítulo IV se presenta el seguimiento de la viscosidad in situ durante el envejecimiento del asfalto y se discute la influencia de procesos termo-oxidativos llevados a cabo en el reo-reactor en el comportamiento reológico del asfalto. Finalmente, en el Capítulo V se condensan los resultados obtenidos exclusivamente en este trabajo de investigación tal como la evolución del comportamiento reológico del asfalto termo-oxidado en el reo-reactor. Los Capítulos VI y VII son dedicados a la conclusión general y a las perspectivas que surgen como resultado de esta investigación.

CAPÍTULO I: EL ASFALTO, GENERALIDADES

En este capítulo se presenta una introducción de algunos fundamentos presentados por diversos autores referentes a la composición química del asfalto, sus propiedades físicas y reológicas así como los efectos de la oxidación y técnicas usadas para su evaluación, buscando de esta manera ubicar al lector en el contexto que conlleva a comprender la necesidad de ahondar en el conocimiento del comportamiento de los materiales asfálticos termo-oxidados desde un punto de vista reológico.

1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO

El asfalto es considerado una mezcla compleja de una gran variedad de moléculas que difieren en su forma, tamaño y composición química dentro de las cuales se incluyen parafinas, compuestos aromáticos, heterocíclicos, algunos heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre y en menor proporción metales como níquel, vanadio, hierro entre otros. Youtcheff y Jones (1994), afirmaron que las combinaciones e interacciones de estas moléculas caracterizan el desempeño del material asfáltico y que el comportamiento del asfalto depende de su origen y condiciones de procesamiento.

Debido a su complejidad química no es posible separar el asfalto en componentes químicamente puros, por esta razón los estudios se limitan a la separación por grupos, identificación estructural y determinación de parámetros estructurales promedio tal como lo reportaron investigadores como Yen et al. (1961, 1970, 1972), Dickie y Yen (1967); Dorrence et al. (1974); Xu et al. (1995); Siddiqui et al. (2002) entre otros. Un aspecto importante de los asfaltos radica en la polaridad de sus moléculas, de acuerdo con ésta y la solubilidad en determinados solventes, el asfalto puede ser separado en fracciones genéricas como son: saturados, nafteno-aromáticos, resinas y asfaltenos según los métodos desarrollados por Rostler y White (1962) y Corbett (1969). Otra manera de separar el asfalto de acuerdo con su funcionalidad es a partir de técnicas de cromatografía de intercambio iónico (IEC) en compuestos neutros, ácidos, básicos y anfóteros. La técnica de cromatografía por exclusión de tamaño (SEC) separa el asfalto en fracciones de diferente tamaño molecular así mismo la cromatografía de permeación con gel (GPC), según Branthaver et al. (1993).

La técnica de espectroscopia de infrarrojo (IR) ha sido ampliamente usada para identificar grupos funcionales característicos de los asfaltos y sus fracciones genéricas. Las frecuencias características de grupos fenólicos, pirrólicos, carbonilos, sulfóxidos, metilo, metileno, aromáticos y ácidos carboxílicos entre otras, han sido reportadas en la literatura por diversos autores, Zapata (1943); Peterson et al. (1986); Blanco et al. (2001), Lamontagne et al. (2001) son algunos de ellos. Los índices de aromaticidad, de alifáticos, carbonilos y sulfóxidos son así mismo utilizados para determinar y comparar la composición química de los ligantes del petróleo como lo presentan en sus publicaciones Masmoudi et al. (2004) y Afanasieva y Álvarez (2004).

Yen et al. (1961), se basaron en análisis cuantitativo de datos de difracción de rayos x (DRX), para determinar la aromaticidad, el tamaño promedio de agrupaciones de compuestos aromáticos, número promedio de láminas de agrupaciones de aromáticos y la distancia interlaminar e intercadena de láminas de agrupaciones aromáticas de asfaltenos extraídos de muestras de asfalto. Las medidas de resonancia magnética nuclear (NMR) de protón (^1H) y de carbono (^{13}C) sirven para obtener información acerca de parámetros estructurales promedio de los asfaltos y sus fracciones como el porcentaje de carbonos aromáticos, carbonos alifáticos, carbonos metilo, carbonos nafténicos, longitud de cadenas parafínicas y otros parámetros similares. Hay numerosas referencias en la literatura acerca del uso de NMR para el estudio de materiales bituminosos, Hagen et al. (1989); Jennings et al. (1993); Jayaraj et al. (1996); Siddiqui y Ali (1999) son algunas de ellas.

Interacciones pi-pi entre sistemas aromáticos, fuerzas de Van der Waals entre cadenas alifáticas e interacciones polares como puentes de hidrógeno debidas a los heteroátomos presentes en el asfalto son fuerzas intermoleculares que pueden influenciar el desempeño de los ligantes del petróleo, Speight y Moschopedis (1981), discutieron la relación entre la estructura molecular y las interacciones moleculares del petróleo y sus derivados. Algunos investigadores han intentado representar el asfalto mediante modelos por medio de los cuales se pretende explicar el comportamiento del material asfáltico y así relacionarlo con su composición química. A continuación se presenta una breve descripción de dos de los más aceptados.

1.1.1 Modelo Micelar

En este modelo los asfaltenos existen como una fase discreta en el asfalto y son rodeados por las resinas que actúan como agentes peptizantes. Las resinas y los asfaltenos se encuentran como islas que flotan en la fracción liviana del asfalto ('aceites'). Nellensteyn (1924), Pfeiffer y Saal (1939) y Eilers (1949), se basaron en este modelo para describir la estructura del asfalto. Recientes desarrollos en el estudio de los coloides sugirieron la revisión de esta teoría del asfalto reemplazando gradualmente el modelo micelar por un modelo que trata de relacionar de igual modo el comportamiento del asfalto con su composición química. Este modelo fue desarrollado en el marco del programa estratégico SHRP (Strategic Highway Research Program) y se denomina modelo microestructural.

1.1.2 Modelo Micro-estructural

En este modelo el asfalto es considerado como una mezcla de diversas moléculas polares y no-polares las cuales interactúan unas con otras. Dichas moléculas polares y no-polares pueden formar asociaciones débiles y redes que se dispersan en el asfalto y pueden existir concentraciones localizadas de moléculas similares. Estas asociaciones se forman y se rompen como una respuesta a los cambios en la temperatura y a los esfuerzos físicos manteniéndose a través de fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno, Van der Waals del orden de 0.3-1.0 kcal/mol, enlaces pi-pi, enlaces O-H del orden de 3-10 kcal/mol). De acuerdo con Robertson (1991) y Petersen et al. (1994), las moléculas polares interactúan y le confieren al asfalto propiedades elásticas, por su parte, las moléculas no-polares contribuyen al comportamiento viscoso del asfalto y controlan sus propiedades a temperaturas bajas. Finalmente, el modelo

microestructural trata de explicar cómo y porqué el asfalto presenta un comportamiento viscoelástico.

Petersen y co-investigadores (1994), sugirieron que además de los compuestos polares presentes en los asfaltos la aromaticidad también es una propiedad importante porque se relaciona con la formación de redes. La aromaticidad es definida por Jennings et al. (1993), como una medida de la cantidad de compuestos aromáticos en relación con la cantidad de moléculas alifáticas y cíclicas presentes en los asfaltos o en otras palabras es el grado de condensación de anillos aromáticos. Por su parte, Branthaver et al. (1993), confirmaron que la presencia de heteroátomos y su localización en las moléculas del asfalto pueden gobernar la polaridad y afectar la planaridad de las moléculas.

En los párrafos precedentes se hizo una breve presentación de la compleja composición química del asfalto y algunas de las técnicas más empleadas para su estudio. Por su parte, el envejecimiento oxidativo es un fenómeno que conduce a que las interacciones moleculares en el asfalto sean más significativas hecho reflejado en el desempeño del material. A continuación se presentan algunas definiciones, manifestaciones y factores que influyen en el envejecimiento oxidativo de los asfaltos.

1.2 EL ENVEJECIMIENTO OXIDATIVO DE LOS ASFALTOS

El fenómeno de envejecimiento de los asfaltos es un tema que ha sido estudiado por más de cien años, la primera documentación acerca del estudio del envejecimiento del asfalto fue realizada por Dow (1903). La irreversibilidad del proceso, su manifestación en el cambio de las propiedades fisicoquímicas de los asfaltos y en la formación de asociaciones moleculares que promueven diversos problemas durante la recuperación, producción y aplicación de las fracciones pesadas del petróleo, hacen de éste un tema de gran interés y objeto de investigaciones en la industria del petróleo y sus derivados.

En 1958, Fink demostró que la oxidación del asfalto promueve el aumento de sitios polares que facilitan la formación de redes que le confieren ciertas propiedades elásticas al material asfáltico que se relacionan con su 'dureza' después del envejecimiento, hecho que concuerda con el concepto del modelo micro-estructural del asfalto.

Hughes (1962), oxidó películas delgadas de muestras de asfalto y evaluó los efectos combinados del tiempo, la temperatura de oxidación y el espesor de las películas de asfalto, en el cambio de las fracciones de asfaltenos, resinas, saturados y material insoluble determinadas mediante cromatografía líquida, así como en el cambio del contenido de oxígeno mediante análisis elemental. Logró relacionar los efectos de la temperatura y el tiempo mediante una expresión tipo Arrhenius. Definió tres etapas de la oxidación en el intervalo de temperaturas estudiadas así, la descomposición de peróxidos, la difusión de oxígeno y la deshidrogenación.

Años más tarde, Petersen et al. (1975), publicaron que los grupos funcionales carbonilos resultantes de la oxidación del asfalto incluyen las cetonas que provienen de la oxidación de átomos de carbonos benzílicos presentes en el asfalto y también pequeñas cantidades de ácidos carboxílicos y ácidos carboxílicos anhídridos. En 1994, Petersen, Robertson et al.

concluyeron que la pérdida de compuestos de bajo peso molecular debido a la volatilización es otro fenómeno que acompaña el proceso de envejecimiento cuyo resultado es un descenso del medio solvente del asfalto.

Bell y Sosnovske (1994), definieron el envejecimiento del asfalto como el resultado de un conjunto de eventos complejos que involucran la oxidación a nivel molecular y la estructuración a nivel intermolecular, en donde las principales especies químicas formadas son cetonas y sulfóxidos así como anhídridos carboxílicos producidos bajo el efecto de una oxidación más severa. De igual modo, formularon que el fenómeno de estructuración del asfalto puede inhibir el envejecimiento oxidativo y que a elevadas temperaturas dicha estructuración disminuye haciendo que la reactividad del asfalto aumente.

Por su parte, Youtcheff y Jones (1994), definieron el envejecimiento oxidativo como la reacción de grupos lábil del asfalto con el oxígeno. Aseguraron que la reactividad del asfalto depende de la accesibilidad del oxígeno a estos grupos reactivos que una vez consumidos hacen que se disminuya la actividad química del material. Además, coincidieron con otros autores en que la oxidación del asfalto que resulta de la incorporación del oxígeno en su estructura da lugar a la aparición de grupos funcionales oxigenados que son fácilmente detectados mediante espectroscopia de infrarrojo.

Los estudios de la oxidación térmica de los asfaltos incluyen el entendimiento de los mecanismos de oxidación. Branthaver y co-investigadores (1993), hicieron estudios detallados de los procesos de oxidación monitoreando la emisión de luminiscencia química (CL) en la región cercana del ultravioleta-visible de muestras de asfaltos, basados en desarrollos previos presentados por Mill y Hendry (1980) y Mendenhall (1990). De los datos obtenidos concluyeron que la oxidación del asfalto viene acompañada de la formación de radicales tipo peroxi (RO_2), y que la oxidación de los asfaltos no es un proceso de reacciones en cadena sino que probablemente involucra radicales intermedios. No llegaron a establecer la influencia directa de los radicales peroxi en el proceso global de oxidación.

La oxidación de los materiales asfálticos facilita la formación de compuestos polares debido a que se retiene más oxígeno en las moléculas del asfalto, hecho reflejado en el contenido de grupos funcionales oxigenados los cuales se clasifican como bases débiles mediante la técnica IEC. Branthaver et al. (1993), encontraron un incremento en la cantidad de fracciones básicas y anfóteros en asfaltos envejecidos, deduciendo que la oxidación promueve la conversión de moléculas monofuncionales a moléculas polifuncionales, las cuales tienen mayor posibilidad de presentar interacciones tridimensionales que pueden ser la causa del fenómeno del endurecimiento de los asfaltos. Detectaron que el incremento de estas asociaciones moleculares en el asfalto se puede determinar mediante la separación de dichas moléculas de acuerdo con su tamaño molecular usando la técnica SEC.

Los cambios en la composición química del asfalto debidos a la oxidación se manifiestan en respuestas físicas como el aumento de la densidad y viscosidad, disminución de la penetración y ductilidad. Con respecto a las propiedades viscoelásticas, algunos autores coinciden al reportar un incremento en los módulos complejo (G^*), de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y una disminución del ángulo de fase (δ) después del envejecimiento de los asfaltos por oxidación (Cortizo et al. 2004; Airey et al. 2002, 2003, 2004).

Los investigadores Lu y Isacson (2002), Afanasieva y Álvarez (2004), concluyeron que en el caso de asfaltos usados para pavimentación, algunos factores como la temperatura, tiempo, contenido de asfalto en la mezcla, naturaleza de agregados, distribución de tamaño de partículas, contenido de vacíos de la mezcla y factores climáticos entre otros, pueden operar al mismo tiempo haciendo complejo el proceso de envejecimiento de los asfaltos. Estos fenómenos resultan en una disminución del tiempo de servicio del material asfáltico. En la siguiente sección se presenta de manera resumida las técnicas de envejecimiento más usadas para evaluar la durabilidad de los asfaltos y estimar su desempeño con el tiempo de servicio.

1.3 ALGUNOS MÉTODOS ESTÁNDARES PARA EVALUAR EL ENVEJECIMIENTO OXIDATIVO DE LOS ASFALTOS

Las pruebas de envejecimiento oxidativo tienen como finalidad simular en el laboratorio la oxidación del asfalto en servicio para analizar y evaluar cambios físico-químicos ocurridos, la durabilidad y el desempeño del asfalto a temperaturas de interés.

Una de las técnicas más usadas en la predicción del envejecimiento del asfalto es la prueba TFOT (ASTM D1754) (Thin Film Oven Test), en la cual se simula el envejecimiento durante las operaciones de mezclado, tal como lo publicaron los autores Lewis y Welborn (1940). El resultado es una combinación de pérdida de volátiles y procesos oxidativos sin embargo, según los investigadores Pauls y Welborn (1952); Schmidt y Santucci (1969); Schmidt (1973), esta técnica no predice adecuadamente la durabilidad del material a largo tiempo. La prueba TFOT se lleva a cabo en un horno en el que se introduce una bandeja que contiene una muestra de asfalto. El proceso dura 5 horas a una temperatura de 163°C que corresponde a la temperatura promedio de mezclado del asfalto en planta. De otra parte, el ensayo RTFOT (ASTM D 2872) (Rolling Thin Film Oven Test), también simula el proceso de mezclado del asfalto pero en este caso las muestras son colocadas dentro del horno en recipientes cilíndricos de vidrio que pueden rotar, persiguiendo que una superficie de asfalto fresca sea continuamente expuesta al aire con el fin de acelerar la pérdida de volátiles y la oxidación del asfalto. El proceso dura 85 minutos a 163°C.

Estos dos procedimientos causan una excesiva pérdida de volátiles y no son adecuados para predecir el envejecimiento del asfalto a bajas temperaturas. Kemp y Predoehl (1981), propusieron ciertas modificaciones de las condiciones de operación como bajar la temperatura a 113°C y envejecer el asfalto durante 7 días. Así mismo, consideraron que el espesor de las películas de asfalto no era adecuado, entonces propusieron disolver 0.5 g de asfalto en un solvente para obtener una película de asfalto de 20 µm de espesor; la temperatura de la prueba se redujo a 98.9°C pero la pérdida de volátiles siguió siendo excesiva. Por su parte, Schmidt (1973), trató de minimizar la pérdida de volátiles adaptando un tapón en los recipientes cilíndricos empleados en RTFOT. Esta prueba se conoce como RMF-C, con la cual el investigador encontró buenas correlaciones al comparar los resultados obtenidos después del ensayo con el envejecimiento alcanzado por los asfaltos en servicio bajo condiciones reales. La limitación de esta prueba es la cantidad de muestra empleada 0.5 g de asfalto.

Petersen (1989), modificó la prueba RMF-C con el fin de obtener 4 g de asfalto envejecido para luego ser caracterizado química y físicamente. Esta prueba se conoce como prueba de envejecimiento acelerado en película fina (TFAAT) y es llevada a cabo en el horno de

RTFOT en los recipientes de vidrio correspondientes en los cuales se adaptó un tapón con un capilar como en RMF-C. Los asfaltos envejecidos mediante esta prueba exhiben propiedades comparables con las del asfalto de pavimento envejecido durante 5 a 10 años.

Además de los ensayos previamente descritos, el residuo obtenido de RTFOT se puede someter a otra prueba estándar denominada prueba PAV (Pressure Aging Vessel) (ASTM D6521-04), a 100°C y presiones superiores a la atmosférica durante 20 minutos, la cual permite simular el envejecimiento del asfalto durante el tiempo de servicio. Así mismo, se emplea un ensayo alternativo (AASHTO PP1), en donde el asfalto se somete a radiación por microondas a 147°C durante 4 horas. El residuo de este procedimiento es considerado como el obtenido a partir de las pruebas combinadas de RTFOT y PAV.

Investigadores como Sirin y colaboradores (1998, 2000), encontraron inconvenientes cuando intentaron evaluar asfaltos modificados con polímeros mediante la técnica RTFOT como son: envejecimiento irregular, formación de películas en la superficie del asfalto y no homogeneidades en los sistemas asfalto-polímero. En 1998, Bahia et al. documentaron un nuevo protocolo RTFOT para asfaltos modificados.

Otra alternativa de método de envejecimiento fue propuesta por Glover y colaboradores (2003), quienes plantearon un nuevo método para simular el envejecimiento al que es sometido el asfalto en las plantas de mezclado en caliente denominado SAFT (Stirred Air-Flow Test), en el cual los asfaltos se oxidan mediante agitación y soplado con aire, evitando los problemas encontrados en los asfaltos modificados. Con este nuevo método, los autores intentan eliminar inconvenientes como inconsistencias debidas a la formación de pieles en la superficie del asfalto, dificultades en el procesamiento de asfaltos modificados con polímeros y en la recuperación del asfalto después del ensayo y limpieza de equipos. El procedimiento dura la mitad del tiempo requerido en RTFOT.

En la mayoría de los casos de simulación del envejecimiento de los asfaltos en laboratorio, la respuesta del material se evalúa a partir de la caracterización físico-química antes y después de los ensayos estándares mediante pruebas reológicas o técnicas instrumentales, las cuales proporcionan solamente indicaciones puntuales del proceso de envejecimiento. En la siguiente sección se presenta la manera como se ha abordado el estudio de las propiedades de flujo y el comportamiento reológico de los asfaltos por diversos autores a través de los años.

1.4 COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL ASFALTO

En secciones anteriores se presentaron dos modelos del asfalto más aceptados que tratan de describir la estructura de este material. Dentro de estas corrientes, los investigadores intentan dar explicación a la respuesta reológica del asfalto. Nellensteyn (1924), fue el primero en proponer que los residuos del petróleo son dispersiones coloidales de asfaltenos en maltenos peptizados por las resinas. Traxler y Coombs (1936), propusieron que el comportamiento no-Newtoniano de los asfaltos tipo gel, se debe al rompimiento de las estructuras coloidales. Basado en estas afirmaciones, Labaout (1950), propuso que los asfaltos con maltenos altamente aromáticos pueden dispersar bien los asfaltenos, y a este tipo de asfaltos lo denominó tipo sol (Newtonianos). En los asfaltos con maltenos poco aromáticos los asfaltenos no se dispersan bien y forman aglomerados, a este tipo de asfalto lo llamó gel (no-

Newtonianos); el término sol-gel representa un estado intermedio. Labaout trató de explicar con ello el comportamiento reológico del asfalto y adicionó que los asfaltos tipo sol al oxidarse podrían volverse tipo gel. Autores como Van der Poel (1954); Rostler y White (1962); Brion (1984); Bukowska y Makaruk (1988); Storm et al. (1991); Lin et al. (1991); Chatergoon et al. (1995); Bardon et al. (1996); Loeber et al. (1998); Pawelczyk et al. (1998); Bonemazzi y Giavarini (1999); Mastrofini y Scarsella (2000); Efa et al. (2002) entre otros, apoyaron sus trabajos en el modelo micelar.

Un aspecto que pone de manifiesto algunas debilidades del modelo micelar de los asfaltos expuesto por Leuseur (2002), es que los asfaltos tipo gel no tienen las propiedades de los geles, puesto que no presentan un comportamiento tipo elástico representado por una región de meseta (plateau) del módulo G' en función de la temperatura o la frecuencia, como en el caso de un gel coloidal (Russel et al. 1992). A pesar de lo anterior, en Europa la noción de asfaltos sol o gel es ampliamente usada.

Por su parte, en el SHRP se desarrolló el modelo microestructural. En este modelo se propone que el asfalto es una mezcla de moléculas complejas sin estructura y que la reología del material está relacionada con la intensidad de las fuerzas de las interacciones moleculares polares. Existe en la literatura argumentos a favor y en contra de este modelo, más aun sigue vigente. Otros autores consideran que el asfalto es una mezcla de fases amorfas y cristalinas como se verá más adelante.

De cualquier modo, el comportamiento reológico de los asfaltos depende fuertemente de la temperatura. A temperaturas bajas (-20°C), los asfaltos se tornan frágiles y quebradizos, se dice entonces que se encuentran en estado vítreo. A temperaturas superiores a 60°C , el asfalto es generalmente un líquido Newtoniano. Entre estos dos extremos, los ligantes del petróleo presentan un comportamiento viscoelástico. Además de la temperatura existen otros factores que influyen en la reología de los asfaltos como se presenta en la siguiente sección.

1.4.1 Factores que afectan la reología de los asfaltos

La dependencia de la temperatura de los asfaltos es un aspecto fundamental, dado que afecta la evolución de la estructura del material bituminoso. A temperaturas suficientemente altas ($>60^{\circ}\text{C}$), el asfalto sigue un comportamiento Newtoniano descrito por su viscosidad; si se disminuye la temperatura, el asfalto continúa comportándose de manera Newtoniana si los tiempos de carga son suficientemente largos. A tiempos de carga cortos, el comportamiento viscoelástico del material no se puede despreciar a temperaturas por debajo de 60°C , a partir de la cual la reología del asfalto se separa en dos regiones: una corresponde a la aparición de la viscoelasticidad y la otra a la vitrificación.

De acuerdo con lo expuesto anteriormente, el asfalto exhibe un comportamiento mecánico diferente con respecto a la temperatura. Schweyer (1973), clasificó el comportamiento del asfalto según la temperatura así: a temperaturas altas ($>60^{\circ}\text{C}$) fluido Newtoniano, cerca de la región de transición (entre $0-60^{\circ}\text{C}$) viscoelástico, lejos de la región de transición (entre la temperatura de transición vítrea y 0°C) elástico. Christensen y Anderson (1992), hicieron interpretaciones semejantes, clasificando el asfalto en Newtoniano y viscoelástico. Por su parte, Storm et al. (1996), analizaron muestras de asfaltos de varios orígenes concluyendo que en un intervalo de temperaturas entre $65-150^{\circ}\text{C}$, los asfaltos se comportan como fluidos

Newtonianos y entre 25-65°C el comportamiento es viscoelástico. Algunos estudios del comportamiento reológico del asfalto incluyen a autores como, Saal (1954); Dobson (1969); Ramond y Such (1999); Lesueur et al. (1997); Lesueur (1999) y Krishnan y Rajagopal (2005). Estos últimos afirmaron que al aumentar la temperatura de los asfaltos progresivamente desde -40°C hasta 100°C, el material experimenta las siguientes transiciones: de sólido vítreo pasa a sólido viscoelástico, posteriormente a fluido viscoelástico y finalmente a fluido Newtoniano.

Sin embargo, la temperatura específica a la cual el asfalto pasa de una transición a otra no es fácil de determinar, esto se debe a la composición química compleja de los asfaltos. Así, las diferentes manifestaciones en el comportamiento mecánico de este material dependen entre otros factores, de la naturaleza del asfalto (origen, condiciones de procesamiento, etc.) y de las proporciones de las especies que lo constituyen. Diferentes estudios han considerado la existencia de fases cristalinas y amorfas en el asfalto y en la mayoría se concluyó que las propiedades de los asfaltos a temperaturas bajas dependen de la cantidad de fracciones cristalizables, Smith et al. (1966); Noel et al. (1970); Claudy et al. (1992); Michon et al. (1999); Edwards y Redelius (2003); Edwards et al. (2005) son algunos ejemplos. En investigaciones realizadas por Chambrión et al. (1996); Masson y Polomark (2001); Masson et al. (2002), se estudió el hecho que los asfaltos exhiben más de una temperatura de transición vítrea.

En esta misma corriente, Krishnan y Rajagopal (2005), consideraron que el asfalto es una mezcla de dos fases amorfas complejas a 100°C, cuando la temperatura desciende, una parte de la mezcla empieza a cristalizar mientras la otra permanece en la fase amorfa. A las temperaturas de servicio, se puede asumir que el asfalto está constituido por una fase amorfa y otra cristalina y la cantidad relativa de cada una de ellas determina el comportamiento viscoelástico del material.

Por su parte, Lesueur (2002), propuso que los asfaltos pueden ser considerados como suspensiones de partículas de asfaltos dentro de una matriz de maltenos, con una fracción volumétrica efectiva de la fase sólida que disminuye con la temperatura. Concluyó que la naturaleza bifásica, puesto que no tiene en cuenta fases adicionales aportadas por las parafinas cristalizables, induce una reología bimodal con una relajación α asociada a la difusión Browniana de los asfaltos, que corresponde a la transición entre el flujo Newtoniano y el flujo viscoelástico y una transición β , que corresponde a la vitrificación y está asociada con los maltenos.

Desde otro punto de vista, años atrás Griffin y co-autores (1959, 1961), analizaron la influencia de la composición química (separada en fracciones: saturados, aromáticos y resinas) de muestras de asfalto en el módulo esfuerzo-deformación (stiffness) a bajas temperaturas y tiempos cortos de carga obtenido a partir de datos de penetración, punto de ablandamiento e índice de penetración. Encontraron que incrementar el contenido de resinas cuando se mantiene constante la relación aromáticos-saturados, aumenta la rigidez (stiffness) de los asfaltos y el incremento de saturados a relación resinas-aromáticos constante, promueve un descenso del módulo de esfuerzo-deformación bajo las condiciones de tiempo de carga y temperaturas estudiadas.

Altgelt y Hade (1975), discutieron el rol de los asfaltos y de los maltenos en el asfalto, considerado como una solución molecular en lugar de una suspensión de pequeñas partículas. Estudiaron la viscosidad de diferentes asfaltos puros y en solución en función de la

concentración, la estructura y peso molecular de los asfaltenos y el poder solvente de los maltenos. Notaron que la viscosidad de los asfaltos depende considerablemente del estado de agregación de los asfaltenos que es más evidente a concentraciones altas y pesos moleculares de asfaltenos altos y cuando el poder solvente de los maltenos es bajo. Años más tarde, Hagen y co-autores (1984), afirmaron que aunque los asfaltenos son el principal componente que afecta la viscosidad del petróleo y sus fracciones pesadas, y es responsable de sus propiedades reológicas no newtonianas, el contenido de asfaltenos por sí solo no es un buen indicador de estas propiedades.

Por su parte, Robertson (1991) y más adelante Petersen et al. (1994), consideraron que el comportamiento viscoelástico de los asfaltos se debe a los asfaltenos y la vitrificación a la fracción de maltenos desde el punto de vista del modelo microestructural del asfalto. Adicionalmente, Peterson et al. (1994), concluyeron que las propiedades reológicas de los asfaltos son gobernadas principalmente por el peso molecular, la polaridad y la distribución de los componentes del asfalto y que las asociaciones moleculares y el tamaño molecular son esenciales para explicar el comportamiento reológico de los materiales bituminosos.

De otro lado, la dependencia de la temperatura y del tiempo del asfalto es afectada por los procesos de envejecimiento que sufre el material, los cuales dependen a su vez de las condiciones bajo las cuales se llevan a cabo especialmente de la temperatura. Los resultados de varios autores muestran, como se presentó en párrafos anteriores, un incremento en los módulos complejo (G^*), de almacenamiento (G') y de pérdidas (G'') y un descenso del ángulo de fase de los asfaltos estudiados; la magnitud del cambio de estas propiedades depende de la naturaleza del asfalto.

Autores como Mastrofini y Scarsella (2000), analizaron la evolución de las propiedades reológicas de muestras de asfalto y concluyeron que el envejecimiento causa modificaciones en la estructura coloidal tanto de los asfaltos como de los maltenos los cuales presentan una naturaleza tipo-gel y tipo-sol respectivamente después del envejecimiento, hecho que los autores relacionaron con un incremento del módulo complejo G^* a temperaturas moderadas. Por su parte, Lu e Isacson (2002), concluyeron que las propiedades mecánicas de los asfaltos envejecidos son tipo-sólido debido a los cambios químicos ocurridos durante el envejecimiento. En la Figura 1.1 se presenta un esquema que resume algunos factores que influyen en el comportamiento reológico de los materiales asfálticos.

Adicionalmente, el proceso de modificación de los asfaltos es otro factor que afecta la reología de estos materiales. En la literatura se encuentran numerosas publicaciones relacionadas con el tema, algunas de ellas son: Kolb y Paulmann (1985); Ramond y Such (1990); Bouldin et al. (1990); Brûlé (1996); Hiuzhou et al. (1996); Lesueur et al. (1997, 1998); Partal et al. (1999); Chipps et al. (2001); Wen et al. (2002); Airey et al. (2002, 2003); Pérez-Lepe et al. (2003); Ruan et al. (2003); Stastna et al. (2003); Socal da Silva et al. (2004); Polacco et al. (2004); Cortizo et al. (2004); García-Morales et al. (2004); González et al. (2004); Navarro et al. (2004); Polacco et al. (2005). Investigadores como Airey et al. (2004); Navarro et al. (2004, 2005), encontraron que las respuestas reológicas de los asfaltos puros y modificados dependen de las condiciones de oxidación y coincidieron con otros autores en que la oxidación del asfalto en el laboratorio a temperaturas elevadas, puede influenciar la reología del material de manera diferente a la oxidación alcanzada bajo condiciones reales.

1.4.2 Determinación de las propiedades de flujo de los asfaltos

Las medidas utilizadas para la caracterización de los asfaltos han venido cambiando a medida que los investigadores comprenden el comportamiento versátil del asfalto. Las medidas de penetración, ductilidad, punto de ablandamiento y la viscosidad fueron gradualmente reemplazadas por la medida de propiedades reológicas como las viscoelásticas lineales. Anderson et al. (1994), clasificaron las medidas de las propiedades físicas de los asfaltos efectuadas con el paso del tiempo por otros investigadores en tres metodologías generales: medidas puntuales, parámetros de susceptibilidad y medidas de propiedades viscoelásticas lineales como se presenta a continuación.

- *Medidas Puntuales*

Las medidas empíricas inicialmente utilizadas para caracterizar los asfaltos y medir el endurecimiento debido al envejecimiento son: la penetración, ductilidad, el punto de ablandamiento y adicionalmente la viscosidad que es una propiedad fundamental de los materiales.

El descenso en los valores de la penetración y la ductilidad, el incremento en los valores de la viscosidad y del punto de ablandamiento, fueron considerados por los investigadores como buenos indicadores del fenómeno de endurecimiento del asfalto debido al envejecimiento; algunos de ellos son, Nicholson (1937); Raschig y Doyle (1937); Shattuck (1940); Lewis y Welbom (1940). Sin embargo, investigadores como Heithaus y Johnson (1958) y Kemp y Predoehl (1981), concluyeron que la determinación de éstas medidas es, además de empírica, insuficiente para evaluar el comportamiento reológico del asfalto.

Aún así, Abushlhada y Farkh (1979), propusieron un modelo matemático que relaciona la viscosidad de muestras de asfalto a 120°C con la penetración a 25°C, con el fin de obtener de una manera rápida la viscosidad a partir de medidas de la penetración.

El coeficiente de viscosidad es una propiedad fundamental de los fluidos Newtonianos, y se caracteriza por ser independiente del nivel de esfuerzo, carga y velocidad de corte aplicados (Barnes 2002). No obstante, los asfaltos son solamente Newtonianos a elevadas temperaturas, a temperaturas bajas, los asfaltos son no-Newtonianos y la medida de la viscosidad no es suficiente para describir su comportamiento reológico. Es por esto que Traxler (1947), propuso una nueva medida denominada ‘viscosidad aparente’, la cual depende del nivel de esfuerzo, velocidad de corte y la temperatura, determinada a 25°C por conveniencia experimental y porque se aproxima a temperaturas de servicio del asfalto. Otros autores como Griffin et al. (1955), sugirieron la determinación de la viscosidad aparente a 25°C y velocidad de corte de $0,05 \text{ s}^{-1}$, de igual modo por conveniencia experimental y las limitaciones de los dispositivos de medida utilizados. En estudios realizados por Heithaus y Johnson (1958); Halstead y Zenewitz (1961); Edler, et al. (1985) entre otros, se usaron estas condiciones de medida a velocidad de deformación constante, propuesta por Griffin. Autores como, Mack (1965), Chipperfield y Welch (1967), criticaron estas consideraciones y propusieron hacer la determinación de la viscosidad aparente a esfuerzo constante.

Sin embargo, la estimación de la viscosidad de los asfaltos por sí sola no es suficiente para evaluar el comportamiento reológico complejo de este material, de acuerdo con Anderson et

al. (1994), debido a que los valores de las viscosidades en estado estable a temperaturas altas no pueden ser extrapolados a temperaturas bajas, y la viscosidad aparente es función del tiempo de carga, del esfuerzo y la temperatura.

- *Parámetros de Susceptibilidad*

Algunos investigadores fueron reconociendo las complejas propiedades reológicas de los asfaltos y propusieron la medida de parámetros viscoelásticos divididos en dos tipos: parámetros de susceptibilidad a la temperatura y parámetros de susceptibilidad a la aplicación de esfuerzos (shear), no obstante, la mayoría de los problemas encontrados en las medidas de los datos puntuales fueron trasladados a las determinaciones de estos parámetros de susceptibilidad.

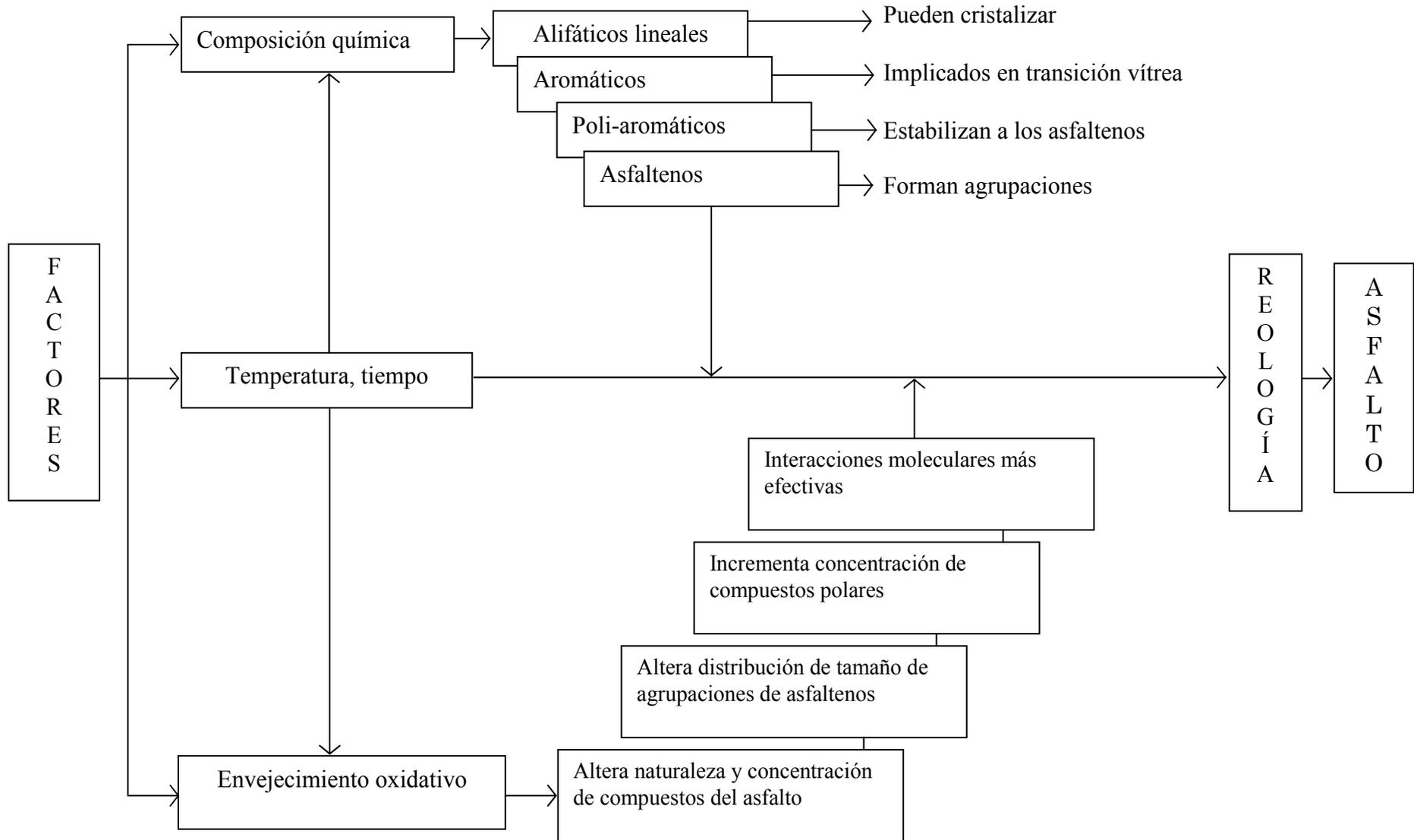
La susceptibilidad a la temperatura se define como el cambio general de la consistencia del asfalto con la temperatura. Dos de los parámetros calculados con base en los valores de la penetración, punto de ablandamiento y la viscosidad medidos a diferentes temperaturas se denominan, índices de penetración (PI) y de susceptibilidad de la viscosidad a la temperatura (VTS), respectivamente. Pfeiffer (1936), reportó un descenso de la susceptibilidad a la temperatura de muestras de asfalto envejecidas a partir del cálculo del índice de penetración. La pendiente obtenida al graficar en escala semi-logarítmica la penetración versus la temperatura fue usada por Neppe (1952), para determinar la susceptibilidad de los asfaltos a la temperatura.

En contraste, Halstead y Zenewitz (1961), apoyados en gráficas de la viscosidad versus la temperatura en escala logarítmica en un intervalo de temperatura de 60 a 95°C, encontraron que algunos asfaltos presentan una disminución de la susceptibilidad a la temperatura, mientras otros muestran un incremento bajo la oxidación. Puzinauskas (1979), calculó el VTS para muestras de asfalto y concluyó que la mayoría de los asfaltos muestran un incremento en la susceptibilidad a la temperatura.

Anderson et al. (1983), usaron tres parámetros para estimar el efecto del envejecimiento en varias muestras de asfalto, PI, VTS y PVN, este último se calcula a partir de los valores de penetración y viscosidad. Los autores encontraron que los índices PI y VTS, indicaron un aumento de la susceptibilidad a la temperatura de los asfaltos envejecidos, mientras que el índice PVN no indicó cambios significativos con el envejecimiento. Anderson y coautores, concluyeron que estos índices no miden la misma propiedad y que la diferencia de los valores de los índices no permite analizar el efecto del envejecimiento en los asfaltos. Así, el envejecimiento oxidativo causa cambios significativos en la reología de los asfaltos que no pueden ser descritos con un simple índice de envejecimiento.

Anderson et al. (1994), concluyeron que los problemas encontrados por diversos autores en los parámetros de susceptibilidad a la temperatura, se deben a que la reología de los asfaltos, al igual que los materiales viscoelásticos, depende de la temperatura y del tiempo de carga. Sin separar estos dos factores cualquier parámetro de susceptibilidad a la temperatura podría ser diferente a diferentes tiempos de carga.

Figura 1.1 – Algunos factores que afectan la respuesta reológica de los asfaltos.



De otra parte, la susceptibilidad de los asfaltos a los esfuerzos fue representada por dos tipos de parámetros, el grado de complejidad del flujo y el índice de esfuerzo. El primer parámetro fue introducido por Traxler (1944, 1947), obtenido a partir de la pendiente de gráficas esfuerzo de corte versus velocidad de deformación en escala logarítmica. Un valor de la pendiente igual a uno representa el comportamiento de un fluido Newtoniano, desviaciones de uno indica el comportamiento de un fluido no-Newtoniano. El valor de este parámetro fue aceptado como un buen indicador del efecto del envejecimiento oxidativo en las propiedades de flujo del asfalto por varios investigadores como Moavenzadeh y Stander (1967) y Jiménez (1968). Otros estudios demostraron que el grado de complejidad del flujo del asfalto es un parámetro arbitrario. Majidzadeh y Schweyer (1968), determinaron este parámetro para un asfalto bajo las mismas condiciones pero utilizando dos secuencias de carga, una descendente y otra ascendente; los autores encontraron valores diferentes en los parámetros obtenidos de esta forma.

El índice de esfuerzo se obtiene mediante la gráfica de la viscosidad aparente versus la velocidad de corte en escala logarítmica y fue usado por algunos investigadores para estudiar el efecto del envejecimiento oxidativo. Khandal et al. (1973), compararon las gráficas de la viscosidad versus la velocidad de corte de asfaltos envejecidos y sin envejecer. Encontraron que las gráficas no eran lineales y eran dependientes de la temperatura. Adicionalmente, notaron un incremento en la susceptibilidad al esfuerzo después de la oxidación. De igual modo, como el índice de esfuerzo depende fuertemente del rango de velocidad de corte trabajado y de la temperatura de estudio, este parámetro es considerado como un valor arbitrario. En la misma década, Gokhman (1977), ya adelantaba estudios sobre las propiedades reológicas de asfaltos bajo deformación estática y dinámica.

Investigadores como Kim et al. (1986), a pesar de las inconsistencias encontradas por otros autores, continuaron con el uso de los viscosímetros capilares para determinar la viscosidad de asfaltos envejecidos pese a que estos instrumentos no miden la dependencia del tiempo del material. Por su parte, Such et al. (1985); Ramond et al. (1986); Brûle et al. (1987); Ramond et al. (1990), evaluaron el efecto del tiempo en las propiedades reológicas de asfaltos para pavimentación así como la relación entre la composición, estructura y propiedades de los asfaltos.

En los años 1990, en el marco del SHRP se desarrollaron nuevos procedimientos y se adoptaron nuevos equipos para evaluar las propiedades reológicas de los materiales bituminosos. El viscosímetro rotacional Brookfield, reemplazó los viscosímetros de tubo capilar con el fin de determinar curvas de viscosidad-temperatura para estimar las propiedades de los asfaltos a temperaturas de mezclado, compactación y bombeo. El reómetro de corte dinámico (DSR), fue seleccionado para medir la rigidez de los asfaltos a temperaturas altas e intermedias alcanzadas en los pavimentos y el reómetro de viga de torsión, fue elegido para medir las propiedades de flujo de los pavimentos asfálticos a bajas temperaturas. Con estos dos dispositivos se intenta medir las propiedades reológicas de los asfaltos en un amplio intervalo de temperaturas y tiempo de carga y han sido utilizados por algunos investigadores como se presenta en la siguiente sección.

- *Medida de las propiedades viscoelásticas lineales*

Como se expuso anteriormente, el comportamiento reológico de los materiales viscoelásticos varía con el tiempo y con la temperatura (Barnes, 2000). El comportamiento de un material desde el dominio elástico hasta el viscoso se puede explorar variando parámetros como tiempo de carga (o frecuencia) a una temperatura fija o variando la temperatura a tiempo de carga fijo, mediante la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura para la obtención de las curvas maestras. Este principio considera que aumentar el tiempo de carga (o disminuir la frecuencia) tiene el mismo efecto sobre las propiedades mecánicas de los materiales que aumentar la temperatura.

