

Envejecimiento Termo-Oxidativo de Asfaltos

Adriana Gamarra E.

Estudiante de Maestría en Ingeniería

Universidad EAFIT, Medellín

Resumen

El asfalto es un material constituido por la fracción más pesada obtenida de la destilación del petróleo, su uso principal es la construcción y conservación de vías. Con el tiempo, este hidrocarburo pesado sufre cambios en sus propiedades físicas debido a las condiciones climáticas y de proceso a las cuales está expuesto, generando un fenómeno conocido como envejecimiento termo-oxidativo en el material asfáltico. Este fenómeno conlleva a un endurecimiento y pérdida de propiedades que posteriormente puede ser causa de fallas en la carpeta asfáltica. En los últimos años, se ha dado gran importancia a estudiar este fenómeno, así como sus consecuencias, pues el envejecimiento del asfalto es considerado el principal causante de deterioro en pavimentos flexibles, lo cual reduce su vida útil y aumenta los costos asociados al mantenimiento. Este estudio evaluó el envejecimiento termo-oxidativo del asfalto mediante el uso de dos técnicas de termo-oxidación acelerada a nivel de laboratorio que simulan el envejecimiento, e.g.: ensayo de capa delgada en el horno (TFOT) y agitación mecánica a altas revoluciones. Posteriormente se estableció el efecto de estos procesos termo-oxidativos en propiedades físicas del material como penetración, punto de ablandamiento y viscosidad. Los cambios químicos fueron evaluados mediante fraccionamiento SARA, para analizar el cambio en los componentes fundamentales del asfalto, y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para estudiar los compuestos asociados con la oxidación relacionados con los índices de carbonilo y sulfóxido. Igualmente, los cambios microestructurales del material fueron estudiados mediante la utilización de microscopía de fuerza atómica (AFM). Se encontró que la técnica de termo-oxidación de agitación mecánica a altas revoluciones genera un envejecimiento más acelerado que la técnica estandarizada TFOT, presentándose cambios significativos en propiedades físicas y características químicas. El análisis mediante AFM permitió determinar que el proceso de envejecimiento termo-oxidativo del asfalto genera un incremento en el número y tamaño de las fases asociadas con los asfaltenos, al igual que las resinas y una disminución en la fase de aromáticos. Estos cambios microestructurales se asocian al incremento de dureza del material, haciéndolo propenso al agrietamiento cuando se encuentra en una carpeta asfáltica.

Palabras clave: Asfalto, envejecimiento, termo-oxidación, microestructura, cambios químicos.

1. Introducción

Los pavimentos asfálticos o flexibles son tal vez la forma constructiva de vías más utilizada a nivel mundial gracias a características como su durabilidad, impermeabilización de la estructura, suavidad y confort de rodadura, entre otras. A pesar de sus ventajas, los pavimentos asfálticos sufren de una serie de mecanismos de deterioro como el agrietamiento y la deformación permanente, que han sido atribuidos principalmente a las características fundamentales de los asfaltos utilizados en la fabricación de la mezcla asfáltica ubicada en la capa de rodadura.

El agrietamiento de asfaltos ha sido asociado en parte a un fenómeno conocido como envejecimiento termo-oxidativo del asfalto; este fenómeno es generado por la exposición del asfalto a ambientes ricos en oxígeno y altas temperaturas, que son condiciones presentes durante el almacenamiento, mezcla, transporte y aplicación, tanto como en servicio debido a factores ambientales como el oxígeno, radiación, temperatura o la combinación de ellos (Read & Whiteoak, 2003). Entre los procesos que contribuyen al envejecimiento se incluyen el endurecimiento oxidativo, la pérdida de componentes volátiles y la exudación, que es la migración de componentes aceitosos desde el asfalto hacia el agregado. Estos procesos se presentan en el asfalto de una manera irreversible y se dan a raíz de cambios físico-químicos de sus componentes individuales (Loeber, et al., 1998). De estos se conoce que la oxidación es el más importante y su mecanismo de acción es la formación de funciones químicas polares con contenido de oxígeno en las moléculas del asfalto, causando un incremento en sus interacciones, lo que genera un incremento considerable de rigidez que puede llevar al agrietamiento (Petersen, 2009).

Para estudiar el envejecimiento termo-oxidativo del asfalto han sido desarrollados varios procedimientos de ensayo de laboratorio que buscan simular de una manera acelerada el proceso de envejecimiento del asfalto para así determinar cuantitativamente las variaciones que sufre el material tanto en el proceso de producción del pavimento asfáltico, como en su vida útil. Estas variaciones han sido asociadas al cambio de tamaño de las moléculas, la polaridad y la aromaticidad entre otras, que logran modificar el delicado balance coloidal que tiene el asfalto (Siddiqui & Ali, 1999). Entre los procedimientos de envejecimiento normalizados existentes se incluyen el ensayo de capa delgada en horno en movimiento –RTFOT (ASTMD2872, 1997) y capa delgada en horno –TFOT (ASTMD1754, 1997); que han sido utilizados para estimar el envejecimiento de corto plazo, que ocurre durante el almacenamiento, mezcla, transporte y aplicación de la capa asfáltica. El ensayo de envejecimiento en recipiente a presión –PAV (ASTMD6521, 2000) desarrollado durante el *Strategic Highway Research Program SHPR* (Jones & Kennedy, 1993) en Norte América, por su parte, es utilizado para estimar el grado de envejecimiento del asfalto en el largo plazo o en servicio. La realización de estas pruebas requiere de la utilización de equipos especializados que pueden resultar costosos, lo que limita su implementación y el aprovechamiento de la información que puede obtenerse para el diseño del pavimento.

El efecto de los procesos de envejecimiento en el asfalto ha sido estudiado desde el punto de vista de los cambios en propiedades físicas, químicas y reológicas. Los cambios en propiedades físicas han sido estudiados principalmente mediante la utilización de pruebas de penetración y punto de

ablandamiento y la generación de índices derivados de estas que ayudan a clasificar los materiales en diferentes niveles, sin embargo, un análisis composicional muestra que asfaltos con el mismo “grado” no tienen la misma composición química o el mismo comportamiento reológico (Loeber, et al., 1998) y al evaluar el desempeño del pavimento, los resultados demuestran que la fuente de asfalto y la naturaleza de los materiales con los que interactúa, polímeros, ácidos, o agregados constituyen variables importantes en el envejecimiento oxidativo (Petersen, 2009). Desde el punto de vista químico se han utilizado análisis asociados con el fraccionamiento SARA, que es una técnica cromatográfica en donde se utilizan solventes específicos para separar el asfalto en cuatro familias principales: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos (Corbett, 1969). Los cambios en las fracciones de Corbett en oxidación han sido interpretados como un movimiento de componentes desde las fracciones más no-polares hasta las más polares formando grupos funcionales que contienen oxígeno en las moléculas del asfalto. Debido a que estas fracciones tienen diferentes reactividades con respecto a la oxidación, el resultado es usualmente una pérdida de aromáticos y resinas, con el correspondiente incremento en los asfaltenos. La fracción de los saturados debido a su baja reactividad es altamente resistente a la oxidación. Los cambios porcentuales relativos a la oxidación en las fracciones de Corbett proporcionan un conocimiento limitado, y los cambios químicos son difíciles de interpretar. Esto es porque los cambios en la masa dan una información limitada acerca de los cambios químicos que tienen que tener lugar en estas fracciones (Petersen, 2009).

Otra de las técnicas analíticas que se ha implementado para el estudio del cambio químico del asfalto debido al envejecimiento es la espectroscopia de infrarrojo, este proporciona información química adicional, como de la distribución de las cadenas alifáticas, aromatización, modo de sustitución de aromáticos y particularmente proporciona información considerable sobre los grupos funcionales, la absorción de oxígeno en el asfalto. Se ha encontrado que la producción de la función carbonilo (cetonas) y sulfóxido son formados durante el proceso oxidativo y particularmente la producción de cetonas en la oxidación es relativa a el incremento de la viscosidad (Petersen, 2009) (Lu & Isacson, 2002). En cuanto a los estudios reológicos se ha encontrado que el envejecimiento del asfalto genera reacciones que conllevan a un aumento en la interacción de fuerzas entre las moléculas, lo que genera un impacto en sus propiedades reológicas, incrementando viscosidad y módulos (Read & Whiteoak, 2003).

Este trabajo busca estudiar el efecto del proceso termo-oxidativo en las características físicas, químicas y micro-estructurales de un asfalto comúnmente utilizado en Colombia mediante la utilización de un método de ensayo normalizado y un método de ensayo propuesto de fácil implementación que utiliza agitación mecánica, analizando el efecto de exposiciones prolongadas a estos procesos termo-oxidativos en el material.

2. Efecto del envejecimiento termo-oxidativo en asfaltos

2.1. Cambios Químicos

Uno de los métodos más utilizados para determinar los cambios químicos debidos a procesos termo-oxidativos en asfaltos es mediante la utilización del fraccionamiento en sus componentes fundamentales SARA. Luego de los procesos termo-oxidativos se ha encontrado que estas fracciones sufren cambios que han sido asociados con el movimiento de componentes desde las fracciones más no-polares hasta las más polares (desde aromáticos hasta asfaltenos). Esto se interpreta como una mayor asociación de asfaltenos que conduce a la formación de macro estructuras o micelas. Estos movimientos en los constituyentes del asfalto son generalmente identificados mediante la determinación del Índice Coloidal (CI), definido por Gaestel, et al. (1971)

$$CI = \frac{\text{Constituyentes Floculados}}{\text{Constituyentes Dispersados}} = \frac{\text{saturados+asfaltenos}}{\text{aromáticos+resinas}} \quad (1)$$

Un alto índice coloidal (CI) significa que los asfaltenos se asocian formando agregaciones, rodeados por las resinas en un medio aceitoso que son los aromáticos y saturados (Bardon, et al., 1996). Esto implica que se cuenta con una estructura de alta viscosidad y rigidez, generalmente asociada a una alta cantidad de asfaltenos, conduciendo a un arreglo cuasi-sólido en el asfalto (Loeber, et al., 1998). A pesar de la amplia utilización de esta técnica de fraccionamiento para estudiar asfaltos, algunos investigadores han discutido que este fraccionamiento proporciona un acercamiento limitado a los cambios químicos que suceden en el material durante el proceso de envejecimiento, debido a que esta técnica solo entrega información relacionada con la variación del peso molecular de los componentes del asfalto, lo que dificulta la interpretación de los cambios químicos que tienen lugar en el proceso de envejecimiento (Petersen, et al., 1994).