La metodología consiste básicamente en medir datos reológicos (módulo complejo versus frecuencia; ángulo de fase versus módulo complejo) a varias temperaturas y luego superponer las curvas con respecto al tiempo con la ayuda de algunos factores de cambio para así obtener una función lisa. La curva principal del módulo obtenida de esta forma describe la dependencia del tiempo del material (Larson, 1999). A continuación se presenta una breve revisión de algunos modelos que describen la dependencia del tiempo de los asfaltos propuestos por diferentes investigadores.

Investigadores como Saal y Labout (1940), usaron una forma modificada del modelo de Burgers para caracterizar asfaltos considerados como una mezcla gel-sol y predijeron con exactitud aceptable ciertos resultados experimentales. Dos años más tarde, Lethersich (1942), utilizó un modelo basado en una analogía mecánica que consiste de dos resortes y dos pistones, percibiendo la necesidad de considerar más de un tiempo de relajación para describir la respuesta reológica del asfalto.

Van der Poel (1954), desarrolló un nomograma con el que se intentó predecir la ‘rigidez’ de varios asfaltos en un amplio intervalo de temperaturas y tiempos de carga usando como datos de entrada valores del punto de ablandamiento y el índice de penetración. Van der Poel propuso una forma hiperbólica para describir la ‘rigidez’ de los asfaltos en función del tiempo, asumiendo que el asfalto se comporta como un material elástico a temperaturas bajas o a tiempos de carga cortos y como un fluido Newtoniano a temperaturas altas o tiempos de carga largos. Sin embargo, este modelo se basa en medidas empíricas como la penetración. Gaskins et al. (1960), usaron el principio de superposición tiempo-temperatura con la función de William-Landel-Ferry para estudiar las propiedades reológicas de los asfaltos. Más adelante, algunos investigadores como Heukelom (1966) y McLeod (1972), modificaron el nomograma propuesto por Van der Poel usando datos de viscosidad, no obstante, se han encontrado discrepancias en los valores de rigidez estimados con el nomograma especialmente a bajas temperaturas y tiempos largos de carga.

Sisko y Burnstrum (1968, 1969), fueron los primeros en comparar los efectos del envejecimiento oxidativo de asfaltos en el laboratorio con los efectos del envejecimiento bajo condiciones reales, mediante técnicas de caracterización de propiedades viscoelásticas. Usaron un reómetro con geometría de cono y plato para medir el módulo complejo de asfaltos envejecidos y sin envejecer en un amplio intervalo de temperaturas y frecuencias, concluyendo que la oxidación cambia la dependencia de la temperatura del material y que los cambios tienden a aumentar con el incremento de la temperatura de envejecimiento, coincidiendo con los resultados encontrados por Majidzadeh (1969).

Dickinson y Witt (1969) y más adelante Maccarone (1987), concluyeron que el envejecimiento oxidativo resulta en una distorsión de la forma de la respuesta viscoelástica de las curvas maestras de los asfaltos al ser comparadas con las curvas de muestras sin envejecer. Afirmaron que tales cambios dependen de la temperatura y más importante aun, del tipo de envejecimiento.

Por su parte, Jongepier y Kuilman (1969), con base en curvas maestras, determinaron espectros de relajación de varios asfaltos para pavimentación y sugirieron que estos presentan una distribución logarítmica normal a tiempos de relajación largos y desviaciones significativas de la distribución logarítmica normal a tiempos de carga cortos, que representaron mediante ecuaciones integrales logrando describir con ellas varias funciones viscoelásticas de asfaltos que requieren de métodos numéricos para su solución. Los autores reportaron que aunque los valores predichos con el modelo se ajustan con los valores observados en un margen de error experimental, la exactitud del modelo se ve influenciada por los valores de los parámetros del modelo, los cuales son función del tipo de asfalto.

Dobson (1969), desarrolló un modelo matemático para describir las curvas maestras de asfaltos para pavimentación basado en relaciones empíricas entre el ángulo de fase y el módulo. El modelo se fundamentó en que la pendiente en escala logarítmica del módulo complejo G^* con respecto a la frecuencia (ω), es una función de la tangente de pérdidas ($\tan\delta$). Adicionalmente, Dobson (1972), observó una relación lineal entre la tangente de pérdidas y el módulo complejo. Aunque el modelo propuesto por este autor no representa directamente el módulo G^* en función de la frecuencia, sin embargo, desarrolló una expresión razonable para caracterizar la dependencia de la temperatura de los asfaltos que la usó para los datos de su modelo reológico.

Años más tarde, Dickinson y Witt (1974), desarrollaron un modelo hiperbólico para representar las curvas maestras del módulo complejo de cementos asfálticos. La ecuación propuesta por los autores para determinar el módulo complejo en función de la frecuencia, involucra parámetros que se obtienen mediante regresión lineal. Adicionalmente, usaron la expresión propuesta por Dobson para determinar la dependencia de la temperatura de los cementos asfálticos evaluados. Los autores reportaron un error del 10% en la estimación de G^* .

En estudios posteriores, DeBats et al. (1983), evaluaron los modelos desarrollados por Jongepier-Kuilman y Dickinson-Witt, para predecir propiedades mecánicas dinámicas de asfaltos para pavimentación. Observaron que los datos reológicos se ajustan mejor al modelo de Jongepier y Kuilman que al de Dickinson y Witt. Por su parte, Maccarone (1987), reportó errores del 5% al usar el modelo de Dickinson y Witt para estimar las propiedades dinámicas mecánicas de asfaltos para pavimentación.

Schweyer et al. (1983), presentaron un nuevo modelo físico para describir los materiales bituminosos en función de las componentes de flujo elástica y viscosa y propusieron que el asfalto es un material termoplástico. Demostraron que el modelo se ajusta adecuadamente a datos experimentales y discutieron que la aplicación de los datos reológicos y el modelo físico, pueden ayudar al entendimiento del desempeño del asfalto en aplicaciones para pavimentación.

Además de los modelos presentados, en la literatura se encuentran modelos propuestos por otros autores como Brodnyan et al. (1960); Huet (1963); Sayegh (1965); Vinogradov (1977); Verney et al. (1990); Christensen y Anderson (1992); Stastna y Zanzotto (1994); y Polacco et al. (2003) entre otros, que describen la respuesta viscoelástica del asfalto en función de la frecuencia y temperatura, en su mayoría obtenidos con base en el desarrollo de las curvas maestras. Gran parte de modelos que representan las curvas maestras de asfaltos para pavimentación dependen de un número limitado de parámetros y son válidos sólo para asfaltos sin modificar. A continuación se presenta uno de ellos.

Christensen y Anderson (1992), propusieron expresiones matemáticas relativamente simples para describir funciones viscoelásticas dinámicas de asfaltos como la que se presenta a continuación para el módulo complejo:

$$G^*(\omega) = G_g \left[1 + (\omega_c/\omega)^{(\log 2)^R} \right]^{-R/(\log 2)}$$

$G^*(\omega)$: módulo dinámico complejo (Pa), a frecuencia ω (rad/s)

G_g : módulo vítreo, típicamente 1GPa. Es el valor del módulo complejo a temperaturas bajas y frecuencias altas.

ω_c : frecuencia de cruce (rad/s). Es la frecuencia a una temperatura dada donde la $\tan \delta$ es uno, en este punto los módulos de almacenamiento y de pérdidas son iguales.

R: índice reológico. Es la diferencia entre el módulo G_g y el módulo $G^*(\omega_c)$ a la frecuencia ω_c . Es una medida de la dependencia de la velocidad de corte del asfalto.

Para el ángulo de fase propusieron la siguiente relación:

$$\delta(\omega) = 90 \left[1 + (\omega/\omega_o)^{(\log 2)^R} \right]$$

$\delta(\omega)$: ángulo de fase ($^\circ$), a frecuencia ω (rad/s)

Este modelo puede ser usado en un amplio intervalo de temperaturas y frecuencias hasta la región vítrea, sin embargo, no genera resultados consistentes en la región de flujo viscoso del asfalto a altas temperaturas o tiempos de carga largos. Entonces, propusieron otro conjunto de parámetros a partir de los cuales es posible calcular las propiedades viscoelásticas lineales en una segunda región donde,

$$\delta_v = 90 \left(\eta_{ss} \omega_c / G_g \right)^{\log 2 / (R - 0,81)}$$

δ_v : ángulo de fase de transición, ($^\circ$)

η_{ss} : viscosidad en estado estable, (Pa.s)

ω_c : frecuencia de cruce (rad/s)

G_g : módulo vítreo, (Pa)

R: índice reológico

Los autores intentaron demostrar que el modelo propuesto para la primera región de las curvas maestras puede ser aplicado con confianza hasta una temperatura de 45°C. A altas temperaturas la propiedad de más interés en los asfaltos es la viscosidad en estado estable, por

esta razón la determinación de los parámetros de la segunda región de las curvas maestras podría no ser apropiada.

En estudios realizados por Anderson et al. (1994) y Petersen et al. (1994), se desarrollaron algunas funciones obtenidas mediante barridos de deformación a 10 rad/s en un reómetro de corte dinámico (DSR), que relacionan datos de esfuerzo y de deformación con el módulo complejo G^* (Pa) para un rango de asfaltos envejecidos bajo diferentes condiciones.

Anderson et al. (1994), obtuvieron las curvas maestras de muestras de asfaltos con base en el principio de superposición tiempo-temperatura y encontraron ciertas anomalías en los factores de cambio usados en la construcción de las curvas que las atribuyeron a posibles causas como el contenido de parafinas de los asfaltos y al cambio de solubilidad con la temperatura de varios tipos de compuestos químicos presentes en el asfalto. No obstante, Lesueur et al. (1996), consideraron inadecuada la utilización de este principio para la obtención de curvas maestras de los asfaltos envejecidos y sin envejecer, debido a que la estructura del asfalto evoluciona con la temperatura en comparación con los polímeros lineales, para quienes este principio es aplicable sin restricciones. La cristalización de parafinas y la naturaleza de los asfaltenos presentes en los asfaltos, fueron otras razones por las cuales este principio no se cumple para los asfaltos, según Lesueur.

Por su parte, Shenoy (2002), intentó predecir las propiedades reológicas a temperaturas altas de asfaltos envejecidos a partir de datos de flujo de muestras de asfaltos sin envejecer, con base en el desarrollo de curvas unificadas que según el autor son únicas para todos los asfaltos sin modificar. El procedimiento desarrollado pretende eliminar la necesidad de envejecer el asfalto buscando predecir el comportamiento reológico dinámico que tendrían muestras de asfalto envejecidas a partir del uso de datos de flujo, como una nueva alternativa que reduce el tiempo que implica envejecer los asfaltos en el laboratorio. Las funciones usadas una vez determinadas las curvas unificadas son,

$$\left(L^{1/n} / \text{MVR} \right)_{\text{RTFOT}} = 14 e^{-0,03T} \left(L^{1/n} / \text{MVR} \right)_{\text{ORIG}}$$

$$\left(L^{1/n} / \text{MVR} \right)_{\text{PAV}} = 475 e^{-0,06T} \left(L^{1/n} / \text{MVR} \right)_{\text{ORIG}}$$

L: carga aplicada (kg)

n: índice ley de potencia

MVR: velocidad de flujo volumétrico del material (cc/10 min), a las temperaturas de interés

Determinadas las funciones, el paso a seguir es estimar las propiedades reológicas de las muestras envejecidas. Para el caso del criterio de resistencia a la deformación permanente propuesto en SHRP, el autor propuso la siguiente expresión,

$$\left[\frac{|G^*|}{\sin \delta} \right] = \frac{4370 (\omega L^{1/n} / \text{MVR})^{0,95}}{\left[1 + 0,532 (\omega L^{1/n} / \text{MVR})^2 \right]^{0,087}}$$

Shenoy demostró en otros trabajos (Shenoy, 2000), que este parámetro de especificación de la resistencia a la deformación permanente es inefectivo para predecir el desempeño de los

asfaltos a altas temperaturas y propuso la siguiente expresión para el cálculo de un nuevo parámetro de resistencia a la deformación permanente a partir de las curvas unificadas,

$$\left[\frac{|G^*|}{1 - \frac{1}{\tan \delta \sin \delta}} \right] = \frac{4850(\omega L^{1/n}/MVR)^{0,95}}{\left[1 + 0,114(\omega L^{1/n}/MVR)^2 \right]^{0,033}}$$

El error encontrado fue de $\pm 10\%$ a temperaturas entre 58-70°C, a 46°C el error entre el valor calculado por las ecuaciones y los datos experimentales fue de +30 y +33% en la ventana de frecuencia estudiada. Aunque con esta metodología se intenta disminuir el tiempo de envejecimiento en el laboratorio, se requiere de la previa obtención de las curvas unificadas además de la cantidad de error que debe ser tolerado.

De otra parte, Lesueur (2002), discutió que las propiedades reológicas de los asfaltos requeridas para obtener un buen desempeño del material deben incluir buena facilidad de bombeo a temperaturas altas (160°), suficiente rigidez a temperaturas elevadas de servicio (60°C) para evitar el flujo viscoso y debe ser adecuadamente blando a temperaturas bajas de servicio para resistir a las fisuras debidas a fatiga del material. Conseguir estas características de manera simultánea en los materiales bituminosos no es fácil, por eso se recurre a la modificación de los asfaltos y se seguirá planteando en futuras investigaciones. Autores como Y. Ruan et al. (2003); Polacco et al. (2004); Navarro et al. (2004); Pérez-Lepe et al. (2003); García Morales et al. (2004) entre otros, han estudiado el comportamiento reológico de asfaltos modificados con diversos polímeros, así como la durabilidad de los materiales modificados evaluada a partir de técnicas convencionales de envejecimiento a pesar de las dificultades reportadas por otros autores (Shalaby (2002), Bahia et al. 1998).

Los investigadores Krishnan y Rajagopal (2005), asumieron que el asfalto es un material que tiene varios mecanismos de relajación a temperaturas diferentes y los asociaron con: fases cristalinas y amorfas, la interacción entre ellas y cambios en la estructura interna del asfalto. En el estudio, los autores se basaron en termodinámica estructural para modelar el asfalto, considerando que éste puede existir con más de una configuración natural que está asociada con los mecanismos de relajación. Los autores desarrollaron relaciones constitutivas para el esfuerzo y ecuaciones de evolución para las configuraciones naturales del asfalto consideradas y ensayaron los modelos propuestos con datos experimentales obtenidos por otros autores.

Como se mencionó en las secciones precedentes, los asfaltos tienen propiedades excepcionales debido a la complejidad de su composición química, que en un comienzo los investigadores trataron de relacionar con ensayos empíricos pero que con el paso del tiempo condujeron a evaluaciones más completas con base en principios fundamentales como el estudio de las propiedades viscoelásticas de los asfaltos, todo esto orientado hacia el conocimiento del comportamiento del material y para la obtención de materiales que respondan mejor a diversas aplicaciones.

La durabilidad de los materiales asfálticos está relacionada con su resistencia a los cambios causados por la exposición al ambiente o a las condiciones que involucran su manipulación y procesamiento, por tal razón, es necesario caracterizar los asfaltos expuestos a envejecimiento para entender el comportamiento del material y así predecir su desempeño en diversas

aplicaciones. De acuerdo con lo que se discutió en secciones preliminares, las técnicas aceptadas para la evaluación de la durabilidad de los asfaltos presentan limitaciones bien sea durante la simulación de los procesos de mezclado a temperaturas altas o en muestras de asfaltos modificados, en cuyo caso se presentan no homogeneidades, creando la necesidad de buscar otras alternativas de evaluación.

Actualmente el estudio de la resistencia de los asfaltos al envejecimiento termo-oxidativo va acompañado de la evaluación de las propiedades reológicas determinadas en reómetros convencionales en su mayoría como el reómetro de corte dinámico (DSR) y el reómetro de viga de torsión a temperaturas altas y bajas respectivamente. En el estudio del envejecimiento oxidativo de los asfaltos, algunos investigadores han tratado de explicar los cambios en las propiedades físicas de los asfaltos con cambios químicos y han desarrollado expresiones que relacionan por ejemplo, la variación de la viscosidad en función del peso molecular o de grupos carbonilos presentes en el asfalto. A continuación se presenta algunas relaciones propuestas por ciertos autores.

Un modelo empírico propuesto Petersen et al. (1994), para obtener variaciones en las propiedades físicas de asfaltos a partir de datos químicos es del tipo:

$$\log \eta = 10.9 + 5.64H + 0.0663C - 6.52A$$

donde,

η : viscosidad (Pa.s) a 25°C

H: contenido de heteroátomos (número de átomos de oxígeno, nitrógeno, azufre)

C: número de átomos de carbono (relacionado con el peso molecular M_n)

A: aromaticidad (H/C)

Con el fin de evaluar el envejecimiento oxidativo y relacionarlo así mismo con parámetros microestructurales de los asfaltos, adicionalmente Petersen et al. (1994), plantearon una relación empírica que describe un índice de envejecimiento de asfaltos 'AI' en función del módulo de pérdidas G'' y del peso molecular de las muestras:

$$AI = -7.9 + 2.6 \log G'' - 0.0042 M_n$$

AI: relación del módulo de pérdidas a 25°C y 10 rad/s y el módulo de pérdidas después de envejecimiento a 100°C y 10 rad/s

G'' : módulo de pérdidas (Pa)

M_n : peso molecular promedio (daltons)

De otra parte, Lin et al. (1995, 1996), estudiaron la formación de asfaltenos y su impacto en las propiedades fisicoquímicas de los asfaltos. Propusieron un modelo para describir la velocidad de endurecimiento de los asfaltos mediante el cambio de la viscosidad compleja expresada como un producto de tres funciones independientes:

$$\frac{\partial \ln \eta_o^*}{\partial t} = \frac{\partial \ln \eta_o^*}{\partial AS} \frac{\partial AS}{\partial CA} \frac{\partial CA}{\partial t}$$

o

$$\frac{\partial \ln \eta_o^*}{\partial t} = HSr_{CA}$$

donde,

η_o^* : viscosidad compleja, (Pa.s)

AS: porcentaje de asfaltenos (%w/w)

t: tiempo de envejecimiento (días)

CA: área del pico carbonilo (unidades arbitrarias)

HS: susceptibilidad al endurecimiento

r_{CA} : velocidad de formación de carbonilos

Los autores concluyeron que el endurecimiento de los asfaltos se debe en gran parte al crecimiento de los asfaltenos y al incremento de las interacciones entre ellos.

Adicionalmente, el término $\frac{\partial AS}{\partial CA}$, expresa que la formación de carbonilos contribuye en la producción de asfaltenos.

Liu y co-autores (1996), examinaron el efecto del contenido de asfaltenos en la viscosidad

$\frac{\partial \ln \eta_o^*}{\partial AS}$, y lo representaron como un modelo de Pal-Rhodes modificado expresado por:

$$\eta^* = \eta_m^* (1 - K \Phi_{AS})^{-v}$$

$$\Phi_{AS} = \left(\frac{\rho}{\rho_{AS}} \right) \%AS$$

o

$$\frac{\eta}{\eta_m} = [1 - K(AS)]^{-v}$$

donde,

η^* : viscosidad compleja del asfalto (Poise)

η_m^* : viscosidad compleja de maltenos (Poise)

K: constante relacionada con la solubilidad de los asfaltenos (o poder solvente de los maltenos)

Φ_{AS} : fracción de volumen de los asfaltenos en los asfaltos

ρ : densidad del asfalto (g/ml)

ρ_{AS} : densidad de asfaltenos (g/ml)

v: factor de forma de las partículas de asfaltenos

%AS: porcentaje de asfaltenos (%w/w)

Los parámetros η_m^* , K y v , dependen del asfalto.

Liu concluyó que el envejecimiento de asfaltos convencionales en servicio resulta del crecimiento de grupos carbonilo. Esta reacción produce asfaltenos los cuales endurecen el material de acuerdo con el modelo propuesto por Pal- Rhodes.

A pesar de que estos autores trataron de relacionar los cambios en las propiedades fisicoquímicas de los asfaltos con cambios en sus constituyentes y grupos funcionales, éstos no son la única causa del aumento de la viscosidad puesto que la oxidación involucra procesos complejos que no pueden limitarse al aumento de los asfaltenos o al incremento de los carbonilos detectados mediante espectroscopia de infrarrojo, no obstante, son buenos indicadores de la oxidación de los asfaltos.

Debido a los problemas que se presentan en la caracterización reológica de diversos materiales como la separación de las fases de los constituyentes de una muestra, la destrucción parcial de su estructura interna o historia termo-mecánica cuando se emplean reómetros con geometrías tradicionales tipo cono-plato, plato-plato y celdas de Couette, etc., Choplin y Marchal detectaron la necesidad de reemplazar las geometrías convencionales de los reómetros por otras más complejas tipo cinta helicoidal, doble cinta helicoidal, ancla, paleta entre otras, para evaluar fluidos complejos comúnmente encontrados en la industria. A este tipo de dispositivo lo denominaron 'reo-reactor'.

Un reo-reactor es un sistema constituido por un dispositivo de mezclado con una geometría compleja emplazado dentro de un recipiente cilíndrico. Este sistema recipiente-agitador es instalado en un reómetro y puede operar en configuraciones batch o semi batch, siendo posible efectuar operaciones de mezclado, simular ciertas etapas de un proceso (emulsificación, polimerización, etc.) y seguir en tiempo real y de manera in situ la evolución de propiedades reológicas de productos sin necesidad de muestreo. De este modo, muchos fluidos complejos pueden ser probados usando el reómetro como un reactor tipo batch instrumentado con diferentes tipos de elementos de mezclado que permiten medir bajo condiciones reales de flujo, incluso propiedades como por ejemplo la conductividad, lo que denominaron 'reología sistemática' (la reología del sistema incluyendo al material y el ambiente) (Choplin y Marchal, 1999).

Basados en una analogía de Couette, los coeficientes de deformación y de esfuerzo promedios pueden ser determinados relacionando la velocidad de rotación del motor con la velocidad de deformación del material y la medida del torque con el esfuerzo, para así obtener curvas viscosidad/velocidad de cizalla y parámetros reológicos de interés de fluidos complejos, con errores experimentales que coinciden con los obtenidos a partir de geometrías estándares en un intervalo amplio de velocidades de cizalla (Aït-Kadi et al. 1997, 2002). El análisis cuantitativo de los datos torque/velocidad de rotación de reómetros tipo mezclador fue realizado por Bousmina et al. (1999).

1.4.3 Analogía de Couette

La analogía de Couette asume que un dispositivo de mezclado en una cámara de mezclado es un cilindro virtual en una cámara cilíndrica como se muestra en la Figura 1.2. El método consiste en determinar para el dispositivo de mezclado un cilindro interno equivalente con un

radio R_i y la altura L del agitador que generan el mismo torque C a la misma velocidad rotacional N . El cilindro externo del reo-reactor tiene el mismo radio que el cilindro externo del sistema equivalente de cilindros concéntricos.

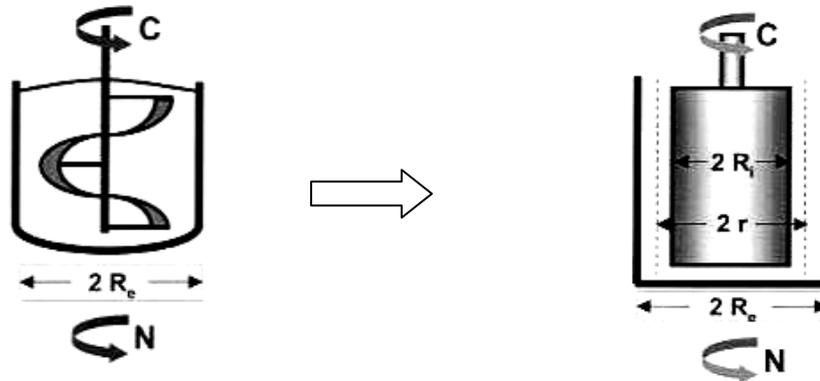


Figura 1.2- Analogía de Couette para una geometría no convencional

Resolviendo las ecuaciones de cambio en esta geometría de Couette virtual, suponiendo estado estacionario, régimen laminar y condiciones isotérmicas para un fluido de ley de potencia para el cual,

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.1)$$

donde k y n son el índice de consistencia y de flujo respectivamente, es posible obtener una expresión para R_i así:

$$R_i = \frac{R_e}{\left[1 + \frac{4\pi N}{n} \left(\frac{2\pi k L R_e^2}{C} \right)^{\frac{1}{n}} \right]^{\frac{n}{2}}} \quad (1.2)$$

Para un conjunto de valores de (N, C) dados, R_i es una débil función de n por lo tanto, la determinación de R_i puede ser hecha para el caso particular $n=1$, es decir para un fluido Newtoniano de viscosidad conocida. Aït-Kadi et al. (1997, 2002), demostraron que para un radio r^* dado, la velocidad de corte es esencialmente independiente de la naturaleza del fluido, es decir, del índice n de la ley de potencia:

$$r^* = \frac{(R_i + R_e)}{x^*} \quad (1.3)$$

donde,

$$x^* = 2 \quad \text{para espacios pequeños,} \quad \frac{R_i}{R_e} > 0,9$$

Una vez R_i ha sido determinado para la geometría virtual de Couette, es posible calcular los perfiles del esfuerzo y de velocidad de cizalla a partir de los cuales es fácil deducir la viscosidad en una posición dada en un espacio virtual.

El esfuerzo de corte está dado por:

$$\tau = \frac{C}{2\pi Lr^2} \quad (1.4)$$

y la velocidad de corte para un fluido de ley de potencia, por:

$$\dot{\gamma} = \left[\frac{\frac{4\pi \left(\frac{R_i}{r}\right)^{\frac{2}{n}}}{n}}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^{\frac{2}{n}}} \right] N \quad (1.5)$$

Para un gran espacio virtual en una posición dada $r=r^*$, la ecuación (1.5) es independiente de la reología del fluido ($n=1$), así, tanto la velocidad como el esfuerzo de corte son:

$$\tau_{r^*} = \frac{C}{2\pi L(r^*)^2} \quad (1.6)$$

$$\dot{\gamma}_{r^*} = \frac{4\pi N \left(\frac{R_i}{r^*}\right)^2}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^2} \quad (1.7)$$

Este método ha sido probado para varias combinaciones de agitadores y para un gran número de sistemas reológicamente complejos como emulsiones, alimentos, aderezos o helados. El método analítico ha sido así mismo introducido a pruebas de deformación oscilatoria de pequeña amplitud. Para este caso el módulo complejo se expresa así:

$$G^* = G' + iG'' = \frac{\tau}{\gamma_o} e^{i\delta} \quad (1.8)$$

El módulo de pérdidas (G'') y de almacenamiento (G') pueden ser calculados una vez conocidos el esfuerzo τ y la deformación γ_o en la geometría virtual de Couette para $r=r^*$ y $n=1$. El esfuerzo es obtenido directamente de la ecuación (1.6) y la deformación se convierte de la ecuación (1.7) a:

$$\gamma_o = \frac{2\theta}{1 - \left(\frac{R_i}{R_e}\right)^2} \left(\frac{R_i}{r^*}\right)^2 \quad (1.9)$$

donde θ es el ángulo de deformación. Los resultados experimentales obtenidos mediante esta metodología con diversos sistemas de agitadores, muestran buenos resultados con un error menor al 5%, equivalente al obtenido con geometrías convencionales en régimen permanente y oscilatorio (Choplin y Marchal 1996, 1997, 1999).

Una de las aplicaciones del reo-reactor llevada a cabo por Choplin y Marchal (1999), consistió en la formulación de un asfalto modificado con un polímero y azufre, evaluada a través del cambio de la viscosidad a partir del uso de un mezclador tipo cinta helicoidal bajo rotación estable. Los investigadores lograron seguir el efecto de la incorporación de estos compuestos durante el proceso de formulación que en este caso es la dispersión y el entrecruzamiento, mediante el monitoreo de valores absolutos de la viscosidad. Una vez finalizado el proceso de formulación, evaluaron el desempeño del material mediante pruebas oscilatorias con el mismo dispositivo de mezclado y el módulo G^* fue determinado como una función de la temperatura, logrando obtener los datos del criterio de deformación permanente (rutting) propuesto por SHRP en un tiempo mínimo y sin necesidad de muestreo.

En este trabajo de investigación se busca evaluar el envejecimiento de los asfaltos desde un punto de vista reológico, utilizando para tal fin una nueva metodología de envejecimiento que permite hacer un seguimiento continuo in situ del fenómeno de termo-oxidación que no ha sido alcanzado todavía con el uso de técnicas estándares de envejecimiento y de reómetros de corte dinámico, mediante el uso de un reo-reactor, por ser un equipo diseñado para hacer el seguimiento in situ de la viscosidad y de propiedades reológicas de diversos materiales bajo condiciones controladas durante la simulación de procesos de interés o una de sus partes. De este modo, se persigue profundizar en el conocimiento del comportamiento reológico de los asfaltos termo-oxidados desde un enfoque nuevo y a su vez reducir los problemas encontrados en las técnicas convencionales de envejecimiento reportados por otros autores. Las variables seguidas son: el cambio de viscosidad en estado estable durante el proceso termo-oxidativo y propiedades viscoelásticas lineales del asfalto a temperaturas de servicio del material.

Con base en lo descrito anteriormente se formula la hipótesis si es posible envejecer de manera in situ un asfalto en un reo-reactor y una vez terminado el proceso termo-oxidativo evaluar las propiedades reológicas del material de modo que se reduzcan los problemas encontrados en las técnicas convencionales de envejecimiento como la formación de pieles y no homogeneidades, buscando de esta manera aproximarse a las condiciones reales de mezclado del asfalto a temperaturas altas.

CONCLUSIONES

En este capítulo se presentó un análisis bibliográfico sobre la evolución de las principales características del asfalto como: su composición química, la influencia del envejecimiento en

el desempeño del asfalto y las técnicas aceptadas y ampliamente usadas para su evaluación. Se demuestra cómo el estudio de las propiedades viscoelásticas del asfalto surge como una necesidad de reemplazar los ensayos empíricos debido al comportamiento reológico complejo de los asfaltos. Se expuso que los modelos viscoelásticos propuestos por diversos autores, en su mayoría fueron desarrollados con base en el principio de superposición tiempo-temperatura, no obstante, su aplicación no es apropiada para asfaltos envejecidos ni modificados. Adicionalmente, los modelos que relacionan el cambio de propiedades físicas en función de la composición química del asfalto como por ejemplo, el aumento de la viscosidad en función del contenido de asfaltenos y grupos carbonilos después del envejecimiento, no es suficiente para justificar el cambio de estas propiedades puesto que el envejecimiento oxidativo de los asfaltos es un proceso complejo resultado de un conjunto de variables que operan al mismo tiempo. Es posible por lo tanto, definir los objetivos de este trabajo así.

Relacionar cambios estructurales de una fracción pesada del petróleo (asfalto) sometida a procesos de envejecimiento in situ a temperaturas elevadas en un reo-reactor con cambios en sus propiedades viscoelásticas.

Implementar una nueva metodología que permita envejecer muestras de asfalto en un reo-reactor bajo diferentes condiciones controladas de operación.

Evaluar bajo diferentes condiciones de operación la respuesta viscoelástica de los materiales asfálticos sometidos a envejecimiento in situ en un reo-reactor.

De los objetivos planteados surge la siguiente hipótesis: Es posible reconocer cambios en la estructura de un asfalto envejecido a partir del seguimiento de sus propiedades viscoelásticas. La respuesta viscoelástica del asfalto envejecido puede ser representada mediante un modelo reológico establecido por las condiciones de operación del proceso de envejecimiento in situ.

REFERENCIAS

1. Abushlhada A. M., Farkh, Y. AI. A Mathematical Model Relating Viscosity to Penetration Applicable to a Wide Range of Asphalts. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 18 No. 4 (1979) 371-373
2. Afanasieva, N., Álvarez. Estudio del Envejecimiento de los Asfaltos Bajo la Acción de Algunos Factores Climáticos. ISBN 958-3371351 (2004)
3. Airey, G.D Rheological evaluation of ethylene vinyl acetate polymer modified bitumens. *Construction and Building Materials* 16 (2002) 473-487
4. Airey, G. Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens. *Fuel* 82 (2003) 1709-1719
5. Airey, G.D., Rahimzadeh, B. Combined bituminous binder and mixture linear rheological properties. *Construction and Building Materials* 18 (2004) 535-548
6. Aït-kadi, A., Marchal, Ph., Chrissemant, A. S., Bousmina, M. and Choplin, L. Quantitative Analysis of Mixer-type Rheometers Using Couette Analogy. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, vol 80 (2002) 1166-1174
7. Aït-kadi, A., Marchal, Ph., Chrissemant, A. S., Bousmina, M. and Choplin, L. Mixer-type Rheometry for Complex Fluids. *Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials*. Dallas, TX USA, FED, vol 243, MD 78 (1997) 159-170

8. Altgelt, K.H., Hade, O.L. The Effect of Asphaltenes on Asphalt Viscosity. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 14 No. 4 (1975) 240-245
9. Anderson, D.A., Dukatz, E.L., Rosenberger, J.L. Properties of Asphalt Cement and Asphaltic Concrete. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, vol. 52 (1983) 291-324
10. Anderson, D. A., Christensen, D. W., Bahia, H, B., Dongre, R., Sharma, M.G., Antle, Ch. H. *Binder Characterization and Evaluation Volume 3: Physical Characterization*. SHRP A-369 Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994)
11. Bahia, H., Zhai, H., Rangel, A. Evaluation of stability, nature of modifier, and short-term aging of modified binders using new tests: LAST, PAT, and modified TFOT. *Transportation Research Record 1638*, Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D.C. (1998) 64-71
12. Barnes, H. *A Handbook of Elementary Rheology*. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. University of Wales (2002)
13. Bardon C., Barré L., Espinat D. et al. The colloidal structure of crude oils and suspensions of asphaltenes and resins. *Fuel Sci. Techn. Int.*, 14 (1996) 203-242
14. Blanco, M., MasPOCH, S., Villarroya, I., Peralta, X., González, J.M., Torres, J. Determination of physico-chemical parameters for bitumens using near infrared spectroscopy. *Analytica Chimica Acta 434* (2001) 133-141
15. Bell, Chris A., Sosnovske, Dan. Aging: Binder Validation. SHRP A-384. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994)
16. Bonemazzi, F and Giavarini, C. Shifting the bitumen structure from sol to gel. *Journal of Petroleum Science and Engineering 22* (1999) 17-24
17. Bouldin M. G., Collins J. H. and Berker A. Rheology and microstructure of polymer/asphalt blends. *Rubber Chem. Techn.*, 64 (1990) 577-600
18. Bousmina M., A. Aït-kadi and J.B. Faisant. Determination of Shear Rate and Viscosity from Batch Mixer Data: Theoretical and Experimental Results. *J. Rheol.* vol 43 (1999) 415-433
19. Branthaver, J.F., Petersen, J.C., Robertson, R.E., Duvall, J.J., Kim, S.S., Harnsberger, P.M., Mill, T., Ensley, E.K., Barbour, F.A., Schabron, J.F. *Binder Characterization and Evaluation Volume 2: Chemistry*. SHRP A-368. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1993)
20. Brion, Y. Colloidal Structure of Bitumen, Relationship between Composition Structure Behavior. *Laboratoire Central Des Ponts Chaussees, Paris (France) PC-4* (1984) p 54
21. Brodnyan, J.G., Gaskins, F.H., Philippoff, W. et al. The rheology of asphalt. III. Dynamic mechanical properties of asphalt. *Trans. Soc. Rheol.*, 4 (1960) 279-296
22. Brûlé, B., Ramond, G., Such, C. Relations composition-structure-propriétés des bitumes routiers. *Etat des recherches au LCPC BL 148*. Mars-Avril (1987) Art 3179
23. Brûlé B. Polymer-modified asphalt cements used in the road construction industry: Basic principles. *Transp. Res. Rec.*, 1535 (1996) 48-53
24. Bukowska, M., Makaruk, L. Investigations on colloidal stability of asphalt-atactic polypropylene compositions. *Fuel* vol. 67 No. 2 (1988) 257-263
25. Button, J. W., Little, D. N and Gallaway, B. M. Influence of Asphalt Temperature Susceptibility on Pavement Construction and Performance. *National Cooperative Highway Research Program Report 268* (1983) p 62
26. Chambrion, P., Bertau, R., Ehrburger, P. Characterization of bitumen by differential scanning calorimetry. *Fuel* 75 (2) (1996) 144-148

27. Chatergoon, L., Whiting, R., Grierson, L., Peters, T and Smith, C. Use of size distribution and viscosity to distinguish asphalt colloidal types. *Fuel* 74 No. 2 (1995) 301-304
28. Chipperfield, E.I., Welch, T.R. Studies on the Relationships between the Properties of Road Bitumens and Their Service Performance. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, vol. 36 (1967) 421-488
29. Chipps, J. F., Davison, R.R and Glover, C.J. A Model for Oxidative Aging of Rubber-Modified Asphalts and Implications to Performance Analysis. *Energy and Fuels* 15 No. 3 (2001) 637-647
30. Choplin, L and Ph. Marchal. Rheo-reactor for in situ Rheological Follow-up of Chemical or Physical Processes. *Annual Transaction of the Nordic Rheology. Society*, 7 (1999) 5-12.
31. Choplin, L and Ph. Marchal. Mixer-Type Rheometry for Food Products. In *First Int. Symp. On Food Rheology and Structure*. Zürich Switzerland (1997) 40-44.
32. Choplin, L and Ph. Marchal. Systemic Rheology or How to Extend the Process Viscosity Concept. In *Proceedings of XIIth Int. Congr. on Rheology*. A. Ait-Kadi, J.M. Dealy, D.F. James and M.C. Williams, Eds. August 18-23 (1996) Quebec, QC, Canada 665-666.
33. Christensen D. W. and Anderson D. A. Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements. *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 61 (1992) 67-98
34. Claudy, P., Letoffe, J.M., Rondelez, F., Germanaud, L., King, G., Planche, J.P. A new interpretation of timedependent physical hardening in asphalts based on dsc and optical thermoanalysis. *Preprints, Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society* 37 (3) (1992) 1408-1426
35. Corbett, L.W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent deasphalting, elution-adsorption chromatography and densimetric characterization. *Analytical Chemistry* 41 (1969) 576-579
36. Cortizo, M., Larsen, D., Bianchetto, H., Alessandrini, J. Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalts. *Polymer Degradation and Stability* 86 (2004) 275-282
37. De Bats, F.Th., Raadsen, J., Snel, M.C. Characterization of Linear and Non-Linear Rheologic Properties of Bitumen. *Symposium RILEM*, (1983) 219
38. Dickie, J.P., Yen, T.F. Macrostructure of asphaltic fraction by various instrumental methods. *Analytical Chemistry* 39 (14) (1967) 1847-1852
39. Dickinson, E.J., Witt, H.P. The Viscoelastic Behavior of Confined Thin Films of Bitumen in Tension Compression. *Transactions of the Society of Rheology* 13 (1969) 485-515
40. Dickinson, E.J., Witt, H.P. The Dynamic Shear Modulus of Paving Asphalts as a Function of Frequency. *Transactions of the Society of Rheology* vol. 18, no. 4, (1974) 591-606
41. Dobson G.R. The dynamic mechanical properties of bitumen. *Proc. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 38 (1969) 123-135
42. Dobson, G.R. On the Development of Rational Specifications for the Rheological Properties of Bitumens. *Journal of the Institute of Petroleum*, vol. 58 No. 559 (1972) 14-24
43. Dorrence, S.M, Barbour, F.A, Petersen, J.C. Direct Evidence of Ketones in Oxidized Asphalt, *Analytical Chemistry* vol. 46, No. 14 (1974) 2242-2244
44. Dow, A.W. The Testing of Bitumen for Paving Purposes. *Proceedings of the 6th Annual Meeting, American Society for Testing and Materials*. Philadelphia (1903)

45. Edler, A.C., Hattingh, M.M., Servas, V.P., Marais, C.P. Use of Aging Tests to Determine the Efficacy of Hydrated Lime Additions to Asphalt in Retarding Its Oxidative Hardening. *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists* vol. 54 (1985) 118-139
46. Edwards, Y., Redelius, P. Rheological effects of waxes in bitumen. *Energy and Fuels* 17 (3) (2003) 511-520
47. Edwards, Y., Tasdemir, Y., Isacsson, U. Influence of Commercial Waxes on Bitumen Aging Properties. *Energy Fuels* 19 (6) (2005) 2519 -2525
48. Efa, A.K., Tsyro, L.V., Andreeva, L.N., Aleksandrova, S.Y., Kuzin, Y.A., Unger, F.G. The Causes of Structural Aging of Asphalt. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, vol. 38 No.2 (2002) 115-123
49. Eilers, H. Colloidal Structure of Asphalt. *Journal of Physics and Colloid Chemistry* 53 (1949) 1195-1200
50. Fink, D. F. Symposium: Hardening of Paving Asphalts; Research Studies and Procedures. *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists* 27 (1958) 176-183
51. García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F et al. Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen. *Fuel* 83 (2004) 31-38
52. Gaskins, F.H., Brodnyan, J.G., Philippoff, W., Thelen, E. The rheology of asphalt II, flow characteristics of asphalt. *Transactions of the Society of Rheology* IV, (1960) 265-278
53. Glover, J., Davison, R.R. And Vassiliev, N. New look for asphalt aging device. *Texas Transportation, Researcher* vol. 39 N°1 (2003) 15
54. Glover, J., Davison, R.R. And Vassiliev, N. A New Method For Simulating Hot-Mix Plant Asphalt Aging. Project Summary Report 1742-S Project 0-1742: Improved Hmac Plant Binder Aging Simulation. Texas Transportation Institute, the Texas A&M University System (2003)
55. Gokhman L. M. Etude des propriétés rhéologiques des types structuraux de bitume sous déformation statique ou dynamique. *Bull. Liaison Lab. Ponts Chaussées, spécial V* (1977) 59-67
56. González, O., Muñoz, M., Santamaría, A et al. Rheology and stability of bitumen/EVA blends. *European Polymer Journal* 40 (2004) 2365-2372
57. Griffin, R. L., Miles, T. K and Penther, C. J. Microfilm Durability Test for Asphalt. *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists* 24 (1955) 31-62
58. Griffin, R. L., Simpson, W. C., Miles, T. K. Influence of Composition of Paving Asphalt o 4 No. 4 (1959) 349-354
59. Griffin, R. L., Simpson, W. C., Miles, T. K. Relationship of Asphalt Properties to Chemical Constitution. *Journal of Chemical and Engineering*, vol. 6 No. 3 (1961) 426-429
60. Hagen, A.P et al. Characterization of Asphalt by Solvent Profile. *Proc. Assoc. Asph. Pav. Technol*, vol. 53 (1984) 119-137
61. Hagen, A.P. et al. ¹³CNMR studies on roadway asphalts. *Fuel Science and Technology Int.* 7 (1989) 1289
62. Halstead, J., Zenewitz, J.A. Changes in Asphalt Viscosities during Thin-Film Oven and Microfilm Durability Tests. *Public Roads* vol. 31 No. 11 (1961) 211-218
63. Heithaus, J.J., Johnson, R.W. A Microviscometer Study of Road Asphalt Hardening in the Field and Laboratory. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists* vol. 27 (1958) 17-34

64. Heukelom, W. Observations on the Rheology and Fracture of Bitumens and Asphalt Mixes. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, vol. 36 (1966) 359-397
65. Hiuzhou, F., Villegas, C., Wright, J.A., Chaala, A., Roy, C., Aït-Kadi, A. Rheological properties of bitumen modified with pyrolytic carbon black. *Fuel* vol. 75 No. 13 (1996) 1575-1583
66. Huet, C. Etude par une Méthode d'Impédance du Comportement Viscoélastique des Matériaux Hydrocarbonés, Thèse Univ. Paris, France (1963)
67. Hughes, F. J. Asphalt Oxidation Studies at Elevated Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*; vol. 1 (4) (1962) 290-293
68. Jayaraj, Ch., Amarjeet S.S., Gurpreet, S.K., Agadi, K, Babu, R.T., Mukesh, C.J., Surendra, K.J., Akhilesh, K.B. Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry. *Fuel* vol. 75 No. 8 (1996) 999-1008
69. Jennings, P.W., Pribanic, J.A., Fanconi, B. and VanderHart, D.L. et al. Binder Characterization and Evaluation by NMR Spectroscopy. SHRP A-335. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C (1993)
70. Jiménez, R. A. Viscosity and Durability of Asphalts for Paving Mixtures. *N Mex Univ, Proc 6th Paving Conf.* Dec 12-13 (1968) 93-106
71. Jongepier, R., Kuilman, B. Characteristics of the Rheology of Bitumens. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, vol. 38 (1969) 98-122
72. Kandhal, P.S., Sandvig, L.D., Wenger, M.E. Shear Susceptibility of Asphalts in Relation to Pavement Performance. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, vol. 42 (1973) 99-111
73. Kemp, G.R., Predoehl, N.H. A Comparison of Field and Laboratory Environments on Asphalt Durability. Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists 50 (1981) 492-537
74. Kim, O.K, Bell, C.A, Wilson, J., Boyle, G. Effect of Moisture and Aging on Asphalt Pavement Life, Part 2 – Effect of Aging. FHWA-OR-RD-86-01-2, Final Report to Oregon Department of Transportation and the Federal Highway Administration (1986)
75. Kolb, K. H., Paulmann, G. Characterization of the Polymer Modified Bitumen on the Bases of the Dynamic Testing. *Bitumen* 47 No. 3 (1985) 97-105
76. Krishnan, J.M., Rajagopal, K.R. On the mechanical behavior of asphalt. *Mechanics of Materials* 37 (2005) 1085-1100
77. Labout, J.W.A. Constitution of Asphaltic Bitumen. *The Properties of Asphaltic Bitumen.* Elsevier, New Cork (1950)13-48
78. Lamontagne, J., Dumas, P., Mouillet, V., Kister, J. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel* 80 (2001) 483-488
79. Larson, G. Ronald. *The Structure and Rheology of Complex Fluids.* Oxford University Press (1999)
80. Lesueur D., Gérard J.-F., Martin D. et al. Evidence of a hard/soft relaxation in a polymer modified asphalt. *C. R. Acad. Sci. Iib*, 325 (1997) 615-620
81. Lesueur D., Gérard J.-F., Claudy P. et al. Relationships between the structure and the mechanical properties of paving grade asphalt cements. *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, 66 (1997) 486-507
82. Lesueur D., Gérard J.-F., Claudy P. et al. Polymer-modified asphalts as viscoelastic emulsions. *J. Rheol.* 42 (1998) 1059-1074

83. Lesueur D. Letter to the Editor: On the thermorheological complexity and relaxation modes of asphalt cements. *J. Rheol.*, 43 (1999) 1701-1704
84. Lesueur, D. La Rhéologie des Bitumes: Principes et Modification. *Rhéologie* 2 (2002) 1-30
85. Lethersich, W. The mechanical behavior of bitumen. *Journal of the Society of Chemical Industry* 61 (1942) 101-108
86. Lewis, R. H., Welbom, J. Y. Report on the Properties of the Residues of 50-60 and 85-100 Penetration Asphalts from Oven Tests and Exposure. *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists* 11 (1940) 86-157
87. Lin, J.R., Lian, H., Sadeghi, K.M., Yen, T.F. Asphalt colloidal types differentiated by Korcak distribution. *Fuel* vol. 70 (1991) 1439-1444
88. Lin, M. S. The formation of asphaltenes and its impact on the chemical and physical properties of asphalts: Tesis doctoral, UMI (1995)
89. Lin, M.S., Chaffin, J. M., Liu, M., Glover, C. J., Davison, R. R., Bullin, J. A. The Effect of Asphalt Composition on the Formation of Asphaltenes and Their Contribution to Asphalt Viscosity. *Fuel Sci. Technol. Int.*, 14 (1996) 1 and 2 139
90. Liu, M et al. The Kinetics of Carbonyl Formation in Asphalt. *AIChE Journal*, vol 42 No.4 (1996) 1069-1076
91. Loeber, L., Muller, G., Morel, J and Sutton, O. Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological Approach. *Fuel* 77 No. 13 (1998) 1443-1450
92. Lu, X., Isacson, U. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Construction and Building Materials* 16 (2002) 15-22
93. Maccarone, S. Rheological Properties of Weathered Asphalts Extracted from Sprayed Seals Nearing Distress Conditions. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, vol. 56 (1987) 654-687
94. Mack, C. An Appraisal of Failure in Bituminous Pavement. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, vol. 34 (1965) 234-247
95. McLeod, N.W. A 4 Year Survey of Low Temperature Transverse Pavement Cracking on Three Ontario Test Roads. *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists*, vol. 41 (1972) 424-493
96. Majidzadeh, K., Schweyer, H.E. Viscoelastic Response of Aged Asphalts Cements. *Highway Research Record* No. 231 (1968) 50-61
97. Majidzadeh, K. Rheological Aspects of Aging-2. *Nat. Acad. Sciences-Nat Research Council-Highway Research Rec.*, 273 (1969) 28-41
98. Masson, J.F., Polomark, G.M. Bitumen microstructure by modulated differential scanning calorimetry. *Thermochemica Acta* 374 (2001) 105-114
99. Masson, J.F., Polomark, G.M., Collins, P. Time dependent microstructure of bitumen and its fraction by modulated differential scanning calorimetry. *Energy and Fuels* 16 (2002) 470-476
100. Masmoudi, H., Rebufa, Raffi, C J., Permanyer, A., Kister, J. Spectroscopic study of bituminous oxidative stress. *Spectrochimica Acta Part A* 60 (2004) 1343-1348
101. Mastrofini, D., Scarsella, M. The application of rheology to the evaluation of bitumen ageing. *Fuel* 79 (2000) 1005-1015
102. Mendenhall, G.D. Chemiluminescence in Free Radical Oxidations. *Angew. Chemie (English Ed.)*, 158 (1990) 48-72
103. Mill, T., D.G. Hendry. Kinetics and Mechanism of Free Radical Oxidation of Alkanes and Olefins in the Liquid Phase. In *Comprehensive Chemical Kinetics*, C.H. Bamford and C.F.H. Tipper (Eds.), Elsevier Amsterdam 16 (1980) 1-83

104. Michon, L.C., Netzel, D.A., Turner, T.F., Martin, D., Planche, J.-P. A ¹³C NMR and DSC study of the amorphous and crystalline phases in asphalt. *Energy and Fuels* 13 (3) (1999) 602-610
105. Moavenzaden, F., Stander, Jr., Richard, R. Effect of Aging on Flow Properties of Asphalts. *Highway Research Board Record* 178 (1967) 1-29
106. Navarro, F., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens. *Fuel* 83 (2004) 2041-2049
107. Navarro, F., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C., González, N., González, O., Muñoz, M.E. Viscous properties and microstructure of recycled eva modified bitumen. *Fuel* 83 (2004) 31-38
108. Nellensteyn, F. J. The Constitution of Asphalt. *Inst. Petrol. Techno.*, 10 (1924) 311-325
109. Neppe, S. L. Classification of Bitumens in Asphalt Technology by Certain Rheological Properties. Part II: The Conception and Derivation of Viscosity Number and Other Related New Indices. *Journal of Institute of Petroleum* 38 (1952) p 257
110. Nicholson, V. A Laboratory Oxidation Test for Asphaltic Bitumens. *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists* vol. 9 (1937) 208-214
111. Noel, F., Corbett, L.W. A study of the crystalline phases in asphalt. *Journal of the Institute of Petroleum* 56 (551) (1970) 261-268
112. Partal, P., Martínez-Boza, F., Conde, B., Gallegos, C. Rheological characterization of synthetic binders and unmodified Bitumen. *Fuel* 78 (1999) 1-10
113. Pauls, J. T., Welbom, J. Y. Studies of the Hardening Properties of Asphaltic Materials. *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists* 21 (1952) 48-75
114. Pawelczyk, T., Matecki, A., Dettlaff, A., Loeber, L., Muller, G., Morel, J., Sutton, O. Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel* vol. 77 No.13 (1998) 1443-1450
115. Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F., Gallegos, C et al. Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen. *Fuel* 82 (2003) 1339–1348
116. Petersen, J.C., Barbour, F. A., Dorrence, S. M. Identification of Dicarboxylic Anhydrides in Oxidized Asphalts. *Analytical Chemistry* 47 No. 1 (1975) 107-111
117. Petersen, J.C. Quantitative Functional Group Analysis of Asphalts Using Differential Infrared Spectrometry and Selective Chemical Reactions – Theory and Application. *Trans. Res. Rec.* 1096, (1986) 1-11
118. Petersen, J.C. A Thin-Rim Accelerated Aging Test for Evaluating Asphalt Oxidative Aging. *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists. Preprint Volume* (1989)
119. Petersen, J.C., Robertson, R.E., Branthaver, J.F., Harnsberger, P.M., Duvall, J.J., Kim, S.S., Anderson, D.A., Christiansen, D.W., Bahia, H.U., Binder Characterization and Evaluation, Volume 1. SHRP A-367. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994)
120. Petersen, J.C., Robertson, R.E., Branthaver, J.F., Harnsberger, P.M., Duvall, J.J., Kim, S.S., Anderson, D.A., Christiansen, D.W., Bahia, H.U., Dongre, R., Antle, C.E., Sharma, M.G., Button, J.W. and Glover, C. Binder Characterization and Evaluation, Volume 4: Test Methods. SHRP A-370. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994)
121. Pfeiffer, J.P., Saal, R.N.J. Asphaltic Bitumen as Colloidal System. *Phys. Chem.*, 43 (1939) 139-149

122. Polacco, G., Vacin, O.T., Biondi, D., Stastna, J., Zanzotto, L. Dynamic Master Curves of Polymer Modified Asphalt from Three Different Geometries. *Appl. Rheol.* 13 (2003) 118-124
123. Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., et al. Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 366-373
124. Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J., Zanzotto, L. Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal* 41 (2005) 2831-2844
125. Puzinauskas, V.P. Properties of Asphalt Cements. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, vol. 48 (1979) 646-710
126. Rasching, F.L., Doyle, P.C. A Laboratory Oxidation Test. *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists* vol. 9 (1937) 215-217
127. Ramond, G., Pastor, M. Relations entre le comportement rhéologique des bitumes routiers. *BL 142. Mars-Avril* (1986) Art 3073
128. Ramond, G., Bononi, A., Pastor, M. Modification des caractéristiques rhéologiques des bitumes au cours de leur évolution à l'enrobage. *Bull Liaison Lab. Ponts Chaussées* No.168 - Juill-Août (1990) Artic 3514
129. Ramond, G., Such, C. Bitumes et bitumes-modifiés. Relations structures, propriétés, composition. *Bull Liaison Lab. Ponts Chaussées*, 168 (1990) 65-87
130. Ramond, G., Hadrzynski, F., Such, C. Rheology of sand-bitumens. *Proc. Workshop, Luxembourg*, paper 21 (1999)
131. Robertson, Raymond E. Properties of Asphalts and Their Relationship to Pavement Performance. SHRP-A/UWP-91. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1991)
132. Rostler, F.S., White, R.M. Composition and changes in composition of highway asphalts, 85–100 penetration grade. *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists* 31 (1962) 35-89
133. Ruan, Y., Davinson, R., Glover, C. The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts. *Fuel* 82 (2003) 1763-1773
134. Ruan, Y., Davison, R. R., Glover, C. J. Oxidation and Viscosity Hardening of Polymer-Modified Asphalts. *Energy and Fuels* 17 (2003) 991-998
135. Russel, W.B., Savill, D.A., Schowalter, W.R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge Univ. Press, London, (1992)
136. Saal, R.N.J., Labout, J.W.A. Rheological properties of asphaltic bitumens. *The Journal of Physical Chemistry* 44 (2) (1940) 149-165
137. Saal, R.N.J. Mechanical Properties of Bitumen. *Erdol u Kohle* vol. 7 (1954)1-70
138. Sayegh, G. Contribution à l'Etude des Propriétés Viscoélastique des Bitumes Purs et des Bétons Bitumineux, Thèse Univ. Paris, France (1965)
139. Schmidt, R.J., Santucci, L.E. The Effect of Asphalt Properties on the Fatigue Cracking of Asphalt Concrete on the Zaca-Wigmore Test Project. *Proc. Assoc. Asph. Pay. Technol.*, 38 (1969) 39-64
140. Schmidt, R. J. Laboratory Measurement of the Durability of Paving Asphalts. *ASTM STP*, 532 (1973) 79-99
141. Shalaby, A. Modelling short-term aging of asphalt binders using the rolling thin film oven test. *Can. J. Civ. Eng.* 29 (2002) 135-144
142. Shattuck, C.L. Measurement of the Resistance of Oil Asphalts (50-60 Pen) to Changes in Penetration and Ductility at Plant Mixing Temperatures. *Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists* vol. 11 (1940) 186-203

143. Shenoy A. Prediction of High Temperature Rheological Properties of Aged Asphalts from the Flow Data of the Original Unaged Samples. *Construction and Building Materials* 16 (2002) 509-517
144. Shenoy A. Validating the Generality and Predictive Ability of Unified Rheological Curves for Unmodified Paving Asphalts. *Construction and Building Materials* 14 (2000) 325-339
145. Schweyer, H.E. Asphalt rheology in the near-transition temperature range. *Highway Research Record* 468 (1973) 1-15
146. Schweyer, H.E., Ruth, B.E., Ports, C.F. New Approaches for Studying Rheology Properties of Asphalts. ASTM Special Technical Publication, American Society for Testing and Materials vol.807 (1983) 3-4
147. Siddiqui, M.N., Ali, M.F. Investigation of chemical transformations by NMR and GPC during the laboratory aging of Arabian asphalt. *Fuel* 78 (1999) 1407-1416
148. Siddiqui, M.N., Ali, M.F., Shirokoff, J.W. Use of x-ray diffraction in assessing the aging pattern of asphalt fractions. *Fuel* 81 (2002) 51-58
149. Smith, C.D., Schuetz, C.C., Hodgson, R.S. Relationship between chemical structures and weatherability of coating asphalts as shown by infrared absorption spectroscopy. *Industrial and Engineering Chemistry Product Research and Development* 5 (2) (1966) 153-161
150. Sirin, O., Shih, C.T., Tia, M., Ruth, B. Development of a modified Rotavapor apparatus and method for short-term aging of modified asphalts. *Transportation Research Record* 1638, Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D.C., (1998) 72-81
151. Sirin, O., Tia, M., and Ruth, B. Evaluation of an improved Rotavapor aging apparatus using a Morton flask for simulation of hot-mixing on modified asphalts. Annual meeting of the Transportation Research Board, Washington, D.C. (2000)
152. Sisko, A. W and Brunstrum, L. C. The Rheological Properties of Asphalts in Relation to Durability and Pavement Performance. *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists* 37 (1968) 448-475
153. Sisko, A.W., and Brunstrum, L.C. Relation of Asphalt Rheological Properties to Pavement Durability. NCHRP Report 67. Washington, D.C.: TRB, National Research Council (1969)
154. Socal da Silva, L., de Camargo Forte, M.M., de Alencastro Vignol, L., Cardozo, S.M. Study of rheological properties of pure and polymer-modified Brazilian asphalt binders. *Journal of Materials Science* vol. 39 No. 2 (2004) 539-546
155. Speight J.G. and Moschopedis, S.E. On the molecular nature of petroleum asphaltenes, in *Chemistry of Asphaltenes*, J.W. Bunger and N.C.Li, eds., *Advances in Chemistry Series*, American Chemical Society (1981) 195
156. Stastna J., Zanzotto L., Ho, K. Fractional complex modulus manifested in asphalt. *Rheol. Acta*, 33 (1994) 344-354
157. Stastna, J., Zanzotto, L and Vacin, O.J. Viscosity function in polymer-modified asphalts. *Journal of Colloid and Interface Science* 259 (2003) 200-207
158. Storm D. A., Sheu E. Y., Barresi R. J. et al. Colloidal properties of asphaltenes in vacuum residue. *Proc. Chemistry of Bitumen*, 2 (1991) 813-841
159. Storm, D.A., Barresi, R.J., Sheu, E.Y. Development of solid properties and thermochemistry of asphalt binders in the 25-65°C temperature range. *Energy and Fuels* 10 (1996) 855-864

160. Such, C., Ramond, G., Brûle, B. Le comportement visqueux des bitumes en relation avec la distribution des tailles moléculaires. Bulletin des Laboratoires des Ponts et Chaussées BL 138. Juillet-Aout (1985) Art 3020
161. Traxler, R. N and Coombs, C. E. The Colloidal Nature of Asphalt as Shown by its Flow Properties. The Barber Asphalt Company, Maurer New Jersey, June 11 (1936)
162. Traxler, R. N. A Review of the Rheology of Bituminous Materials. Journal of Colloid Science 2 (1947) p 49
163. Van der Poel, C. A General System Describing the Viscoelastic Properties of Bitumens and Its Relation to Routine Test Data. Journal of Applied Chemistry, vol. 4, (1954) 221-236
164. Verney, V., Michel A., Planche J.-P. et al. Influence de la température sur la viscosité complexe d'un bitume routier. Cahiers Rhéol., 41 (1990) 811-819
165. Vinogradov, G.V., Isayev, I., Zolotarev, V.A. et al. Rheological properties of road bitumens. Rheol. Acta, 16 (1977) 266-281
166. Wen, G., Zhang, Y., Sun, K and Fan, Y. Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts. Polymer Testing 21 (2002) 295-302
167. Xu, Y., Koga, Y., Strausz, O.P. Characterization of Athabasca asphaltenes by small-angle X-ray scattering. Fuel vol 74 No. 7 (1995) 960-964
168. Yen, T.F., Erdman, J.G., Pollack, S.S. Investigation of the Structure of Petroleum Asphaltenes by X-Ray Diffraction. Anal. Chem., vol. 33 (1961) 1587-1594
169. Yen, T.F. Present status of the structure of petroleum heavy and its significance to various technical applications. Am.Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. vol 17 No. 1 (1972) 102-104
170. Yen, T.F., Pollack, S.S. Structural Studies of Asphaltenes by X-Ray Small Angle Scattering. Anal. Chem. vol 42 No.6 (1970) 623-629
171. Youtcheff, J. S., Jones, D. R. Guideline for Asphalt Refiners and Suppliers. SHRP A-686. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994)
172. Zapata, Joseph. The Use of Infrared Radiation in the Study of Bituminous Materials. Proceedings, Association of Asphalt Paving Technologists 15 (1943) p 197

CAPÍTULO II: MATERIALES Y MÉTODOS

La última parte del capítulo anterior se dedicó al planteamiento de los objetivos perseguidos en este trabajo de investigación. Este capítulo está orientado a la descripción de los materiales y el conjunto de acciones desarrolladas para el alcance de tal fin.

2.1 MATERIALES

Asfalto de origen colombiano proveniente del Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB) fue usado como material para envejecer según la norma ASTM D1754 (Thin Film Oven Test) denominado CIB-TFOT y en un reo-reactor a diferentes temperaturas.

2.2 ENVEJECIMIENTO IN SITU DEL ASFALTO EN UN REO-REACTOR

El principio del reo-reactor se fundamenta en un método de análisis basado en una analogía de Couette según como se describió en el capítulo anterior. En esta sección se presenta la metodología seguida para la termo-oxidación in situ del asfalto CIB en un reo-reactor.

2.2.1 Instrumentos y equipos

El dispositivo usado en este trabajo denominado ‘reo-reactor’ está conformado por un recipiente cilíndrico (43 mm de diámetro, 75 ml de volumen efectivo), acoplado al motor de un reómetro RDA II (Rheometrics Scientific, USA) de deformación controlada (o en un reómetro de esfuerzo controlado SR200 (Rheometrics Scientific, USA)), equipados con un horno de convección forzada o un baño de calentamiento RHT (Bioblock Scientific) respectivamente, para controlar la temperatura. (Figura 2.1, Anexo I).

El recipiente cilíndrico fue equipado con un agitador de geometría tipo doble cinta helicoidal (45 mm de altura y 40 mm de diámetro) el cual va acoplado al transductor del reómetro. Este agitador se seleccionó porque permite una circulación eficiente en el tope y en el fondo del recipiente debido a la acción axial de las cintas. La cizalla producida por la cinta helicoidal se localiza en las regiones dentro y fuera de la pala del agitador y la cizalla entre las paredes y el seno del líquido es de naturaleza cíclica (Carrau et al. 1997), (ver Anexo I, Figuras I.1, I.2 y I.3). El espacio dejado entre el agitador y el fondo del recipiente cilíndrico fue de 1 mm.

El reo-reactor fue instrumentado con un controlador electrónico de flujo másico 5850 E series (Brooks Instrument), con el fin de inyectar oxígeno por la parte superior del recipiente cilíndrico a una velocidad de gasificación constante (> 950 ml/min, 100% de apertura de la válvula) para garantizar ambiente oxidativo durante el proceso de agitación. Los detalles de la calibración de esta geometría especial se encuentran en (Aït-Kadi et al. 1997, 2002).

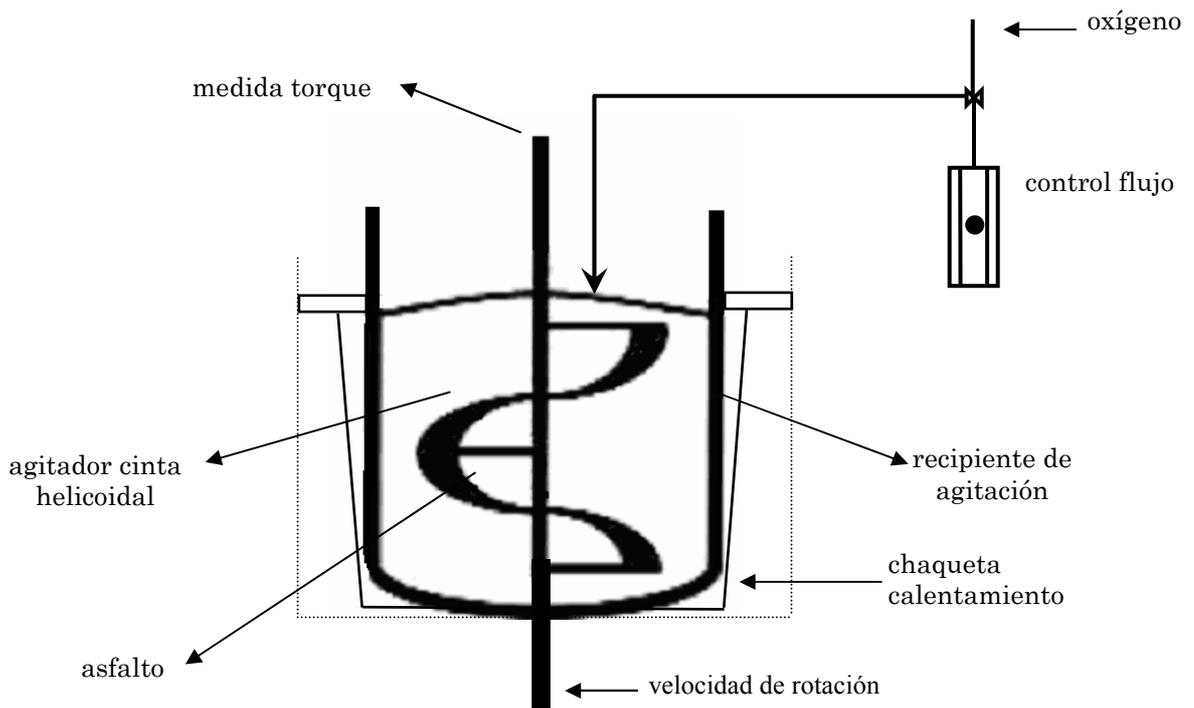


Figura 2.1- Reo-reactor para el envejecimiento y para la caracterización reológica del asfalto

2.2.2 Temperatura de envejecimiento en el reo-reactor

En la literatura se encuentra un gran número de publicaciones acerca del estudio del efecto de la temperatura de soplado de asfaltos con aire, y su manifestación en el calor de reacción, la composición química y propiedades como la viscosidad, ductilidad, penetración y punto de ablandamiento de los asfaltos. Rescorla (1956); Dunning y Meeks (1968); Corbett (1975); Bahl (1983); Gallagher (1996) son algunas de ellas.

Girdler (1965), reportó que soplar asfaltos a 232°C produce asfaltenos más grandes que los originales presentes en el asfalto, mientras que los asfaltenos de asfaltos soplados a 316°C resultaron de tamaño semejante a los originales. Por su parte, Dickinson (1974), observó que las muestras de asfalto soplado a 200°C envejecen más lentamente que los asfaltos soplados a 245°C, notando que temperaturas de soplado elevadas (200-320°C), ejercen un fuerte efecto en el envejecimiento del asfalto. Chaffin et al. (1997), soplaron asfaltos a 93, 121 y 149°C, y concluyeron que la viscosidad de las muestras aumenta debido al crecimiento del contenido de grupos carbonilos, el cual se favorece a temperaturas de soplado elevadas.

Vassiliev, Glover et al. (2001), concluyeron que el efecto de la temperatura de soplado de los asfaltos depende de la composición del material y aseguraron que el incremento de la temperatura de soplado limita las propiedades de relajación del material relacionadas con su endurecimiento, hecho que lo atribuyeron a potenciales reacciones competitivas de condensación, oxidación y formación de agregados de asfaltenos. Adicionalmente expusieron

que a temperaturas de soplado inferiores a 100°C, el mecanismo de las reacciones es diferente.

Para la termo-oxidación in situ del asfalto CIB se ensayaron temperaturas de 80, 100, 160°C correspondientes a temperaturas de manejo y mezclado en caliente del asfalto y a 200 y 250°C, con el fin de evaluar el efecto de temperaturas elevadas en las propiedades reológicas del asfalto. Las muestras se denominaron CIB-160, CIB-200, CIB-250.

2.2.3 Protocolo desarrollado para el envejecimiento in situ del asfalto en el reo-reactor

35 g de asfalto aproximadamente fueron calentados a 110°C en un horno, luego cuidadosamente adicionados al recipiente cilíndrico del reo-reactor (Figura 2.1, Anexo I). Una vez alcanzada la temperatura de envejecimiento en todo el seno del asfalto se hicieron barridos de velocidad de cizalla (s^{-1})/esfuerzo (Pa) en estado permanente con el fin de seleccionar la máxima velocidad de agitación posible sin derrames de muestra. El proceso de termo-oxidación in situ propuesto para envejecer el asfalto en el reo-reactor se efectuó como se resume a continuación:

- Selección de la temperatura de envejecimiento y estabilización del sistema recipiente-agitador
- Adición del volumen de asfalto previamente calentado en horno a 110 °C
- Estabilización del sistema recipiente-asfalto-agitador a la temperatura de envejecimiento
- Selección de la opción ‘geometría especial’ disponible en el programa del reómetro e introducción de la constante ($K\tau$) que relaciona el torque N con el esfuerzo τ y ($K\gamma$) que relaciona la deformación angular θ con la deformación γ , previamente determinadas a partir de la respuesta reológica de un fluido Newtoniano como se describe detalladamente en el trabajo Aït-Kadi et al. (2002)
- Barrido de velocidad de cizalla (s^{-1}) /esfuerzo (Pa) en estado permanente (curva de flujo) a la temperatura de envejecimiento para la selección de la máxima velocidad de cizalla promedio equivalente a la velocidad de agitación del proceso de envejecimiento
- Ajuste de la velocidad de gasificación de oxígeno
- Puesta en marcha del proceso de envejecimiento bajo agitación continua en estado transitorio a velocidad de cizalla promedio, temperatura y velocidad de gasificación constantes. Obtención de curvas viscosidad (Pa.s) versus tiempo de termo-oxidación (s).

Se ensayaron las siguientes condiciones de envejecimiento:

Tabla 2.1-Condiciones de envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor

Temperatura (°C)	Velocidad de cizalla (s^{-1})
160	30
	100
	300
80	80
100	300
200	200
250	200

Una vez finalizado el proceso de envejecimiento in situ se realizó la caracterización reológica del asfalto a diferentes temperaturas de servicio (40, 50, 60, 70, 80 y 100°C). La geometría disponible para la caracterización reológica de las muestras de asfalto fue la geometría especial agitador-recipiente cilíndrico utilizada en la termo-oxidación sin necesidad de muestreo o platos paralelos. La mayoría de las caracterizaciones de las propiedades viscoelásticas lineales del asfalto se hicieron usando platos paralelos, debido a que la temperatura de envejecimiento del asfalto es superior a las de servicio donde el material presenta un comportamiento viscoelástico, evitándose así el tiempo de espera del enfriamiento de la muestra a las temperaturas de interés. Otra razón se debe a que la consistencia del asfalto envejecido es mayor a bajas temperaturas con respecto al asfalto inicial haciendo más adecuado el uso de platos paralelos.

2.2.4 Caracterización reológica del asfalto

El asfalto fue caracterizado mediante medidas oscilatorias en cuyo caso el material es sujeto a un esfuerzo o una deformación sinusoidal y la deformación o el esfuerzo de respuesta es monitoreada. Cada ciclo tiene un cierto tiempo o tiene una frecuencia que es inversamente proporcional al tiempo (Figura 2.2).

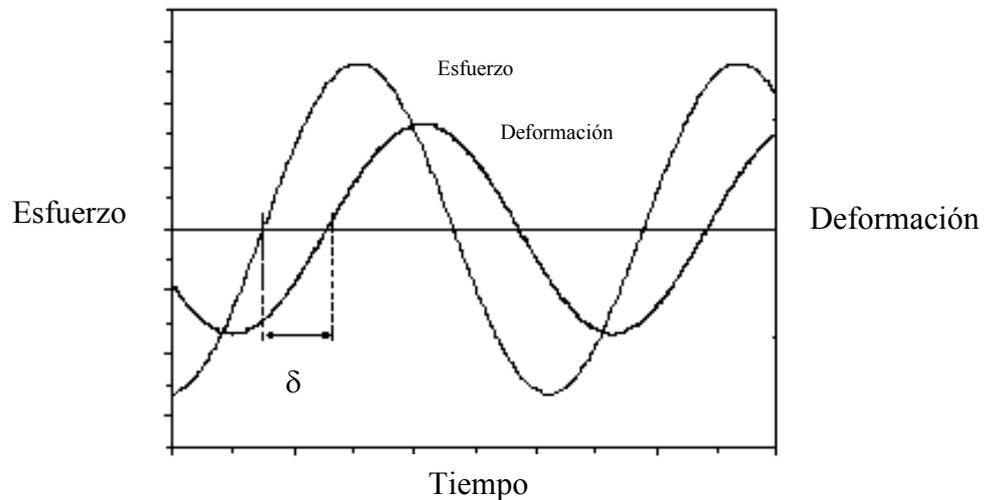


Figura 2.2-Señales de esfuerzo y deformación durante una prueba oscilatoria

Cuando se aplica un esfuerzo o una deformación oscilatoria a un material, la respuesta de salida tiene una cantidad de respuesta tipo sólido la cual está en fase con la señal de entrada caracterizada por el módulo elástico G' y otra cantidad correspondiente a una respuesta tipo líquido descrita por el módulo de pérdidas G'' , la cual está $\pi/2$ (90°) fuera de fase con la señal de entrada (Barnes, 2000). El cambio de fase δ , es el tiempo de retraso entre el esfuerzo o la deformación aplicada y la deformación o el esfuerzo de respuesta durante la prueba y se considera como una medida de la cantidad de elasticidad presente en una muestra, un material es igualmente elástico y viscoso si $\delta = 45^\circ$.

El módulo elástico G' representa la energía almacenada en la estructura elástica de la muestra y el módulo de pérdidas G'' , representa la parte viscosa o la cantidad de energía disipada por la muestra. Un material viscoelástico puede exhibir ambos comportamientos elástico y viscoso, en otras palabras, el cambio de fase δ para la deformación puede variar entre 0° y 90° . La relación G''/G' denominada tangente de pérdidas ($\tan\delta$) es alta ($\gg 1$) para materiales que son tipo líquido y baja ($\ll 1$) para materiales tipo sólido (Larson, 1999).

En general, un esfuerzo oscilatorio puede ser representado así,

$$\sigma(t) = \gamma_0 [G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)] \quad (2.1)$$

donde,

ω es la frecuencia (rad/s)

γ_0 , amplitud de la deformación impuesta en el fluido

σ , esfuerzo de corte (Pa)

En la Figura 2.3 se presenta una ilustración de la variación de los módulos G' y G'' con la frecuencia para materiales prototipos 'tipo sólido' y 'tipo líquido'. Para fluidos tipo líquido, el módulo de almacenamiento es mucho más bajo que el módulo de pérdidas y en la escala de frecuencias $G' \sim \omega^2$, por su parte, el módulo de pérdidas es lineal con la frecuencia $G'' \sim \omega$. La región a bajas frecuencias en donde G' y G'' obedecen esta ley de potencia es llamada *región terminal*. Para fluidos 'tipo sólido' $G' \gg G''$ y G' es cercanamente independiente de la frecuencia (Larson, 1999).

El comportamiento reológico general de un material en un experimento oscilatorio puede ser descrito por un modelo de Maxwell. En la Figura 2.4 se presenta la representación del modelo viscoelástico lineal de Maxwell, el cual consiste en un arreglo en serie de un resorte que representa un sólido idealmente elástico y un pistón que representa un material puramente viscoso. En este modelo el esfuerzo aplicado es el mismo en cada elemento y la deformación es aditiva.

Si se oscila un resorte ideal a todas las frecuencias ω , G' es igual al módulo del resorte G ($G' = G$) y $G'' = 0$. Si se oscila un pistón perfecto el módulo de pérdidas estaría dado por $G'' = \eta\omega$, siendo η la viscosidad y el módulo elástico $G' = 0$. La respuesta de la combinación de estos dos elementos en serie da un complejo comportamiento en un rango de frecuencias descrito por,

$$G'' = \frac{\eta\omega}{1+(\omega\tau)^2} \quad \text{y} \quad G' = \frac{G(\omega\tau)^2}{1+(\omega\tau)^2}$$

donde, $\tau = \frac{\eta}{G}$ es el tiempo de relajación del material (2.2)

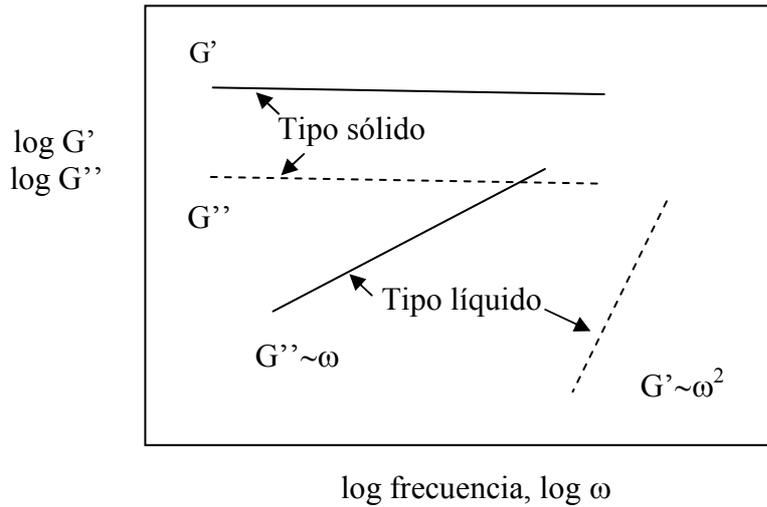


Figura 2.3-Ilustración de la dependencia de la frecuencia del módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdidas G'' para materiales prototipos tipo sólido y líquido, tomada de Larson, (1999)

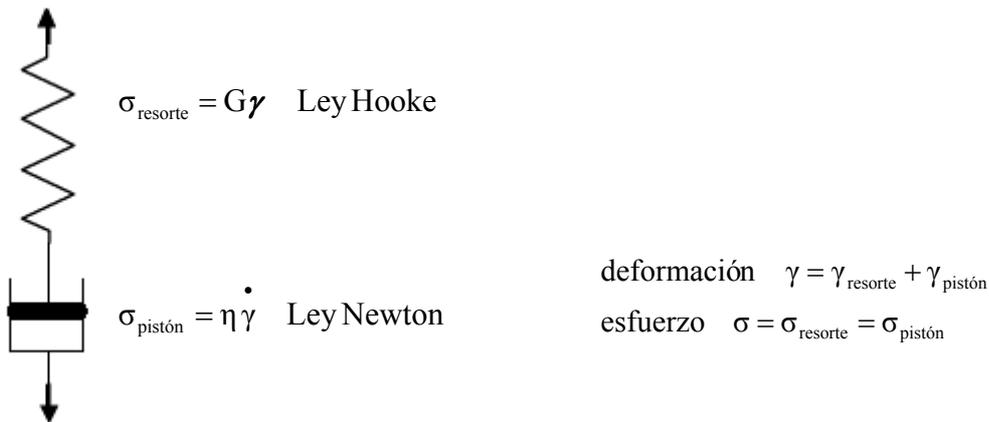


Figura 2.4-Representación de un modelo viscoelástico lineal tipo Maxwell

Este modelo mecánico no representa la estructura de un material pero proporciona un soporte físico para describir su comportamiento viscoelástico general. Un modelo mecánico constituido por el arreglo de varios elementos de Maxwell en paralelo se aproxima a sistemas reales, y los valores de los módulos G' y G'' a cierta frecuencia ω están dados por la suma de las i contribuciones de i elementos de Maxwell así, (Barnes, 2000).

$$G'(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega^2 \tau_i^2}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad \text{y} \quad G''(\omega) = \sum_i G_i \frac{\omega \tau_i}{1 + \omega^2 \tau_i^2} \quad (2.3)$$

G_i correspondiente a la región de meseta

- *Barrido de deformación/esfuerzo*

Las propiedades viscoelásticas de los materiales se determinan convenientemente a niveles de esfuerzo y deformación en donde el comportamiento del material es lineal, es decir, cuando la relación entre el esfuerzo y la deformación es solamente influenciada por la temperatura y el tiempo de carga y no por la magnitud del esfuerzo y la deformación (Barnes, 2000). Bajo estas condiciones viscoelásticas lineales se pueden hacer comparaciones entre diferentes geometrías y configuraciones de equipos de prueba, así como desarrollar modelos que describan el comportamiento reológico de los asfaltos.

La primera prueba realizada para conocer el asfalto consiste en un barrido de deformación o de esfuerzo a frecuencia constante y se busca determinar la región viscoelástica lineal del asfalto.

En este ensayo, el módulo medido, la viscosidad o el cambio de fase permanecen constantes hasta tanto la deformación/esfuerzo crítico no ha sido alcanzado. El final de la región lineal del asfalto está dado por un descenso de las propiedades medidas. En la región viscoelástica lineal, la estructura del material está en equilibrio y la relación entre el esfuerzo/deformación aplicado y las cantidades medidas es lineal. En la Figura 2.5 se muestra un barrido de deformación a 1 rad/s y 50°C para el asfalto CIB, la región viscoelástica lineal del asfalto se encuentra acotada por dos deformaciones críticas de 10 y 50% aproximadamente, a partir de las cuales el módulo G' empieza a descender paulatinamente.

- *Comportamiento viscoelástico del asfalto*

Para explorar el comportamiento viscoelástico del asfalto en una gama de frecuencias, se realizaron barridos de frecuencia en el dominio viscoelástico lineal del material, en donde no se perturba significativamente su estructura a diferentes temperaturas de interés. El comportamiento de flujo del asfalto fue determinado mediante barridos de esfuerzo (Pa)/velocidad de cizalla (s^{-1}) en estado permanente.

Las pruebas descritas anteriormente fueron realizadas para caracterizar el asfalto a diferentes temperaturas que puede alcanzar en servicio (40, 50, 60, 70, 80°C), muestras de asfaltos iniciales y termo-oxidadas usando un reómetro de esfuerzo controlado SR200 o un reómetro RDA II (Rheometrics Scientific, USA) de deformación controlada equipado con geometría doble cinta helicoidal dejando 1 mm entre el agitador y el fondo del recipiente o platos paralelos de 25 mm de diámetro con una distancia entre platos de 0.5-1 mm en régimen oscilatorio, (ver la Tabla 2.2). En la Figura 2.6 se presenta una buena superposición de los módulos G' , G'' y la viscosidad η^* en función de la frecuencia del asfalto CIB a 60°C, determinados usando la geometría doble cinta helicoidal y platos paralelos.

2.3 ENVEJECIMIENTO DEL ASFALTO CIB EN PELÍCULA FINA

De acuerdo con la prueba TFOT, 50 gramos de asfalto CIB fueron envejecidos en un horno durante 5 horas a una temperatura superior a 150°C, con el fin de evaluar el efecto del calor y el aire en el asfalto y comparar los resultados con los obtenidos en el reo-reactor.

Tabla 2.2-Ensayos reológicos para la caracterización del asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor

Prueba	Régimen	Rango	Información obtenida
Barrido de esfuerzo (Pa)/deformación	Oscilatorio	10^{-1} - 10^4 $\omega = 1$ rad/s	Dominio viscoelástico lineal (G' , G'')
Barrido de frecuencia (rad/s)	Oscilatorio	10^{-1} - 10^2	Espectro mecánico (G' , G'')
Barrido de esfuerzo (Pa)/velocidad de cizalla (s^{-1})	Permanente	10^{-1} - 10^4	Curva de flujo (η)

2.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO

El asfalto seleccionado es de origen colombiano proveniente del Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB) de penetración 70/90.

2.4.1 Espectroscopia de infrarrojo

Se obtuvieron las bandas de absorción en el infrarrojo de muestras de asfalto CIB a 64 escáneres, dentro de un rango de 4000 a 400 cm^{-1} en un espectrómetro de infrarrojo modelo Bruker IFS 25, con el fin de detectar cambios en los grupos funcionales del asfalto. Las muestras disueltas en diclorometano (CH_2Cl_2), fueron escaneadas junto con el solvente en una celda circular de ZnSe.

2.4.2 Precipitación de asfaltenos

Los asfaltenos fueron extraídos del asfalto CIB con una relación en volumen de 40:1 n-heptano ($n-C_7$) /asfalto, con el fin de determinar la distribución de tamaño de agrupaciones de asfaltenos y la morfología relacionada a la superficie. La mezcla fue agitada durante 4 horas y luego filtrada con un filtro de 0.22 μm de poro. Los asfaltenos remanentes en el papel filtro fueron permanentemente lavados con $n-C_7$ hasta que el filtrado se tornó incoloro.

2.4.3 Determinación de la distribución de tamaño de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano.

La distribución de tamaño de agrupaciones de asfaltenos precipitados en n-heptano, fue determinada en un equipo de granulometría láser (Mastersizer 2000, Malvern Instruments), que permite hacer la caracterización de distribución de tamaño de partículas entre $0,02$ hasta 2000 μm con base en la difracción y difusión de la luz (Anexo II). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente. Un sistema de ultrasonido fue programado durante 15 minutos antes de realizar las determinaciones de tamaño de partícula con el fin de homogenizar la muestra y eliminar la presencia de burbujas de aire. El medio dispersante utilizado fue etanol con un índice de refracción de $1,46$. La densidad y el índice de refracción de los asfaltenos fueron 1200 kg/m^3 y $1,70$ respectivamente.