Buscando evitar los problemas relacionados con el fraccionamiento SARA, algunos investigadores han utilizado la espectroscopía de infrarrojo para analizar los cambios químicos del asfalto debido a procesos termo-oxidativos, ya que esta técnica permite ser aplicada al asfalto sin previa separación de sus componentes. Las primeras investigaciones que exploraron la espectroscopía de infrarrojo para la caracterización del asfalto mostraron que la técnica podía ser utilizada en la identificación general de las estructuras químicas presentes en el asfalto. Sin embargo, la fuerte asociación de las funciones polares presentes nunca fueron adecuadamente identificadas y caracterizadas. Los intentos por caracterizar estas funciones fueron frustrados por problemas inherentes a la superposición, bandas de absorción mal definidas, el desplazamiento y la ampliación de las bandas de absorción debido a asociaciones como los puentes de hidrogeno (Petersen & Ronald., 2011).

Estos problemas han sido superados en la actualidad mediante el uso de reacciones químicas selectivas, la espectroscopía de infrarrojo diferencial y el uso de un solvente selectivo que rompe los puentes de hidrogeno para así eliminar sus efectos en el espectro infrarrojo. Este esquema hace posible utilizar la espectroscopía de infrarrojo de forma cualitativa y cuantitativa para el análisis de grupos funcionales en el asfalto (Petersen, 2009).

Siddiqui & Ali(1999) estudiaron el envejecimiento de asfaltos arábigos de diferentes fuentes, encontraron que en el envejecimiento el porcentaje en peso del oxígeno en la función carbonilo y del azufre en la función sulfoxido incrementa en los asfaltos, mostrando diferencias en la composición de los asfaltos entre asfaltos crudos y envejecidos.

Lamontagne, et al.(2001) hicieron un estudio comparativo aplicando diferentes técnicas de envejecimiento convencionales y una celda de oxidación adaptada al infrarrojo, monitoreando la formación del grupo carbonilo en todas las técnicas utilizadas, donde concluyen que en el envejecimiento del asfalto involucra una evolución de la estructura, específicamente en los niveles de aromáticos.

Lu & Isacson(2002) estudiaron los efectos químicos y reológicos del envejecimiento comparando TFOT (ASTMD1754, 1997) y RTFOT (ASTMD2872, 1997) mediante FTIR, encontraron que los cambios químicos incluyen la formación de compuestos carbonilo y sulfoxido, la transformación de fracciones y el incremento en la asociación molecular. Usando análisis químico se encontró que los dos métodos utilizados tienen una severidad similar.

Shaopeng, et al.(2008),(2010) analizaron la composición del asfalto antes y después del envejecimiento (TFOT, PAV y radiación UV) y evaluaron los niveles de envejecimiento monitoreando los incrementos en los grupos carbonilo y sulfoxido, además de un decrecimiento en los grupos aromáticos. También se reportaron aumentos en la viscosidad y se relacionó el efecto de la radiación con el espesor de la película expuesta para espesores por debajo de 150 μm .

Con el uso de la espectroscopía de infrarrojo se ha caracterizado el grupo funcional carbonilo indicando el nivel de oxidación en el asfalto, además se ha establecido una relación lineal entre el incremento de la viscosidad y la formación del carbonilo. La cetona se ha encontrado que es el componente de mayor absorción en la región del carbonilo y se forma en cadenas unidas al anillo aromático. La formación de cetonas ha sido identificada como el factor más influyente en la formación de asfaltos en la oxidación (Petersen & Ronald., 2011). El otro producto de oxidación identificado en el infrarrojo es el grupo funcional sulfóxido, sin embargo sus efectos en las propiedades físicas han recibido poca atención, puesto que su reacción está sujeta a la concentración de azufre en el asfalto (Petersen, 2009).

2.2. Cambios microestructurales

Mediante la utilización de técnicas como la microscopía de fluorescencia y de fuerza atómica ha sido posible lograr un entendimiento básico de la microestructura del asfalto a pesar de su naturaleza opaca y adhesiva que ha hecho difícil la utilización de técnicas ópticas de inspección (Bardon, et al., 1996)

La microscopía de fuerza atómica (AFM) es una técnica, que a diferencia de las demás técnicas de microscopía, no utiliza haces de luz o electrones para generar imágenes sino que genera imágenes

mediante el barrido e interacción de una pequeña punta sobre la superficie de la muestra, logrando así determinarlas características topográficas y de fases del material (Loeber, et al., 1996)

Los primeros investigadores que reportaron el uso del AFM para el estudio de asfaltos fueron Loeber et al. (1996). Ellos observaron una estructura o fase característica en la matriz de asfalto caracterizada por una serie de líneas claras y oscuras que llamaron estructura "tipo abeja". Esta dispersión está creada por ondulaciones que le confieren una textura específica del asfalto a la superficie. Unos años después, Pauli et al. (2001) atribuyeron esta estructura a los asfaltenos. Luego Pauli & Grimes (2003) doparon el asfalto con asfaltenos, encontrando un incremento en la densidad de la estructura tipo abeja, confirmando de esta manera que esta estructura correspondía efectivamente a los asfaltenos.

Masson et al., (2006) usando el modo de detección de fase en AFM lograron describir cuatro fases fundamentales en el asfalto que nombraron fase catana (tipo abeja), perifase (alrededor de la fase catana), parafase (regiones disueltas) y salfase (zona de más alto contraste). Además encontraron que existía una pobre relación entre el contenido de asfaltenos y la estructura tipo abeja, como tampoco encontraron relación entre las fases encontradas y las fracciones SARA. Por el contrario, relacionaron la estructura tipo abeja con el contenido de Níquel y Vanadio en el asfalto.

De Moraes et al. (2010) por su parte, usando AFM a diferentes temperaturas observaron que la estructura tipo abeja desaparece completamente a temperaturas superiores a los 70°C; además encontraron que la topografía de las imágenes era altamente dependiente del tiempo y la temperatura de almacenamiento.

En estudios más recientes Pauli et al., (2011) reportaron que todas las anteriores interpretaciones, incluyendo sus previos estudios, estaban erradas ó al menos parcialmente, brindando una nueva hipótesis, en la que aseguran que la estructura tipo abeja es principalmente cera. Estos observaron la ausencia de este tipo de estructura en muestras de asfalto con bajo contenido de ceras, concluyendo que la interacción entre las ceras de parafina y los componentes restantes que constituyen el asfalto son los responsables de la microestructura del mismo, incluyendo la estructura tipo abeja.

Shaopeng et al., (2009) y Zhang et al. (2012) reportaron un aumento significativo en la cantidad de estructuras tipo abeja en muestras sometidas a procesos de termo-oxidación, lo que lleva a pensar que la formación de estas estructuras no está directamente relacionada con la presencia de ceras o átomos metálicos en el material como reportaron otros investigadores.

A pesar de las diferentes hipótesis sobre la formación de estructuras en el asfalto, los estudios de AFM han mostrado que aún no hay un entendimiento completo de los mecanismos de formación de estas en el asfalto. Sin embargo, el asfalto puede ser considerado como un material con tendencia a la separación de sus fases bajo ciertas condiciones y aun se considera que hace falta el establecimiento de una relación entre la microestructura y el comportamiento macroscópico o volumétrico del asfalto.

3. Metodología Experimental

3.1. Materiales

Para la realización de este estudio fue utilizado un asfalto crudo con un grado de penetración 80/100, obtenido en la refinería de Barrancabermeja de Ecopetrol. Las características básicas de este material se presentan en la tabla 1.

Tabla 1. Propiedades físicas y químicas del asfalto base.

Asfalto 80/100	
Penetración 25°C (dmm).	83
Punto de ablandamiento (°C)	45,8
<i>Análisis SARA (%)</i>	
Asfaltenos	11,10
Resinas	35,01
Aromáticos	38,96
Saturados	14,96

3.2. Procedimientos de Envejecimiento

Para evaluar el efecto del envejecimiento termo-oxidativo en las características físicas, químicas y micro-estructurales del asfalto fueron empleados dos métodos de ensayo; uno normalizado y otro propuesto que permite una fácil implementación a nivel de laboratorio.

El método normalizado TFOT (Thin Film Oven Test, (ASTMD1754, 1997)) es un ensayo de envejecimiento termo-oxidativo utilizado para simular el envejecimiento a corto plazo que se da en el asfalto durante el proceso de mezcla en caliente, transporte y proceso de aplicación en la vía. Siguiendo la norma, unos 50 gr de asfalto fueron dispuestos en platos de aproximadamente 100mm de diámetro, formando capas delgadas con un espesor aproximado de 3.2mm. Estos platos se ubicaron alrededor de un eje rotatorio y fueron posteriormente mantenidos en condición estática dentro de un horno a una temperatura de 163.5°C por períodos de 5, 10, 15 y 22 horas. A pesar de que la norma establece un tiempo de sostenimiento de las muestras en el horno de 5 horas, se decidió extender los períodos de sostenimiento hasta 22 horas para evaluar el efecto de exposiciones prolongadas al proceso termo-oxidativo en el material. Las muestras termo-oxidadas fueron subsecuentemente nombradas 5T, 10T, 15T y 22T para representar muestras envejecidas mediante el método TFOT durante 5, 10, 15 y 22 horas, respectivamente. La figura 1 muestra de una manera esquemática el diseño general de ensayos de envejecimiento realizado a las muestras de material y su designación.

El otro método de envejecimiento termo-oxidativo empleado en este estudio fue el de agitación mecánica a altas revoluciones. Al someter el asfalto a agitación mecánica se logra una remoción continua de la capa superficial que se encuentra en contacto con el oxígeno del ambiente, lo cual acelera el proceso de envejecimiento del material. Para esta prueba se utilizaron

aproximadamente 150 gr de asfalto que fueron depositados en el interior de un recipiente metálico que fue posteriormente calentado hasta que el asfalto alcanzara una temperatura de 163°C, que es una temperatura superior al punto de ablandamiento del material y que permite que el material presente una baja viscosidad que permita su agitación. Una vez el material alcanza la temperatura especificada se inicia el proceso de agitación mediante la utilización de un agitador mecánico convencional de doble hélice helicoidal rotando a aproximadamente 1.800 rpm, el proceso de agitación fue continuo por períodos de tiempo de 2.5, 5, 7.5 y 10 horas para las diferentes muestras. Las muestras termo-oxidadas mediante este método fueron subsecuentemente nombradas 2.5A, 5A, 7.5A y 10A para representar muestras envejecidas mediante el método de agitación mecánica durante 2.5, 5, 7.5 y 10 horas, respectivamente (ver Figura 1).

3.3. Ensayos de propiedades físicas

Una vez efectuados los procesos termo-oxidativos, las muestras fueron sometidas a pruebas físicas convencionales como penetración, punto de ablandamiento y viscosidad Brookfield para estimar el nivel de cambio de cada una de estas características en el material.

La prueba para determinación del punto de ablandamiento fue realizada siguiendo la norma ASTM D36 (1995) en donde se utiliza el método de anillo y bola para determinar la temperatura a la cual se ablanda el asfalto. La prueba de penetración fue realizada de acuerdo con la norma ASTM D5-13 (1997) en esta se mide la penetración, en décimas de milímetro, que una aguja estandarizada alcanza en el asfalto que se encuentra a 25°C. Con esta prueba se obtiene una medida que se relaciona con la consistencia del asfalto, altos valores de penetración equivalen a materiales blandos y viceversa. La viscosidad fue medida mediante la utilización de un viscosímetro Brookfield (Modelo DV-II+, Brookfield Engineering Laboratories Inc.) siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D4402-06(2006) en donde después de calentar 8 gr de asfalto en una probeta de ensayo se evaluó la variación de la viscosidad rotacional debida a cambios térmicos a temperaturas de 100, 120, 140 y 160°C.

3.4. Pruebas de fraccionamiento SARA

Los cambios en las fracciones químicas del material luego de ser sometido a las pruebas termo-oxidativas fueron determinados mediante la utilización del método de Corbett (1969) para la separación de sus componentes por fraccionamiento SARA dependiendo de sus pesos moleculares en Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos, siguiendo la norma ASTM D4124 (2009). El ensayo se realizó mediante el método IATROSCAN, que hace un barrido sobre la muestra en el interior del escáner. La determinación de la composición química fue realizada mediante cromatografía líquida de capa delgada (TLC). Se utilizan solventes orgánicos de polaridad creciente, los cuales separan las diferentes fracciones. La cuantificación de la composición se realiza mediante un detector de ionización de llama (FID). Los resultados de la determinación de las fracciones de hidrocarburo son reportados en porcentaje en masa.

3.5. Pruebas de Espectroscopía Infrarroja

Para la determinación de los cambios en la composición química del asfalto con los diferentes niveles de termo-oxidación se empleó la técnica de Espectroscopía Infrarroja con Transformada de

Fourier (FTIR). Esta técnica permite detectar la presencia de grupos funcionales carbonilos y sulfóxidos, para establecer el grado de oxidación del material. Para la cuantificación de estos grupos funcionales se utilizó como solvente selectivo el Tricloroetileno, que permite el rompimiento de los puentes de hidrogeno, eliminando los efectos de superposición de bandas de absorción, que dificultan la evaluación cuantitativa de los grupos funcionales relacionados con el proceso de oxidación.

Para las pruebas se utilizó un equipo FTIR marca Perkín Elmer, modelo Spectrum one, en el cual se realizó el análisis de las muestras mediante el método de espectrometría líquida. Para la prueba fueron diluidos 0.5 gr de la muestra asfáltica en solvente Tricloroetileno (grado analítico), en una concentración aproximada de 2 % en volumen de asfalto. Luego se aplicó una gota de este material disuelto en una ventana de Seleniuro de Zinc de 3.2 mm de espesor que fue mantenida en reposo hasta alcanzar evaporación total del solvente. Todos los espectros fueron obtenidos mediante 16 barridos, con una resolución de longitud de onda de 4cm^{-1} , en un rango de longitudes de onda entre 4000 y 400cm^{-1} . El grado de envejecimiento por oxidación fue estudiado siguiendo los cambios en dos bandas características del espectro infrarrojo: *i*) la banda del grupo carbonilo, que se encuentra comprendida entre 1752 - 1653cm^{-1} y centrada en 1700cm^{-1} , cubriendo de esta manera la región que contiene las bandas de absorción de ácidos carboxílicos, cetonas y anhídridos; y *ii*) la banda del grupo sulfóxido que se encuentra comprendida entre 1065 - 1007cm^{-1} y centrada en 1030cm^{-1} . Las cetonas y los anhídridos se forman en envejecimiento oxidativo y los ácidos carboxílicos hacen parte de la naturaleza del asfalto, pero pueden incrementar en oxidación. Unidos estos tres grupos funcionales son los más significantes, en cuanto a su relación con el envejecimiento oxidativo. Para el análisis y cuantificación de estos grupos funcionales se calcularon y midieron las áreas de las bandas de absorción. Se utilizan las bandas de absorción en vez de las alturas para despreciar los efectos que podría tener el espesor de la muestra en el análisis (Shaopeng, et al., 2010).

Los índices de grupos carbonilo ($I_{C=O}$) y sulfóxido ($I_{S=O}$) fueron calculados a partir de la relación entre las áreas del grupo funcional y la sumatoria de las áreas en el rango de longitudes de onda entre 2000 y 600cm^{-1} medidas de valle a valle como (Lamontagne, et al., 2001):

$$I_{C=O} = \frac{\text{Area de la banda carbonilo centrada en } 1,700\text{cm}^{-1}}{\Sigma \text{Area de las bandas del espectro entre } 2,000 \text{ y } 600\text{cm}^{-1}} \quad \text{y} \quad (2)$$

$$I_{S=O} = \frac{\text{Area de la banda sulfóxido centrada en } 1,030\text{cm}^{-1}}{\Sigma \text{Area de las bandas del espectro entre } 2,000 \text{ y } 600\text{cm}^{-1}} \quad . \quad (3)$$

3.6. Análisis Microestructural

La microestructura de las muestras termo-oxidadas fue estudiada mediante la utilización de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). El equipo utilizado fue un AFM marca Nanosurf, modelo Easyscan 2. Para el análisis se tomó aproximadamente 1 gramo de cada una de las muestras de asfalto, tanto crudo como termo-oxidado, que fueron ubicadas en un porta objetos de vidrio. Luego el porta objetos con el asfalto fue calentado en un horno de convección a una temperatura de 140°C hasta lograr que el asfalto se ablandara, generando una superficie lo suficientemente lisa que permitiera la medición, pues esta técnica exige muestras con baja rugosidad superficial. Luego las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente en el interior de un recipiente hermético para evitar así la contaminación de la superficie por polvo o agentes externos. Las muestras se mantuvieron a temperatura ambiente un periodo de tiempo de por lo menos 24 horas para permitir que las estructuras alcanzaran su balance termodinámico. Las inspecciones fueron realizadas utilizando el método dinámico de no contacto, con una viga de silicio con recubrimiento de aluminio en la superficie reflectiva y una constante de rigidez nominal de 48 N/m. Se obtuvieron de las muestras imágenes topográficas y de fases que fueron posteriormente procesadas mediante el software libre WSxM, versión 6.2.

4. Resultados y discusión

4.1. Efecto del envejecimiento en las características físicas

La figura 2 presenta la variación del valor medido de penetración para las muestras termo-oxidadas tanto mediante el método TFOT como de agitación mecánica en los diferentes lapsos de tiempo estudiados. El comportamiento del material ante los dos métodos de ensayo presenta una tendencia exponencial negativa, que evidencia el efecto de la termo-oxidación en el material, haciéndolo más rígido (duro) mientras más tiempo es expuesto al proceso termo-oxidativo. El método de agitación mecánica genera un envejecimiento más acelerado en el material que el TFOT, logrando una reducción del 50% de penetración en aproximadamente 5 horas, mientras que el método TFOT toma unas 15 horas en lograr el mismo efecto. La aceleración del proceso termo-oxidativo logrado por el método de agitación mecánica es debida a la remoción continua de la capa superficial de asfalto, lo que hace que se dé un mayor contacto del material con el oxígeno ambiental.

La figura 3 presenta la variación en el punto de ablandamiento del asfalto según el tiempo de exposición a termo-oxidación. En este caso el material evidencia el efecto del envejecimiento mediante un incremento progresivo (aproximadamente lineal) del punto de ablandamiento, que es consecuente con el resultado obtenido de la prueba de penetración, pues mientras más rígido sea el material se hace más difícil lograr ablandarlo. En este caso el método de agitación también mostró ser más acelerado que el TFOT, alcanzando valores de punto de ablandamiento más elevados en tiempos más cortos de ensayo.

La volatilización (pérdida de peso) y oxidación son las dos principales causas de envejecimiento del asfalto. Entre mayor sea la pérdida de peso, se tendrá mayor endurecimiento o envejecimiento del material (Lamontagne, et al., 2001). Al medir el porcentaje en peso y la pérdida de volátiles debido a TFOT se encontró que no supera el 0.1% para las muestras con mayor tiempo de exposición en el horno (22 horas) y la pérdida de volátiles para el método de agitación mecánica fue de un máximo de 0.3% para el mayor tiempo de agitación (10 horas); esto indica que el método de agitación mecánica favorece la pérdida de componentes volátiles, lo que tiene un efecto directo en la penetración medida (Siddiqui & Ali, 1999).

La figura 4 presenta los resultados de la viscosidad Brookfield medida para las muestras termo-oxidadas en un rango de temperaturas entre 100 y 160°C. Se observa un aumento en la viscosidad a medida que se aumenta el tiempo de exposición del asfalto a los diferentes métodos de envejecimiento acelerado. La figura 5 muestra el índice de envejecimiento, que es una relación entre la viscosidad del asfalto oxidado (η_a) con respecto al asfalto crudo (η_0), lo que indica básicamente el nivel de incremento en la viscosidad del material (Jones & Kennedy, 1993). El cálculo de este índice de envejecimiento considera los cambios en la viscosidad sucedidos a una temperatura de 140°C. Se observa un incremento lineal del índice de envejecimiento para los dos métodos de ensayo, siendo nuevamente el método de agitación mecánica el que presenta un incremento más acelerado de este índice.