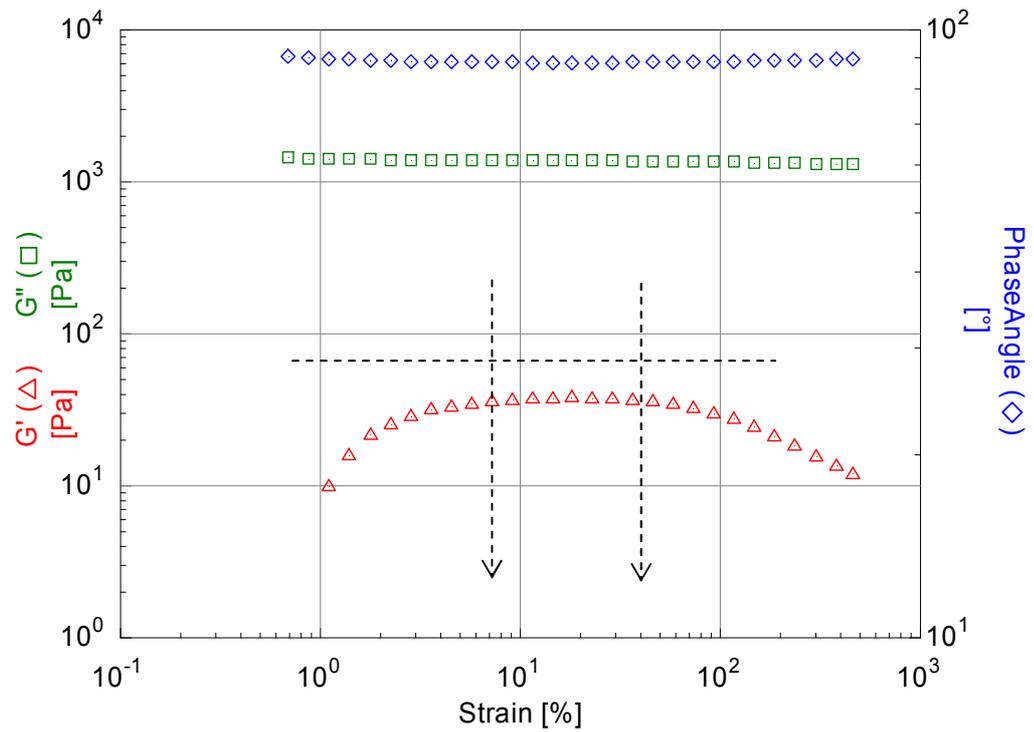


Figura 2.5-Barrido de deformación a 1 rad/s y 50°C para el asfalto CIB

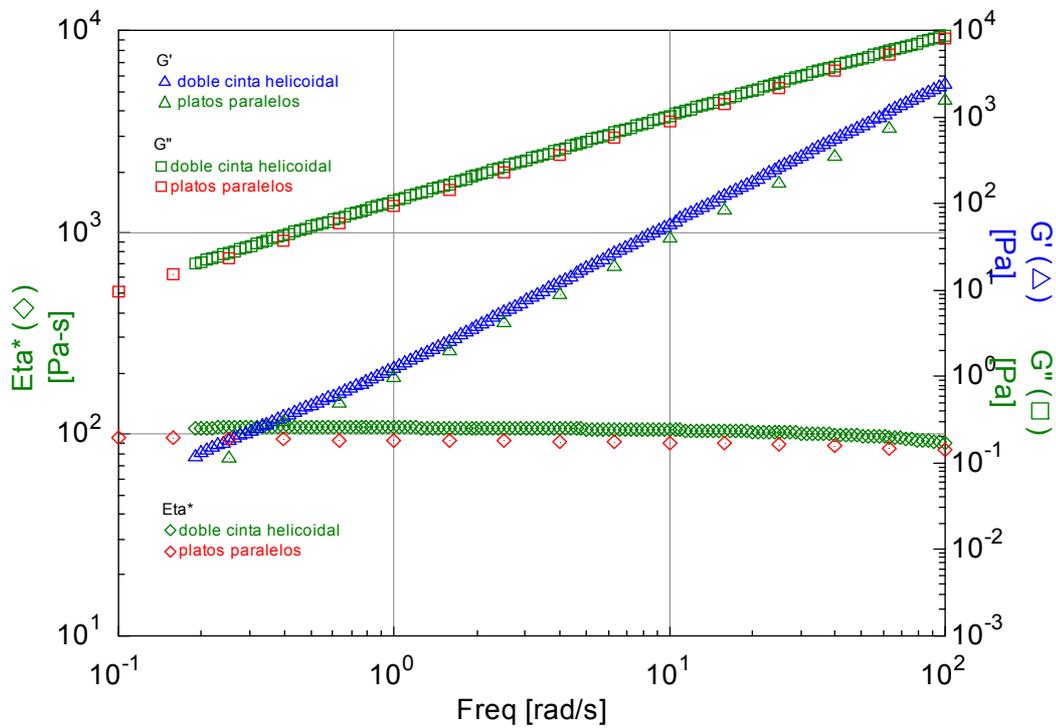


Figura 2.6-Barrido de frecuencia a 60°C para el asfalto CIB usando las geometrías platos paralelos y agitador tipo doble cinta helicoidal

2.4.4 Morfología y análisis elemental de asfaltenos de *n*-heptano.

Muestras de asfaltenos de (*n*-C₇) de asfalto CIB fueron analizadas en un microscopio de barrido electrónico (Jeol JSM-T330A), para caracterizar la morfología relacionada a la superficie de los asfaltenos depositados en un porta muestras. Las imágenes producidas fueron tratadas con un analizador de imágenes a diferentes escalas de 300, 20, 5 y 3 μm. Los resultados incluyen el análisis de la composición elemental de los asfaltenos de *n*-heptano de asfalto CIB inicial y envejecido (Anexo II). En la Figura 2.7 se presenta un esquema general de la metodología seguida para la determinación de las propiedades fisicoquímicas del asfalto CIB.

REFERENCIAS

1. Ait-kadi, A., Marchal, Ph., Chrissemant, A. S., Bousmina, M. and Choplin, L. Mixer-type Rheometry for Complex Fluids. *Rheology and Fluid Mechanics of Nonlinear Materials*. Dallas, TX USA, FED, vol 243, MD 78 (1997) 159-170
2. Ait-kadi, A., Marchal, Ph., Chrissemant, A. S., Bousmina, M. and Choplin, L. Quantitative Analysis of Mixer-type Rheometers Using Couette Analogy. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol 80 (2002) 1166-1174
3. Bahl, J. S.; Singh, H. Air Blowing of Bitumens: Process Variables and Structural Parameters. *Rev. Inst. Fr. Pet.* 38 (1983) 413
4. Barnes, H. A Handbook of Elementary Rheology. Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics. University of Wales (2002)
5. Carrau, De Kee, Chhabra. *Rheology of Polymeric Systems Principles and Applications*. Hanser Publishers (1997)
6. Chaffin, J. M., Liu, M., Davison, R. R., Glover, C. J., Bullin, J. A. Supercritical Fractions as Asphalt Recycling Agents and Preliminary Aging Studies on Recycled Asphalts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 656-662
7. Corbett, L. W. Reaction Variables in the Air Blowing of Asphalt. *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* 14 (1975) 181
8. Dickinson, E. J. Constitution and Quality of Paving Grade Asphalts Produced by Air Blowing Distillation Residues of Kuwait and Light Arabian Crude Oil. *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.* 43 (1974) 132
9. Dunning, R. L., Meeks, J. L. Comparison between Air Blowing and Accelerated Aging. *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.* 37 (1968) 529
10. Gallagher, K. P.; Bahia, H. U.; Guerra, J. D.; Keating, J. Influence of Air-Blowing on the Performance-Related Properties of Paving Asphalt. *Transp. Res. Rec.* 29 (1996) 1535
11. Girdler, R. B. Constitution of Asphaltenes and Related Studies. *Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol.* 34 (1965) 45
12. Larson, G. Ronald. *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. Oxford University Press (1999)
13. Rescorla, A. R., Forney, W. E., Blakey, A. R., Frino, M. J. Asphalt Oxidation with Agitation. *Industrial and Engineering Chemistry* vol. 48 No. 3 (1956) 378-380
14. Vassiliev, N.Y., Davison, R.R., Williamson, S.A., Glover, C.J. Air Blowing of Supercritical Asphalt Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1773-178

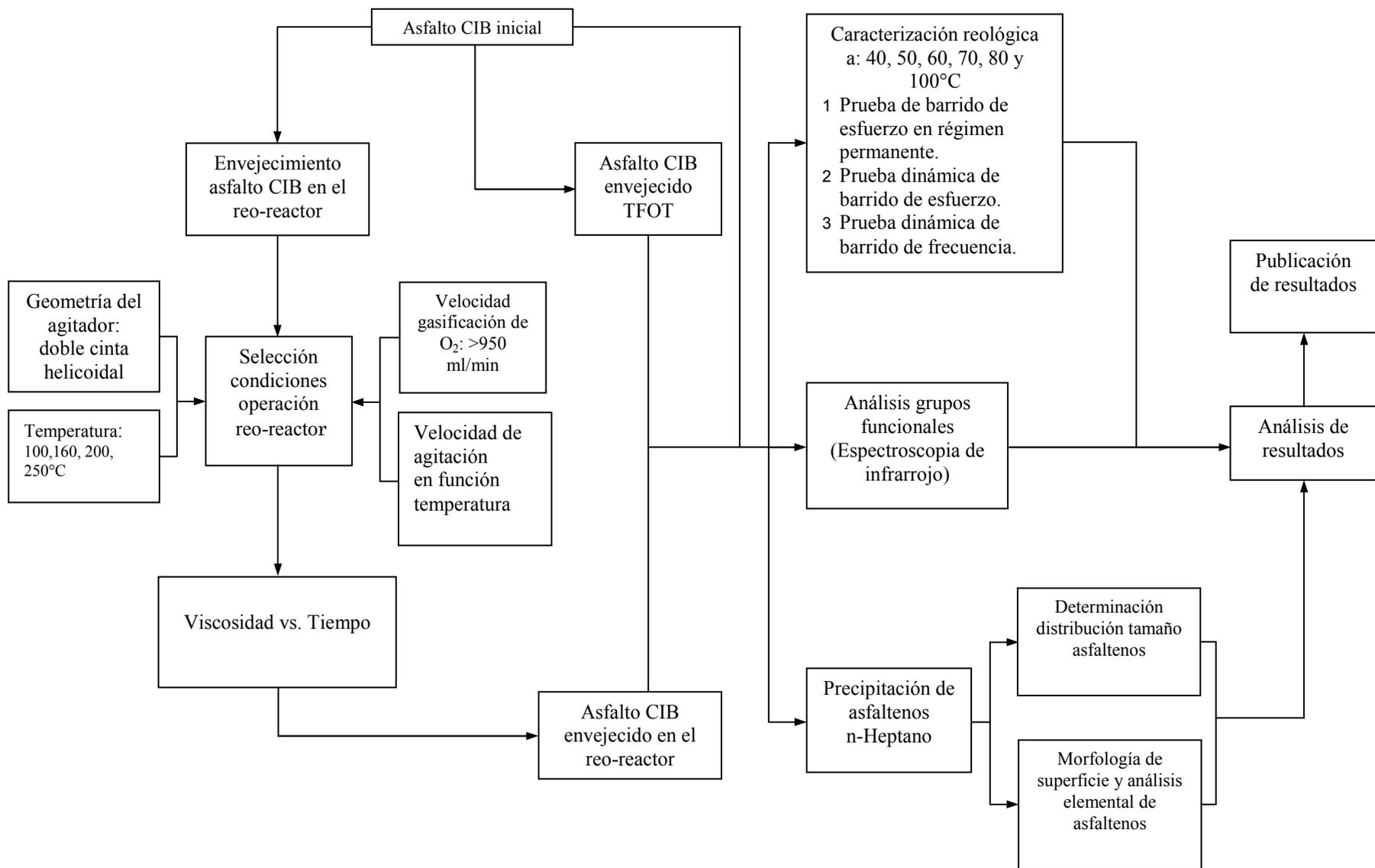


Figura 2.7-Metodología para la termo-oxidación y la determinación de las propiedades fisicoquímicas del asfalto CIB envejecido en reo-reactor y TFOT

CAPÍTULO III: PROPIEDADES REOLÓGICAS DEL ASFALTO CIB INICIAL

Como se mencionó en el capítulo I, los asfaltos tienen propiedades excepcionales debido a la complejidad de su composición química, en este capítulo se discuten los resultados de las propiedades viscoelásticas y de flujo del asfalto CIB obtenidas con el fin de conocer el comportamiento reológico del material.

En la Figura 3.1 se muestra un espectro mecánico del asfalto CIB inicial determinado a 40°C. En la ventana de frecuencia estudiada, el asfalto CIB inicial presenta un comportamiento viscoso con G'' siempre mayor que G' . A bajas frecuencias, este comportamiento es generalmente descrito por el modelo de Maxwell para el cual los módulos varían con la frecuencia así, $G'(\omega) \sim \omega^2$ y $G''(\omega) \sim \omega$ y corresponde a la llamada zona terminal.

No obstante, en la ventana de frecuencia estudiada y a temperaturas entre 40 y 70°C (Figura 3.2), la variación del módulo elástico G' del asfalto CIB inicial con respecto a la frecuencia difiere del comportamiento de la zona terminal descrito por el modelo de Maxwell, y en su lugar la dependencia del módulo G' de la frecuencia cambia según, $G'(\omega) \sim \omega^{1.2}$ a 40°C y con la temperatura como se presenta en la Figura 3.2. Consecuentemente con base en los resultados observados, este comportamiento no terminal puede ser descrito por una ley de potencia aproximada para la cual $G'(\omega) \sim \omega^n$, con 'n' que depende de la temperatura, pues a medida que ésta se incrementa el exponente 'n' se acerca al comportamiento terminal y cuando la temperatura disminuye este comportamiento aparentemente 'anómalo' viene siendo más pronunciado. En otras palabras, el asfalto CIB inicial probablemente se aproxime a un comportamiento tipo ley de Hooke a medida que la temperatura disminuye (temperaturas inferiores a 0°C), reflejado en valores bajos del exponente n para el módulo G' , y posiblemente el asfalto muestre un comportamiento Maxwelliano simple con $G'(\omega) \sim \omega^2$ a temperaturas superiores a 80°C. Aún así, el comportamiento no-Maxwelliano del asfalto CIB inicial revela que el material presenta un cierto grado de estructuración.

Esta respuesta macroscópica del asfalto puede deberse a la inhibición del movimiento molecular de los constituyentes del asfalto con el descenso de la temperatura. El movimiento molecular de los componentes del asfalto es función así mismo, de la composición química, la configuración estructural molecular y de las interacciones moleculares presentes en el asfalto (Usmani 1997). El tipo y alcance del movimiento molecular de un material puede ser obtenido de medidas de los tiempos de relajación mediante resonancia magnética nuclear de carbono y de hidrógeno, sin embargo, en la literatura no existe suficiente información que relacione datos de resonancia magnética nuclear con datos reológicos de asfaltos.

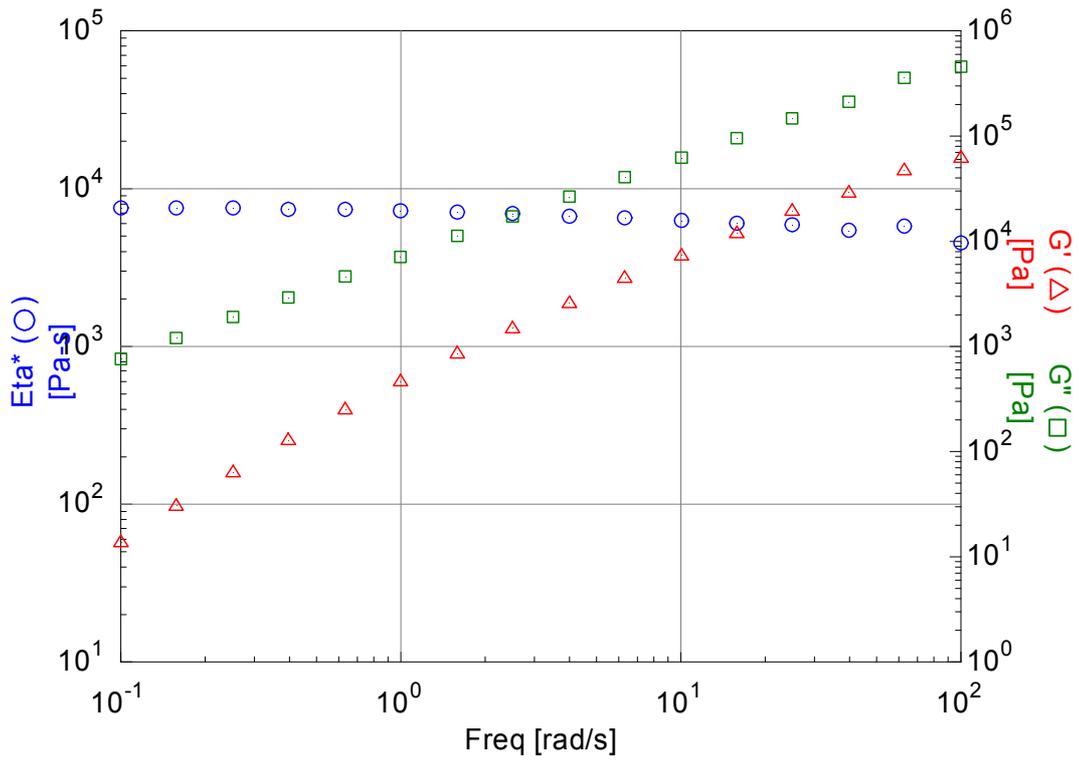


Figura 3.1-Barrido de frecuencia a 40°C para el asfalto CIB inicial

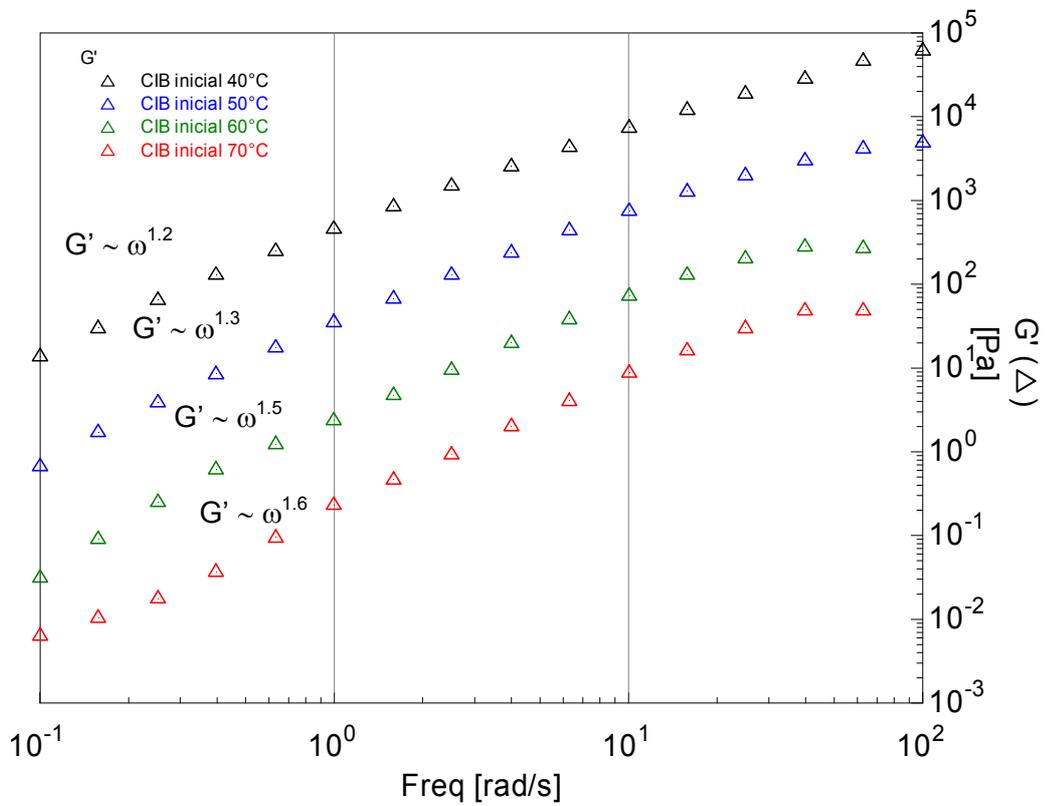


Figura 3.2-Efecto de la temperatura en la componente elástica del asfalto CIB inicial

Netzel (1995), intentó relacionar los tiempos de relajación debidos a la contribución de carbonos alifáticos flexibles con las propiedades reológicas de los asfaltos, sin embargo, los carbonos aromáticos y los heteroátomos también pueden influenciar las propiedades reológicas de los asfaltos, debido al tamaño de las agrupaciones de aromáticos y a las asociaciones moleculares promovidas por los heteroátomos, sugiriendo una vez más la complejidad química de los asfaltos.

Este comportamiento ‘no terminal’ de materiales asfálticos modificados ha sido reportado por otros autores como Polacco et al. (2004), quienes obtuvieron curvas maestras de asfaltos modificados y encontraron que la dependencia de G' de la frecuencia cambia con el tiempo de curado de asfaltos modificados con butilmetacrilato y glicedilmetacrilato así, $G'(\omega) \sim \omega^{1.7}$ para asfalto modificado sin curar, $G'(\omega) \sim \omega^{1.6} \sim \omega^{1.3}$ a 2 y 6 horas de curado respectivamente y $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^{0.85}$ después de 10 horas de curado. Recientemente, Polacco et al. (2006), encontraron este mismo comportamiento tipo ley de potencia en asfaltos modificados con estireno-butadieno-estireno a concentraciones mayores así, $G'(\omega) \sim \omega^{1.3}$ y $G''(\omega) \sim \omega$. Sin embargo, este comportamiento reológico es atribuido al efecto del polímero utilizado como modificador del asfalto.

Rosedale y Bates (1990), evaluaron la reología de polímeros dibloque poli(etilenopropileno)-poli(etileno) PEP-PEE en estado ordenado y desordenado, los cuales se caracterizan por presentar propiedades reológicas cualitativas diferentes a bajas frecuencias. Los autores encontraron que el polímero PEP-PEE-1 muestra un típico comportamiento viscoelástico lineal terminal similar a los homopolímeros con $G'(\omega) \sim \omega^2$ y $G''(\omega) \sim \omega$, mientras que muestras de PEP-PEE-4 en estado ordenado en el intervalo de temperatura investigado, se caracterizan por presentar un comportamiento no terminal así: $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^{0.5}$. Los investigadores notaron que el principio de superposición tiempo-temperatura falla debido a fluctuaciones en la composición de muestras de materiales reológicamente complejos tales como PEP-PEE-2 y PEP-PEE-4, los cuales presentaron un comportamiento no terminal tipo ley de potencia a bajas frecuencias, relacionado con estados ordenados de las muestras. Este comportamiento ‘no terminal’ ha sido encontrado así mismo en sistemas poliméricos por otros autores como Gouinlock y Porter (1977), Morrison et al. (1990), Winter et al. (1993) y Almdal et al. (1992).

En los párrafos precedentes se mostró que el asfalto es un material que tiene una composición química compleja que a su vez depende de la temperatura y es reflejada en el comportamiento reológico. En la actualidad existen controversias acerca de la consideración o no del asfalto como un material termo-reológicamente simple. Por su parte, Ramond y Such (1990), ratificaron un método simple para verificar la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura en los asfaltos que consiste en graficar los datos experimentales del ángulo de fase en función del módulo complejo G^* a todas las temperaturas y frecuencias para obtener el denominado diagrama Black o curva Black, (Figura 3.3). En el intervalo de temperatura experimental, se observa que el asfalto CIB inicial tiene una respuesta reológica que depende de la temperatura, puesto que las isotermas no se superponen en el diagrama formando una curva lisa, lo que indica evidentemente la complejidad termo-reológica del asfalto CIB y por ende, la

aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura no es adecuada impidiendo el trazo de las curvas maestras del asfalto.

La disminución del ángulo de fase en la curva Black refleja el paso de flujo Newtoniano a flujo viscoelástico del asfalto a medida que la temperatura desciende. La dispersión de los puntos experimentales significa que el tiempo y la temperatura no son equivalentes en esta ventana de observación. Este comportamiento es atribuido por Lesueur (1996), a una transición de movimiento Browniano (a temperatura igual o superior a 60°C) a no-Browniano que experimentan los asfaltenos, considerando el asfalto como una suspensión de asfaltenos peptizados por las resinas en una matriz de maltenos. Lesueur atribuye los movimientos Brownianos de los asfaltenos a una relajación denominada relajación α , mientras que a temperaturas bajas la relajación β corresponde a la vitrificación de los maltenos y es atribuido al paso de un comportamiento viscoelástico a un comportamiento sólido elástico de los asfaltos.

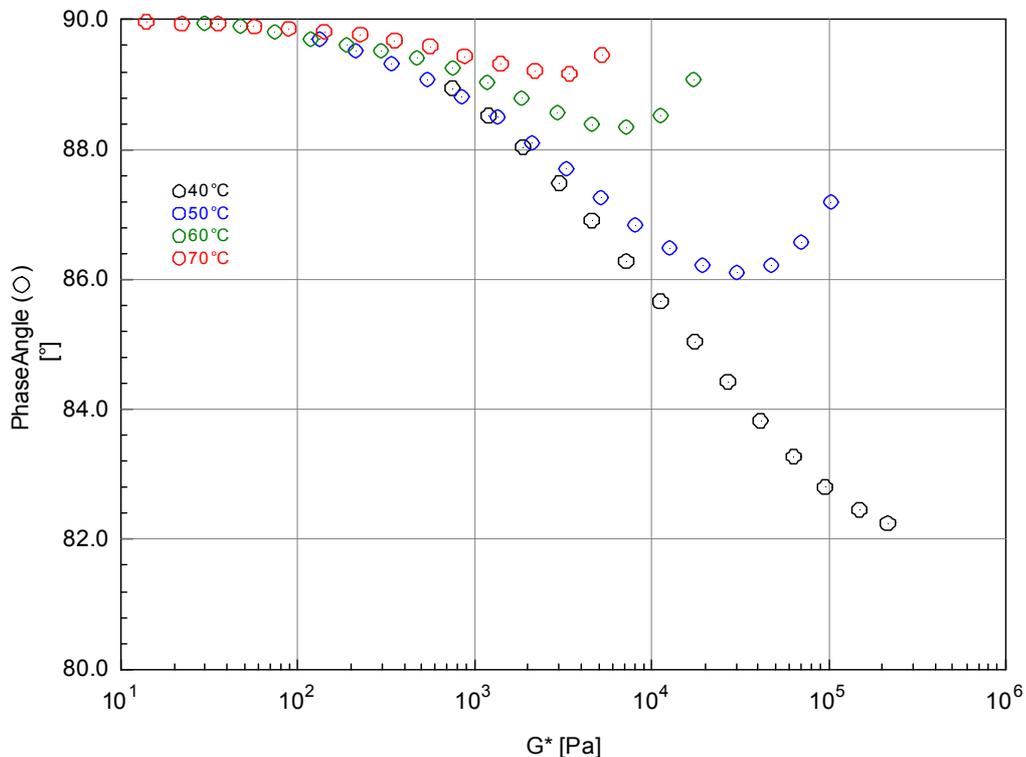


Figura 3.3-Evolución del Diagrama Black del asfalto CIB inicial

González et al. (2002), construyeron las curvas maestras de funciones del módulo G' y la viscosidad compleja de muestras de asfalto puro y modificado con polietileno a una temperatura de referencia de 30°C, sin embargo, los autores observaron que ningún tipo de conclusión relevante puede ser obtenida de este tipo de curvas. Utilizaron el diagrama Black de muestras de asfalto sin modificar para comprobar la aplicación del

principio de superposición tiempo-temperatura y de igual modo concluyeron que el asfalto es un material termo-reológicamente complejo.

No obstante, la aplicación de las curvas maestras en los asfaltos es actualmente un tema controvertido y hay autores a favor y en contra del uso de este principio. Como se mencionó en el capítulo I, las curvas maestras se construyen para tener información reológica de materiales en intervalos de frecuencia no accesibles experimentalmente a una temperatura constante, con la ayuda de factores de cambio a_T como la ecuación propuesta por Williams, Landel y Ferry (WLF) para la región de transición vítrea y la de Arrhenius para la región de flujo (Ferry, 1980).

Dekmezian et al. (1985), encontraron que los movimientos de segmentos de cadenas de carbono principales determinados por ^{13}C NMR, obedecen a la ecuación WLF. Sin embargo, no todos los procesos de relajación cambian de la misma manera y el principio de superposición tiempo-temperatura no puede ser aplicado a varios procesos de relajación. Aplicar la ecuación de WLF para obtener curvas maestras de asfaltos implica considerar que los tiempos de relajación de los asfaltos cambian con el mismo factor de cambio a_T , es decir, es suponer que el asfalto es un material termo-reológicamente simple, obviando con esto su composición química compleja.

Los movimientos moleculares asociados con los asfaltos tipo rotación de grupos metil aromáticos y grupos terminales, rotación de segmentos de cadenas de carbono principales y giros de grupos fenil, dependen de igual modo de los metales y heteroátomos presentes en el asfalto, es decir, de las interacciones moleculares, por lo tanto tales movimientos moleculares pueden no ser descritos adecuadamente por la ecuación WLF, que es ampliamente usada para polímeros. Por estas razones, la utilización de las curvas maestras del asfalto CIB debe evitarse.

Sin embargo, otro ejemplo de la aplicación de este principio lo presentaron Storm et al. (1996), quienes reportaron una transición de fase de fluido Newtoniano a temperaturas altas a fluido viscoelástico a 45°C de residuos de fondos de vacío de crudo pesado de Arabia y la relacionaron con el contenido de asfaltenos. Los autores notaron así mismo, que el principio de superposición tiempo-temperatura no puede ser aplicado en todos los intervalos de temperaturas y para varias concentraciones de asfaltenos, no obstante, utilizaron la ecuación de WLF para obtener dos factores de cambio, uno para la fase de fluido viscoelástico y otro para la fase de fluido Newtoniano.

De los resultados expuestos anteriormente es posible concluir que el descenso de la temperatura le confiere al asfalto CIB una mayor organización molecular, en otras palabras, el asfalto experimenta una transición a un estado más ordenado que se relaciona con el comportamiento reológico observado tipo ley de potencia a medida que disminuye la temperatura y de acuerdo con Rosedale y Bates (1990), con el fallo de la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura, aunque este principio se siga aplicando en los asfaltos por algunos autores con fines prácticos para comparar los cambios que ocurren a bajas frecuencias. El comportamiento reológico tipo ley de potencia de muestras de asfaltos modificados con polímeros observado por otros autores como Polacco et al. (2004) entre otros, ha sido atribuido a la formación de redes entre el

asfalto y el polímero o a la tendencia a la gelificación de los polímeros modificadores mas no al asfalto por sí solo, contrario al caso observado para el asfalto CIB inicial.

La termo-simplicidad reológica de los asfaltos considerada por algunos autores como Stastna y Zanzotto (1999); Partal et al. (1999), ha sido fuertemente cuestionada por investigadores como Leuseur (2002), sin embargo, muchos autores continúan asumiendo que la respuesta reológica en la región viscoelástica lineal de asfaltos puros y modificados puede ser representada razonablemente mediante curvas maestras empíricas de funciones viscoelásticas lineales puesto que, según los autores, permite hacer una idea de su comportamiento en un amplio intervalo de temperatura y de tiempo.

Navarro et al. (2004), obtuvieron las curvas maestras empíricas de muestras de asfalto modificado con caucho reciclado, y calcularon los tiempos de relajación (τ_i) de las muestras asfálticas a partir de un modelo de Maxwell generalizado de 24 elementos, con el fin de representar el comportamiento viscoelástico de las muestras asfálticas. Los autores observaron incrementos en los tiempos de relajación de las muestras de asfalto modificadas con mayor contenido de caucho en comparación con las muestras de asfalto sin modificar. No obstante, el número de elementos del modelo de Maxwell se escoge de manera arbitraria y cualquier función puede representar la zona terminal de un material en un sentido estrictamente matemático, de manera que los tiempos de relajación calculados de este modo carecen de sentido físico.

En el modelo de Maxwell, el término τ_i hace referencia a un tiempo de relajación global que no permite distinguir entre procesos moleculares como vibración de moléculas (zona de meseta), separación de moléculas (zona terminal), ó en el caso particular rotación de grupos metil aromáticos, rotación de segmentos de cadenas de carbono principales o giros de grupos fenil entre otros, que puede experimentar un material asfáltico sin contar con la influencia de heteroátomos y de metales presentes en la estructura de un asfalto sin modificar, o más complejo aun en el caso de asfaltos modificados o envejecidos, como sí es posible en sistemas poliméricos simples para los cuales se han desarrollado modelos con la ayuda de otras técnicas que permiten conocer la estructura del material.

A pesar del avance que se ha logrado en los últimos años en la caracterización de las propiedades termo-mecánicas de los asfaltos dejando de lado los ensayos empíricos como la penetración y el punto de ablandamiento por la determinación de las propiedades viscoelásticas lineales de los materiales asfálticos al reconocer que las propiedades reológicas de estos materiales dependen del tiempo y de la temperatura, nos encontramos ante otra situación y es la consideración o no de la termo-simplicidad reológica de los asfaltos y por ende la construcción de las curvas maestras de los asfaltos. Sin embargo, como se expuso anteriormente, la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura no es rigurosamente correcta para describir sistemas complejos en donde existen interacciones fuertes como en el caso de asfaltos puros y modificados con polímeros o mediante termo-oxidación.

Redelius (2000), propuso un nuevo modelo de asfalto con base en parámetros de solubilidad, con los cuales intentó describir las interacciones entre las moléculas de

asfalto. Estos parámetros de solubilidad propuestos inicialmente por Hansen et al. (1967), consisten en tres componentes que describen las fuerzas dispersivas, puentes de hidrógeno y las interacciones polares visualizados en un espacio tridimensional. Los resultados obtenidos por el autor mostraron que las interacciones polares y los puentes de hidrógeno juegan un rol importante no sólo en las propiedades de solubilidad del asfalto sino también en la estabilidad y propiedades mecánicas del material. Redelius adicionalmente propuso que la ‘estabilidad coloidal’ de los asfaltos depende de la solubilidad mutua de millones de moléculas diferentes presentes en el asfalto, en contradicción con el modelo común que describe el asfalto como una ‘dispersión coloidal de micelas de asfaltenos en maltenos’. De este modo, el trabajo desarrollado por Redelius, pone de manifiesto la importancia de las interacciones moleculares presentes en los asfaltos.

CONCLUSIONES

De acuerdo con el análisis presentado, se pone de manifiesto que el asfalto CIB inicial es un material altamente sensible a la temperatura, cuyo comportamiento reológico no es descrito por el modelo de Maxwell sino, presenta un comportamiento viscoso $G'' > G'$ que puede ser representado por un modelo tipo ley de potencia en la ventana de frecuencia experimental $G'(\omega) \sim \omega^n$, $G''(\omega) \sim \omega^1$, lo sugiere que el asfalto inicial presenta un cierto grado de estructuración. Este resultado no había sido reportado por otros autores para asfaltos puros sino para asfaltos modificados, puesto que los autores lo relacionan con el efecto de la modificación sin reconocer la complejidad del asfalto puro por sí sólo. Por otro lado, porque los autores limitan el análisis del comportamiento reológico de los asfaltos construyendo curvas maestras y ajustando modelos matemáticos como el modelo de Maxwell generalizado que puede describir la zona terminal de un material considerando de manera arbitraria un número de elementos dado, pese a que los parámetros obtenidos de esta forma carecen de sentido físico.

La disminución del ángulo de fase en la curva Black del asfalto CIB refleja el paso de flujo Newtoniano a flujo viscoelástico del asfalto a medida que la temperatura desciende. La dispersión de los puntos experimentales significa que el tiempo y la temperatura no son equivalentes en esta ventana de observación, sugiriendo que las interacciones moleculares del asfalto son significativas, razón por la cual debe evitarse el trazo de las curvas maestras del asfalto y en su lugar es conveniente describir su comportamiento reológico con un modelo ley de potencia sencillo como el propuesto, obtenido directamente de los datos reológicos observados sin necesidad de asumir factores de cambio como los de la ecuación de WLF que son aplicados efectivamente en sistemas poliméricos sencillos.

En el capítulo siguiente se discute la influencia de procesos termo-oxidativos llevados a cabo en el reo-reactor en el comportamiento reológico del asfalto CIB reflejada en el parámetro ‘n’ del modelo ley de potencia propuesto con base en los resultados experimentales observados en las propiedades viscoelásticas del asfalto CIB.

REFERENCIAS

1. Almdal, K., Bates, F.S., Mortensen K. *J Chem. Phys* 96 (1992) 9122
2. Dekmezian, A., Axelson, D.E., Dechter, J.J., Borah, B., Mandelkern, L.J. *Polymer Sci. Polym. Phys. Ed.* 23 (1985) 367
3. Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers* 3rd edition. Wiley, (1980)
4. González, O., Peña, J. J., Muñoz, M.E., Santamaría, A., Pérez-Lepe, A., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. *Rheological Techniques as a Tool To Analyze Polymer-Bitumen Interactions: Bitumen Modified with Polyethylene and Polyethylene-Based Blends. Energy & Fuels* 16 (2002) 1256-1263
5. Gouinlock, E.V., Porter, R.S., *Polym. Eng. Sci.* 17 (1977) 535
6. Hansen CM, Skaarup K. The three dimensional parameter key to paint component affinities. III. Independent calculation of the parameter components. *J Paint Technol* (1967) 39:511
7. Lesueur, D. *La Rhéologie des Bitumes: Principes et Modification. Rhéologie* 2 (2002) 1-30
8. Lesueur D., Gérard J.-F., Martin D. et al. Evidence of a hard/soft relaxation in a polymer modified asphalt. *C. R. Acad. Sci. Iib*, 325 (1997) 615-620
9. Lesueur, D., *Propriétés mécaniques des liants routiers. Relations Structure-Propriétés. Thèse de Doctorat, Lyon: INSA de Lyon, (1996), 292*
10. Morrison, F.A., Winter, H.H. Gronski, W., Barnes J.D. *Macromolecules* 26 (1990) 42000
11. Navarro, F. J., Partal, P., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. Thermo-rheological behaviour and storage stability of ground tire rubber-modified bitumens. *Fuel* 83 (2004) 2041-2049
12. Netzel, D.A. WRI/FHWA Annual Technical Report,. Western Research Institute, Laramie WY Nov. 1994 - May. 1995
13. Partal, P., Martínez-Boza, F., Conde, B., Gallegos, C. Rheological characterisation of synthetic binders and unmodified bitumens. *Fuel* 78 (1999) 1-10
14. Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z., Zanzotto, L. Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers. *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004) 366-373
15. Polacco, G., Muscente, A., Biondi, D., Santini, S. Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts. *European Polymer Journal* 42 (2006) 1113-1121
16. Ramond, G., Such, C. Bitumes et bitumes-modifiés, Relations structures, propriétés, composition. *Bull. Liaison Lab. Ponts Chaussées*, 168(1990) 65-87
17. Redelius, P.G. Solubility parameters and bitumen. *Fuel* 79 (2000) 27-35
18. Rosedale, J. H., Bates, F. S. Rheology of Ordered and Disordered Symmetric Poly (ethylenepropylene)-Poly(ethylethylene) Diblock Copolymers. *Macromolecules*, vol. 23, No. 8 (1990) 2329-2338
19. Stastna J, Zanzotto L. Linear response of regular asphalt to external harmonic fields. *J Rheol* 43 (1999) 719-34
20. Storm, D.A., Barresi, R. J., Sheu, E.Y. Development of Solid Properties and Thermochemistry of Asphalt Binders in the 25-65 °C Temperature Range. *Energy & Fuels* 10 (1996) 855-864
21. Usmani, A.M. *Asphalt Science and Technology*. Marcel Dekker, Inc. (1997)

CAPÍTULO IV: PROPIEDADES REOLÓGICAS DEL ASFALTO CIB SOMETIDO A ENVEJECIMIENTO IN SITU EN UN REO-REACTOR

En el capítulo anterior se expuso cómo el comportamiento viscoelástico del asfalto CIB pudo ser expresado con una ley de potencia sencilla, lográndose demostrar que el asfalto es un material complejo y que por esa razón debe evitarse el tratamiento de los datos reológicos en forma análoga al de los polímeros usados como modificadores. En este capítulo se comprueba que es posible llevar a cabo el proceso de termo-oxidación in situ del asfalto CIB en un reo-reactor, el cual es un fenómeno complejo por sí sólo, y se discute su efecto en el comportamiento de flujo y en el comportamiento viscoelástico del asfalto CIB descrito por el modelo tipo ley de potencia propuesto.

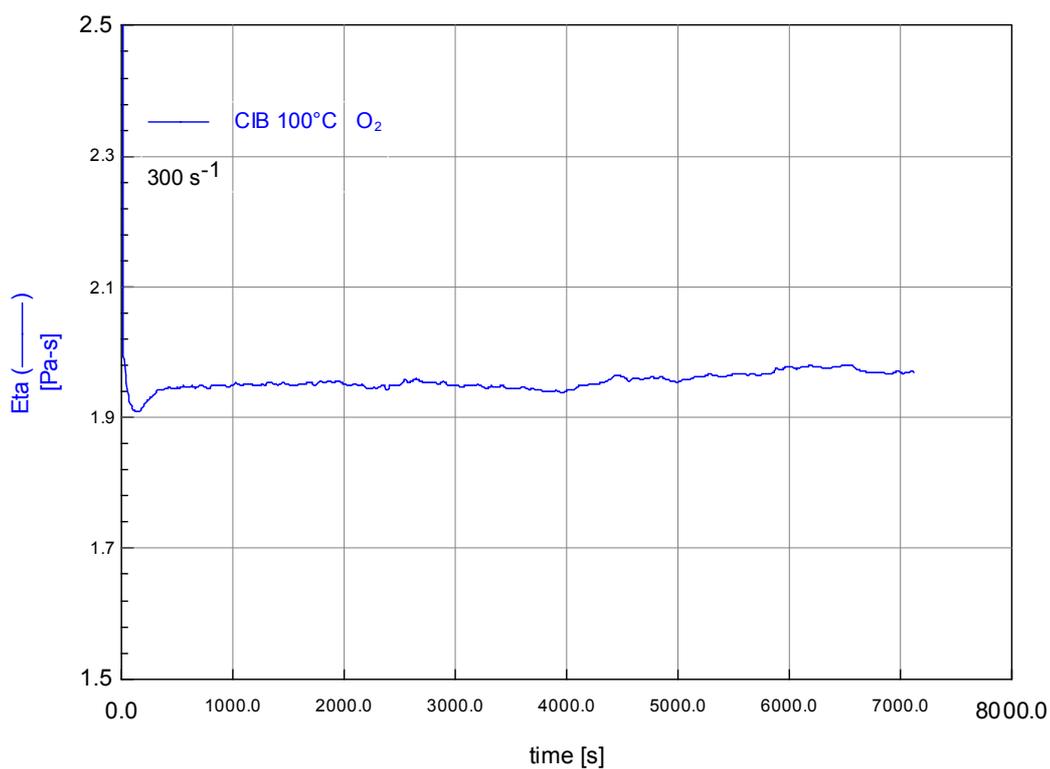
4.1 ENVEJECIMIENTO DEL ASFALTO CIB EN EL REO-REACTOR

Los resultados que se presentan a continuación son exclusivos de esta investigación y fueron obtenidos por primera vez gracias a la utilización del reo-reactor para llevar a cabo el envejecimiento in situ del asfalto. En las Figuras 4.1 a 4.4 se presenta la evolución de la viscosidad durante la termo-oxidación in situ del asfalto CIB en el reo-reactor a diferentes condiciones de temperatura y velocidad de cizalla promedio (equivalente a una velocidad de agitación). En las Figuras 4.1 y 4.2 se aprecia una primera región en donde la viscosidad cae hasta tanto no se homogeniza la temperatura en todo el seno del asfalto y posteriormente la viscosidad presenta un incremento paulatino como consecuencia del proceso termo-oxidativo a lo largo del tiempo.

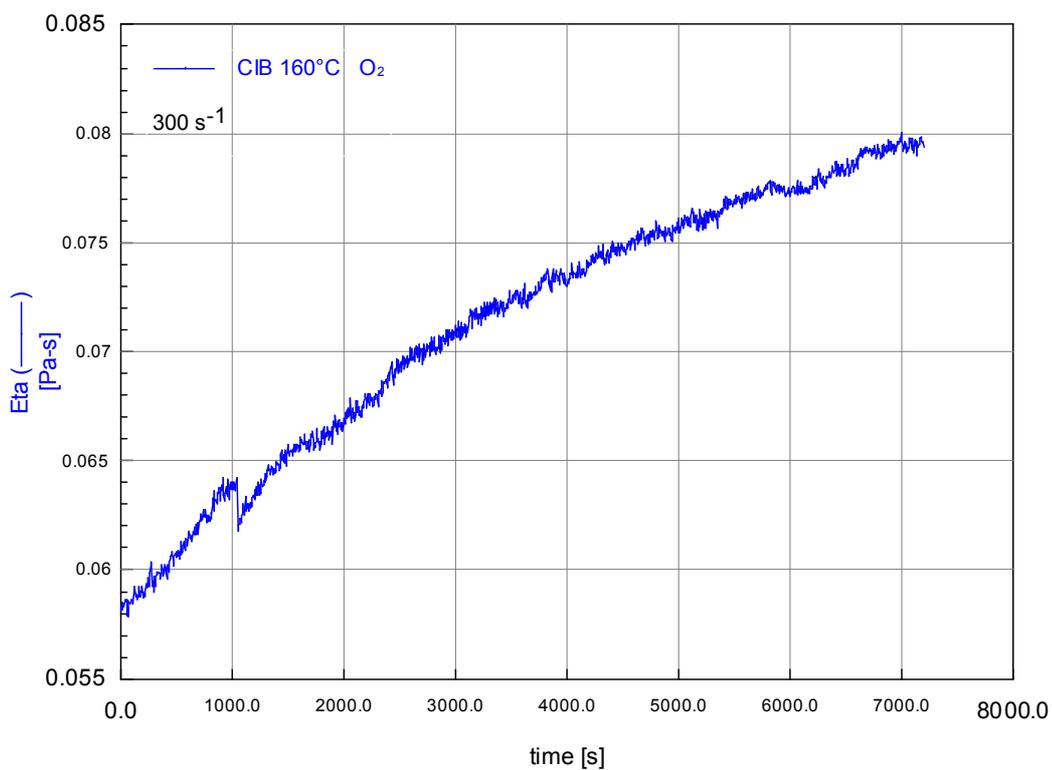
Uno de los efectos del fenómeno de envejecimiento en los asfaltos es el incremento de la viscosidad, por lo tanto, se esperaba que la medida de esta propiedad durante el envejecimiento in situ en el reo-reactor mostrara un aumento como un indicador del envejecimiento del asfalto, lo que permite concluir que sí es posible llevar a cabo el proceso de envejecimiento de un asfalto en un reo-reactor, como parte central de la hipótesis de trabajo de esta tesis.