El proceso termo-oxidativo logrado por el método de agitación mecánica muestra ser más agresivo que el método normalizado TFOT, lográndose efectos más pronunciados en el material en una fracción del tiempo necesario para lograr el mismo efecto por el método TFOT. Una de las falencias fundamentales de los métodos experimentales encontrados en la literatura para evaluar de una manera más acelerada el proceso del envejecimiento termo-oxidativo de asfaltos (ASTMD1754, 1997), (ASTMD2872, 1997), (ASTMD6521, 2000) reside en la necesidad de utilización de equipos especializados que resultan costosos, haciendo prohibitivo su uso por parte de los fabricantes de vías o consultores. Con el método de agitación mecánica puede entonces acelerarse el proceso de envejecimiento de una manera económica y que podría ser utilizada en la práctica constructiva cotidiana.

4.2. Efecto del envejecimiento en características químicas

La tabla 2 presenta los resultados obtenidos mediante el fraccionamiento SARA tanto del asfalto crudo como de muestras representativas obtenidas de los procesos de termo-oxidación. Se encontró que en todas las muestras envejecidas se presenta un aumento en el porcentaje de asfaltenos y resinas, a la vez que se da una disminución en el contenido de aromáticos. Estos resultados, como ha sido reportado en diferentes estudios (ver por ejemplo: Read & Whiteoak, (2003); Lesueur, (2009); Petersen, (2009)) representan el movimiento de componentes desde las fracciones más no-polares hasta las más polares. Se puede concluir entonces que una fracción de los aromáticos pasó a ser parte de las resinas, que a su vez pasan a ser parte de los asfaltenos luego del proceso de envejecimiento termo-oxidativo. También se encontró un leve incremento en

el contenido de saturados que no representa una variación substancial que pueda ser considerada importante en el proceso de envejecimiento del material.

El índice de Inestabilidad coloidal propuesto por Gaestel et al., (1971) calculado para las muestras analizadas incrementa desde 0.35 hasta 0.44, lo cual no representa un cambio significativo. Este comportamiento puede ser explicado por el hecho de que este índice relaciona los constituyentes dispersados (aromáticos y resinas) con los floculados (saturados y asfaltenos) como se muestra en la ecuación 1 y según lo presentado en la tabla 2 el material luego del proceso termo-oxidativo presenta un aumento en el peso molecular de los aromáticos, esto se concluye por la disminución de esta fracción del 18 %, un aumento de las resinas del 14% y de asfaltenos del 3,74%, esto indica claramente que los cambios coloidales ocurren debido a una transformación secuencial de aromáticos a resinas y en menor medida asfaltenos. (Siddiqui & Ali, 1999).

Tabla 2. Resultados de fraccionamiento SARA para asfalto crudo y termo-oxidado.

Muestra	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfáltenos	Índice IC
Crudo	14.96	38.96	35.01	11.10	0.35
5T	14.37	38.18	35.06	12.39	0.37
22T	15.40	28.73	41.85	14.02	0.42
5A	15.40	27.26	42.15	15.20	0.44
10A	15.40	21.10	49.06	14.74	0.43

La figura 6 presenta los espectros de infrarrojo obtenidos tanto para el asfalto crudo como para las condiciones más extremas de envejecimiento termo-oxidativo de los dos métodos de ensayo (22T y 10A). Estos espectros presentan las bandas de absorción características del asfalto, como lo son las representativas de compuestos de hidrocarburos alifáticos y aromáticos que presentan bandas centradas en 300, 1400, 900 y 700 cm^{-1} (se muestran espectros solo entre 4000 y 1000 cm^{-1} para mayor facilidad de interpretación). En el recuadro de la figura 6 se hace evidente el aumento en las bandas de absorción atribuidas a la producción del compuesto carbonilo C=O en una longitud de onda de 1700 cm^{-1} y del grupo sulfóxido S=O en una longitud de onda de 1030 cm^{-1} .

El análisis del espectro de infrarrojo en la región del carbonilo en asfaltos oxidados se hace complejo debido a que la intensidad de la banda correspondiente a las cetonas se forma a 1700 cm^{-1} y está en la misma frecuencia de absorción que los ácidos carboxílicos, haciéndolos indistinguibles. La banda de absorción libre del grupo carbonilo en el ácido carboxílico (1730 cm^{-1}) está también virtualmente inmersa en el hombro de la fuerte banda de las cetonas. Los anhídridos di-carboxílicos se forman también en el envejecimiento oxidativo por la reacción del oxígeno con las cadenas adjuntas a los enlaces de carbono en los anillos aromáticos. Sus bandas de absorción a 1725 y 1765 cm^{-1} también son difíciles de observar en un espectro de infrarrojo típico. La banda de absorción a 1030 cm^{-1} , determina la formación de sulfóxidos en la oxidación. Consecuentemente, las áreas de los picos en estas dos longitudes de onda pueden ser consideradas como una medición de la concentración de los grupos carbonilo y sulfóxido, respectivamente (Lamontagne, et al., 2001). Como se muestra en la figura 7, los compuestos carbonilo y sulfóxido se forman en el

proceso de envejecimiento y su cantidad aumenta con el tiempo de exposición a termo-oxidación, evidenciándose nuevamente un mayor nivel de envejecimiento con la utilización del método de agitación mecánica. El mecanismo de oxidación del asfalto más aceptado podría ser la oxidación del metileno y la degradación de las cadenas insaturadas o sistemas de anillos naftenicos que conducen a cetonas y ácidos carboxílicos, respectivamente, como también la oxidación de tio-eteres para formar sulfóxidos (Petersen, 2009). Además, la aromatización y la escisión de cadenas puede ocurrir durante el envejecimiento oxidativo, lo cual no resulta necesariamente en la incorporación de oxígeno en el asfalto. Estas funciones formadas podrían introducir un incremento en la polaridad total del asfalto, lo cual tendría una marcada influencia en la reología del mismo (Lu & Isacsson, 2002).

4.3. Efecto del envejecimiento en la microestructura

La figura 8 presenta la microestructura del asfalto crudo obtenida mediante microscopía de fuerza atómica en modos topográficos y de fases a dos diferentes magnificaciones. En esta figura se diferencian tres fases fundamentales que son: *i)* la correspondiente a los asfaltenos o fase tipo abeja, que muestra franjas claras y oscuras de apariencia ondulada; *ii)* la correspondiente a las resinas, que se observa como la fase más clara y que rodea los asfaltenos; y finalmente *iii)* la fase más oscura y que corresponde a la matriz que soporta las demás fases, que ha sido asociada a los aromáticos y saturados.

La figura 9 presenta la microestructura del asfalto luego de haber sido sometido al proceso de envejecimiento termo-oxidativo mediante el método TFOT a 22 horas (22T), que es la condición más extrema de envejecimiento para este tipo de prueba. En esta figura se presentan imágenes topográficas y de fases a dos magnificaciones iguales a las utilizadas en la figura 8 para el asfalto crudo. Se observa que las estructuras tipo abeja (asfaltenos) aumentan su cantidad y tamaño en comparación con el asfalto crudo; igualmente se evidencia que las fases correspondientes a resinas y aromáticos no presentan una diferenciación de fases tan marcada como para el asfalto crudo (comparar figuras 8d y 9d).

La figura 10 muestra la microestructura del asfalto luego de haber sido sometido al proceso de envejecimiento termo-oxidativo mediante el método de Agitación Mecánica a 10 horas (10A), que es la condición más extrema de envejecimiento para este tipo de prueba y que mostró ser la más agresiva después de las pruebas físicas y químicas realizadas. En esta figura se presentan imágenes topográficas y de fases a dos magnificaciones iguales a las utilizadas en la figura 8 para el asfalto crudo y figura 9 para el asfalto envejecido mediante TFOT. Se observa que las estructuras tipo abeja (asfaltenos) aumentan su cantidad y tamaño en comparación con el asfalto crudo y envejecido mediante el método TFOT. Para esta muestra se evidencia igualmente un aumento de la fase correspondiente a las resinas y una disminución de la fase correspondiente a los aromáticos (comparar figuras 8d y 10d).

Se observa entonces a partir de los resultados de AFM un aumento progresivo en la densidad y el tamaño de las estructuras tipo abeja (asfaltenos) a medida que incrementa el nivel de envejecimiento. A pesar de que el envejecimiento ha sido comúnmente relacionado con el contenido de asfaltenos, según los resultados mostrados en la tabla 2 parecería que no hay una relación directa entre los resultados reportados del fraccionamiento SARA y la cantidad de estructuras tipo abeja en los asfaltos analizados, pues según el fraccionamiento SARA la cantidad de asfaltenos no incrementa sustancialmente con el envejecimiento, mientras que la microestructura observada mediante AFM evidencia un aumento considerable de asfaltenos en el material, lo que a su vez es consistente con el incremento en los valores medidos de penetración.

El incremento en el tamaño y longitud de las estructuras correspondientes a los asfaltenos encontrado en los asfaltos estudiados es contrario a lo planteado por Zhang et al. (2012) quienes sugirieron la ausencia de la estructura tipo abeja en los asfaltos oxidados, ya que esta estructura, según ellos, es disuelta por los otros dominios presentes, lo que debería impedir su visualización. Esta hipótesis resulta ser incorrecta, pues basados en los resultados medidos de grupos funcionales carbonilo y sulfóxido, se evidencia que estos grupos pasan a formar parte de las moléculas más pesadas, en este caso los asfaltenos, lo que hace que las estructuras correspondientes a estos incrementen su tamaño y número. A su vez los asfaltenos son los responsables del endurecimiento del material y su incremento en viscosidad incluso a altas temperaturas.

La figura 11 presenta la evolución en la microestructura del asfalto según el nivel y método de termo-oxidación utilizado, indicando la fase asociada a los aromáticos en color azul. Se observa que en la muestra correspondiente al asfalto crudo (Fig. 11a) la cantidad de aromáticos es relativamente pequeña y bien distribuida. Por su parte las figuras 11b-e correspondientes a asfaltos termo-oxidados mediante los métodos TFOT y Agitación Mecánica dejan ver que esta fase se agrupa en zonas más grandes, e incluso disminuye su cantidad en los niveles más agresivos de envejecimiento, como se observa en la figura 11e. La agrupación de las fases tiene una relación directa con el endurecimiento del material, pues es sabido que las fases más duras son la correspondiente a los asfaltenos, seguida de la correspondiente a las resinas que rodean a estos últimos. Al tener un incremento en las áreas de las fases más duras se dificulta el movimiento viscoso del material, lo que hace que a mayores niveles de envejecimiento el material se torne más rígido y frágil, llevando a la fractura cuando se encuentre en operación en una carpeta asfáltica.

5. Conclusiones

El envejecimiento termo-oxidativo de un asfalto comúnmente utilizado en Colombia fue estudiado experimentalmente mediante la utilización de un método estandarizado (TFOT) y un método

propuesto que consiste en someter el material a agitación mecánica a altas revoluciones mientras se mantiene a una temperatura elevada.

El método de envejecimiento mediante agitación mecánica resultó ser más agresivo que la técnica normalizada TFOT debido a que el proceso de agitación mecánica logra remover continuamente la superficie del material que está en contacto con el oxígeno del ambiente, permitiendo así una mayor interacción de este con el asfalto, creando en el material nuevos grupos carbonilo y sulfóxido, que son los responsables, en parte, del proceso de envejecimiento del material. La creación de estos grupos genera un incremento en el peso molecular de las fases o componentes fundamentales del asfalto, haciendo que parte de los aromáticos se transformen en resinas e igualmente parte de las resinas pasen a constituir los asfaltenos. De esta manera el proceso termo-oxidativo hace que los asfaltenos aumenten su densidad (número) y tamaño (peso molecular), logrando un endurecimiento y consecuente fragilización del material, que es el efecto nocivo de este fenómeno en las carpetas asfálticas y que lleva a la falla del material.

La prueba de fraccionamiento SARA de los asfaltos termo-oxidados no evidenció un efecto significativo del proceso termo-oxidativo en la cantidad de asfaltenos, contrario a los resultados encontrados mediante el análisis microestructural de los materiales mediante AFM, en donde se encontró un aumento en el número y tamaño de las estructuras tipo abeja, que son comúnmente asociadas con los asfaltenos. El análisis de fraccionamiento SARA se basa en las diferencias de pesos moleculares presentes en el material en unos rangos específicos, mientras que el proceso de envejecimiento hace que las fracciones de menor peso reaccionen, formando nuevas funciones que aumentan su peso molecular, por lo que de esta manera pasan a ser parte de la siguiente fracción en peso. Esto limita el análisis mediante la técnica SARA, pues no se alcanzan a evidenciar cambios que resultan ser más sensibles mediante la técnica de AFM y que son comprobados con las variaciones significativas en las propiedades medidas mediante las pruebas de penetración y viscosidad Brookfield.

La técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) permitió establecer un cambio en la forma y distribución de las fases del asfalto a medida que incrementa el proceso termo-oxidativo. A pesar de que los resultados obtenidos en este estudio permitieron evidenciar los cambios microestructurales que suceden en el material durante el proceso de envejecimiento, resulta clara la necesidad de un estudio más detallado sobre el efecto que tienen las propiedades específicas de cada fase y su distribución en el material, lo que llevaría a comprender de una manera más directa el efecto de estas fases en las propiedades macroscópicas del material. Sin embargo, este tema se encuentra por fuera del alcance de este trabajo y se deja planteado como tema de trabajo futuro que brindaría información relevante a la micro-mecánica de este material.

Referencias

- Apeageyi, A., 2010. Laboratory evaluation of antioxidants for asphalt binders. *Construction and Building Materials*, pp. 47-53.
- ASTMD1754, 1997. *Standard Test Method for Effect of Heat and Air on Asphaltic Materials Thin-Film Oven test*, United States: American Society for Testing and Materials.
- ASTMD2872, 1997. *Standard Test Method for Effect of Heat and Air on a moving Film of Asphalt(Rooling Thin-Film Oven Test).*, United States: American Society for Testing and Materials..
- ASTMD36, 1995. *Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus).*, United States: American Society for Testing and Materials..
- ASTMD4124, 2009. *Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fraction*, United States: American Society for Testing and Materials International.
- ASTMD4402, 2006. *Standard Test Method for Viscosity Determination of Asphalt at Elevated Temperatures Using a Rotational Viscometer*, United States: American Society for Testing and Materials.
- ASTMD5, 1997. *Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials.*, United States: American Society for Testing and Materials..
- ASTMD6521, 2000. *Standard Practice for Accelerated Aging of Asphalt Binder using a pressurized AgingVessel*, United States: American Society for Testing and Materials.
- Bardon, C., Barre, L., Espinat, D. & Guille, V., 1996. The colloidal structure of crude oils and suspensions of asphaltenes and resins. *Fuel Science and Technology International*, pp. 203-242.
- Corbett, L. W., 1969. Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalteneing, Elution- Adsorption Chromatography and Densimetric Characterization. *Analytical Chemistry*, Volume 41, pp. 576-579.
- Gaestel, C., Smadja, R. & Lamminan, K., 1971. Contribution a la Connaissance des Propriétés des Bitumens Routiers.. *Rev. Generale des Routes*, p. 85.
- Jäger, A., Lackner, R., Eisenmenger-Sittner, C. & Blab, R., 2004. Identification of four material phases in bitumen by Identification of four material phases in bitumen by. *Road Materials and Pavement Design*, pp. 9-24.
- Jäger, A., Lackner, R., Eisenmenger-Sittner, C. & Blab, R., 2004. Identification of microstructural components of bitumen by means of atomic force microscopy (AFM). *Proc Appl Math Mech*, pp. 400-401.

- Jones, D. R. & Kennedy, T. W., 1993. The asphalt model: results of the SHRP asphalt research program. Proceedings of the Conference, n° 645. *Proceedings of the Conference, Strategic Highways Research Program and Traffic Safety on Two Continents, Part Four, Gothenberg.*, p. 34.
- Lamontagne, L., Dumas, P., Mouillet, V. & Kister, J., 2001. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens. *Fuel*, pp. 483-488.
- Lesueur, D., 2009. The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Advances in Colloid and Interface Science*, pp. 42-82.
- Loeber, L., Muller, G. & Morel, J., 1998. Bitumen in colloid science: a chemical, structural and rheological approach. *Fuel*, pp. 1443-1450.
- Loeber, L. et al., 1996. New direct observations of asphalts and asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy. *Journal Microscopy*, pp. 32-39.
- Lu, X. & Isacson, U., 2002. effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Construction and Building Materials*, pp. 15-22.
- Masson, J., Leblond, V. & Margeson, J., 2006. Bitumen morphologies by phase-detection atomic force microscopy. *Journal Microscopy*, pp. 17-29.
- Masson, J., Leblond, V., Margeson, J. & Bundalo-Perc, S., 2007. Low-temperature bitumen stiffness and viscous paraffinic nano- and micro-domains by cryogenic AFM and PDM. *Journal Microscopy*, pp. 191-202.
- Mastrofini, D. & Scarsella, M., 2000. the application of rheology to the evaluation of bitumen ageing. *Fuel*, pp. 1005-1015.
- Moraes de, M., Pereira, R. & Simao, R., 2010. High temperature AFM study of CAP 30/45 pen grade bitumen. *Journal of microscopy*, pp. 46-53.
- Pauli, A., Branthaver, J., Robertson, R. G. W. & Egleston, C., 2001. Atomic force microscopy investigation of SHRP asphalts.. *ACS division of fuel chemistry*, pp. 104-110.
- Pauli, A., Grimes, A. G., Beemer, T. & Branthaver, J. F., 2011. Morphology of Asphalts, and asphalt fractions and model wax-doped asphalts studied by atomic force microscopy. *International Journal of Pavement Engineering*, pp. 291-309.
- Pauli, A. & Grimes, W., 2003. Surface morphological stability modeling of SHRP asphalts.. *ACS division of fuel chemistry preprints*, pp. 19-23.
- Petersen, J., 1993. Asphalt oxidation — an overview including a new model for oxidation proposing that physicochemical factors dominate the oxidation kinetics. *Fuel Sci Technol Int*, pp. 483-491.

- Petersen, J., 2009. *A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation*. Washington, DC: Transportation Research Board.
- Petersen, J. C., 1986. CHEMICAL COMPOSITION OF ASPHALT AS RELATED TO ASPHALT DURABILITY. *Transportation Research Board*, pp. 13-30.
- Petersen, J. C. & Ronald., G., 2011. Asphalt Oxidation Mechanisms and the Role of Oxidation Products on Age Hardening Revisited. *Road Materials and Pavement Desing*, pp. 795-819.
- Petersen, J., Robertson, R. & Harnsberger, P., 1994. *Binder Characterization and Evaluation*. Washington, DC: SHRP A-370. Strategic Highway Research Program, National Research Council.
- Read, J. & Whiteoak, D., 2003. *The Shell Bitumen Handbook*. London: Thomas Telford Publishing.
- Shaopeng, W., Guojun, Z., Zheng, C. & Zhifei, L., 2008. aboratory research on rheological behavior and characterization of ultraviolet aged asphalt. *Journal of Central South University of Technology*, pp. 369-373.
- Shaopeng, W. et al., 2009. Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen. *Construction and Building Materials*, pp. 1005-1010.
- Shaopeng, W. L. P., gang, L. & Z., J., 2010. Laboratory Study on Ultraviolet Radiation Aging of Bitumen. *journal of materials in civil engineering*, pp. 767-772.
- Siddiqui, M. & Ali, M., 1999. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts. *Fuel*, pp. 1005-1015.
- Wu, S. e. a., 2009. Influence of aging on the evolution of structure, morphology and rheology of base and SBS modified bitumen.. *Construction and building materials*, pp. 1005-1010.
- Zhang, H. L. et al., 2012. Effect of aging on the morphology of bitumen by atomic force microscopy. *Journal of Microscopy*, pp. 11-19.