En las Figuras 4.1 y 4.2 se observa el efecto de la temperatura en la evolución de la viscosidad del asfalto CIB durante la termo-oxidación in situ en el reo-reactor. A 100°C se observa que la viscosidad del asfalto CIB no aumenta apreciablemente, mientras que a 160°C la viscosidad del asfalto aumenta con un patrón bien definido. A 200 y 250°C se destaca un incremento paulatino de la viscosidad del asfalto más acentuado a 250°C que a 200°C al comparar los resultados a igual velocidad de cizalla promedio y velocidad de oxigenación.

El efecto de la velocidad de cizalla promedio (equivalente a una velocidad de agitación) se presenta en la Figura 4.3. A igual temperatura (160°C), una velocidad de cizalla promedio mayor promueve el aumento de la viscosidad del material puesto que favorece el contacto del asfalto con el oxígeno durante la termo-oxidación.



a)



b)

Figura 4.1-Evolución de la viscosidad durante el envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor a 100 y 160°C e igual velocidad de cizalla promedio

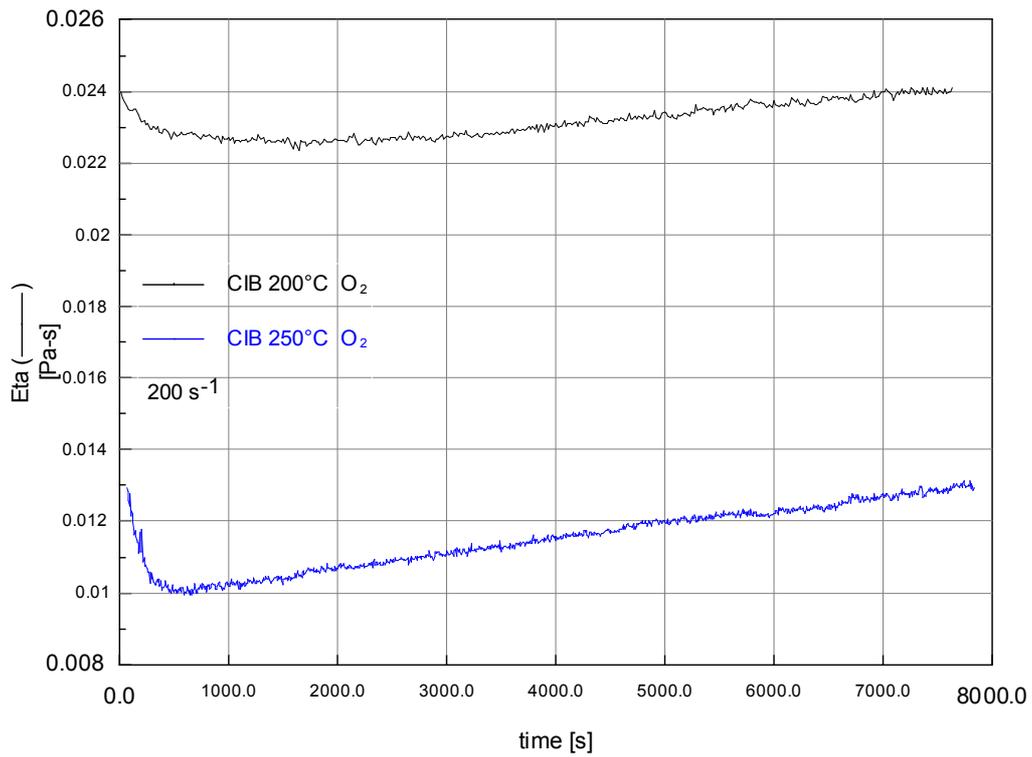


Figura 4.2-Evolución de la viscosidad durante el envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor a 200 y 250°C e igual velocidad de cizalla promedio

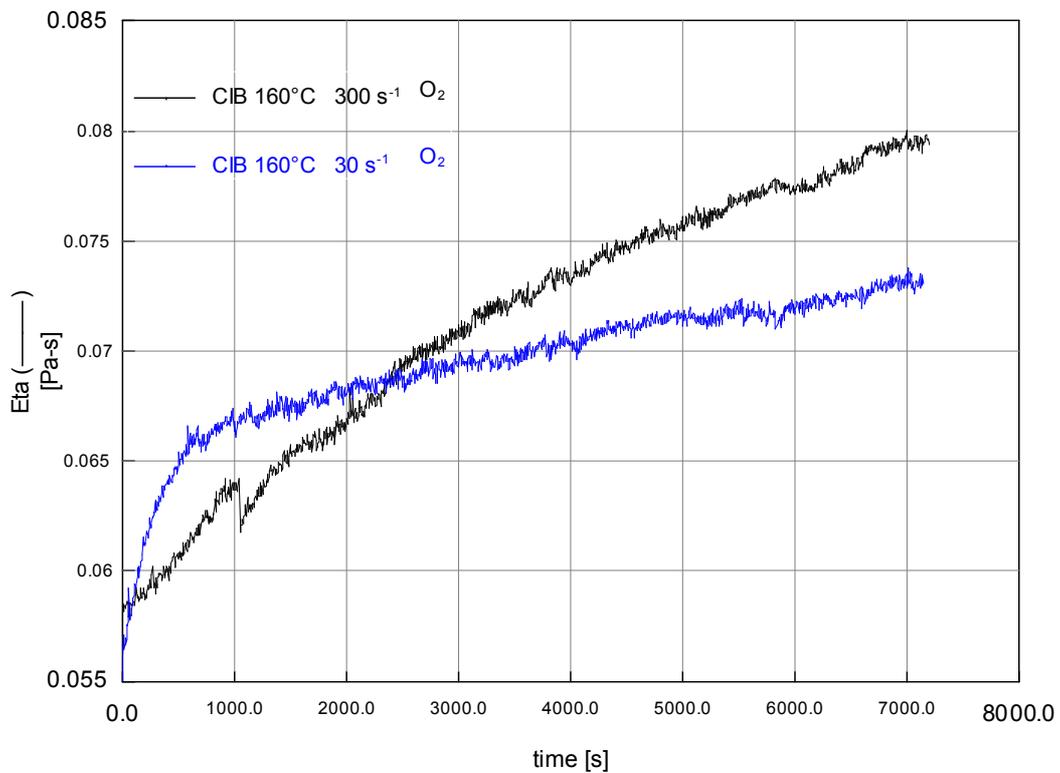
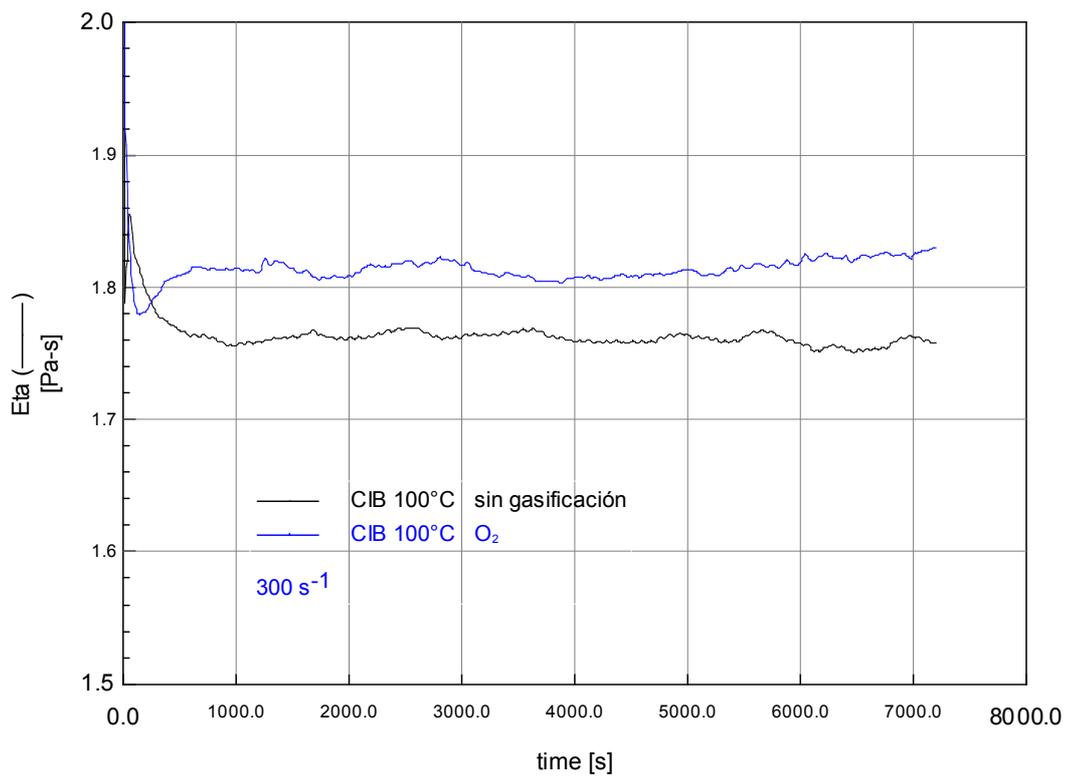
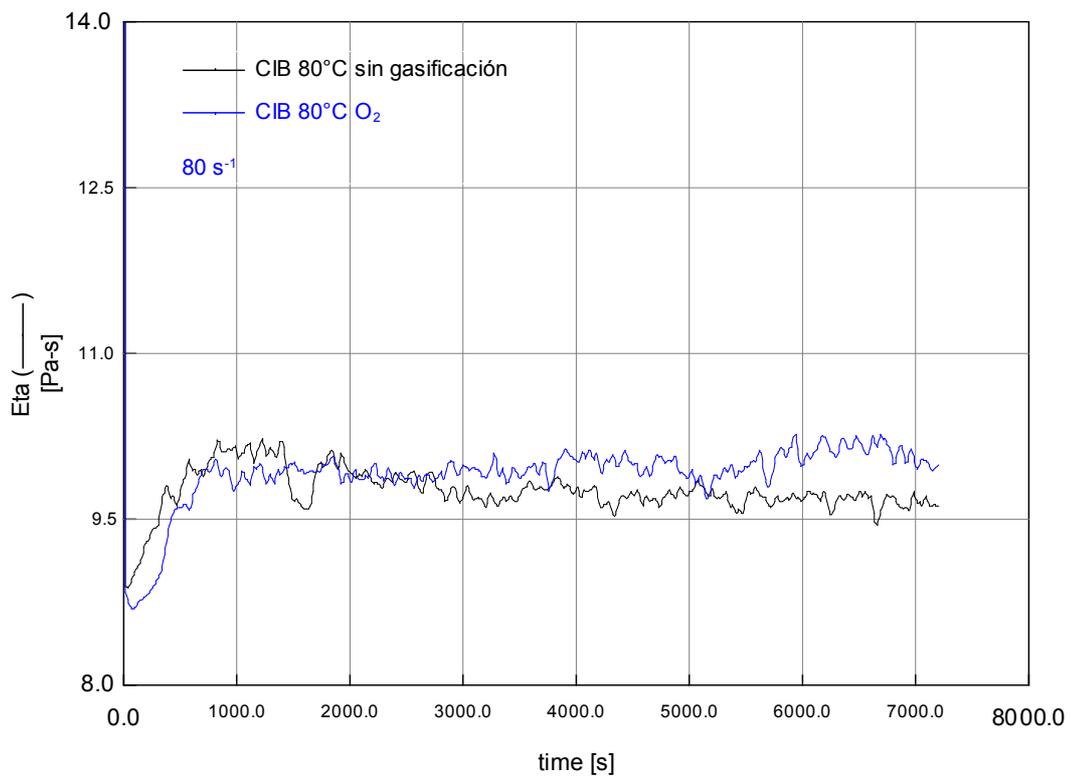


Figura 4.3-Evolución de la viscosidad durante el envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor a igual temperatura (160°C) y diferente velocidad de cizalla promedio



a)



b)

Figura 4.4-Evolución de la viscosidad durante el envejecimiento del asfalto CIB en el reo-reactor en presencia y ausencia de atmósfera oxidante a) 100°C, b) 80°C

De otra parte, la influencia de la atmósfera circundante se presenta en las Figuras 4.4 a y b, en donde se aprecia la evolución de la viscosidad del asfalto CIB sometido a agitación continua a 100 y 80°C bajo atmósfera oxidante y en ausencia de ella. Nótese la diferencia de la evolución de la viscosidad a 100°C sometida a atmósfera oxidante, mientras que a 80°C no se detectaron diferencias significativas. Esto se debe a que la pérdida de volátiles que reduce el medio solvente del asfalto se favorece a temperaturas altas y en presencia ambiente oxidante. Sin embargo, la pérdida de volátiles en el asfalto CIB no excede el 5% (Afanasieva y Álvarez, 2004) y el proceso de envejecimiento llevado a cabo en el reo-reactor es el resultado de un conjunto de eventos complejos que operan al mismo tiempo.

La importancia de esta metodología propuesta para envejecer asfaltos radica en que es posible medir cómo cambia la viscosidad del asfalto cuando es sometido a procesos de agitación continua a temperaturas elevadas y bajo ambiente oxidativo o en ausencia de él. En otras palabras, es posible hacer un seguimiento in situ de una propiedad fundamental del asfalto como la viscosidad durante el envejecimiento sin necesidad de muestreo, mientras que con las técnicas convencionales de envejecimiento no es posible. Este proceso de envejecimiento in situ en el reo-reactor permite simular los procesos de mezclado en caliente del asfalto bajo condiciones controladas próximas a la realidad. A continuación se discute el efecto de diferentes condiciones de envejecimiento in situ del asfalto en el reo-reactor en las propiedades de flujo y las propiedades viscoelásticas.

4.2 EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN EL COMPORTAMIENTO DE FLUJO DEL ASFALTO CIB

En la Figura 4.5, se muestra el efecto de condiciones de termo-oxidación in situ como la temperatura y la velocidad de agitación en las curvas de flujo a 60°C del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor. Nótese el incremento significativo de la viscosidad cuando el asfalto se envejece a temperaturas elevadas y velocidades de agitación altas en el reo-reactor y de otra parte que la viscosidad del asfalto envejecido mediante TFOT no presenta un aumento significativo comparado con la viscosidad del asfalto envejecido en el reo-reactor a igual temperatura. Este resultado evidencia que la velocidad de agitación del asfalto promueve el envejecimiento del material.

El comportamiento de flujo del asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor y TFOT (Figura 4.5) puede ser representado por un modelo tipo ley de potencia como el de Ostwald-De Waele:

$$\eta = k \dot{\gamma}^{n-1}$$

donde,

k: índice de consistencia (Pa.sⁿ)

n: índice de flujo

η : viscosidad (Pa.s)

$\dot{\gamma}$: velocidad de cizalla (s⁻¹)

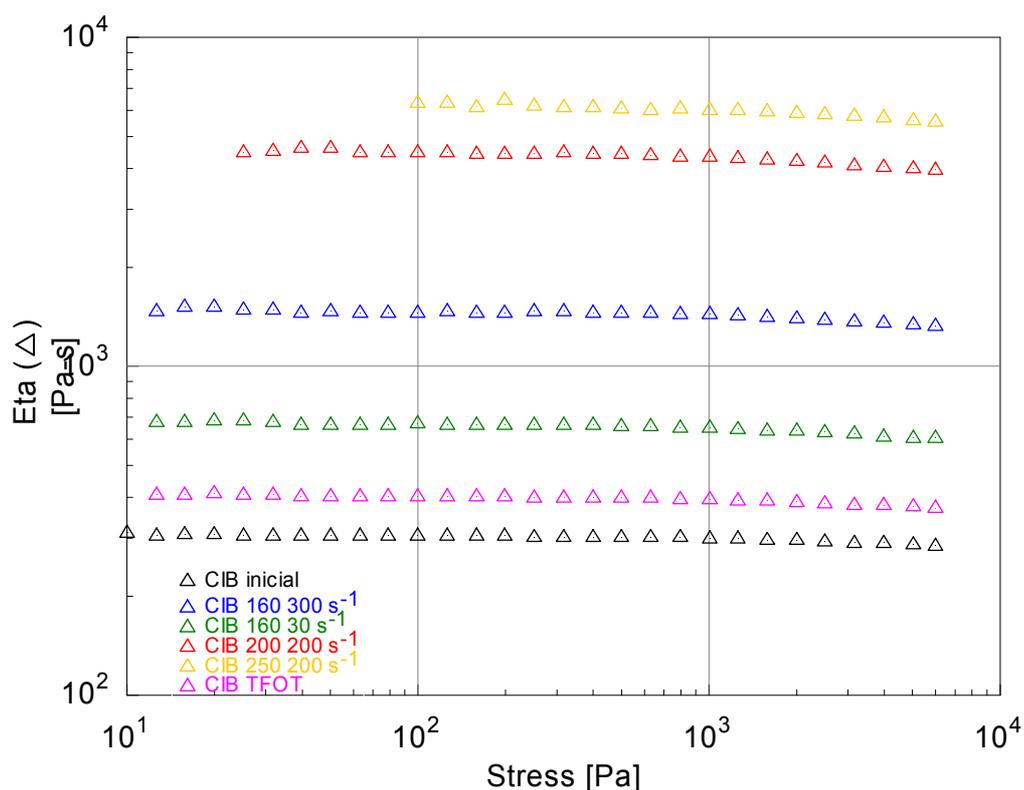


Figura 4.5-Curvas de flujo a 60°C de muestras de asfalto CIB envejecidas en el reo-reactor a diferentes temperaturas y velocidad de cizalla promedio e igual velocidad de oxigenación.

En la Tabla 4.1 se presenta los valores de los índices de flujo y de consistencia ajustados para el modelo de de Ostwald-De Waele. Al comparar los valores del índice de flujo ‘n’ del asfalto, éste tiende a disminuir paulatinamente a mayor temperatura de envejecimiento en el reo-reactor, sugiriendo que el asfalto presenta una ligera tendencia a la pseudoplasticidad como consecuencia del envejecimiento termo-oxidativo.

Tabla 4.1-Parámetros del modelo Ostwald-De Waele a 60°C de muestras de asfalto CIB inicial, TFOT y envejecido in situ en el reo-reactor bajo diferentes condiciones

Asfalto	Temperatura (°C)	Velocidad de cizalla (velocidad agitación) (s ⁻¹)	k (Pa.s ⁿ)	n
CIB-inicial	-	-	301.71	0.990
CIB-TFOT	163	-	395.09	0.987
CIB-160	160	30	646.66	0.984
CIB-160	160	300	1411.47	0.985
CIB-200	200	200	4131.45	0.978
CIB-250	250	200	5671.84	0.970

En contraste, los valores del índice de flujo 'n' calculados para la muestra de asfalto CIB envejecida a 160°C y dos velocidades de agitación 30 y 300 s⁻¹, no presentan una diferencia significativa. En otras palabras, no se evidencia ninguna influencia del efecto de la velocidad de cizalla promedio (equivalente a una velocidad de agitación durante la termo-oxidación en el reo-reactor) en el comportamiento de flujo del asfalto CIB envejecido, diferente al aumento de la viscosidad, en otras palabras, el asfalto sigue siendo Newtoniano en la ventana de observación, sin embargo este comportamiento se observó solamente en las muestras de asfalto CIB envejecido a 160°C y probablemente el efecto del incremento de la velocidad de agitación en el comportamiento de flujo del asfalto sea diferente cuando éste se envejece a temperaturas superiores.

Desde el punto de vista del modelo microestructural, el comportamiento de flujo pseudoplástico podría explicarse como un resultado de la polaridad del asfalto, que induce a las moléculas a organizarse por sí solas en orientaciones preferidas y cuando el esfuerzo de cizalla impuesto alcanza un valor crítico, hace que las moléculas fluyan más fácilmente reduciendo la viscosidad del material. Considerando el asfalto como un sistema coloidal, la pseudoplasticidad podría deberse al rompimiento de las micelas o agregados de micelas junto con la estructura coloidal del asfalto una vez el esfuerzo de cizalla impuesto alcanza un valor crítico.

Si bien el efecto de diferentes condiciones de envejecimiento del asfalto en el reo-reactor no son tan evidentes en el índice de flujo 'n', sí se aprecia un incremento significativo de los valores del índice de consistencia 'k' del asfalto a medida que las condiciones de envejecimiento del asfalto en el reo-reactor se hacen más severas (temperaturas y velocidades de cizalla equivalente a velocidad de agitación altas), nótese que 'k' incrementa un orden de magnitud en la muestra de asfalto envejecida a 250°C en comparación con el asfalto inicial y envejecido TFOT. De este modo, el índice de consistencia 'k' resulta ser un indicador del incremento de la estructuración del asfalto debida al envejecimiento. Temperaturas de envejecimiento y velocidades de agitación altas están relacionadas con valores altos del índice de consistencia 'k', es decir, con una mayor estructuración del asfalto inducida por el envejecimiento.

García Morales et al. (2006), estudiaron la evolución de las propiedades reológicas y la microestructura de asfaltos modificados con polímeros durante su procesamiento, utilizando para tal fin un 'reo-mezclador' el cual se basa en los mismos principios del 'reo-reactor'. Los autores evaluaron la influencia de condiciones de procesamiento como temperatura y velocidad de agitación en el comportamiento de flujo a 50°C de asfaltos modificados y encontraron al igual que en este trabajo, que la temperatura ejerce una influencia mucho más importante que la velocidad de agitación en el comportamiento de flujo de los asfaltos estudiados, logrando concluir adicionalmente que temperaturas de procesamiento altas incrementan la viscosidad más no modifican el comportamiento de flujo del asfalto. Detectaron diferencias despreciables en las curvas de flujo a 50°C de asfaltos modificados procesados a 120, 160 y 180°C, mientras que a 200°C reportaron un incremento de la viscosidad que fue atribuido a efectos oxidativos de la fracción de maltenos.

Al comparar los resultados obtenidos del asfalto CIB con los reportados por los autores García Morales et al. (2006), se detecta que el aumento de la temperatura de

envejecimiento si modifica aunque ligeramente, el comportamiento de flujo del asfalto CIB contribuyendo al incremento de la pseudoplasticidad o en otras palabras, al alejamiento del comportamiento de flujo Newtoniano del asfalto, contrario a García Morales et al. quienes no evidenciaron cambios en el comportamiento de flujo a mayores temperaturas de procesamiento, solo un aumento de la viscosidad, probablemente debido al efecto del agente modificador.

Adicionalmente, los autores no observaron una relación directa entre el índice de consistencia 'k' y el incremento de la temperatura y de la velocidad de agitación de los asfaltos modificados, mientras que en el asfalto CIB envejecido sí se detecta una relación entre las condiciones de envejecimiento y el índice de consistencia 'k' como consecuencia de la termo-oxidación in situ en el reo-reactor. En la Tabla 4.1 se aprecia el incremento de éste índice con la temperatura de envejecimiento y la velocidad de agitación, que es acorde con el aumento de la viscosidad del asfalto observado.

El reo-mezclador ha sido utilizado en otras aplicaciones por investigadores como Nachbaur et al. (2001); Lacoste et al. (2005) y Tyrode et al. (2005), para evaluar las variables de mezclado de polímeros y su influencia en las propiedades reológicas, el consumo de potencia en sistemas reactivos o no, tiempo de mezclado, incorporación de aditivos y dispersión entre otros. En este trabajo, el reo-reactor fue utilizado de manera original para envejecer los asfaltos y evaluar el efecto de diferentes condiciones de termo-oxidación in situ en el comportamiento reológico del material, lográndose evidenciar que el fenómeno de envejecimiento es un proceso complejo capaz de modificar el comportamiento de flujo de los asfaltos bajo condiciones de termo-oxidación severas.

De acuerdo con Branthaver et al. (1993), la temperatura a la cual se llevan a cabo los procesos termo-oxidativos del asfalto es un factor importante puesto que puede afectar tanto la velocidad de formación de especies producto de la oxidación como la naturaleza de las especies formadas. No obstante, si bien el comportamiento de flujo observado del asfalto CIB sometido a termo-oxidación bajo diferentes temperaturas no permite diferenciar el tipo de especies formadas durante el envejecimiento, además porque los numerosos compuestos presentes en los asfaltos hacen del fenómeno de envejecimiento un proceso complejo que involucra no sólo formación de especies oxigenadas sino compiten reacciones de deshidrogenación y condensación entre otras, ayuda a comprender la influencia de los procesos termo-oxidativos en la movilidad molecular del asfalto CIB, reflejada en una mayor resistencia al flujo después de la termo-oxidación en el reo-reactor.

La variación de la viscosidad con la temperatura tanto para el asfalto CIB inicial como envejecido puede ser representada mediante una relación tipo Arrhenius como se presenta en escala semilogarítmica en la Figura 4.6. En la Tabla 4.2 se reportan las energías de activación del flujo de muestras de asfalto CIB inicial y envejecido TFOT y en el reo-reactor, se aprecia que las muestras de asfalto envejecidas presentan valores superiores de la energía de activación de flujo, es decir, las moléculas del asfalto envejecido requieren de una mayor energía para poder escapar de sus vecinas y así empezar a fluir. En otras palabras, la termo-oxidación resulta en una pérdida de la movilidad molecular del asfalto y esto explica los valores altos de la viscosidad después

del envejecimiento. Por su parte, los modelos micelar y micro-estructural intentan explicar la pérdida de la movilidad molecular del asfalto CIB envejecido como se describe a continuación.

Tabla 4.2-Energías de activación de flujo de los asfaltos CIB inicial, TFOT y envejecido en el reo-reactor a 160, 200 y 250°C

Asfalto	Energía de activación (kJ/mol)
CIB-inicial	117
CIB TFOT	121
CIB-160	133
CIB-200	139
CIB-250	145

Desde el punto de vista del modelo micelar, el aumento de la viscosidad del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor puede deberse a la disminución de la fracción liviana del asfalto ('aceites'), que induce a la aproximación de los asfaltenos entre sí aumentando la resistencia al flujo. En otras palabras, los asfaltos tipo sol presentan una buena dispersión de los asfaltenos en la fracción de maltenos pudiendo explicar el comportamiento de flujo Newtoniano del asfalto CIB inicial, mientras que los asfaltos tipo gel, o asfaltos envejecidos, poseen una estructura tridimensional que puede ser destruida a una velocidad de cizalla dada. Sin embargo, de acuerdo con Leuseur (2002), en la actualidad un asfalto gel hace referencia a un nivel de dispersión diferente, más no a una gelificación del asfalto propiamente como se verá más adelante.

Por su parte, el modelo micro-estructural explica el incremento de la viscosidad como el resultado de las interacciones moleculares las cuales son más significativas debido al aumento de la polaridad del asfalto expuesto al oxígeno durante la agitación en el reo-reactor. Estas interacciones moleculares promueven asociaciones débiles que podrían aumentar la resistencia al flujo. De cualquier modo, temperaturas elevadas y velocidades de cizalla promedio altas promueven la pérdida de las fracciones livianas, favorece la dispersión del oxígeno en el asfalto porque se disminuye la viscosidad (altas viscosidades están relacionadas con bajos coeficientes de difusión) y de acuerdo con Bell y Sosnovske (1994), aumenta la reactividad del asfalto que conduce al envejecimiento termo-oxidativo del material, puesto que la concentración de especies reactivas puede incrementar a temperaturas elevadas.

Por lo tanto, los modelos micelar y micro-estructural describen el comportamiento de flujo del asfalto CIB envejecido, y en cierta forma llegan a complementarse, sin embargo, como se verá en la siguiente sección, el comportamiento tipo gel de un asfalto envejecido descrito por el modelo micelar no corresponde exactamente con el concepto de gel en un sentido estrictamente reológico, y por otra parte, el modelo micro-estructural no puede asegurar que exista o no una buena dispersión de asfaltenos en maltenos propuesta en el modelo micelar, solamente a partir de la respuesta reológica de los asfaltos y explicarla con base exclusivamente en las interacciones moleculares.

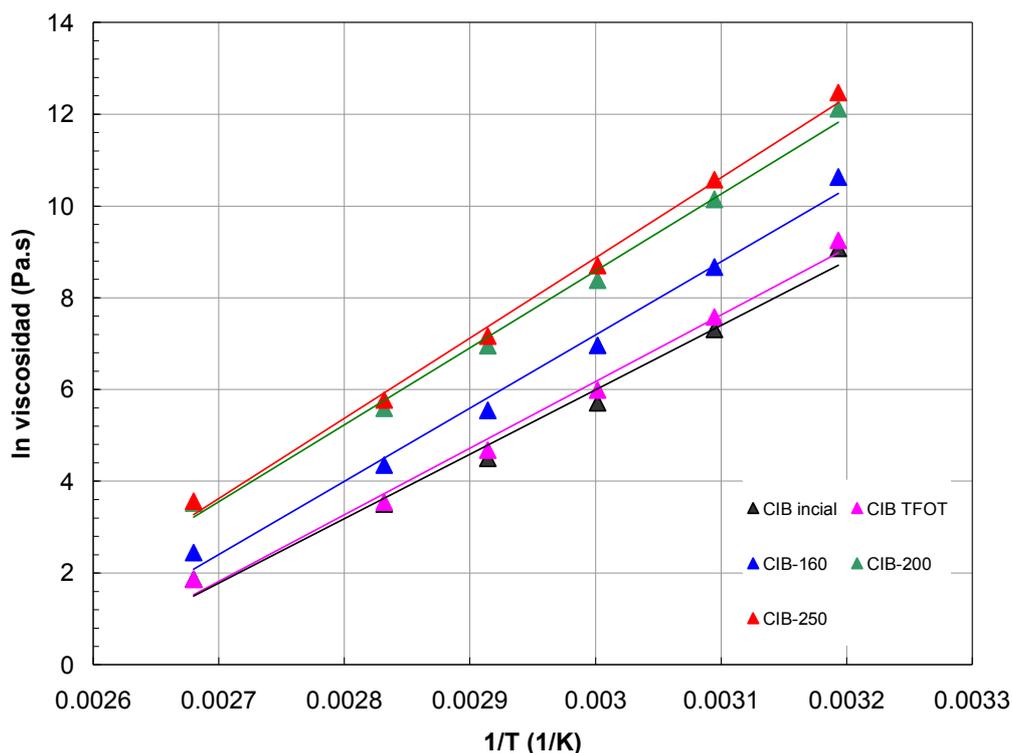


Figura 4.6-Dependencia de la temperatura de la viscosidad del asfalto CIB inicial, TFOT y envejecido en el reo-reactor a 160, 200 y 250°C

De otra parte, como se mencionó en el capítulo I, algunos autores han intentado relacionar la velocidad de oxidación de los asfaltos con el incremento del área de grupos carbonilos detectados entre 1820 y 1650 cm^{-1} mediante espectroscopia de infrarrojo. Fink (1959), dedujo que el envejecimiento oxidativo del asfalto promueve el aumento de sitios polares (grupos funcionales oxigenados) que facilitan la formación de redes que le confieren al asfalto ciertas propiedades elásticas relacionadas con la ‘dureza’ del material después del envejecimiento. En este sentido, un ejemplo de las bandas de absorción en el infrarrojo del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 250°C y 160°C se presenta en las Figuras 4.7 a b. En la primera figura se observa la presencia de la banda de absorción alrededor de 1700 cm^{-1} correspondiente a la banda de carbonilos (C=O) y la banda alrededor de 1031 cm^{-1} de grupos sulfóxidos (S=O) en el asfalto envejecido en el reo-reactor a 250°C.

A 160°C no fueron detectadas las bandas de absorción de grupos oxigenados, de manera que temperaturas elevadas aumentan la reactividad del asfalto con el oxígeno como se discutió anteriormente, no obstante, el modelo micro-estructural no puede explicar que el asfalto CIB envejecido a 160°C no presente grupos oxigenados relacionados con la polaridad del asfalto y aún así aumente su viscosidad, mientras que el modelo micelar explica el aumento de la viscosidad de un asfalto debido a que los asfaltenos no se encuentran bien dispersos en los maltenos, aumentando la resistencia al flujo.

En esta misma dirección, Chaffin et al. (1997), en el marco del SHRP (Strategic Highway Research Program) soplaron asfaltos con aire a 93, 121 y 149°C y relacionaron el incremento de la viscosidad con el aumento del contenido de carbonilos a temperaturas de soplado altas. Sin embargo, cabe resaltar que la presencia de estos grupos oxigenados no es la única causa del aumento de la viscosidad en el asfalto después del envejecimiento ya que el proceso de envejecimiento oxidativo es un conjunto de eventos complejos y adicionalmente, no se puede asegurar que todo el oxígeno presente en el asfalto esté en forma de grupos carbonilos y sulfóxidos, como en el caso del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 160°C en el cual a pesar de que no se detectó la presencia de grupos oxigenados la viscosidad del asfalto aumentó como una consecuencia del envejecimiento termo-oxidativo.

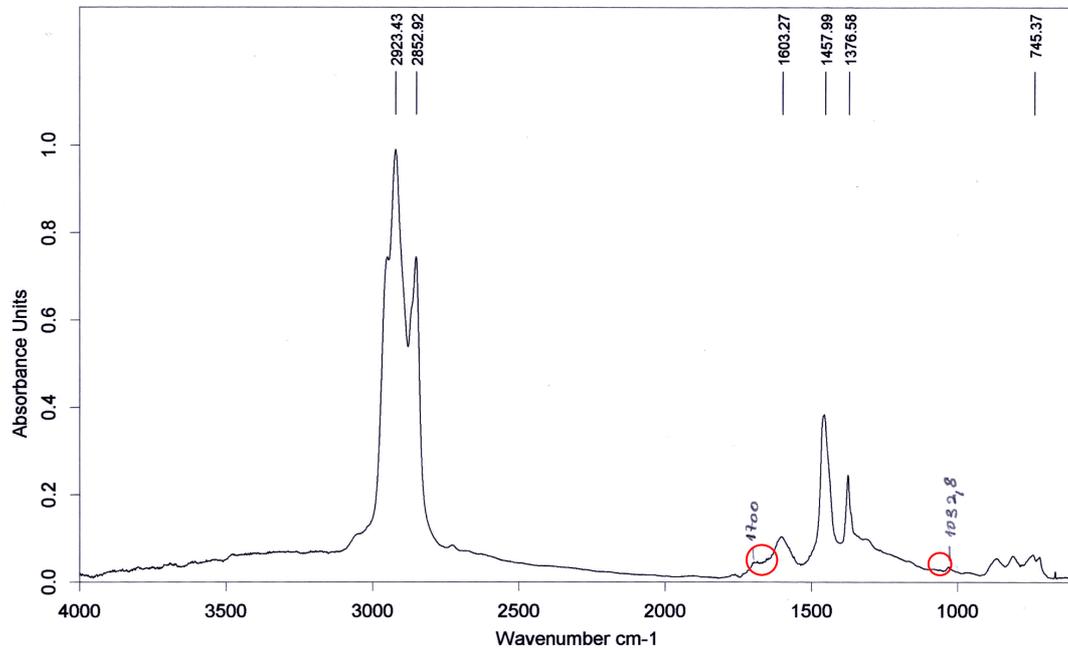
Por su parte, Vassiliev, Glover et al. (2001), estudiaron los efectos de la temperatura en los mecanismos de envejecimiento de asfaltos soplados con aire, concluyeron que alrededor de 100°C se favorece las interacciones moleculares entre compuestos aromáticos polares que promueven la formación de asfaltenos sin la presencia de grupos oxigenados pero cuando la temperatura de soplado incrementa, dichas interacciones entre moléculas aumentan al mismo tiempo que se promueve la formación de grupos oxigenados en los sitios reactivos del asfalto, esto explica el comportamiento observado en las muestras de asfalto CIB envejecidas en el reo-reactor a 160 y 250°C. De este modo, el trabajo desarrollado por Vassiliev, Glover y colaboradores ayuda a entender y corroborar las respuestas observadas en el comportamiento de flujo del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor que los modelos micelar y micro-estructural no pueden explicar de manera individual.

De los resultados expuestos anteriormente es posible concluir que al llevar a cabo el proceso de envejecimiento termo-oxidativo de los asfaltos en un reo-reactor es posible observar la influencia de variables de procesamiento de los asfaltos como la temperatura y la velocidad de agitación cuando operan al mismo tiempo y que promueven el envejecimiento termo-oxidativo del material, permitiendo comprobar la existencia del fenómeno de termo-oxidación en los asfaltos y evaluar su influencia en las propiedades reológicas que con las técnicas convencionales de envejecimiento no es posible alcanzar, como se expuso anteriormente en el caso del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 160°C, cuya temperatura de envejecimiento es similar a la temperatura utilizada en TFOT (163°C), para el cual no se evidenció cambio alguno en el comportamiento de flujo del asfalto a 60°C, mientras que a temperaturas de envejecimiento superiores sí.

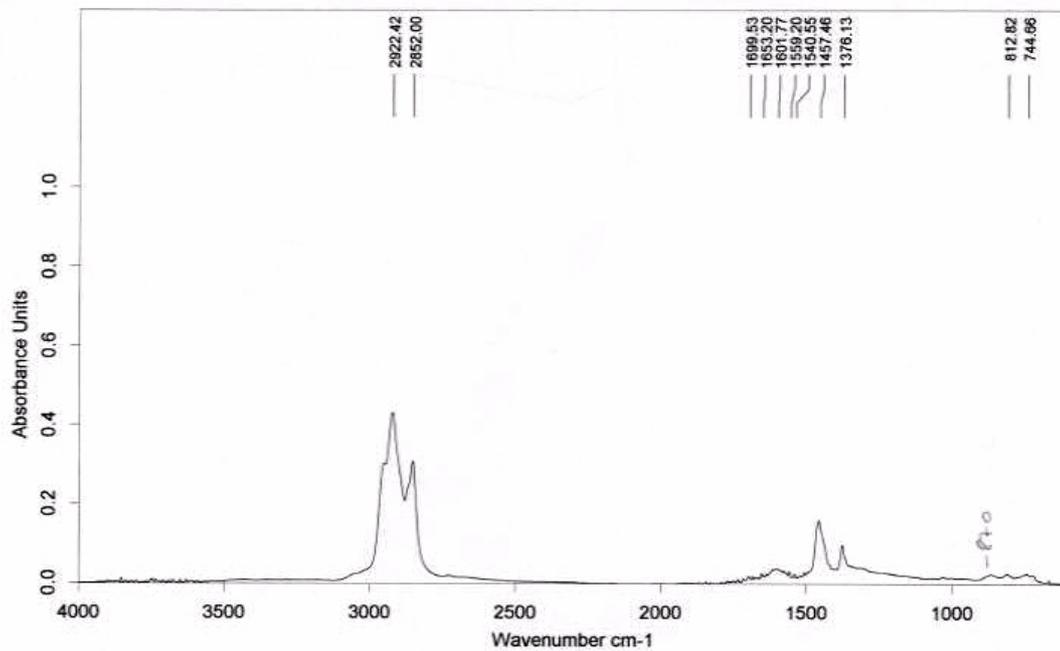
Además el envejecimiento del asfalto en el reo-reactor promete reducir los problemas encontrados al evaluar la durabilidad de los asfaltos mediante técnicas convencionales de oxidación puesto que el proceso termo-oxidativo in situ en el reo-reactor se lleva a cabo bajo agitación continua, hecho que inhibe la formación de pieles en el asfalto y posiblemente reduzca las no-homogeneidades cuando se intente envejecer asfaltos modificados.

En la siguiente sección se presenta los resultados de las propiedades viscoelásticas lineales del asfalto CIB envejecido TFOT y en el reo-reactor, así como la influencia de las condiciones de termo-oxidación in situ en la respuesta viscoelástica lineal del asfalto

CIB envejecido, expresada mediante el modelo tipo ley de potencia propuesto en el capítulo anterior.



a)



b)

Figura 4.7-Bandas de absorción en el infrarrojo de muestras de asfalto envejecidas en el reo-reactor a) 250°C y b) 160°C

4.3 EFECTO DEL ENVEJECIMIENTO EN LAS PROPIEDADES VISCOELÁSTICAS DEL ASFALTO CIB

En la Figura 4.8 se presenta un espectro a 60°C del asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor a 160°C. Los resultados indican que la termo-oxidación le confiere al asfalto un efecto viscoelástico marcado que resulta en un incremento de los módulos G' y G'' , aunque permanece el predominante comportamiento viscoso con $G'' > G'$ después del envejecimiento en la ventana de frecuencia experimental, sugiriendo que contrario a las conclusiones de otros autores que apoyan el modelo micelar el asfalto no presenta un comportamiento tipo gel después del envejecimiento, puesto que no exhibe una región de meseta del módulo G' en la ventana de frecuencia y temperatura estudiada. Sin embargo, en la actualidad el concepto de gel hace referencia a una conectividad entre las moléculas de un material como el asfalto. Adviértase que los módulos G' y G'' tienden a aproximarse después del envejecimiento.

Desde el punto de vista del modelo micro-estructural el incremento del módulo G' observado en el asfalto CIB envejecido se debe a la presencia de moléculas polares las cuales forman asociaciones débiles y le confieren al asfalto propiedades elásticas. Las moléculas no polares contribuyen al comportamiento viscoso del asfalto. En otras palabras, de acuerdo con este modelo, el incremento de los módulos G'' y G' del asfalto CIB después del envejecimiento son el resultado del aumento de las interacciones moleculares del asfalto. Entre tanto, el modelo micelar sugiere que el incremento del módulo elástico G' es el resultado de la gelificación que debe entenderse como un incremento de la conectividad de las moléculas del asfalto y no estrictamente como el paso de un estado líquido a sólido debido al envejecimiento.

El efecto de la temperatura de termo-oxidación en el asfalto CIB se muestra en la Figura 4.9, el incremento de G' sugiere que la termo-oxidación proporciona al asfalto un efecto 'estructurante' que se acentúa cuando el material se envejece a temperaturas más elevadas. De igual modo, el efecto de la temperatura de termo-oxidación en el exponente n ($G' \sim \omega^n$) se presenta en la Figura 4.10, en ella se observa que valores bajos de 'n' están relacionados con temperaturas de envejecimiento altas y cuando el asfalto se evalúa a temperaturas más bajas. En otras palabras, el envejecimiento termo-oxidativo y el descenso de la temperatura promueven el alejamiento del comportamiento terminal tipo líquido Maxwelliano del asfalto CIB envejecido, impartándole un efecto estructurante.

Cabe resaltar que los cambios encontrados en el exponente 'n' de las propiedades viscoelásticas del asfalto CIB debidos al envejecimiento termo-oxidativo no habían sido determinados por otros autores, puesto que el asfalto es normalmente envejecido a ciertas condiciones únicas estándares que no permiten la apreciación de la evolución reológica del material asfáltico desde este punto de vista, otras razones se expusieron en el capítulo anterior. Además, volviendo a la Figura 4.10, la diferencia entre los valores de 'n' obtenidos a varias temperaturas del asfalto CIB inicial y CIB TFOT no es significativa, mientras que hay diferencias apreciables entre los valores de 'n' del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor.

Así mismo, adviértase que la muestra de asfalto CIB envejecida en TFOT tiene valores de G' próximos a la muestra de asfalto CIB inicial (Figura 4.9), demostrando de igual modo, que las condiciones de termo-oxidación más severas son alcanzadas en el reo-reactor. Esta diferencia puede deberse, de acuerdo con Youtcheff y Jones (1994), a que la reactividad del asfalto durante el envejecimiento depende de la accesibilidad del oxígeno a los grupos reactivos del material, los cuales una vez consumidos disminuyen la actividad química del asfalto. Durante el envejecimiento en el reo-reactor el proceso de agitación del asfalto con un agitador tipo doble cinta helicoidal, garantiza que la superficie de asfalto expuesta al oxígeno sea renovada continuamente gracias a la acción de recirculación axial ejercida por las cintas del agitador.