Figuras

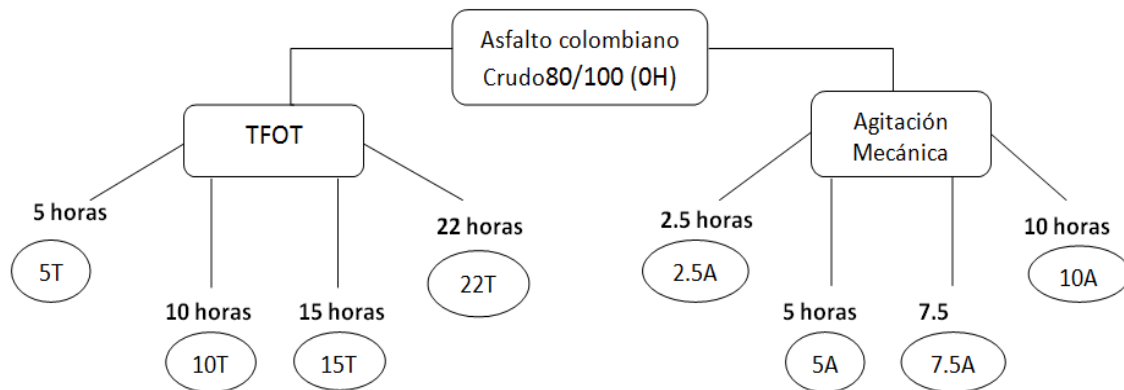


Figura 1. Esquema del diseño general de ensayos de envejecimiento termo-oxidativo realizado a las muestras de material y su designación. **T**, representa muestras termo-oxidadas mediante el método TFOT; **A**, representa muestras termo-oxidadas mediante el método de agitación mecánica.

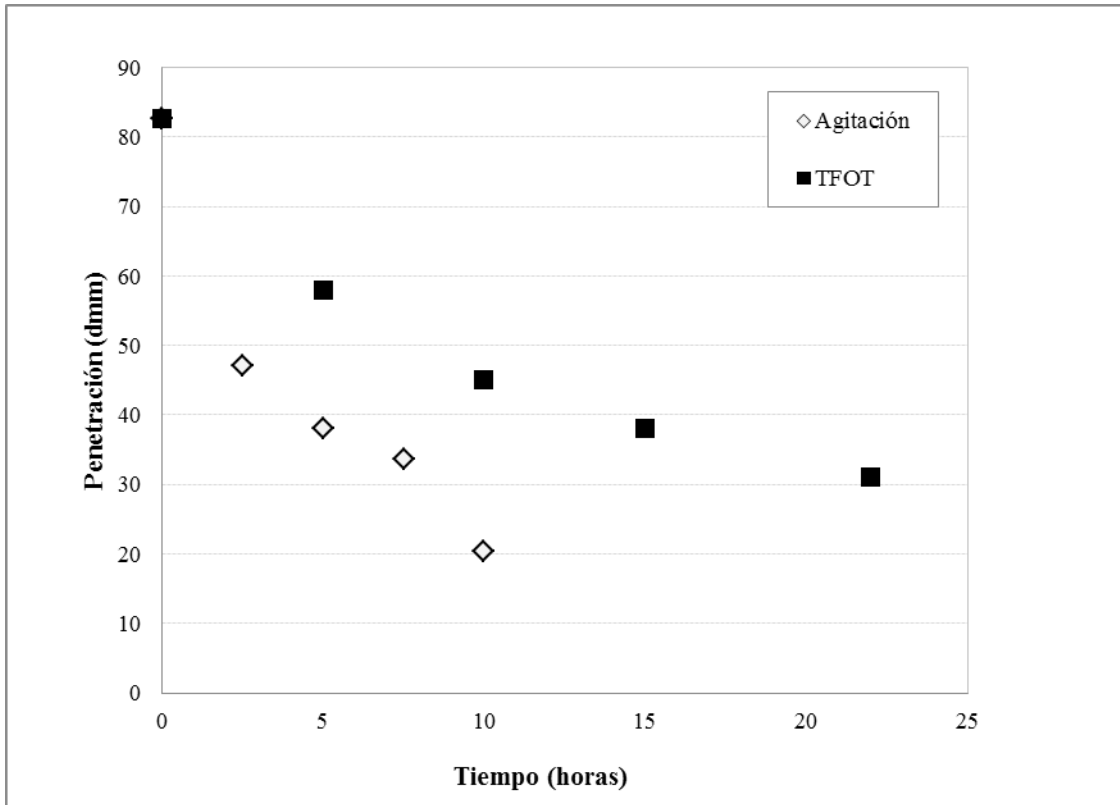


Figura 2. Efecto del tiempo de envejecimiento termo-oxidativo en la penetración del asfalto según el método empleado. Se presentan resultados para agitación mecánica (2.5A, 5A, 7.5A, 10A) y TFOT (5T, 10T, 15T, 22T).

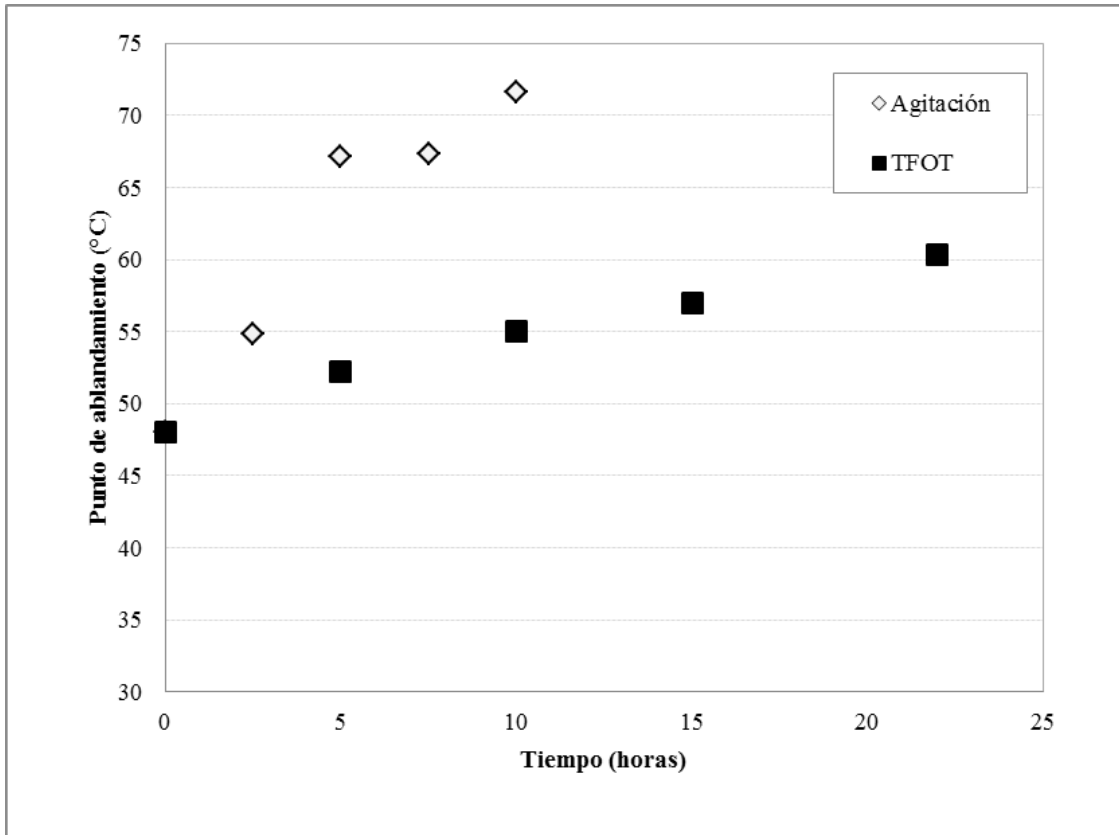


Figura 3. Efecto del tiempo de envejecimiento termo-oxidativo en el punto de ablandamiento del asfalto según el método empleado. Se presentan resultados para agitación mecánica (2.5A, 5A, 7.5A, 10A) y TFOT (5T, 10T, 15T, 22T).

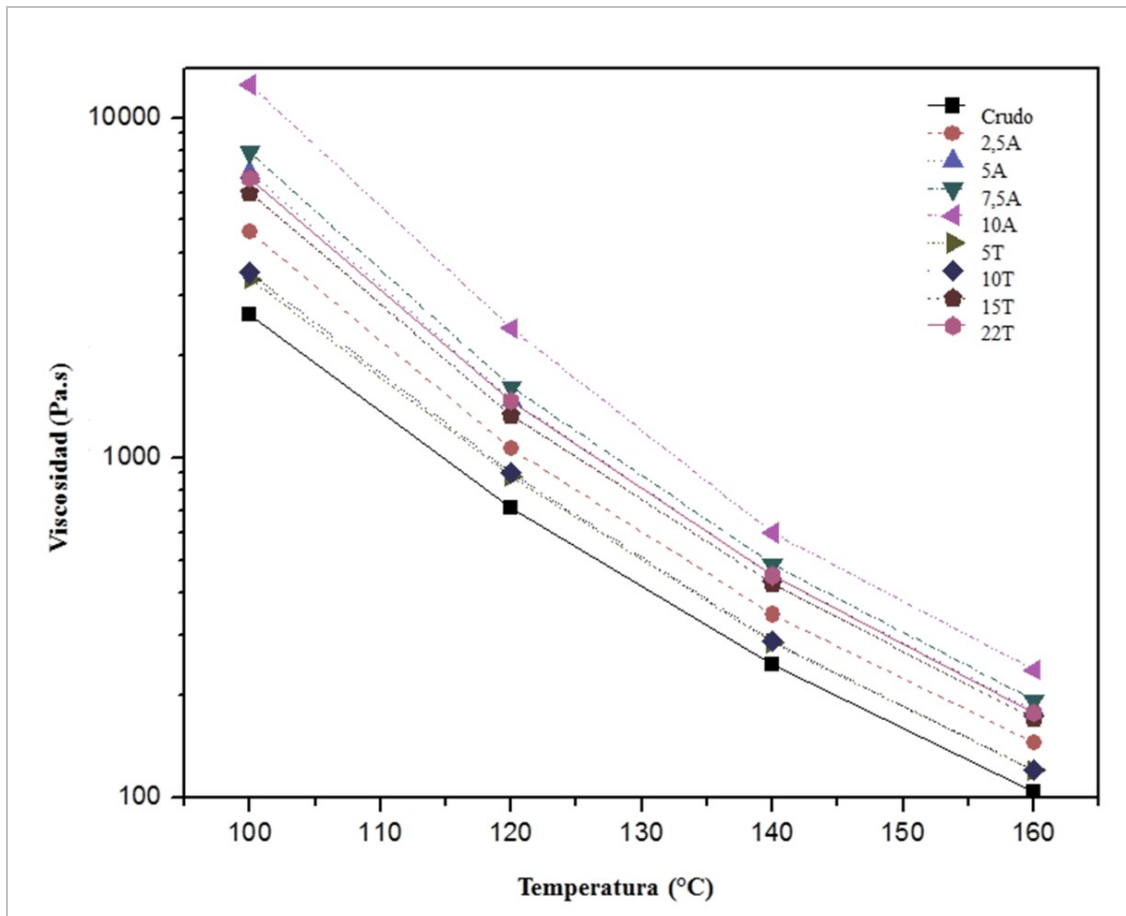


Figura 4. Efecto del tiempo de envejecimiento termo-oxidativo en la viscosidad Brookfield del asfalto según el método empleado. Se presentan resultados para agitación mecánica (2.5A, 5A, 7.5A, 10A) y TFOT (5T, 10T, 15T, 22T).