En el envejecimiento TFOT, la superficie de asfalto expuesta al oxígeno no es renovada permanentemente y el acceso del oxígeno al ligante asfáltico puede verse limitado una vez que éste ha reaccionado con los grupos lábil del asfalto presentes en la superficie expuesta a la oxigenación, de esta manera, la cantidad de moléculas con posibilidad de presentar interacciones con otras moléculas para formar agrupaciones puede verse reducida, hecho que es posible relacionar con los valores inferiores de G' del asfalto TFOT con respecto al asfalto envejecido en el reo-reactor.

En la Figura 4.11 se presenta el diagrama Black del asfalto CIB inicial y envejecido a 250°C. Al comparar el diagrama Black del asfalto inicial y envejecido se observa que en el asfalto envejecido aparecen efectos elásticos a partir de 80°C, mientras que en el asfalto inicial a esta temperatura su comportamiento es netamente viscoso. Adicionalmente, la deficiente superposición de las isotermas en el diagrama Black es característico de un material estructurado hecho relacionado con el alejamiento del comportamiento Maxwelliano del asfalto.

El cambio de curvatura de las isotermas del diagrama Black sugiere la presencia de fuertes interacciones en el asfalto envejecido, lo cual traduce que aumentar o disminuir la temperatura en la muestra de asfalto CIB envejecido no tiene un efecto 'sencillo' como en el caso de sistemas poliméricos bien conocidos como se discutió en el capítulo anterior, en otras palabras, el asfalto envejecido tiene una respuesta reológica que depende de la temperatura, por lo tanto como era de esperarse, se ratifica que no es adecuado aplicar el principio de superposición tiempo-temperatura en asfaltos envejecidos.

El mínimo del ángulo de fase observado en el diagrama Black del asfalto envejecido especialmente alrededor de 40°C en comparación con el asfalto inicial manifiesta una relajación que corresponde al paso hacia una mayor estructuración del asfalto, o el incremento de conectividad entre moléculas del asfalto debido al envejecimiento. Con el fin de reforzar este resultado se presenta la siguiente discusión.

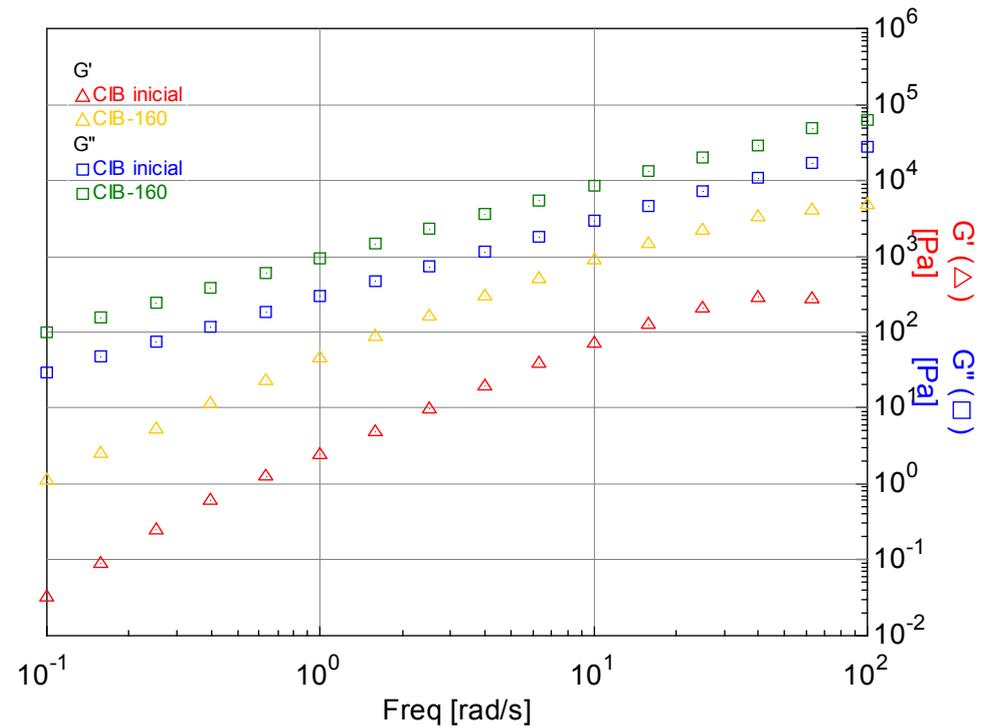


Figura 4.8-Efecto del envejecimiento termo-oxidativo en la respuesta viscoelástica a 60°C del asfalto CIB

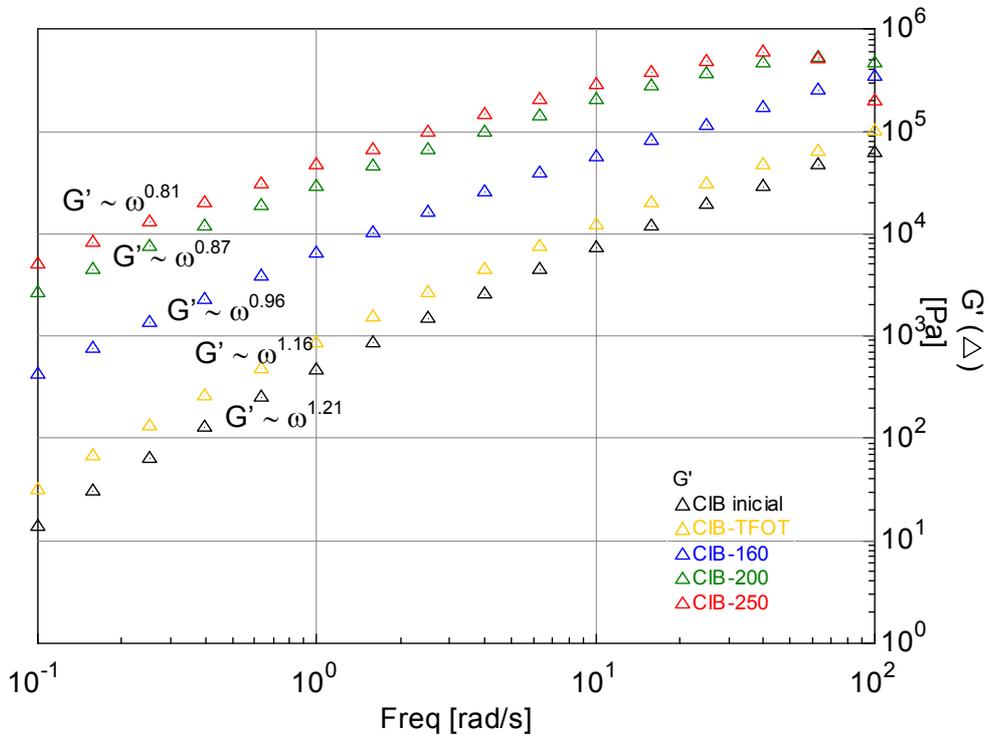


Figura 4.9-Efecto de la temperatura de termo-oxidación en la respuesta elástica a 40°C del asfalto CIB

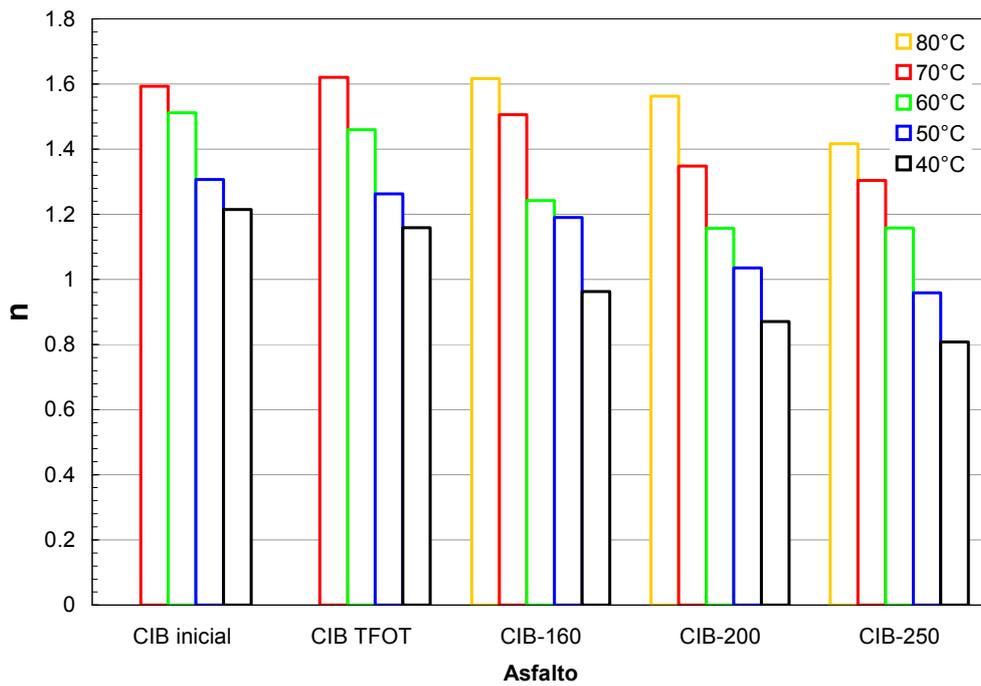


Figura 4.10-Comparación de los valores del exponente 'n' ($G' \sim \omega^n$) a diferentes temperaturas del asfalto CIB inicial, envejecido TFOT y envejecido en el reo-reactor a 160, 200 y 250°C

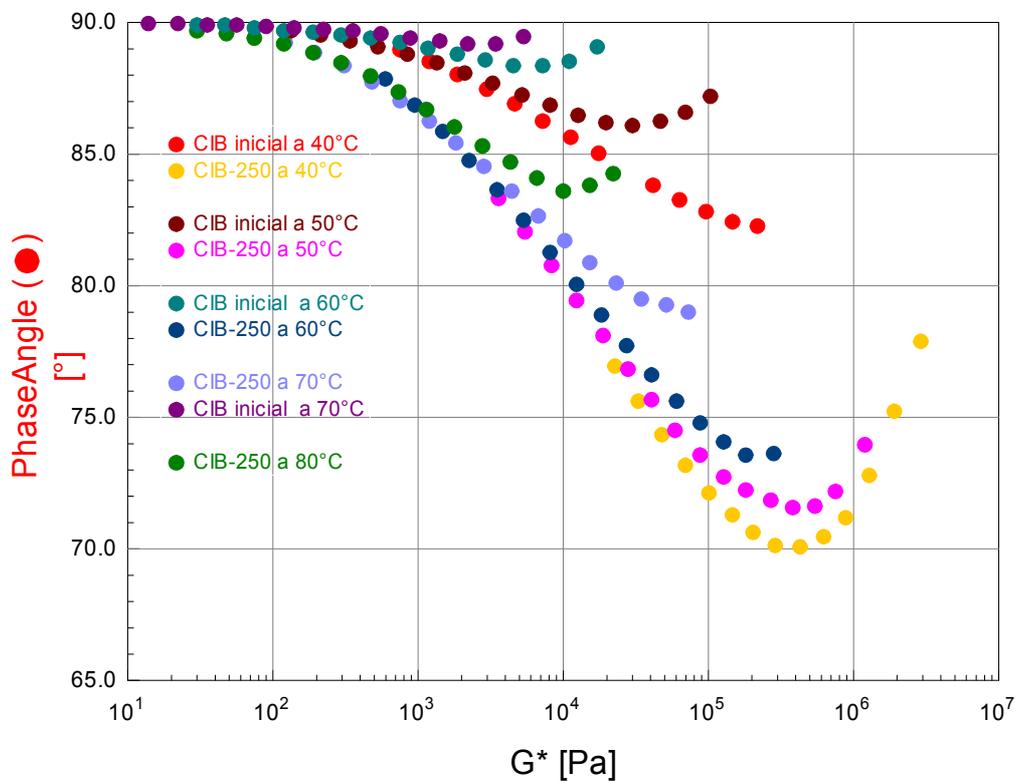


Figura 4.11-Diagrama Black del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 250°C

Winter y Chambon (1986, 1987), encontraron que los módulos de pérdidas y de almacenamiento G'' y G' de polímeros exhiben una dependencia de la frecuencia angular ω tipo ley de potencia en el punto gel así:

$$G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$$

n: exponente crítico de relajación

La tangente de pérdidas derivada de la expresión anterior es:

$$\tan\delta = \frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

Un gel con n que se aproxima a 1 es un gel puramente viscoso mientras que si n se aproxima a 0, sugiere un gel puramente elástico. El punto gel de un polímero es considerado una transición entre el estado líquido y el sólido (Winter, 1986). De este modo, la $\tan\delta$ independiente de la frecuencia proporciona un método conveniente de interpolación para determinar el punto gel y el exponente crítico de relajación n, denominado el criterio de Winter-Chambon.

En este sentido, en la Figura 4.12 se observa en la ventana de frecuencia estudiada que los módulos G' y G'' del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor tienden a ser paralelos como consecuencia de la termo-oxidación a temperaturas elevadas (200 y 250°C), es decir, al igual que en los polímeros $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$. Esta respuesta resulta ser la primera la aplicación del criterio de Winter-Chambon en asfaltos envejecidos en un reo-reactor para demostrar el incremento de la conectividad de las moléculas del asfalto inducida por el envejecimiento termo-oxidativo.

Este resultado es relacionado con el punto gel de los asfaltos modificados por algunos autores como Giavarini et al. (2000) y García Morales et al. (2004). Sin embargo, en el asfalto CIB termo-oxidado en el reo-reactor, $G'' > G'$, respuesta que no corresponde con el comportamiento puramente elástico de un gel para el cual $G' > G''$, sino, el material asfáltico conserva su naturaleza viscosa después de la termo-oxidación en el intervalo de temperatura experimental.

Giavarini et al. (2000), modificaron residuos de fondos de refinería y asfaltos con compuestos fosforosos y encontraron este mismo tipo de comportamiento observado en el asfalto CIB envejecido a 200 y 250°C. Concluyeron que aunque las muestras modificadas resultaron 'gelificadas' después de la modificación, no alcanzaron un estado propiamente elástico puesto que al igual observaron que $G'' > G'$. No obstante a pesar de los resultados encontrados, estos autores adjudicaron este comportamiento al efecto de la modificación del material asfáltico, desconociendo el comportamiento del asfalto por sí solo.

Si bien el asfalto CIB termo-oxidado no presenta una transición de estado líquido a sólido en el sentido estricto de una gelificación, el envejecimiento termo-oxidativo en el reo-reactor ocasiona cambios en la respuesta viscoelástica del asfalto que probablemente sean más pronunciados a temperaturas inferiores a 40°C, es decir, en ciertas regiones de temperatura el efecto de la termo-oxidación del asfalto CIB es más

evidente que en otras. Estos cambios en la respuesta reológica del asfalto son el resultado del incremento de las interacciones moleculares que inducen una mayor conectividad de las moléculas relacionadas con el comportamiento tipo gel según el criterio de Winter-Chambon, aunque se conserva el comportamiento viscoso del asfalto con $G'' > G'$ en el intervalo de frecuencia estudiada.

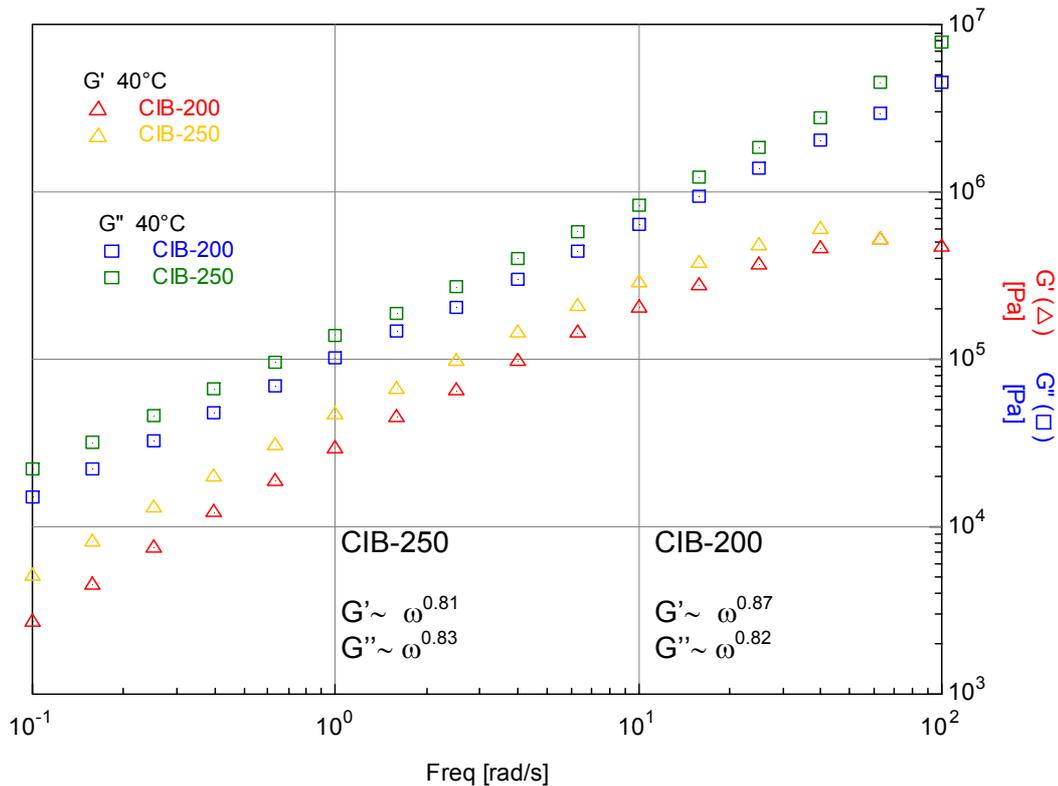


Figura 4.12-Dependencia de la frecuencia de los módulos G' y G'' a 40°C del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 200 y 250°C

En otras palabras, la respuesta viscoelástica del asfalto CIB termo-oxidado sugiere que el envejecimiento termo-oxidativo en el reo-reactor promueve en el asfalto CIB un grado de organización molecular o una transición hacia un estado más ordenado que puede ser más evidente a temperaturas inferiores a 40°C que la mayoría de autores interpretan como una transición de estado líquido a sólido o gelificación, pero para el caso de los asfaltos una gelificación hace referencia a una mayor conectividad. No se encontraron evidencias en la literatura de la manifestación de una ‘gelificación’ de los asfaltos puros envejecidos desde este punto de vista, es decir, $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$, sino solamente para asfaltos modificados y esto se debe, como se mencionó en párrafos anteriores, a que el asfalto se envejece a temperaturas estándares que no permiten evidenciar este tipo de respuestas reológicas, mientras que en el reo-reactor si es posible.

Este comportamiento reológico que podría denominarse corresponde a una ‘pseudogelificación’ del asfalto CIB envejecido puesto que $G'' > G'$, es el resultado del

incremento de las interacciones moleculares que conducen a una reducción de la movilidad molecular del asfalto ocasionada por el envejecimiento termo-oxidativo a temperaturas altas (200 y 250°C) especialmente cuando el asfalto se evalúa a 40°C, ya que a temperaturas superiores este comportamiento de ‘pseudo gel’ no fue observado. Este punto ‘pseudo gel’ o de estado ‘estructurado’ del asfalto CIB termo-oxidado es termo-reversible, en otras palabras, el envejecimiento termo-oxidativo promueve el incremento de las interacciones moleculares del asfalto que a una temperatura dada alcanza un punto de ‘estructuración’ o ‘pseudo gel’ pero al incrementar la temperatura desaparece.

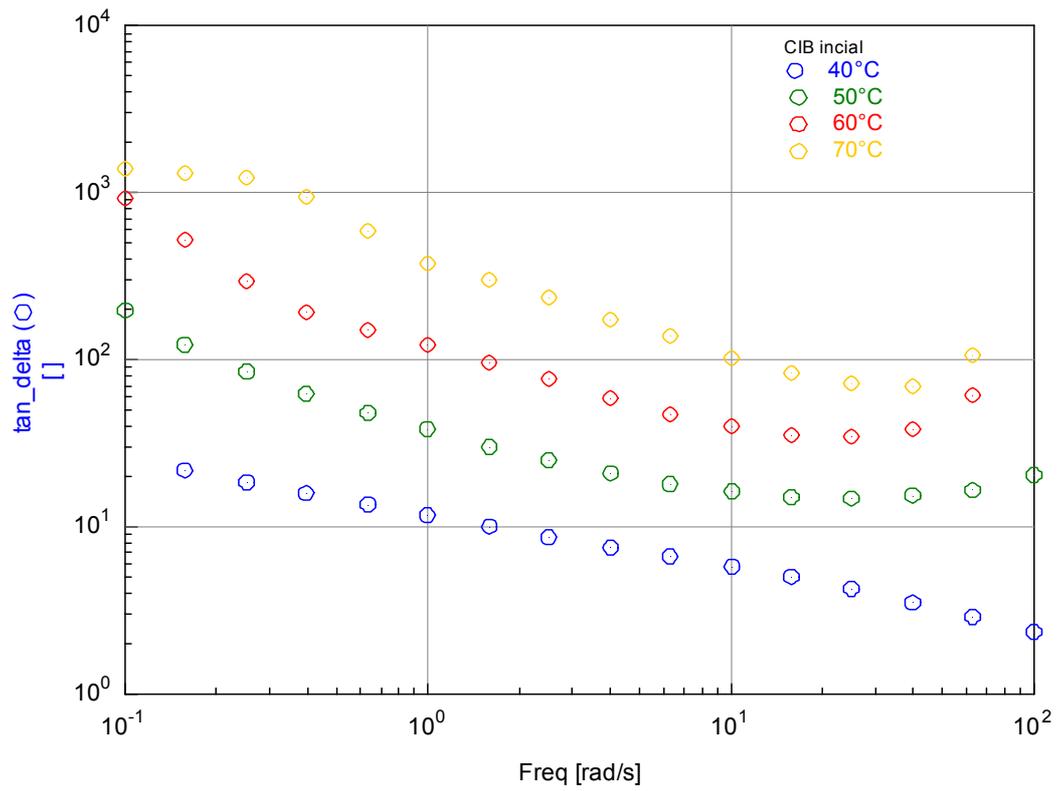
En conclusión, valores del exponente $n < 2$ del módulo G' ($G'(\omega) \sim \omega^n$) se relacionan con un mayor nivel de estructuración del asfalto o un mayor grado de envejecimiento y el comportamiento $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$ se relaciona con un punto ‘pseudo gel’ o punto de estructuración o incremento de la conectividad de moléculas del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor.

Se puede llegar a las observaciones anteriores desde otro punto de vista. La dependencia de la frecuencia de la tangente de pérdidas ($\tan\delta$) se presenta en las Figuras 4.13 a) y b) para el asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor. La forma como varía la tangente de pérdidas en función de la frecuencia a diferentes temperaturas podría sugerir el cambio de las propiedades del asfalto debido a la termo-oxidación. En el intervalo de temperatura experimental, los valores de $\tan\delta$ del asfalto CIB inicial decrecen con el incremento de la frecuencia, sin embargo, a 40°C el asfalto envejecido CIB-250 presenta valores de $\tan\delta$ independientes de la frecuencia entre 10^0 y 10^1 rad/s y este comportamiento es relacionado por otros autores con el punto gel de los asfaltos modificados.

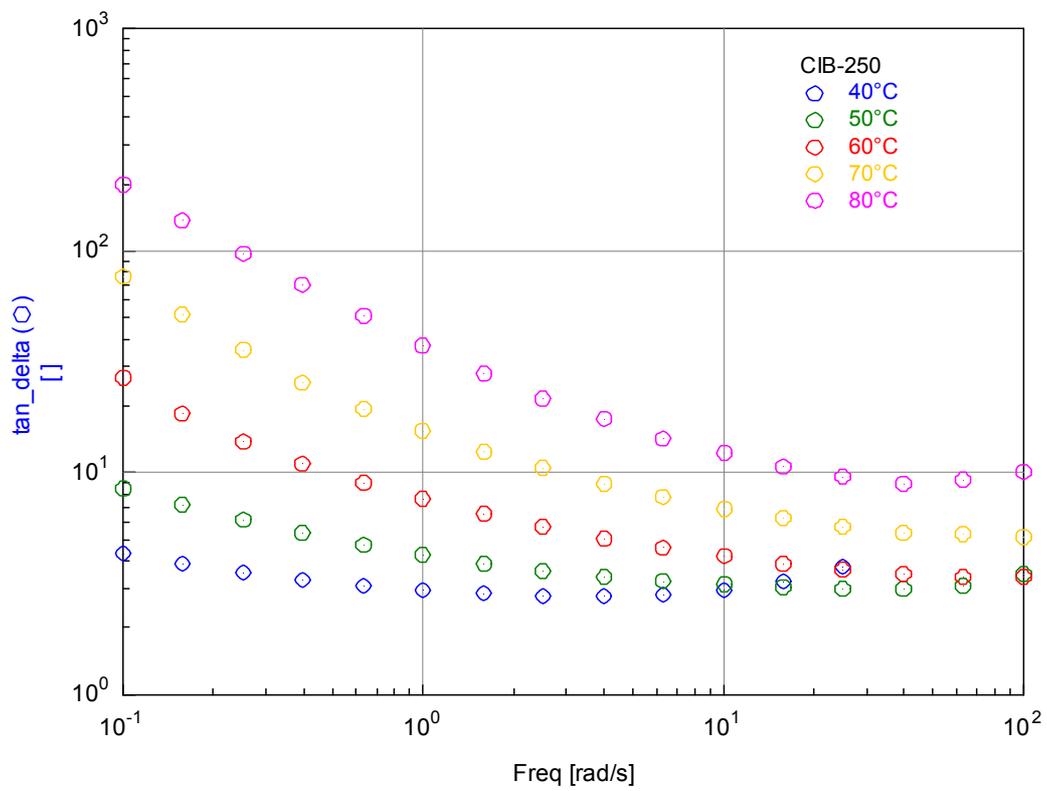
La tangente de pérdidas es un parámetro de interés en los asfaltos puesto que es una indicación del grado relativo de disipación de energía. Por su parte, Ruan et al. (2003), relacionaron la formación de redes poliméricas en asfaltos modificados con regiones de meseta de las curvas maestras de la tangente de pérdidas en función de la frecuencia. En la Figura 4.14, el envejecimiento termo-oxidativo conduce a una disminución de la tangente de pérdidas, lo cual es una consecuencia del incremento de los módulos G'' y G' debido al envejecimiento, en otras palabras, la termo-oxidación acentúa las propiedades viscoelásticas del asfalto impartiendo estabilidad elástica al material que se evidencia cuando es evaluado a temperaturas intermedias.

Una elasticidad alta es deseable a temperaturas elevadas para evitar el fenómeno de deformación permanente (rutting) del asfalto, de manera que es un efecto positivo para el desempeño del material a temperaturas elevadas pero puede no serlo a temperaturas bajas ya que probablemente se aumente la susceptibilidad al fisuramiento.

En los párrafos precedentes se examinó el efecto de la temperatura de termo-oxidación en el comportamiento reológico del asfalto CIB. En la Figura 4.15 se aprecia que la elasticidad del asfalto CIB se favorece cuando el material se envejece en el reo-reactor a velocidades de agitación mayores.



a)



b)

Figura 4.13-Variación de la tangente de pérdidas con la frecuencia a diferentes temperaturas del asfalto a) inicial, b) envejecido en el reo-reactor a 250°C.

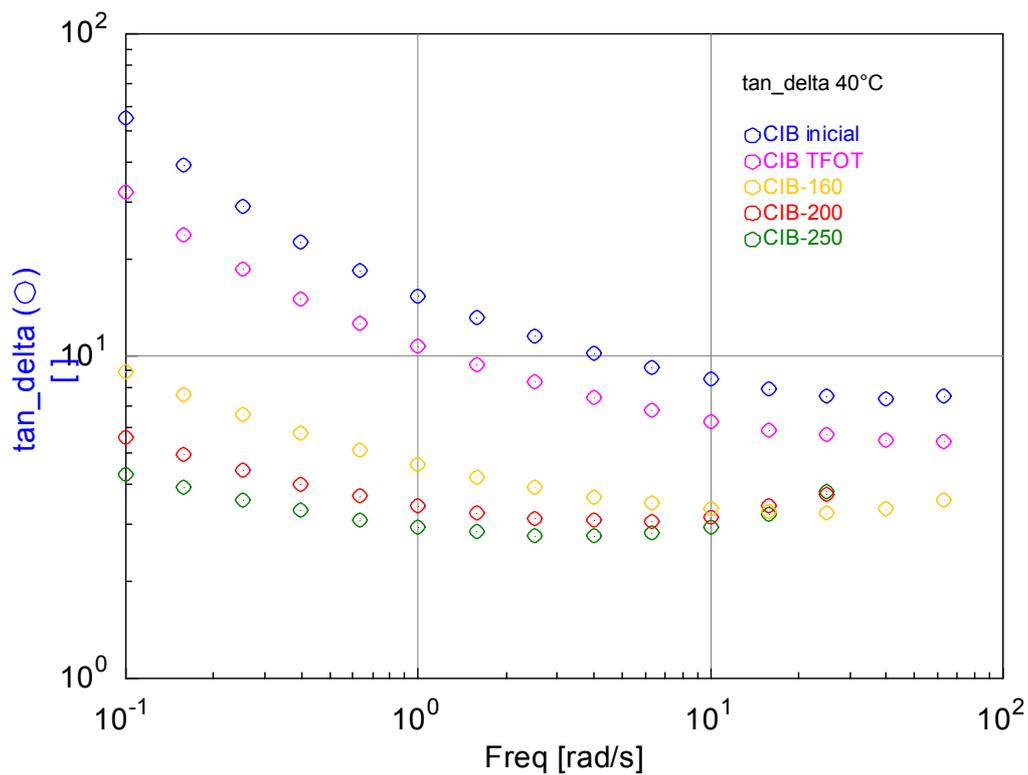


Figura 4.14-Influencia de la termo-oxidación en la tangente de pérdidas a 40°C del asfalto: CIB inicial, TFOT y envejecido en reo-reactor a 160, 200 y 250°C

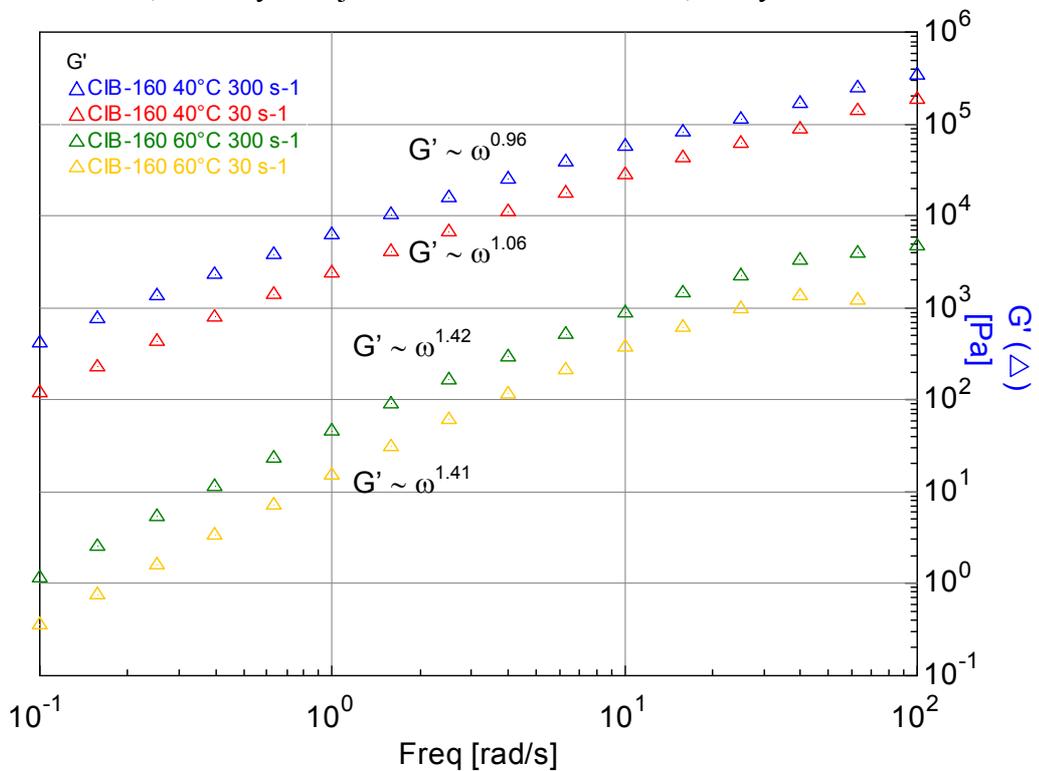


Figura 4.15-Efecto de la velocidad de agitación en la respuesta elástica a 40 y 60°C del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 160°C , 30 y 300 s⁻¹

Este resultado es de esperarse, puesto que mayores velocidades de agitación promueven la pérdida de fracciones livianas y la dispersión del oxígeno en el asfalto como se expuso en secciones anteriores. Nótese que el valor del exponente 'n' ($G'(\omega) \sim \omega^n$) es próximo en los dos casos, resultado que concuerda con la similitud entre los valores calculados del índice de flujo 'n' de la muestra de asfalto envejecida a 160°C y 30 y 300 s⁻¹ (Tabla 4.1), es decir, el efecto del aumento de la velocidad de cizalla promedio en las propiedades viscoelásticas del asfalto termo-oxidado a 160°C no es otro que el incremento de los módulos G' y G'' , es decir siguen el mismo perfil y el asfalto CIB termo-oxidado continúa siendo viscoso.

En esta sección se discutió la influencia de la termo-oxidación en las propiedades viscoelásticas del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor que básicamente se resume en que la termo-oxidación realza la viscoelasticidad del asfalto el cual conserva su naturaleza viscosa y le confiere un efecto estructurante que se refleja en una disminución de la $\tan\delta$, aumento de la viscosidad y la aproximación de los módulos G'' y G' que tienden a presentar pendientes iguales cuando el ligante asfáltico se evalúa a temperaturas intermedias. Esta respuesta macroscópica del material puede deberse a las interacciones moleculares del asfalto promovidas por la termo-oxidación las cuales generan cambios en la movilidad molecular del asfalto.

La oxidación del asfalto es un proceso complejo que depende no sólo de las condiciones de reacción sino de la naturaleza del material. El asfalto CIB presenta en su estructura además de compuestos alifáticos y aromáticos, heteroátomos como oxígeno y azufre en mayor proporción y metales como oro, aluminio, paladio, cobre y zinc (ver Anexo II) que experimentan interacciones tipo pi-pi, fuerzas de Van der Waals e interacciones polares las cuales son fuerzas intermoleculares que rigen el comportamiento del asfalto, siendo la respuesta reológica del material termo-oxidado una medida indirecta de la fuerza de dichas interacciones que son función así mismo de la temperatura.

Las moléculas de asfalto compuestas de carbono e hidrógeno tienden a asociarse unas con otras menos fuertemente que las moléculas de asfalto compuestas de carbono, hidrógeno y heteroátomos como oxígeno y nitrógeno las cuales son polares y forman agrupaciones o asociaciones de moléculas relativamente fuertes dependiendo de factores tales como temperatura y esfuerzos de cizalla (Branthaver et al. 1993). Los asfaltenos son la fracción más polar de los asfaltos y están constituidos por agrupaciones de compuestos aromáticos condensados que contienen la mayoría de heteroátomos y metales presentes en el asfalto.

En la Figura 4.16 se presenta la distribución de tamaño de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano del asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor a 250°C determinados originalmente mediante granulometría láser. La distribución del tamaño de partículas de asfaltenos de n-heptano es unimodal con un pico alrededor de 100 nm aproximadamente y tiende a desplazarse hacia la derecha como consecuencia del proceso termo-oxidativo del asfalto CIB. El diámetro medio de Sauter $D(3,2)$ definido como el diámetro de una esfera de área superficial equivalente a las agrupaciones de asfaltenos de n-heptano, es mayor en los asfaltenos de asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 250°C con respecto al asfalto CIB inicial (Figura 4.16).

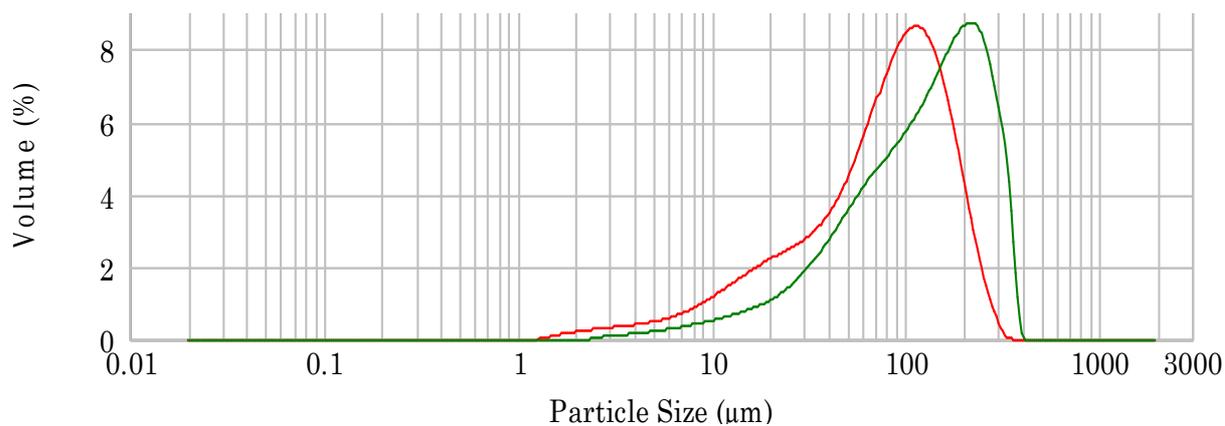


Figura 4.16-Distribución de tamaño de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor a 250°C

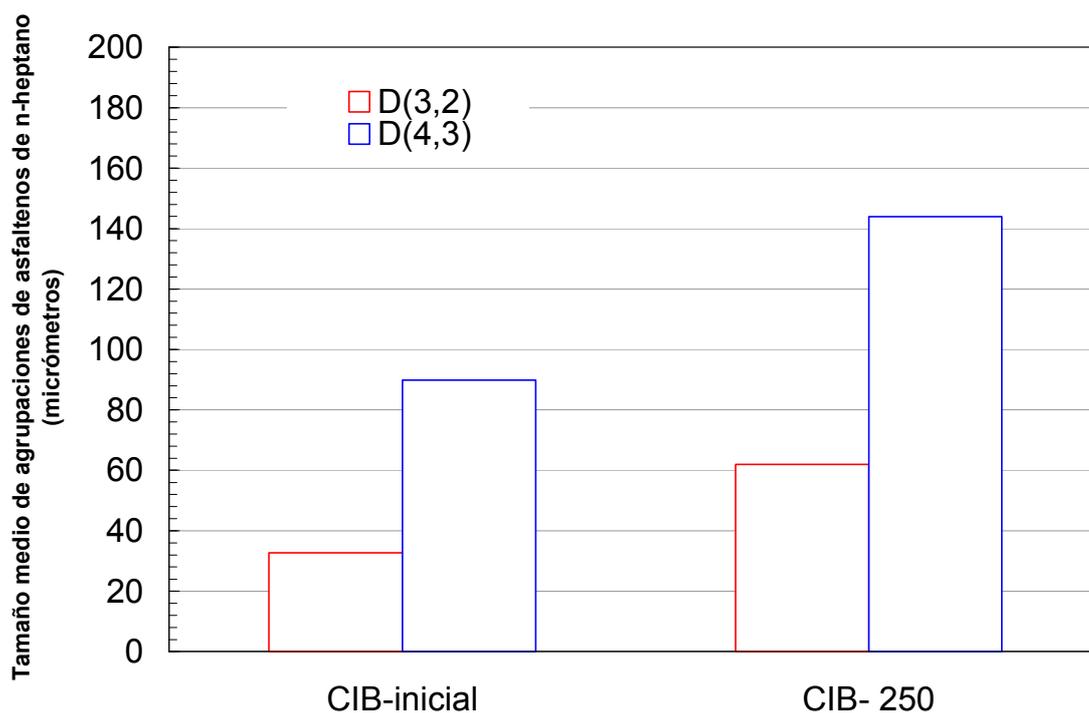


Figura 4.17-Diámetros medios en superficie D(3,2) y volumen D(4,3) de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor a 250°C

Gawrys y Kilpatrick (2005), evaluaron varios modelos de factores estructurales para determinar el tamaño de agregados de asfaltenos a partir de resultados obtenidos de curvas de intensidad SANS (Small-angle neutron scattering) de soluciones de asfaltenos. Los factores de forma típicamente aplicados a los agregados de asfaltenos incluyeron esferas, cilindros y elipsoides, aunque no todos los modelos evaluados por estos autores reflejaron con exactitud la morfología de los agregados de asfaltenos en solución.

A pesar de estas aproximaciones, el aumento del diámetro medio de superficie de las agrupaciones de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB envejecido en el reo-reactor, sugiere que la termo-oxidación le confiere a esta fracción la facilidad de agruparse hecho que puede relacionarse así mismo con los resultados de espectroscopia de infrarrojo, los cuales confirmaron la presencia de grupos funcionales oxigenados que le confieren cierta polaridad al asfalto CIB envejecido que facilita la formación de puentes de hidrógeno a la vez que promueve la atracción entre moléculas aromáticas. En la Figura 4.17, los diámetros medios de las agrupaciones de asfaltenos del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor son notablemente mayores con respecto a los reportados por los asfaltenos del asfalto CIB inicial, hecho que ratifica la presencia de las interacciones moleculares en el asfalto CIB que explican la respuesta viscoelástica observada en el asfalto CIB envejecido.

Estos resultados experimentales son congruentes con los obtenidos por otros autores quienes trabajaron con las mismas muestras de asfalto CIB y analizaron la correspondiente fracción de asfaltenos a partir de análisis de difracción de rayos X. Afanasieva y Álvarez (2004), detectaron cambios ocurridos en los parámetros del cristalito de asfaltenos provenientes de muestras de asfalto CIB envejecido naturalmente durante tres años, con base en los parámetros propuestos por Yen et al. (1961). Encontraron que la distancia interlaminar (d_m) cambió de 3.63 a 3.56 Å, la distancia intercadena ($d()$) de 4.7 a 5.14 Å, el número efectivo de hojas aromáticas de 4.77 a 7.52 y el diámetro promedio de agrupaciones aromáticas (L_c) de 17.37 a 26.77 Å, al ser comparados con los parámetros de una molécula de asfaltenos CIB antes del envejecimiento.

Al confrontar los resultados de difracción de rayos X con los obtenidos de manera original en este trabajo mediante granulometría láser, se corrobora que el envejecimiento termo-oxidativo del asfalto CIB resulta en un incremento de las agrupaciones de asfaltenos debido al aumento de las interacciones moleculares las cuales influyen en el comportamiento reológico del asfalto. En el modelo coloidal el aumento del contenido de la fracción de asfaltenos es un resultado del envejecimiento de los asfaltos, sin embargo, el modelo micro-estructural logra explicar adecuadamente el crecimiento de agrupaciones de asfaltenos mediante las interacciones moleculares.

Cabe resaltar que aunque no es aconsejable precipitar los asfaltenos en hidrocarburos como n-heptano, puesto que los asfaltenos pueden contener moléculas no polares de alto peso molecular además de especies polares, resulta práctico para fines comparativos porque permite evidenciar que las interacciones moleculares que inducen una mayor conectividad de las moléculas son más significativas como consecuencia de la termo-

oxidación. Finalmente, en el capítulo siguiente se presenta una discusión y se condensan los resultados obtenidos exclusivamente en este trabajo de investigación.

CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación doctoral es la primera demostración de la aplicación del reo-reactor para estudiar el proceso de envejecimiento de los asfaltos. La importancia de la metodología de envejecimiento de asfaltos propuesta radica en que es posible medir cómo cambia la viscosidad del asfalto cuando es sometido a procesos de agitación continua a temperaturas elevadas y bajo ambiente oxidativo o en ausencia de él. Este proceso de envejecimiento in situ en el reo-reactor permite simular los procesos de mezclado en caliente del asfalto bajo condiciones controladas próximas a la realidad.

El comportamiento de flujo del asfalto envejecido en el reo-reactor pudo ser representado por una ley de potencia cuyo índice de consistencia 'k' resultó ser un indicador del aumento de la estructuración del asfalto debido al envejecimiento. El incremento de la energía de activación de flujo refleja la pérdida de la movilidad molecular del asfalto debida al envejecimiento termo-oxidativo.

El efecto de las condiciones de envejecimiento in situ en el reo-reactor en el comportamiento reológico del asfalto pudo ser evidenciado por primera vez en el cambio del exponente 'n' de la ley de potencia propuesta para los módulos G' y G'' . Valores de 'n' < 2 se relacionan con una mayor estructuración del asfalto debido al envejecimiento termo-oxidativo especialmente a temperaturas y velocidad de cizalla elevadas.

El cambio de curvatura de las isoterms del diagrama Black sugiere la presencia de fuertes interacciones en el asfalto envejecido, que impide el trazo de las curvas maestras del asfalto. El mínimo del ángulo de fase observado en el diagrama Black del asfalto envejecido especialmente alrededor de 40°C en comparación con el asfalto inicial manifiesta una relajación que corresponde al paso hacia una mayor estructuración del asfalto, o el incremento de conectividad entre moléculas del asfalto debido al envejecimiento, el cual fue comprobado mediante la observación por primera vez del criterio Winter-Chambon del asfalto puro envejecido en el reo-reactor para el cual $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$ aunque en la ventana de frecuencia experimental $G'' > G'$, y a este comportamiento se denominó en este trabajo 'pseudogelificación'.

El incremento de las interacciones moleculares inducidas por el envejecimiento termo-oxidativo fue comprobado mediante el aumento del diámetro medio de superficie de las agrupaciones de asfaltenos de n-heptano del asfalto envejecido en el reo-reactor, obtenido por primera vez mediante granulometría láser. Estos resultados experimentales son congruentes con los obtenidos por otros autores quienes trabajaron con las mismas muestras de asfaltenos a partir de análisis de difracción de rayos X.

REFERENCIAS

1. Afanasieva, N., Álvarez, M. Estudio del Envejecimiento de los Asfaltos Bajo la Acción de Algunos Factores Climáticos. ISBN 958-3371351 (2004)
2. Branthaver, J.F., Petersen, J.C., Robertson, R.E., Duvall, J.J., Kim, S.S., Harnsberger, P.M., Mill, T., Ensley, E.K., Barbour, F.A., Schabron, J.F. Binder Characterization and Evaluation Volume 2: Chemistry. SHRP A-368. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1993)
3. Bell, Chris A., Sosnovske, Dan. Aging: Binder Validation. SHRP A-384. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994)
4. Chaffin, J.M., Liu, M., Davison, R.R., Glover, C.J., Bullin, J.A. Supercritical Fractions as Asphalt Recycling Agents and Preliminary Aging Studies on Recycled Asphalts. *Ind. Eng. Chem. Res.* 36 (1997) 656
5. Chambon, F., & Winter, H. H. Linear viscoelasticity at the gel point of a crosslinking PDMS with imbalanced stoichiometry. *Journal of Rheology*, 31 (1987) 683-697
6. Fink, D. F. Symposium: Hardening of Paving Asphalts; Research Studies and Procedures. *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists* 27 (1958) 176-183
7. García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F.J., Gallegos, C. Process rheokinetics and microstructure of recycled EVA/LDPE-modified bitumen. *Rheol Acta* 45 (2006) 513–524
8. García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F.J., Martínez-Boza, F., Gallegos, C. Linear Viscoelasticity of Recycled EVA-Modified Bitumens. *Energy and Fuels* 18 (2004) 357-364
9. Giavarini, C., Mastrofini, D., Scarsella, M., Barré, L., Espinat, D. Macrostructure and Rheological Properties of Chemically Modified Residues and Bitumens. *Energy and Fuels* 14 (2000) 495-502
10. Gawrys, K.L., Kilpatrick, P.K. Asphaltenic Aggregates are Polydisperse Oblate Cylinders. *Journal of Colloid and Interface Science* 288 (2005) 325-334
11. Lacoste C, Choplin L, Cassagnau P, Michel A Rheology innovation in the study of mixing conditions of polymer blends during chemical reaction. *Appl Rheol* 15 (2005) 314-325
12. Lesueur, D. La Rhéologie des Bitumes: Principes et Modification. *Rhéologie* 2 (2002) 1-30
13. Nachbaur, L., Mutin, J.C., Nonat, A., Choplin, L. Dynamic mode rheology of cement and tricalcium silicate pastes from mixing to setting. *Cem Concr Res* 31(2) (2001)183-192
14. Ruan, Y., Davinson, R., Glover, C. The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts. *Fuel* 82 (2003) 1763-1773
15. Ruan, Y., Davison, R. R., Glover, C. J. Oxidation and Viscosity Hardening of Polymer-Modified Asphalts. *Energy and Fuels* 17 (2003) 991-998
16. Tyrode E, Allouche J, Choplin L, Salagar J-L. Emulsion catastrophic inversion from abnormal emulsion viscosity during three inversion protocols and extending the critical dispersed a phase concept. *Ind Eng Chem Res* 44 (2005) 67-74

17. Vassiliev, N.Y., Davison, R.R., Williamson, S.A., Glover, C.J. Air Blowing of Supercritical Asphalt Fractions. *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1773-178
18. Youtcheff, J. S., Jones, D. R. Guideline for Asphalt Refiners and Suppliers. SHRP A-686. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994)
19. Winter, H.H., & Chambon, F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, 30 (1986) 367-382

CAPÍTULO V: EVOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO DEL ASFALTO CIB SOMETIDO A ENVEJECIMIENTO IN SITU EN UN RE-REACTOR

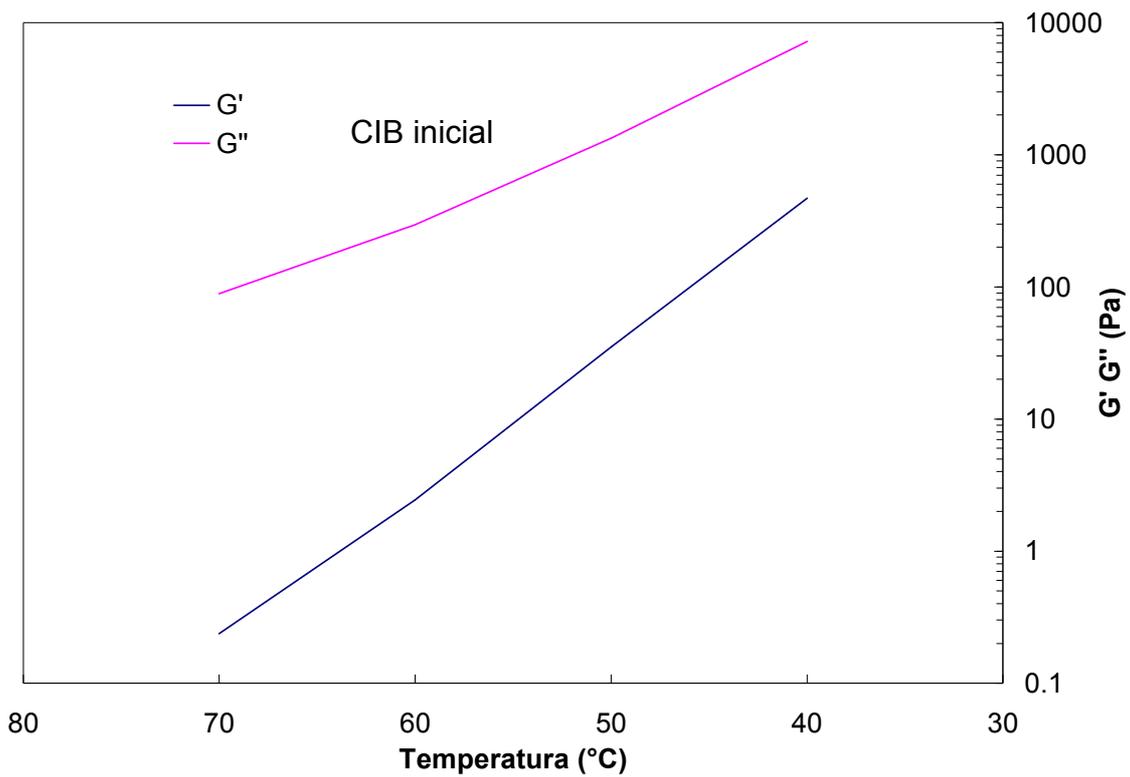
En el capítulo III se demostró que el asfalto CIB inicial tiene un comportamiento reológico con $G'' > G'$ para el cual se propuso una ley de potencia donde $G'(\omega) \sim \omega^n$ y $G''(\omega) \sim \omega^1$. Valores de ' n ' < 2 se relacionan con la disminución de la movilidad molecular de los asfaltos promovida por el descenso de la temperatura. Este comportamiento reológico puede ser explicado desde el punto de vista del modelo micro-estructural el cual se fundamenta en las interacciones moleculares del asfalto.

En el capítulo IV se discutió el efecto del envejecimiento in situ en el reo-reactor en el comportamiento reológico del asfalto CIB, reflejado en el cambio del exponente ' n ' del modelo viscoelástico tipo ley de potencia propuesto. Así mismo, valores de ' n ' < 2 se relacionan con la disminución de la movilidad molecular del asfalto CIB inducida por el envejecimiento termo-oxidativo y por el descenso de la temperatura.

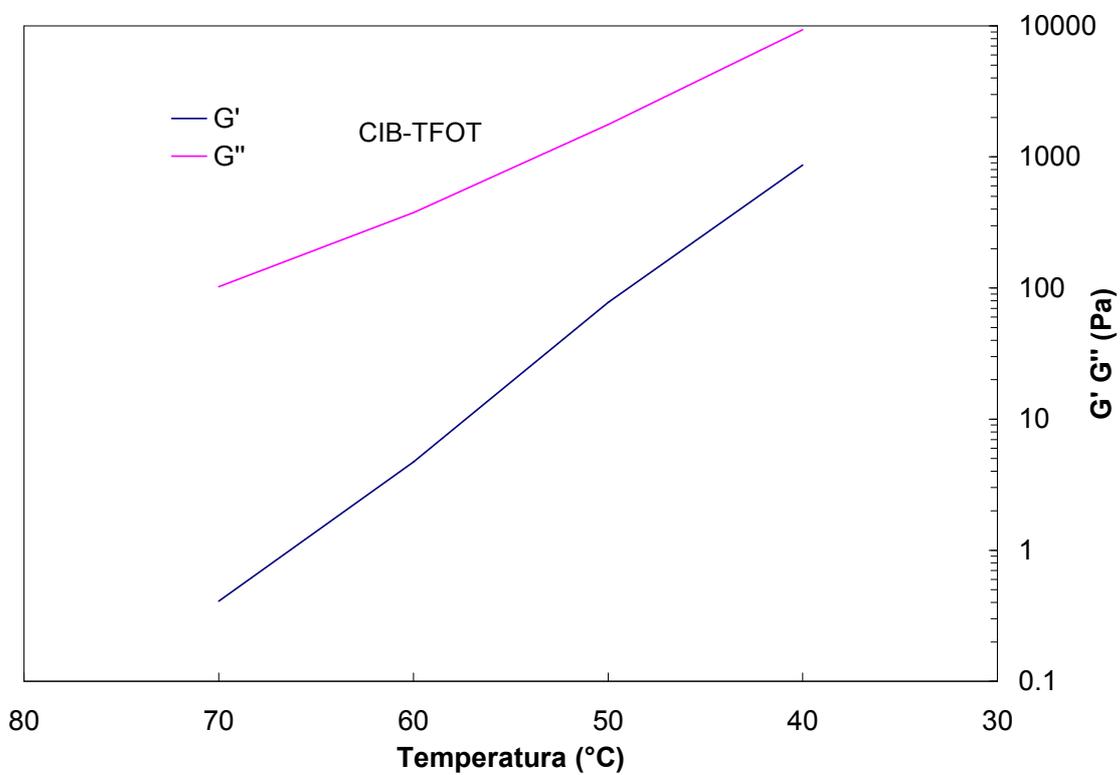
Por su parte, el modelo micro-estructural logra describir adecuadamente el comportamiento reológico del asfalto CIB termo-oxidado en el reo-reactor a partir del aumento de las interacciones moleculares las cuales se corroboran mediante los resultados de granulometría láser, puesto que revelan un aumento de la distribución del tamaño de agrupaciones de asfaltenos del asfalto CIB envejecido, siendo ésta la fracción más polar del asfalto.

Desde otro ángulo, el modelo micelar explica el comportamiento reológico del asfalto CIB envejecido como el resultado de una transición sol-gel. No obstante, los resultados reológicos demuestran que en la ventana de frecuencia y temperatura experimental, el asfalto CIB envejecido no se 'gelifica' puesto que no muestra una región de meseta del módulo G' y el asfalto CIB envejecido sigue siendo viscoso con $G'' > G'$ por lo tanto, en su lugar debe considerarse que la gelificación en la cual se fundamenta el modelo micelar hace referencia a una mayor conectividad de las moléculas del asfalto envejecido y no al paso de un estado líquido a sólido.

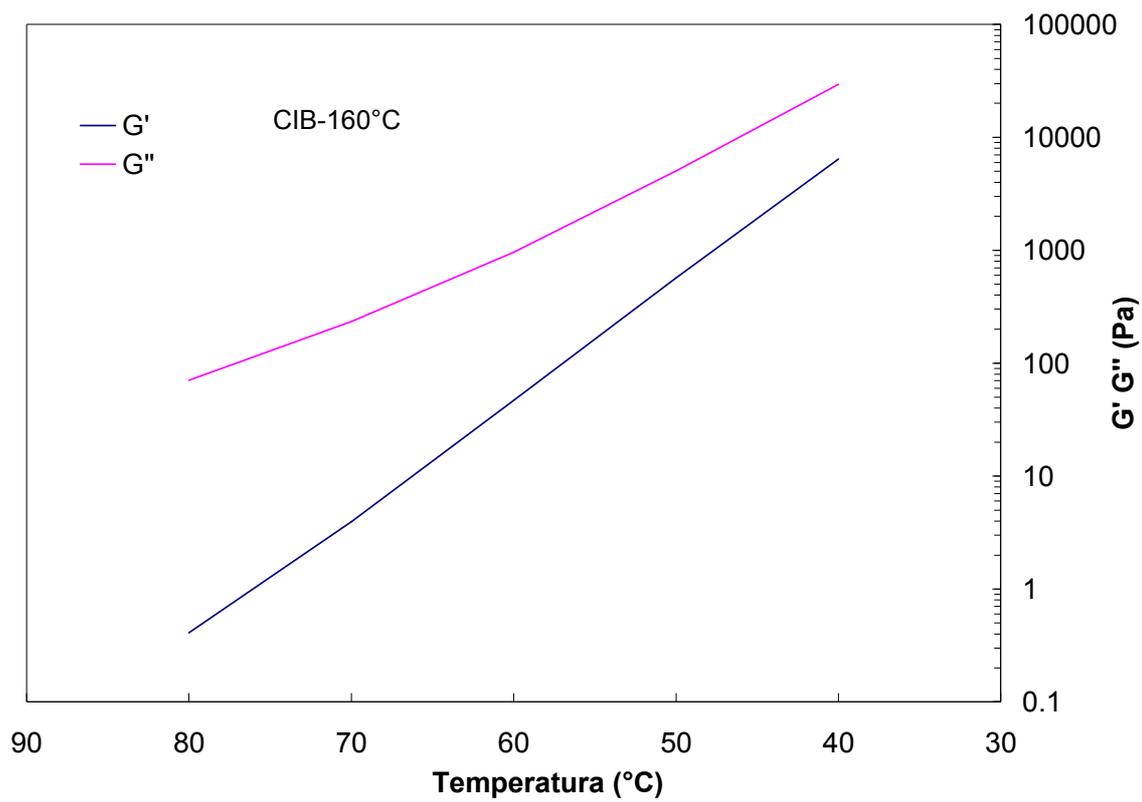
Pese a que los resultados reológicos objetan una posible transición sol-gel del asfalto CIB termo-oxidado en el reo-reactor en el intervalo de temperatura experimental, en las Figuras 5.1 a) a e) se demuestra que el asfalto CIB envejecido en el reo-reactor presenta una transición hacia un estado más ordenado y probablemente tienda hacia la región de meseta característica del comportamiento tipo gel a temperaturas más bajas. Como se expuso anteriormente, la gelificación de un asfalto envejecido se relaciona con una mayor conectividad de las moléculas, en otras palabras con el incremento de las interacciones moleculares que inducen la formación de estructuras, de manera que los dos modelos micro-estructural y micelar explican el efecto del envejecimiento en el comportamiento reológico del asfalto de forma análoga desde un punto de vista microscópico.



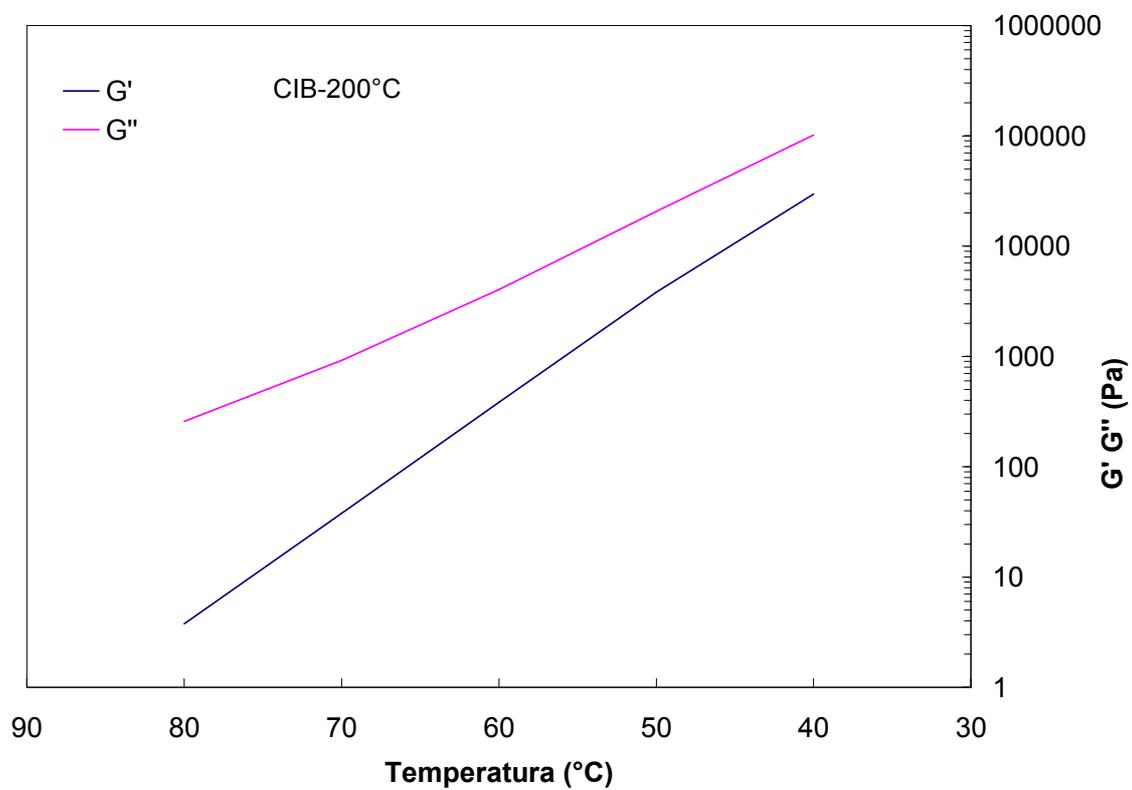
a)



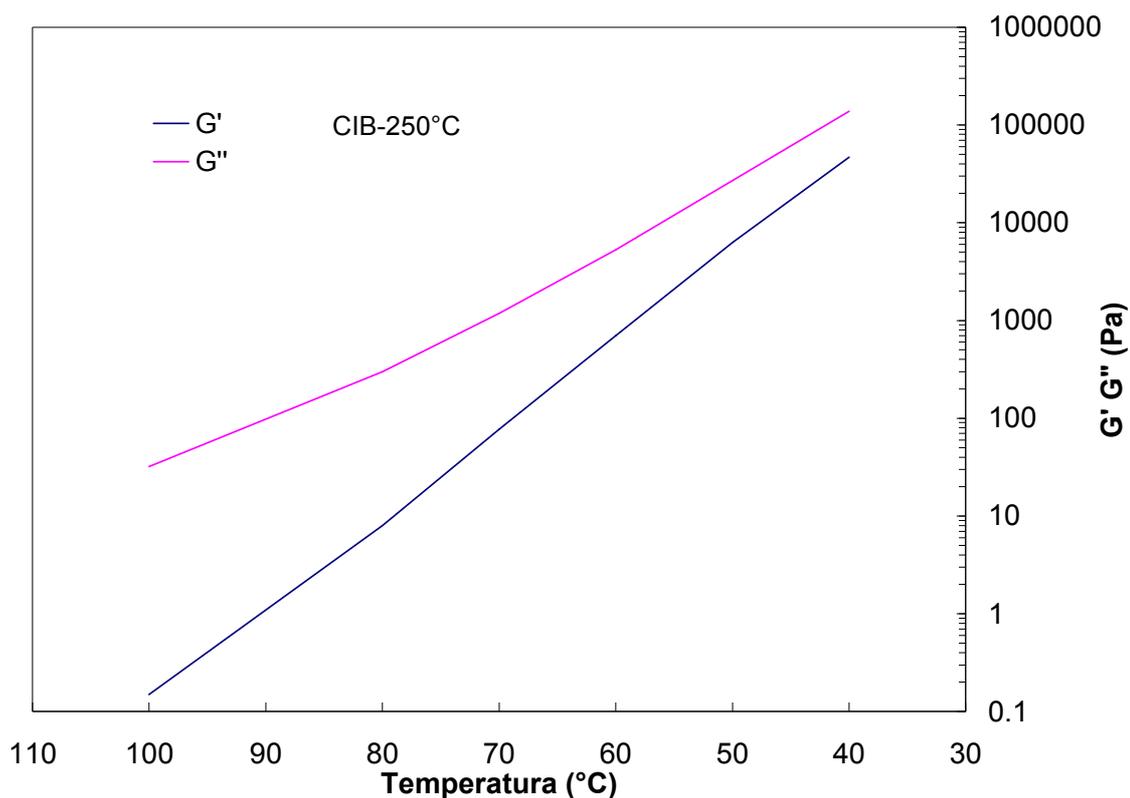
b)



c)



d)



e)

Figura 5.1-Evolución de los módulos G' y G'' a 1 rad/s en función de la temperatura del asfalto CIB a) inicial, b) CIB-TFOT y en envejecido en el reo-reactor a c) 160°C, d) 200°C, e) 250°C

En la ventana de frecuencia y de temperatura experimental, la Figura 5.1-a) corresponde a la región terminal o viscosa del asfalto CIB inicial en donde el módulo G'' predomina. Este comportamiento reológico es análogo al del asfalto CIB envejecido TFOT (Figura 5.1-b)) y puede ser descrito por una ley de potencia como se expuso en párrafos anteriores. Sin embargo, en el mismo intervalo de temperatura, las muestras de asfalto CIB envejecido en el reo-reactor exhiben un comportamiento diferente al de la región terminal a medida que la temperatura desciende.

Si bien el comportamiento viscoso del asfalto CIB continúa después de la termo-oxidación en el reo-reactor en la ventana de temperatura experimental, los módulos G' y G'' se aproximan especialmente cuando el asfalto es envejecido a temperaturas elevadas (Figura 5.1-e)), hecho que sugiere el paso de la región terminal hacia la región de transición a flujo en el espectro viscoelástico del material. En otras palabras, este comportamiento observado corresponde a una transición hacia un estado más ordenado inducida por el envejecimiento termo-oxidativo en el reo-reactor.

Al igual que en el asfalto CIB inicial, el comportamiento viscoelástico del asfalto CIB termo-oxidado puede ser descrito por una ley de potencia, sin embargo, para el caso del asfalto CIB-250 la respuesta viscoelástica se caracteriza por presentar el

comportamiento: $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$ a medida que la temperatura desciende (40°C), donde 'n' corresponde a un exponente crítico de relajación. Este comportamiento se relaciona con el paso hacia la región de transición y se denomina en este trabajo punto 'pseudo gel' puesto que hasta 40°C en el asfalto CIB envejecido en el reo-reactor $G'' > G'$ y no $G' > G''$ como en el caso de los geles, en otras palabras, a 40°C los módulos G' y G'' no han alcanzado un punto de cruce.

Como se indicó, el asfalto CIB envejecido bajo condiciones severas en el reo-reactor experimenta una transición de la zona terminal hacia la región de transición, sin embargo, a temperaturas más bajas no se puede asegurar que el módulo G' del asfalto CIB termo-oxidado no alcance una región de meseta, de manera que no es posible descartar solamente con base en los datos experimentales que el asfalto CIB termo-oxidado experimente o no una transición sol-gel sugerido en el modelo micelar, mientras que el modelo micro-estructural puede explicar el comportamiento reológico observado a lo largo de toda la ventana experimental.

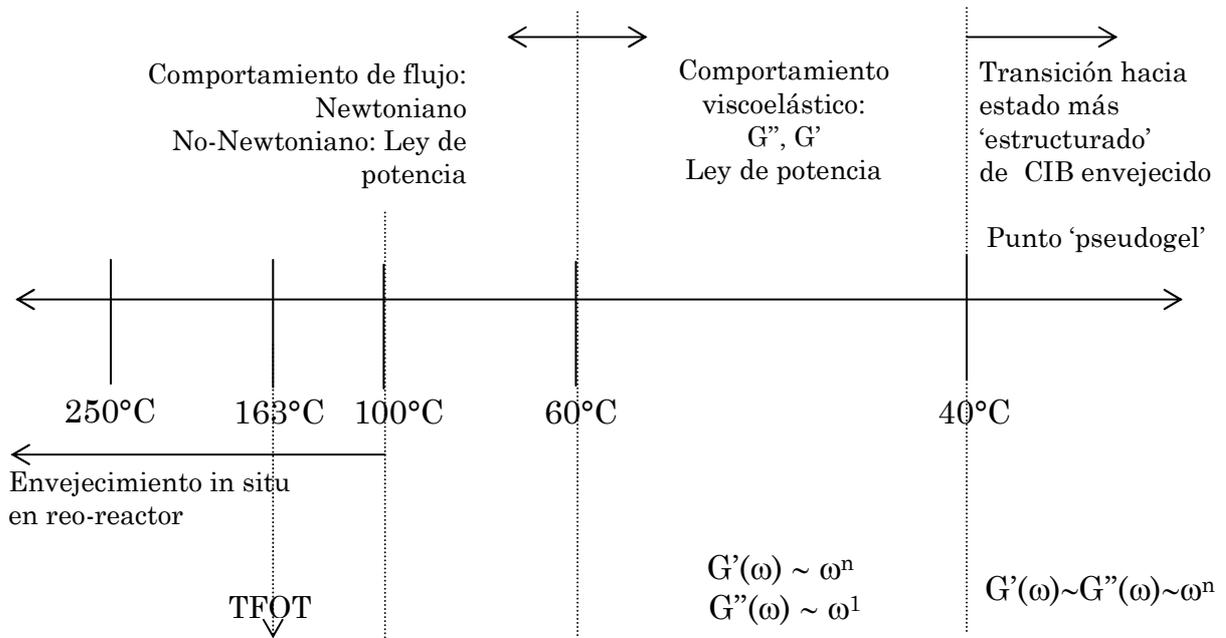


Figura 5.2-Ventana de observación del comportamiento reológico del asfalto CIB

Las respuestas viscoelásticas observadas en el asfalto CIB fueron detectadas gracias al proceso de envejecimiento llevado a cabo en el reo-reactor el cual permite envejecer el asfalto bajo condiciones severas que inducen la evolución de las propiedades viscoelásticas del material, permitiendo ahondar en el conocimiento del comportamiento reológico de mezclas de hidrocarburos como los asfaltos sometidas a condiciones termo-oxidantes, que no había sido posible alcanzar mediante las técnicas convencionales de envejecimiento como es TFOT. Es así como la objeción de una

posible gelificación de los asfaltos a causa del envejecimiento discutida por otros autores puede ser refutada, puesto que con técnicas convencionales de envejecimiento de los asfaltos como TFOT no se logra evidenciar en el espectro viscoelástico del asfalto envejecido, ninguna transición hacia un estado más ordenado inducida por el envejecimiento como si es posible mediante el envejecimiento en el reo-reactor (Figuras 5.1 b y e).

Adicionalmente, la evolución del comportamiento viscoelástico del asfalto CIB inducida por el cambio de la temperatura y por el envejecimiento termo-oxidativo de la región terminal hacia la región de transición, puede ser observada a partir de la variación del exponente 'n' de la ley de potencia propuesta para los módulos elástico y viscoso del asfalto CIB, y es detectada mediante el envejecimiento in situ y la caracterización reológica del asfalto en el reo-reactor y sin la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura.

Como ya se hizo notar, el exponente de relajación 'n' del asfalto CIB termo-oxidado en el reo-reactor es un indicador de la transición del comportamiento viscoelástico del asfalto termo-oxidado la cual no es posible alcanzar mediante el envejecimiento TFOT, hecho que demuestra que la información obtenida al envejecer asfaltos usando esta técnica es restringida y las conclusiones obtenidas acerca de la durabilidad y de la respuesta reológica de los asfaltos puros y modificados es limitada, mientras que en el reo-reactor es posible ampliar el intervalo de las variables de observación permitiendo explorar adecuadamente el comportamiento reológico de los asfaltos. En la Figura 5.2 se presenta en forma esquemática la ventana de observación del comportamiento reológico del asfalto CIB inicial, envejecido TFOT y en el reo-reactor.

Con base en los análisis expuestos anteriormente, se demuestra que la respuesta viscoelástica del asfalto CIB termo-oxidado puede ser representada mediante un modelo reológico establecido por las condiciones de operación del proceso de termo-oxidación in situ, como es la ley de potencia sencilla.

Una vez más se comprueba que las interacciones moleculares rigen el comportamiento reológico de los asfaltos y que si bien bajo condiciones de termo-oxidación severa en el reo-reactor el asfalto CIB termo-oxidado no presenta una transición sol-gel en el intervalo de temperatura experimental, no se puede descartar la validez del modelo micelar a temperaturas más bajas, indicando que tanto el modelo micelar como el micro-estructural pueden describir adecuadamente el comportamiento reológico del asfalto envejecido en condiciones de reo-reactor. Por otra parte, mediante el envejecimiento TFOT no es posible detectar la evolución reológica del material en la misma ventana de observación. Finalmente como se indicó, los modelos micro-estructural y micelar describen el comportamiento reológico del asfalto CIB desde un punto de vista microscópico.

CONCLUSIONES

La evolución del comportamiento viscoelástico del asfalto envejecido se evidenció por primera vez como el paso de la zona terminal hacia la región de transición a flujo, inducida por el envejecimiento termo-oxidativo bajo condiciones severas en el reactor y pudo ser observada en la aproximación de los módulos elástico G' y viscoso G'' y en la variación del exponente 'n' de la ley de potencia propuesta para los módulos G' y G'' del asfalto y sin la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura. Por otra parte, mediante el envejecimiento TFOT no es posible detectar la evolución reológica del material asfáltico en la misma ventana de observación, hecho que demuestra que la información obtenida al envejecer asfaltos usando esta técnica es restringida y las conclusiones obtenidas acerca de la durabilidad y de la respuesta reológica de los asfaltos puros y modificados es limitada cuando se evalúa el asfalto mediante TFOT.

La transición hacia un estado más ordenado observada y debida al envejecimiento termo-oxidativo del asfalto apoya el modelo micelar refutado por otros autores puesto que la gelificación del asfalto envejecido debe relacionarse con el incremento de la conectividad de las moléculas de asfalto y no con una transición de estado líquido a sólido. Por lo tanto, los modelos micelar y micro-estructural intentan explicar adecuadamente el comportamiento reológico del asfalto desde un punto de vista microscópico.

CAPÍTULO VI: CONCLUSIÓN GENERAL

Los investigadores del asfalto han empleado a través de los años medidas puntuales, parámetros de susceptibilidad y recientemente la estimación de las propiedades viscoelásticas lineales para evaluar la respuesta a la deformación de los materiales asfálticos iniciales, modificados y envejecidos mediante técnicas estándares de envejecimiento. Sin embargo, con estas técnicas estándares de envejecimiento desarrolladas para evaluar la respuesta de los materiales asfálticos a la termo-oxidación, no es posible hacer un seguimiento continuo del proceso de envejecimiento de los asfaltos. En este trabajo de investigación doctoral se utilizó un reo-reactor de manera original, no reportada en la literatura, para envejecer asfaltos bajo agitación continua equivalente a una velocidad de cizalla promedio que permite simular condiciones reales de flujo y de este modo evaluar su efecto en el comportamiento reológico del material con el fin de ahondar en el conocimiento del fenómeno de envejecimiento y su influencia en la estructura de las fracciones pesadas del petróleo, desde un punto de vista reológico.

Este trabajo de investigación doctoral es la primera demostración de la aplicación del reo-reactor para estudiar el proceso de envejecimiento de los asfaltos. La importancia de la metodología de envejecimiento de asfaltos propuesta radica en que es posible medir cómo cambia la viscosidad del asfalto cuando es sometido a procesos de agitación continua a temperaturas elevadas y bajo ambiente oxidativo o en ausencia de él, como una metodología de envejecimiento que integra los conocimientos de la reología y de las propiedades fisicoquímicas de las fracciones pesadas del petróleo. Dicha metodología propuesta permite evidenciar en tiempo real cómo influyen diferentes condiciones de envejecimiento próximas a la realidad como temperatura, velocidad de agitación, velocidad de oxigenación y tiempo de envejecimiento en la viscosidad del material asfáltico, además de su influencia en las propiedades viscoelásticas.

La comparación de los resultados reológicos del asfalto envejecido en el reo-reactor y mediante la metodología estándar TFOT, permite dar cuenta que mediante esta técnica convencional de envejecimiento de los asfaltos no es posible evidenciar cambios significativos en el comportamiento viscoelástico del asfalto termo-oxidado relacionados con cambios estructurales del material, demostrando que la información obtenida al evaluar la durabilidad de un material mediante TFOT es restringida, hecho que ratifica la utilización del reo-reactor para envejecer asfaltos bajo condiciones controladas de operación y su posterior caracterización reológica que contribuye no sólo a un mejor entendimiento del proceso complejo de termo-oxidación y del comportamiento reológico de las fracciones pesadas del petróleo, puesto que es un proceso dinámico que además permite trabajar en un intervalo más amplio de variables de observación, sino que también provee un procedimiento conveniente que puede ser extendido en el estudio de otros materiales.

El comportamiento de flujo del asfalto envejecido en el reo-reactor pudo ser representado por una ley de potencia del modelo Ostwald-De Waele cuyo índice de

consistencia 'k' resultó ser un indicador del aumento de la estructuración del asfalto debido al envejecimiento. Temperaturas de envejecimiento y velocidades de agitación altas están relacionadas con valores altos del índice de consistencia 'k', es decir, con una mayor estructuración del asfalto inducida por el envejecimiento. El incremento de la energía de activación de flujo es un indicador de la pérdida de la movilidad molecular del asfalto debida al envejecimiento termo-oxidativo.

La respuesta viscoelástica del asfalto inicial y envejecido pudo ser representada por primera vez en la ventana de frecuencia experimental, por una ley de potencia ($G'(\omega) \sim \omega^n$, $G''(\omega) \sim \omega^1$) cuyos valores decrecientes del exponente 'n' sugieren el grado de envejecimiento alcanzado por el asfalto. Se demostró que la variación de los valores de dicho exponente 'n' es un indicador de la evolución de la estructura del asfalto promovida por el envejecimiento termo-oxidativo y por el descenso de la temperatura que inducen un cambio en el comportamiento viscoelástico del asfalto.

La evolución del comportamiento viscoelástico del asfalto envejecido se evidenció por primera vez como el paso de la zona terminal hacia la región de transición a flujo, inducida por el envejecimiento termo-oxidativo bajo condiciones severas en el reo-reactor y fue observada en la aproximación de los módulos elástico G' y viscoso G'' , en el mínimo del ángulo de fase observado en el diagrama Black del asfalto envejecido especialmente alrededor de 40°C que manifiesta una relajación hacia una mayor estructuración del asfalto y en valores del exponente 'n' iguales para los módulos viscoso y elástico ($G''(\omega) \sim G'(\omega) \sim \omega^n$) del asfalto envejecido, demostrando con este último la aplicación del criterio Winter-Chambon por primera vez para el asfalto puro envejecido en el reo-reactor. A este comportamiento se denominó en este trabajo 'pseudogelificación' puesto que refleja una mayor conectividad en la estructura del asfalto debida al envejecimiento aunque el módulo viscoso sigue siendo predominante $G'' > G'$ y no $G' > G''$ como en el caso de los geles propiamente (Figura 6.1), no obstante se espera que los módulos G' y G'' del asfalto envejecido alcancen un punto de cruce a temperaturas más bajas.

La gelificación de un asfalto envejecido está relacionada con una mayor conectividad de las moléculas del material que no es más que el resultado del incremento de las interacciones moleculares. La posible transición sol-gel propuesta en el modelo micelar y así mismo relacionada con el paso hacia la zona de transición a flujo en el espectro viscoelástico del asfalto envejecido, no pudo ser refutada puesto que es posible que a temperaturas inferiores a 40°C los módulos elástico y viscoso alcancen un punto de cruce característico de los geles, adicionalmente puesto que la gelificación del asfalto envejecido debe relacionarse con el incremento de la conectividad de las moléculas de asfalto y no estrictamente con una transición de estado líquido a sólido. Por lo tanto, los modelos micelar y micro-estructural intentan explicar adecuadamente el comportamiento reológico del asfalto desde un punto de vista microscópico.

Las interacciones moleculares en las cuales se apoya el modelo micro-estructural explican la 'estructuración' del asfalto inducida por el envejecimiento termo-oxidativo reflejada en el incremento de los módulos elástico y viscoso, en la disminución del exponente 'n' y en el incremento de la distribución de diámetro de agrupaciones de asfaltenos. Los modelos micelar y micro-estructural pueden explicar por qué el

envejecimiento y el descenso de la temperatura inducen una mayor estructuración del asfalto con base en la conectividad y las interacciones moleculares de moléculas polares y no-polares del asfalto las cuales se hacen más significativas con el envejecimiento.

Algunos autores han asumido la termo-simplicidad reológica de los asfaltos para la construcción de las curvas maestras y así describir el comportamiento reológico de los asfaltos iniciales y envejecidos. Sin embargo, la dispersión de los puntos experimentales en el diagrama Black evidenció la complejidad termo-reológica del asfalto inicial y envejecido, hecho que significa que el tiempo y la temperatura no son equivalentes en esta ventana de observación, sugiriendo que las interacciones moleculares del asfalto son significativas las cuales fueron confirmadas con los resultados de granulometría láser que reportaron el aumento del tamaño de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano del asfalto envejecido en el reo-reactor y mediante espectroscopia de infrarrojo que reveló la presencia de grupos funcionales oxigenados. Por lo tanto, debe evitarse el trazo de las curvas maestras del asfalto con base en la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura y en su lugar es conveniente describir el comportamiento reológico del asfalto con un modelo ley de potencia sencillo como el propuesto, obtenido directamente de los datos reológicos observados sin necesidad de asumir factores de cambio como los de la ecuación de William-Landal-Ferry que son aplicados efectivamente en sistemas poliméricos sencillos.

Las condiciones de termo-oxidación en el reo-reactor como son temperaturas elevadas y velocidades de cizalla promedio altas (equivalente a una velocidad de agitación) al operar en conjunto promueven la pérdida de las fracciones livianas, favorecen la dispersión del oxígeno en el asfalto e incrementan la concentración de especies reactivas del asfalto. La temperatura de termo-oxidación alta tiene mayor influencia en el comportamiento reológico del asfalto que la velocidad de cizalla promedio por sí sola. En este sentido, a igual temperatura, una velocidad de cizalla promedio alta no modifica el comportamiento de flujo ni el comportamiento viscoelástico del asfalto envejecido y su efecto se refleja solamente en el incremento de la viscosidad y de los módulos elástico y viscoso, mientras que el aumento de la temperatura de envejecimiento en el reo-reactor promueve una transición de la zona terminal a la región de transición a flujo en el espectro viscoelástico del asfalto termo-oxidado y un cambio paulatino en el comportamiento de flujo del asfalto termo-oxidado de Newtoniano a pseudoplástico, el cual pudo ser representando por una ley de potencia como el de Ostwald-De Waele y explicado adecuadamente mediante los modelos micelar y micro-estructural.

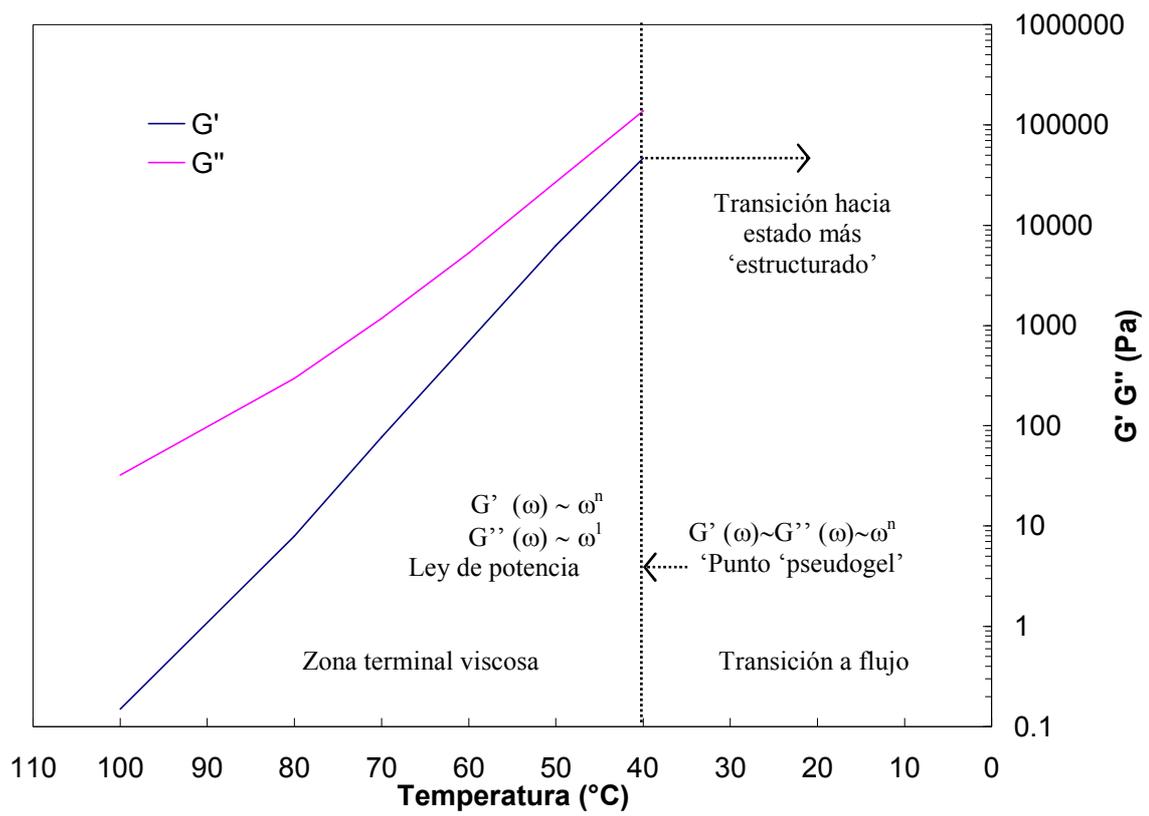


Figura 6.1-Regiones en el espectro viscoelástico del asfalto envejecido en el reo-reactor

CAPÍTULO VII: PERSPECTIVAS

El proceso de envejecimiento in situ bajo condiciones de agitación controladas de fracciones pesadas del asfalto propuesto en este trabajo puede ser extendido con el fin de reemplazar las técnicas convencionales de envejecimiento puesto que además de poder hacer reología in situ en el reo-reactor, es posible hacer estudios de cinéticas en condiciones de agitación controladas de envejecimiento y de modificación de fracciones pesadas del petróleo bajo diferentes condiciones de interés.

El reo-reactor puede ser aplicado en el estudio de la incorporación de aditivos para obtener materiales asfálticos con propiedades características haciendo el seguimiento in situ de las propiedades viscoelásticas (reología in situ), adicionalmente se puede evaluar consumo de potencia, tiempo de mezclado, dispersión, cinética en condiciones de mezclado controladas y posteriormente evaluar la durabilidad al envejecimiento (envejecimiento in situ) del material modificado en el mismo equipo sin necesidad de muestreo, puesto que la medida del torque puede ser usada para decidir el progreso de reacciones presentes durante los procesos de modificación y envejecimiento de dichos materiales.