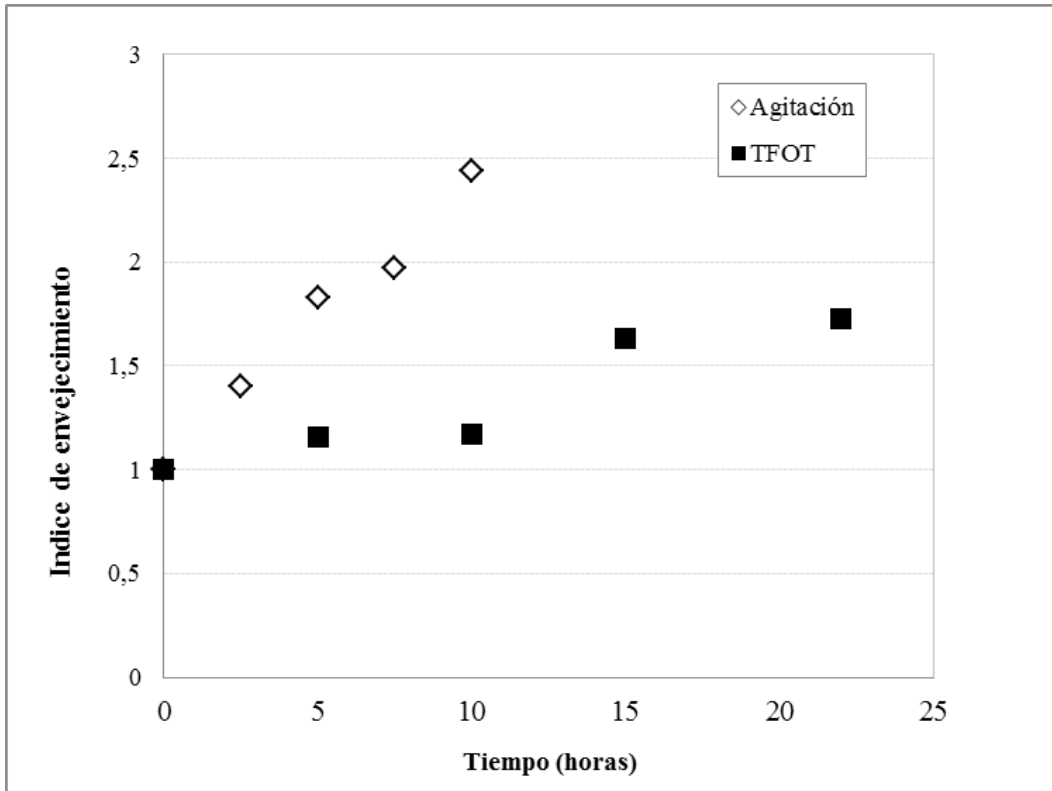


Figura 5. Efecto del tiempo de envejecimiento termo-oxidativo en el índice de envejecimiento del asfalto según el método empleado evaluado a una temperatura de 140°C. Se presentan resultados para agitación mecánica (2.5A, 5A, 7.5A, 10A) y TFOT (5T, 10T, 15T, 22T).

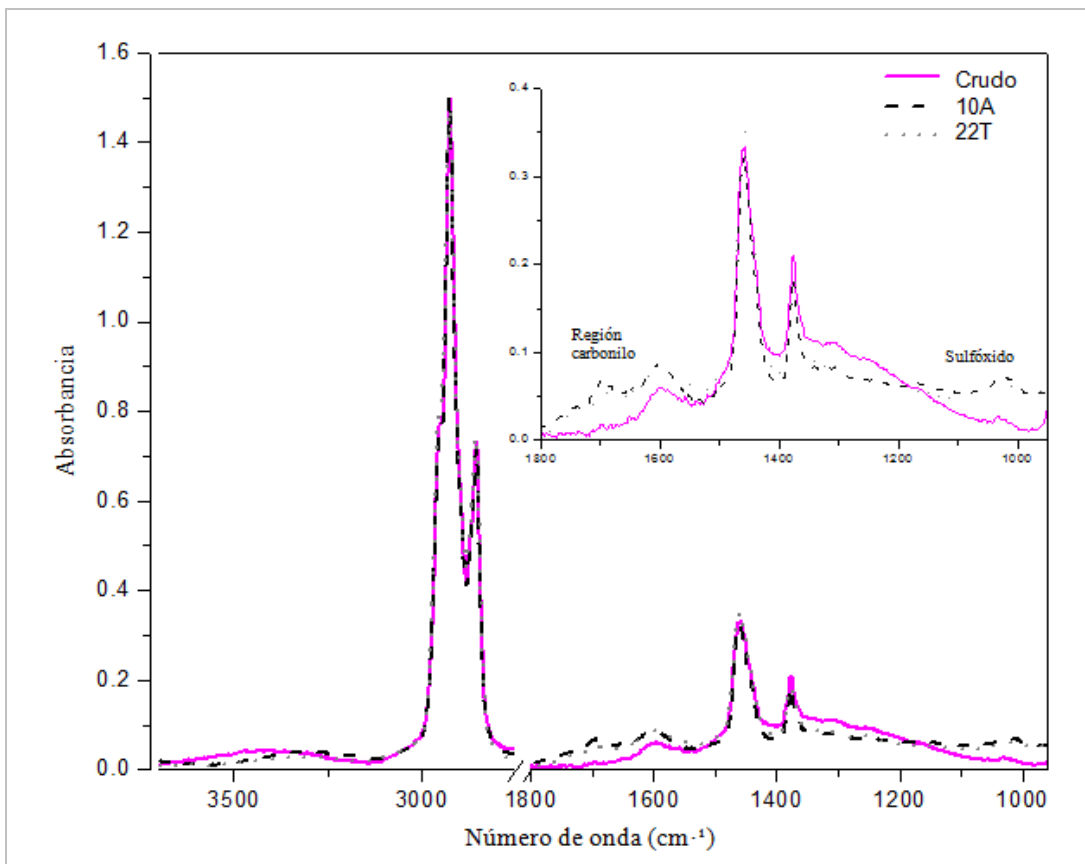
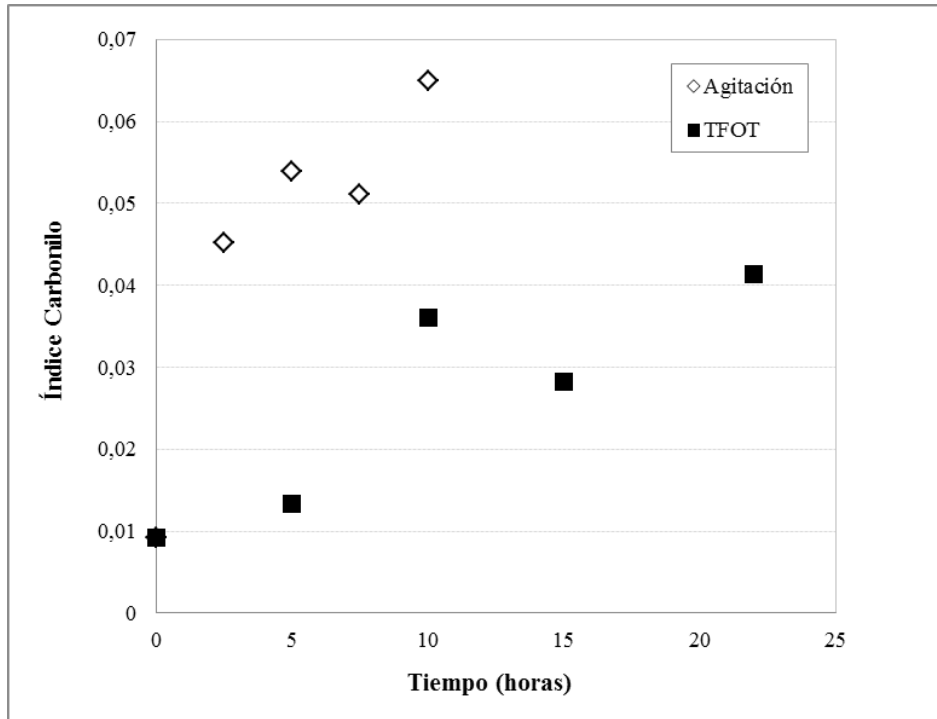
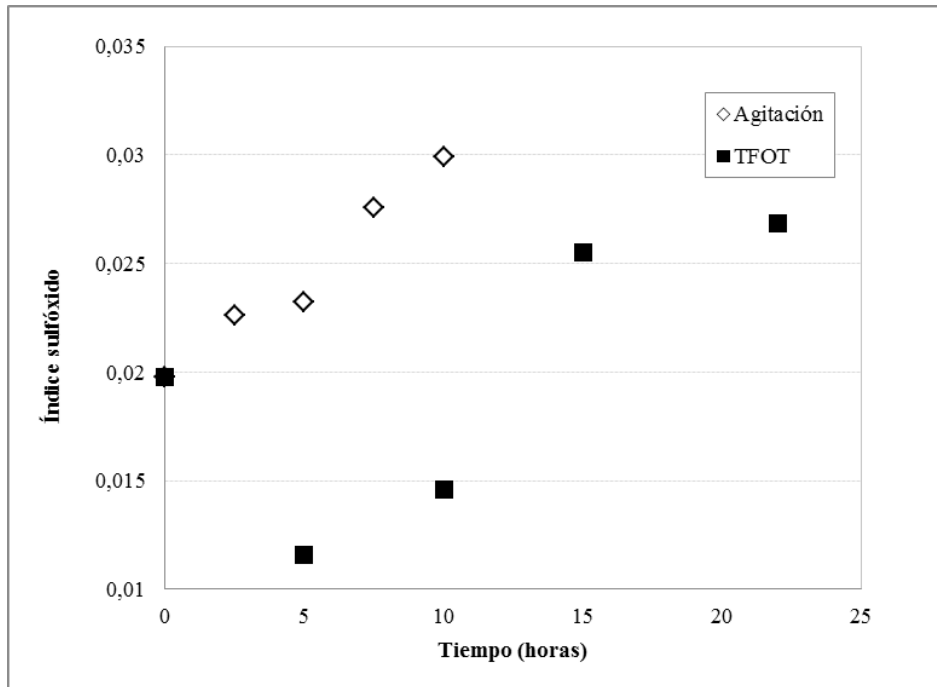