El proceso de soplado de asfaltos es un procedimiento mediante el cual se puede obtener materiales con ciertas características deseables, en consecuencia es necesario hacer estudios de consumo de potencia, tiempo de mezclado y reología in situ en el reo-reactor de este proceso de soplado de asfaltos bien sea con aire u oxígeno con el fin de obtener información pertinente del proceso que permita mejorar las condiciones para su implementación a escala industrial. El reo-reactor puede ser utilizado para la formulación de emulsiones asfálticas.

Definir y cuantificar la movilidad molecular de los componentes de materiales asfálticos no es fácil sin embargo, los índices de consistencia 'k' y de potencia 'n' pueden ser monitoreados fácilmente con el fin de seguir el progreso desde un punto de vista reológico de procesos de modificación y envejecimiento de los materiales asfálticos puesto que sirven como indicadores del nivel de estructuración del asfalto. Para complementar la información obtenida de estos parámetros reológicos es recomendable hacer estudios de la dinámica molecular de los asfaltos mediante resonancia magnética nuclear y su relación con las propiedades reológicas de asfaltos envejecidos y modificados.

ANEXO I



Figura I.1 - Recipiente cilíndrico y agitadores doble cinta helicoidal y cinta helicoidal

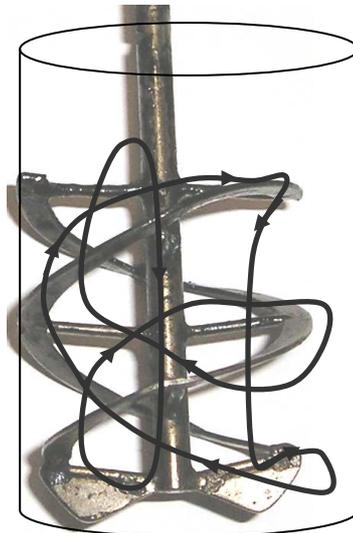


Figura I.2 - Patrones de flujo producidos por un agitador tipo cinta helicoidal (Carrau, 1997).



Figura I.3 - Reo-reactor constituido por el sistema recipiente cilíndrico-agitador cinta helicoidal instalados en un reómetro de deformación controlada RDA II (Rheometrics Scientific, USA).

ANEXO II

Resultados de Espectroscopia de Infrarrojo
Distribución de tamaño de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano
Morfología de asfaltenos de n-heptano

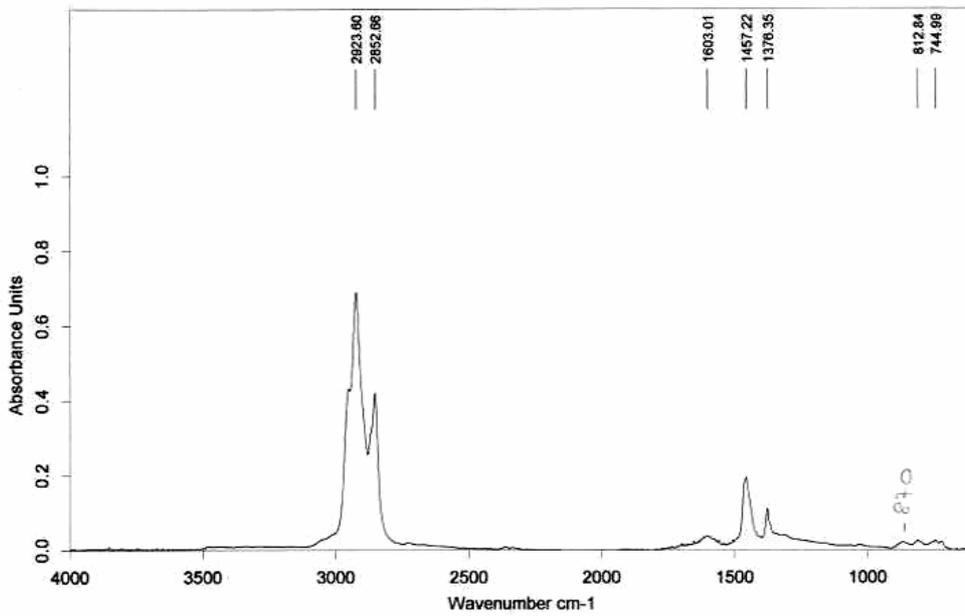


Figura II.1-Bandas de absorción en el infrarrojo del asfalto CIB inicial

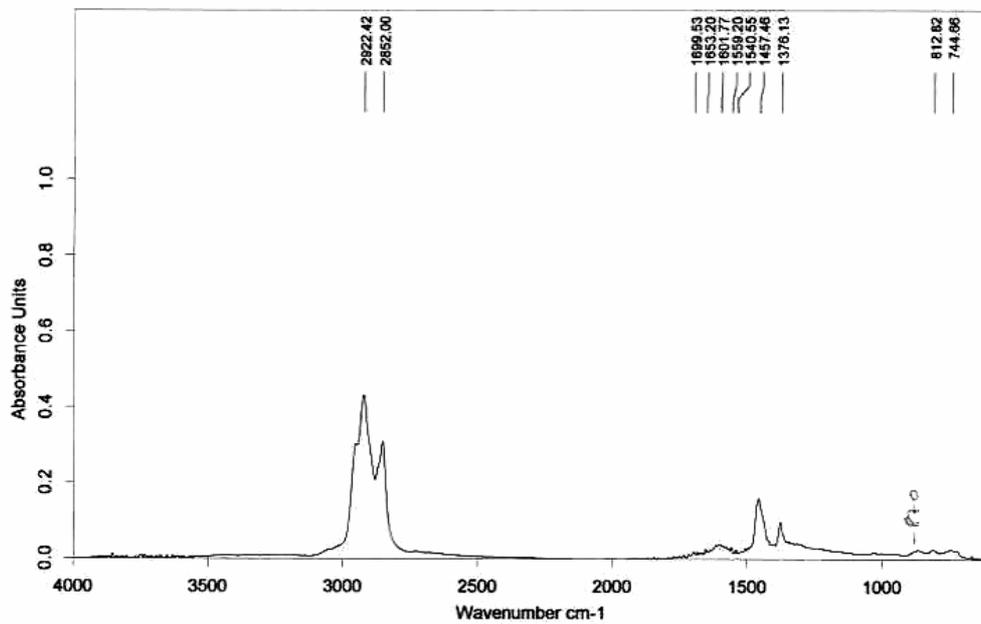


Figura II.2- Bandas de absorción en el infrarrojo del asfalto CIB envejecido en el reactor a 80°C, 90 s⁻¹

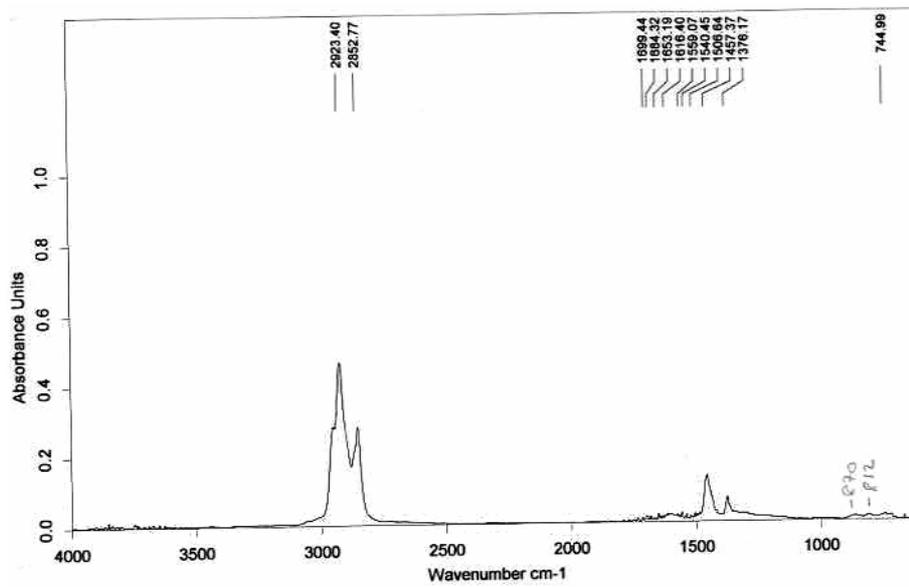


Figura II.3- Bandas de absorción en el infrarrojo del asfalto CIB envejecido en el reactor a 100°C, 300 s⁻¹

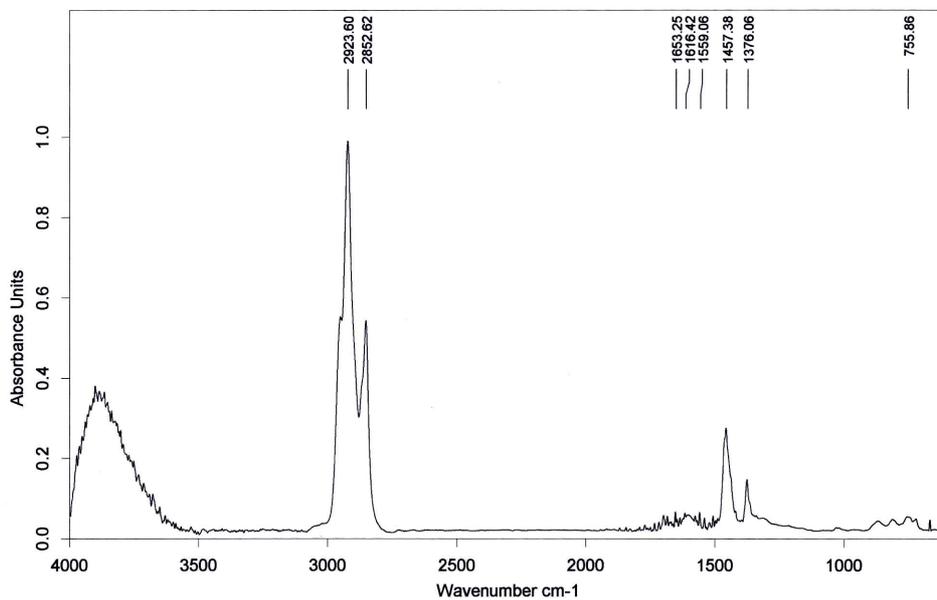


Figura II.4- Bandas de absorción en el infrarrojo del asfalto CIB envejecido en el reactor a 200°C, 200 s⁻¹

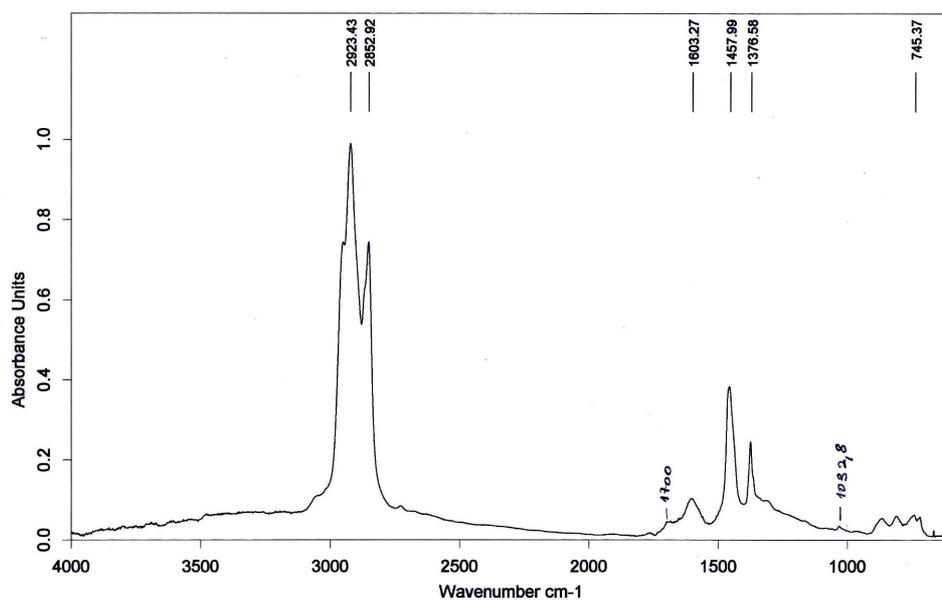


Figura II.5- Bandas de absorción en el infrarrojo del asfalto CIB envejecido en el reactor a 250°C, 200 s⁻¹

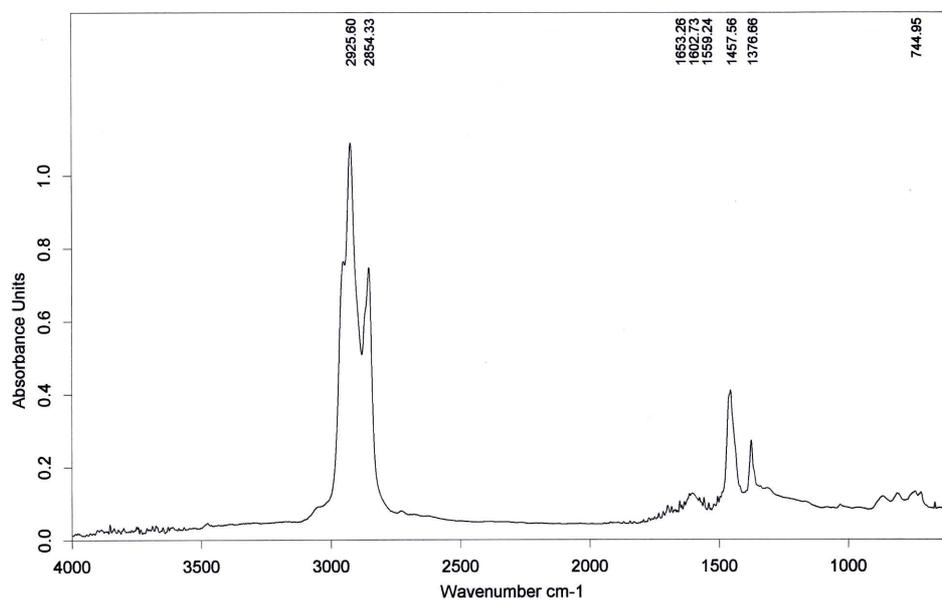


Figura II.6- Bandas de absorción en el infrarrojo del asfalto CIB envejecido en el reactor a 160°C, 100 s⁻¹

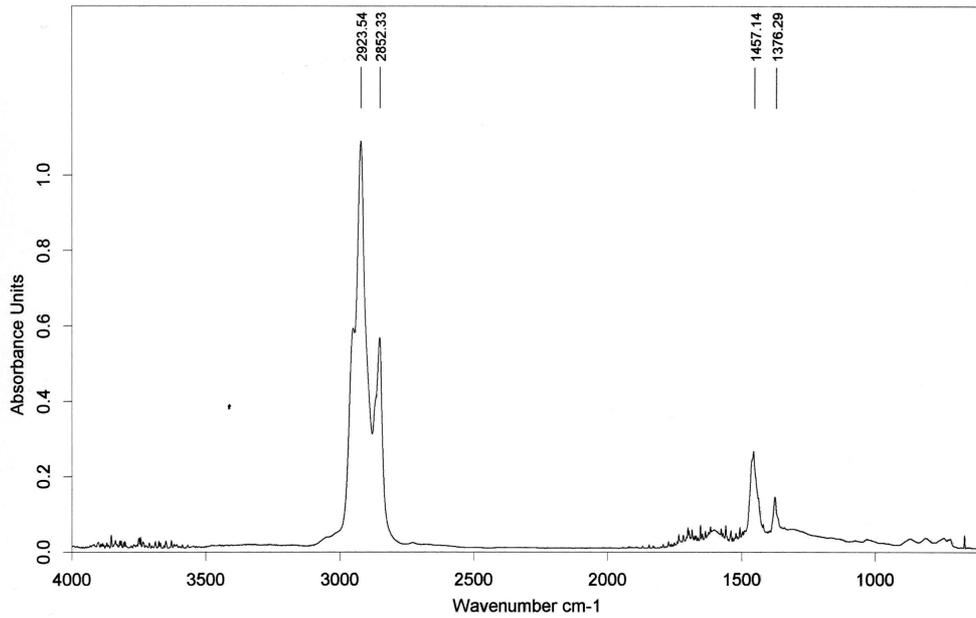


Figura II.7- Bandas de absorción en el infrarrojo del asfalto CIB envejecido en el reactor a 160°C, 300 s⁻¹

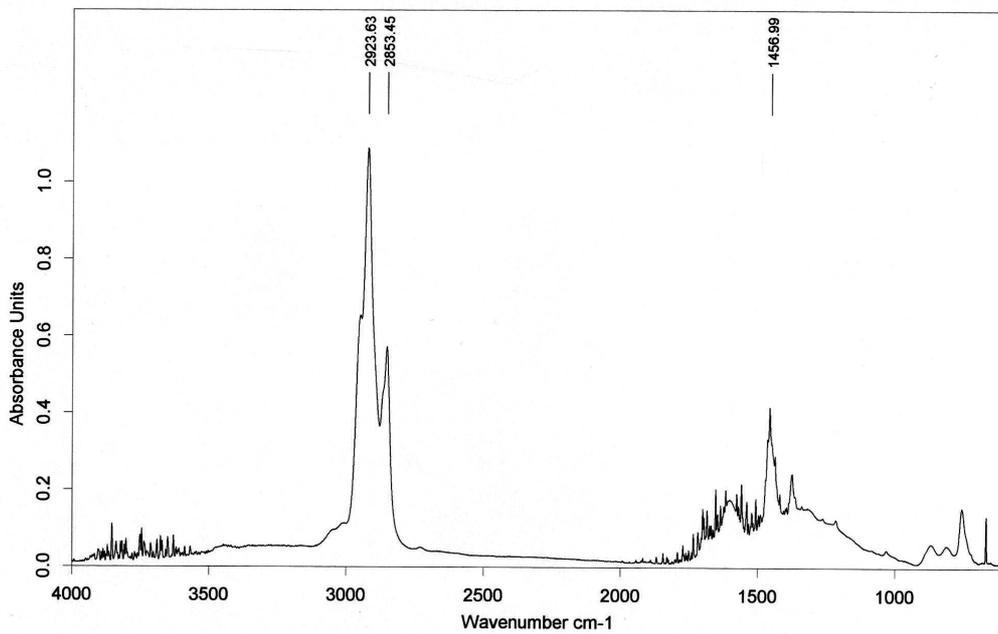


Figura II.8- Bandas de absorción en el infrarrojo de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB envejecido en el reo-reactor a 250°C, 200 s⁻¹

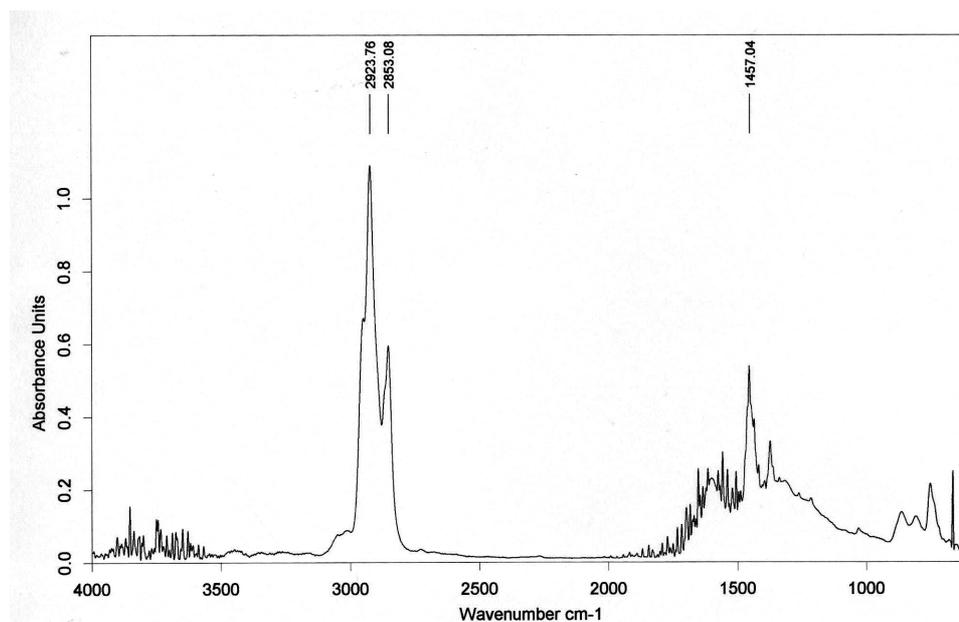
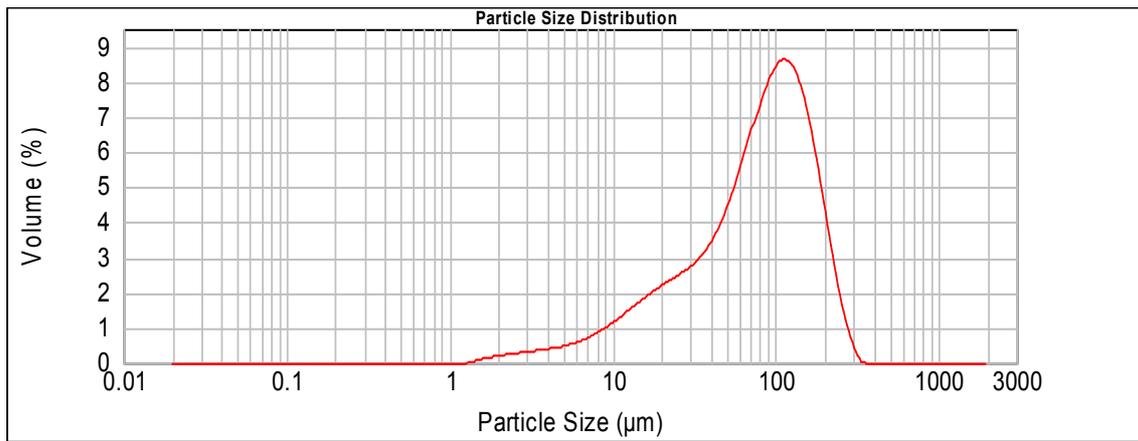


Figura II.9- Bandas de absorción en el infrarrojo de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial

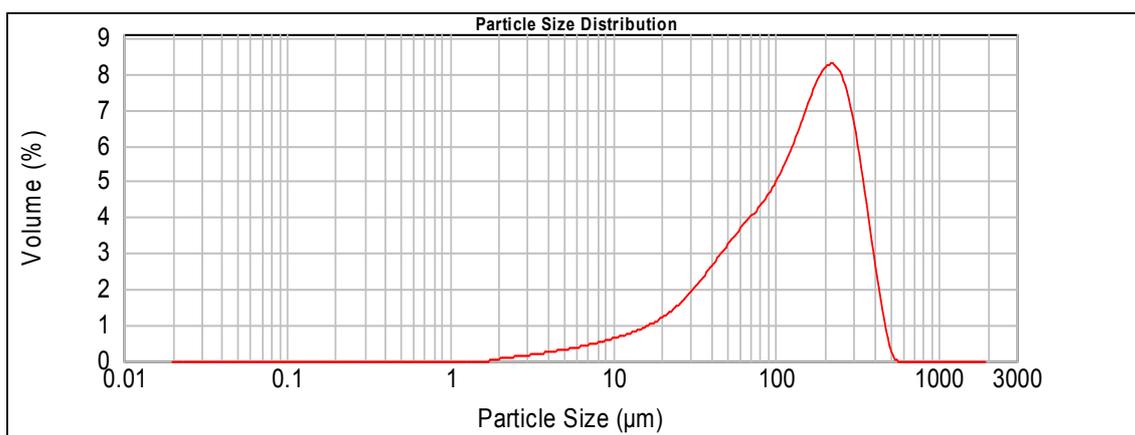
Grupos funcionales del asfalto CIB obtenidos mediante espectroscopia de infrarrojo

Las bandas de absorción en el infrarrojo del asfalto CIB inicial y envejecido en el reactor se presentan en la Figura II.1 a II.9. Las muestras de asfalto CIB inicial y envejecido presentan las mismas bandas de absorción, por ejemplo, los picos alrededor de 2923,60 y 2852,66 cm^{-1} son debidos a tensiones de estrechamiento de grupos alifáticos correspondientes a CH_3 y CH_2 . Los picos cercanos 1457,22 y 1376,35 cm^{-1} corresponden a la absorción de grupos metilo, ($-\text{CH}_3$). La banda alrededor de 1603,01 cm^{-1} corresponde a la presencia de tensiones de vibración de estiramiento de carbonos aromáticos. El pico cercano a 744,99 cm^{-1} se relaciona a la vibración de 4 átomos de hidrógeno adyacentes a un anillo aromático. Dos o más picos cercanos a 812,84 y 870 cm^{-1} se relacionan con la deformación fuera del plano de un átomo simple de hidrógeno de enlaces C-H aromáticos. Se observa la presencia exclusiva de las bandas alrededor de 1720-1700 cm^{-1} asignadas al estiramiento de compuestos oxigenados tipo carbonilo $\text{C}=\text{O}$ característicos de la oxidación del asfalto así como la banda alrededor de 1030 cm^{-1} correspondiente al estrechamiento de grupos sulfóxidos $\text{S}=\text{O}$ en el asfalto CIB envejecido en el reo-reactor.



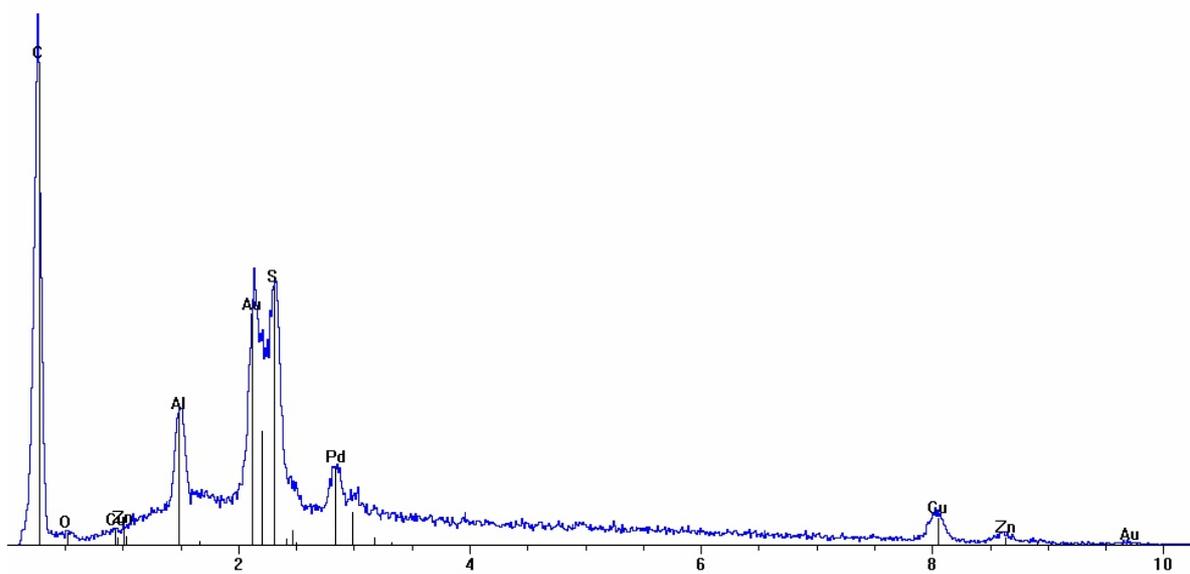
Size (µm)	Volume In %										
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	1.33	120.226	7.57	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.02	13.183	1.53	138.038	6.83	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.10	15.136	1.72	158.489	5.67	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.15	17.378	1.90	181.970	4.19	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.19	19.953	2.07	208.930	2.69	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.23	22.909	2.22	239.883	1.38	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.27	26.303	2.38	275.423	0.52	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.30	30.200	2.59	316.228	0.02	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.33	34.674	2.87	363.078	0.00	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.36	39.811	3.27	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.41	45.709	3.83	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	0.47	52.481	4.53	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.55	60.256	5.36	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	0.65	69.183	6.22	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.586	0.79	79.433	7.02	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.00	8.710	0.95	91.201	7.58	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.00	10.000	1.13	104.713	7.80	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.00	11.482		120.226		1258.925			

Figura II.10-Distribución tamaño de partícula de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial

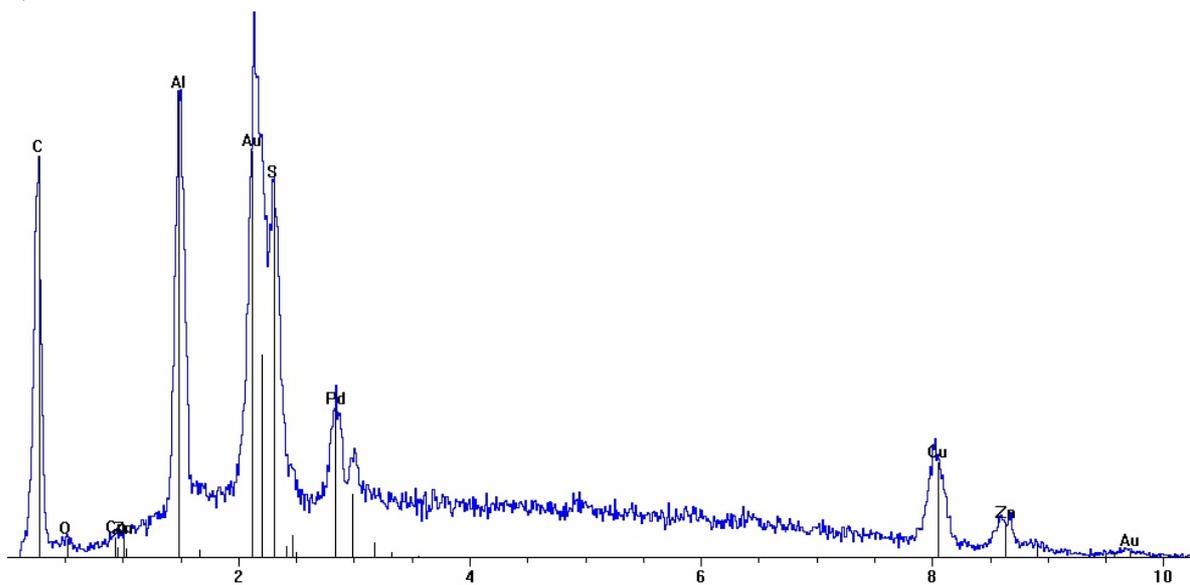


Size (µm)	Volume In %										
0.010	0.00	0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	0.57	120.226	6.09	1258.925	0.00
0.011	0.00	0.120	0.00	1.259	0.00	13.183	0.66	138.038	6.70	1445.440	0.00
0.013	0.00	0.138	0.00	1.445	0.00	15.136	0.76	158.489	7.31	1659.587	0.00
0.015	0.00	0.158	0.00	1.660	0.00	17.378	0.89	181.970	7.78	1905.461	0.00
0.017	0.00	0.182	0.00	1.905	0.00	19.953	1.05	208.930	7.87	2187.762	0.00
0.020	0.00	0.209	0.00	2.188	0.00	22.909	1.25	239.883	7.36	2511.886	0.00
0.023	0.00	0.240	0.00	2.512	0.00	26.303	1.51	275.423	5.99	2884.032	0.00
0.026	0.00	0.275	0.00	2.884	0.05	30.200	1.84	316.228	4.17	3311.311	0.00
0.030	0.00	0.316	0.00	3.311	0.09	34.674	2.21	363.078	0.41	3801.894	0.00
0.035	0.00	0.363	0.00	3.802	0.11	39.811	2.63	416.869	0.00	4365.158	0.00
0.040	0.00	0.417	0.00	4.365	0.14	45.709	3.07	478.630	0.00	5011.872	0.00
0.046	0.00	0.479	0.00	5.012	0.18	52.481	3.52	549.541	0.00	5754.399	0.00
0.052	0.00	0.550	0.00	5.754	0.22	60.256	3.95	630.957	0.00	6606.934	0.00
0.060	0.00	0.631	0.00	6.607	0.26	69.183	4.35	724.436	0.00	7585.776	0.00
0.069	0.00	0.724	0.00	7.586	0.31	79.433	4.73	831.764	0.00	8709.636	0.00
0.079	0.00	0.832	0.00	8.710	0.37	91.201	5.12	954.993	0.00	10000.000	0.00
0.091	0.00	0.955	0.00	10.000	0.43	104.713	5.57	1096.478	0.00		
0.105	0.00	1.096	0.00	11.482	0.50	120.226	5.57	1258.925	0.00		

Figura II.11-Distribución tamaño de partícula de agrupaciones de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB envejecido a 250°C y 200 s⁻¹



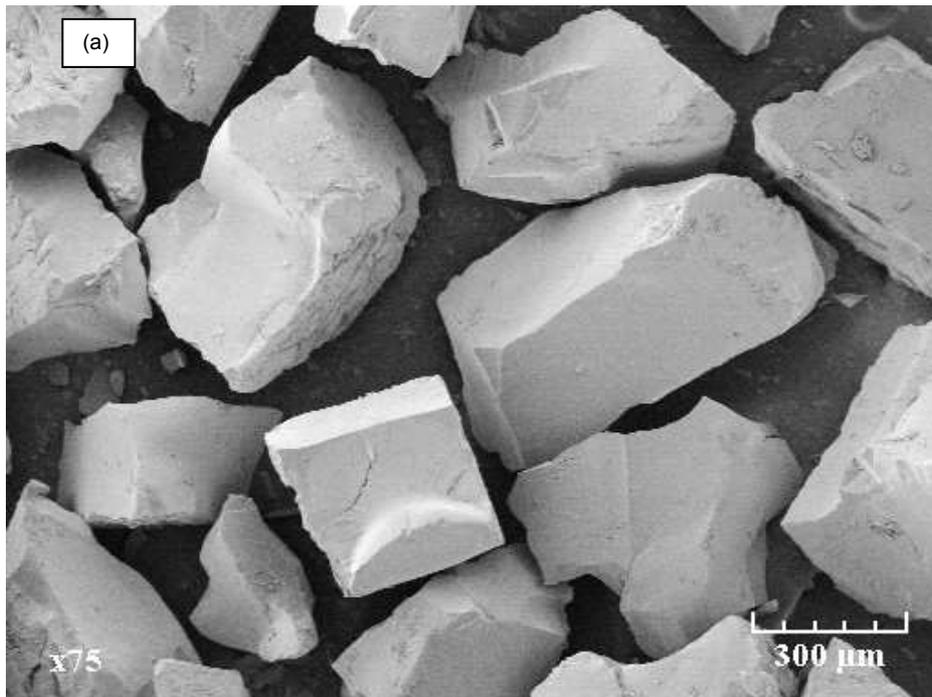
a)



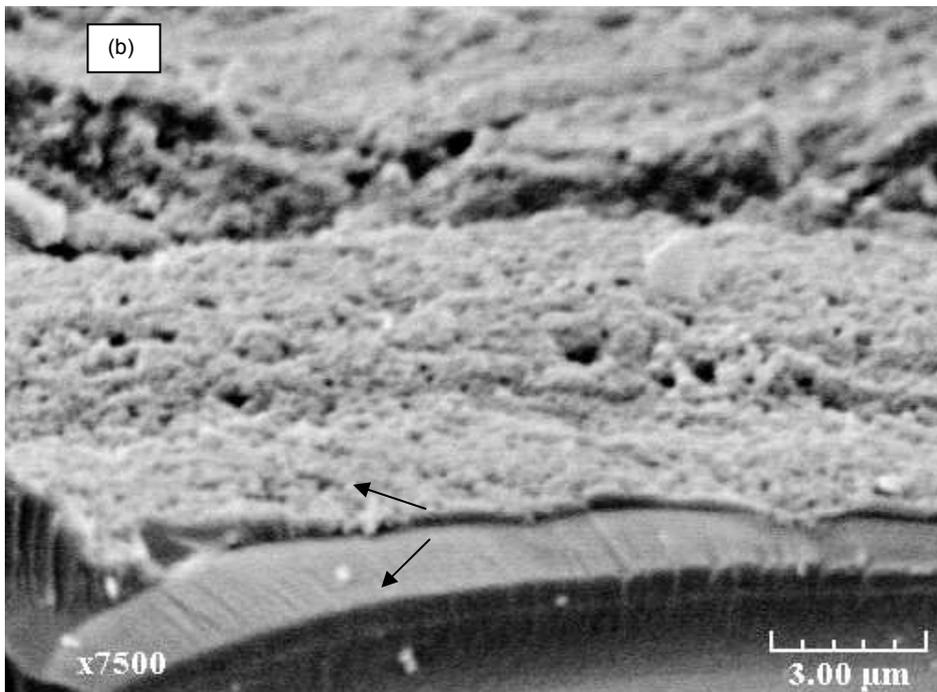
b)

Figura II.12 – Elementos presentes en la fracción de asfaltenos de n-heptano de asfalto (a) CIB inicial y (b) CIB envejecido en el reo-reactor a 250°C.

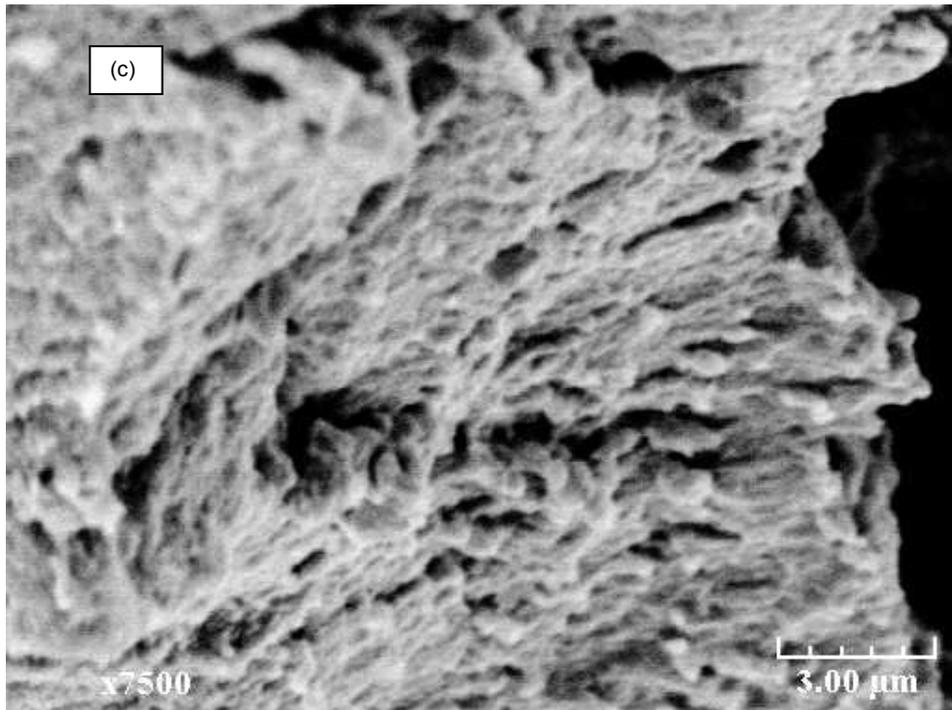
En la Figura II.12 (a) a (e) se muestran la morfología relacionada a la superficie de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial y envejecidos en el reo-reactor a 250°C. La imagen II.12 (a) muestra que los asfaltenos precipitados en n-heptano están constituidos por partículas de forma irregular. La precipitación de asfaltenos en n-heptano induce a la formación de dos tipos de superficie una lisa y otra rugosa con poros o cavidades que se presenta en los asfaltenos tanto de asfalto CIB inicial como envejecido. No se apreciaron diferencias significativas en la morfología relacionada a la superficie de asfaltenos de n-heptano del asfalto CIB inicial y envejecido en el reo-reactor.



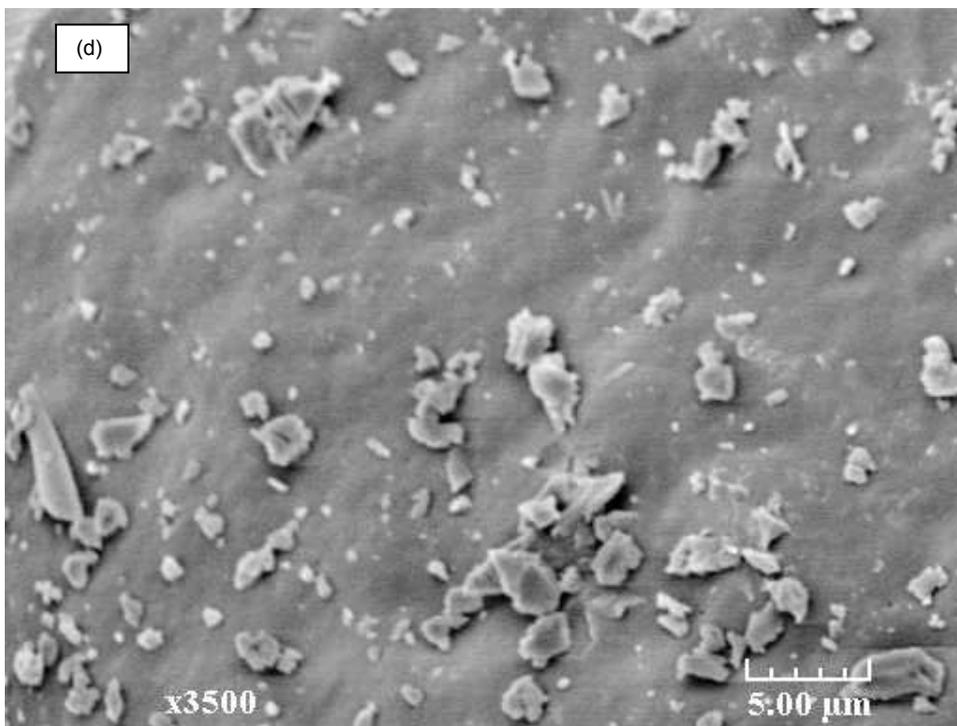
(a) Imagen de asfaltenos de asfalto CIB inicial en la cual se aprecia la forma irregular como precipitan en n-heptano



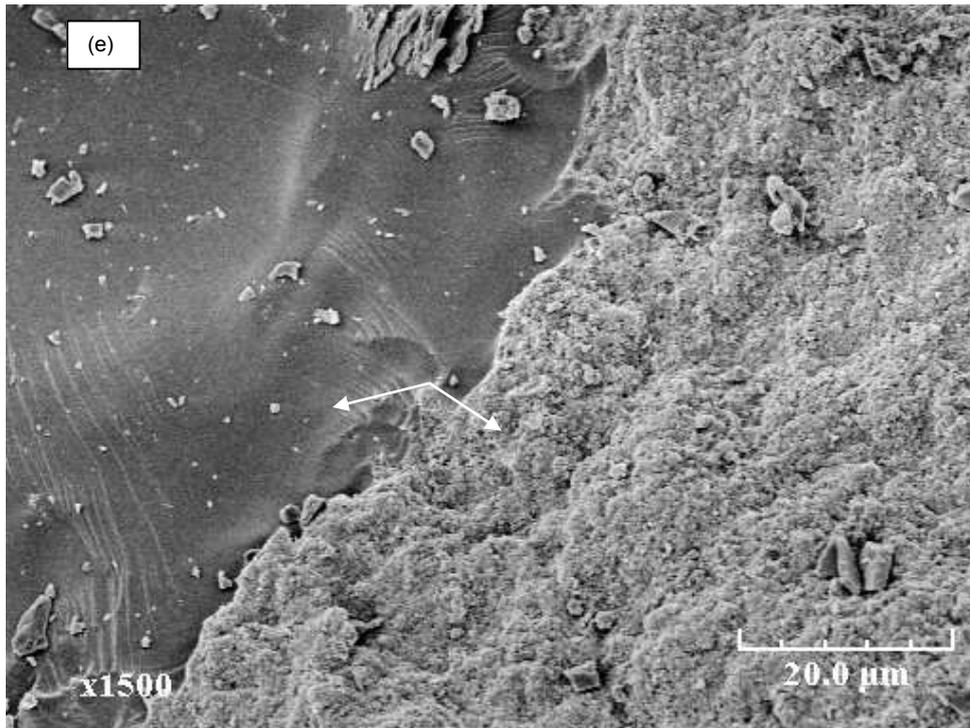
(b) Imagen de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial la cual muestra una superficie rugosa y una delgada zona lisa en arreglo de capas



(c) Imagen de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial que revela la presencia de cavidades



(d) Imagen de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB inicial que muestra una superficie lisa



(e) Imagen de asfaltenos de n-heptano de asfalto CIB envejecido que muestra una superficie con una parte lisa y otra rugosa.

Figura II.13 – Imágenes de asfaltenos de n-heptano de asfalto (a) - (d) CIB inicial y (e) CIB envejecido en el reo-reactor a 250°C.