Figura 6. Espectro de infrarrojo con transformada de Fourier de asfalto crudo y asfalto termo-oxidado mediante TFOT durante 22 horas (22T) asfalto termo-oxidado mediante agitación mecánica durante 10 horas (10A). El recuadro muestra el espectro centrado entre longitudes de onda de 1800 y 900 cm^{-1} .



(a)



(b)

Figura 7. Efecto del tiempo de envejecimiento termo-oxidativo en los grupos funcionales Carbonilo y Sulfóxido. Se presentan resultados para agitación mecánica (2.5A, 5A, 7.5A, 10A) y TFOT (5T, 10T, 15T, 22T). **a)** Variación del Índice carbonilo; y **b)** Variación del índice sulfóxido.

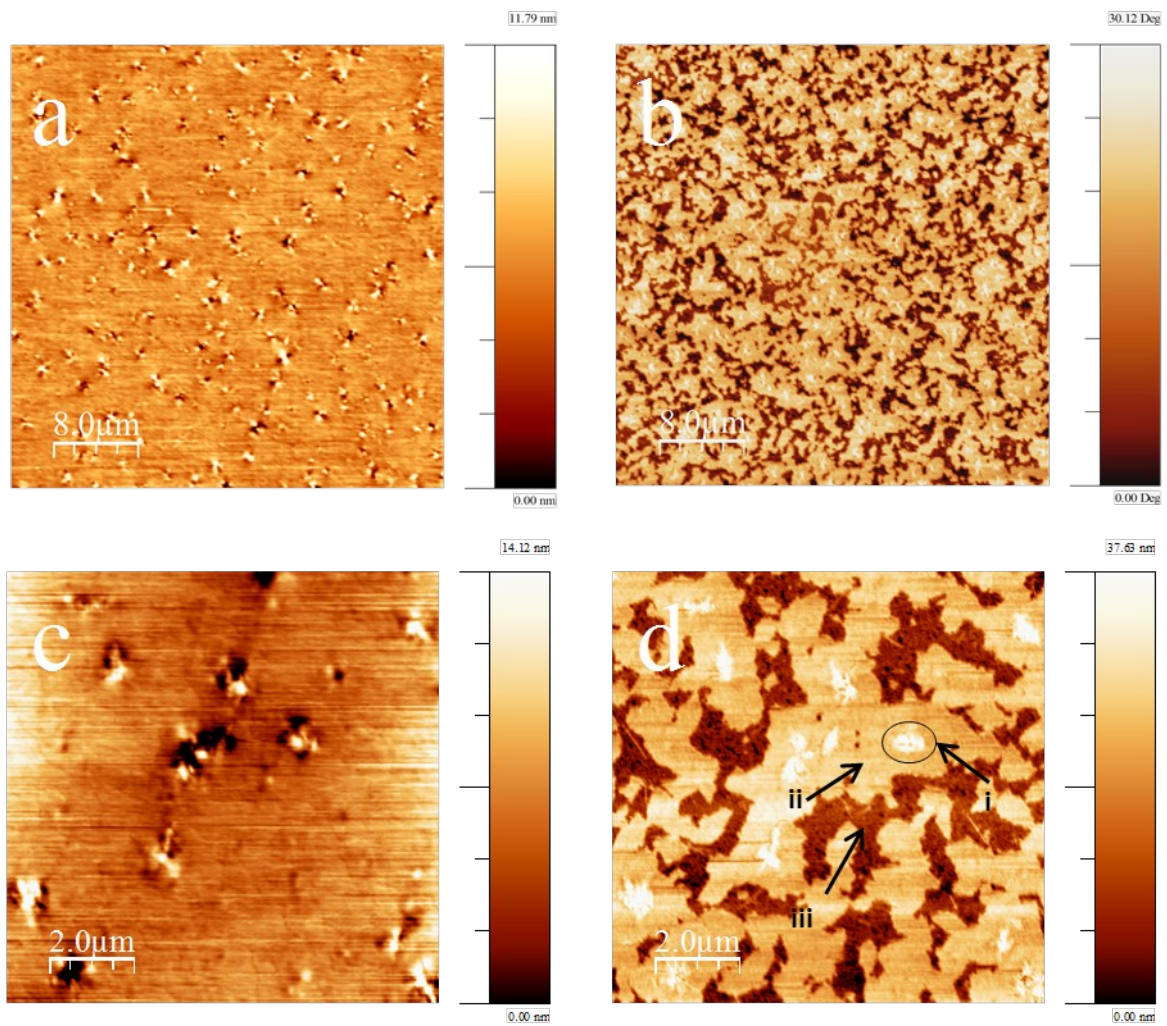


Figura 8. Microestructura del asfalto base (Crudo). **(a)** Imagen topográfica (40µm x 40µm); **(b)** Imagen de contraste de fases (40µm x 40µm); **(c)** Imagen topográfica (10µm x 10µm); y **(d)** Imagen de contraste de fases (10µm x 10µm) en donde se indican la fase correspondientes a los asfaltenos (i), la correspondiente a las resinas (ii) y a los aromáticos (iii).

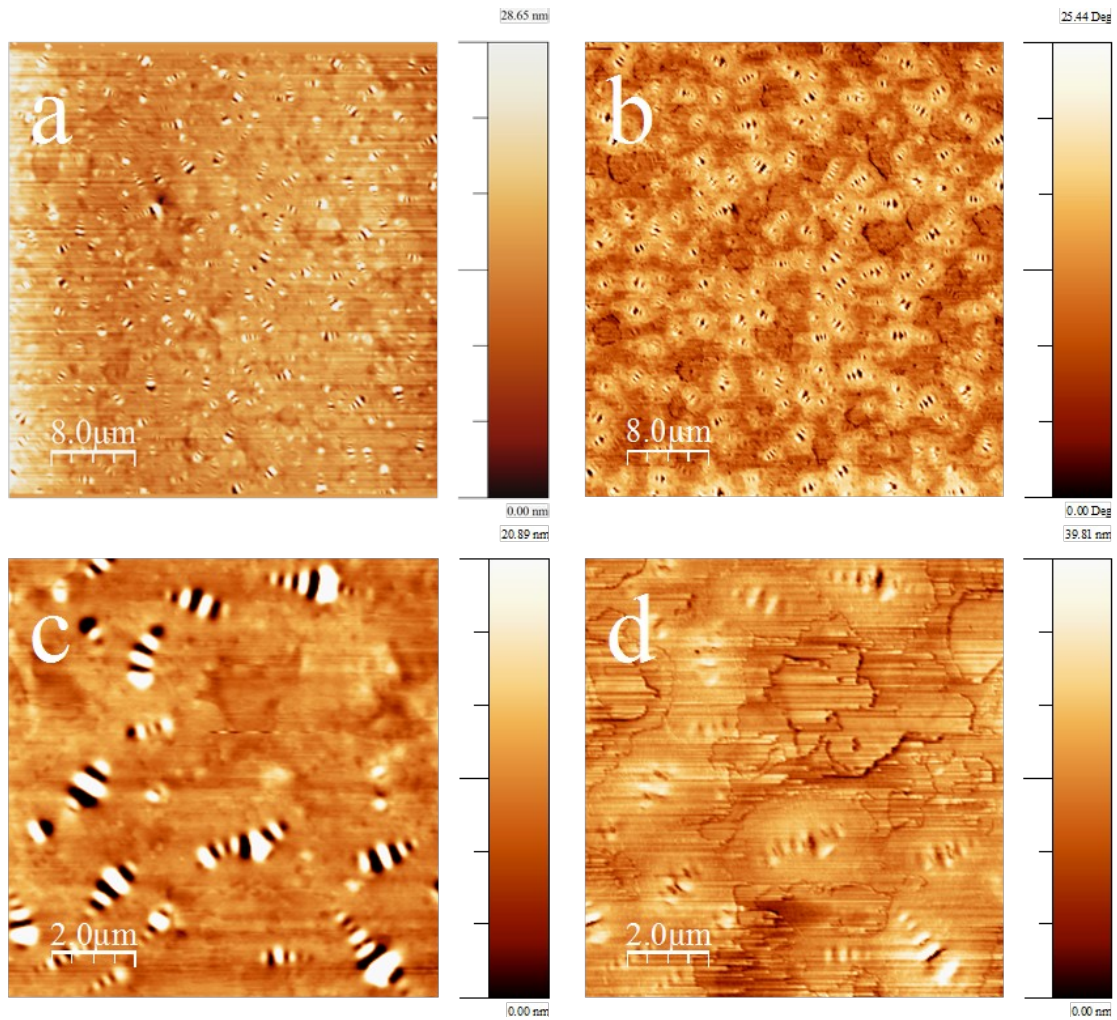


Figura 9. Microestructura delasfalto termo-oxidado mediante TFOT durante 22 horas de (22T).**(a)** Imagen topográfica (40mµx40µm);**(b)** Imagen de contraste de fases (40mµx40µm);**(c)** Imagen topográfica (10mµx10µm); y**(d)** Imagen de contraste de fases 10mµx10µm.

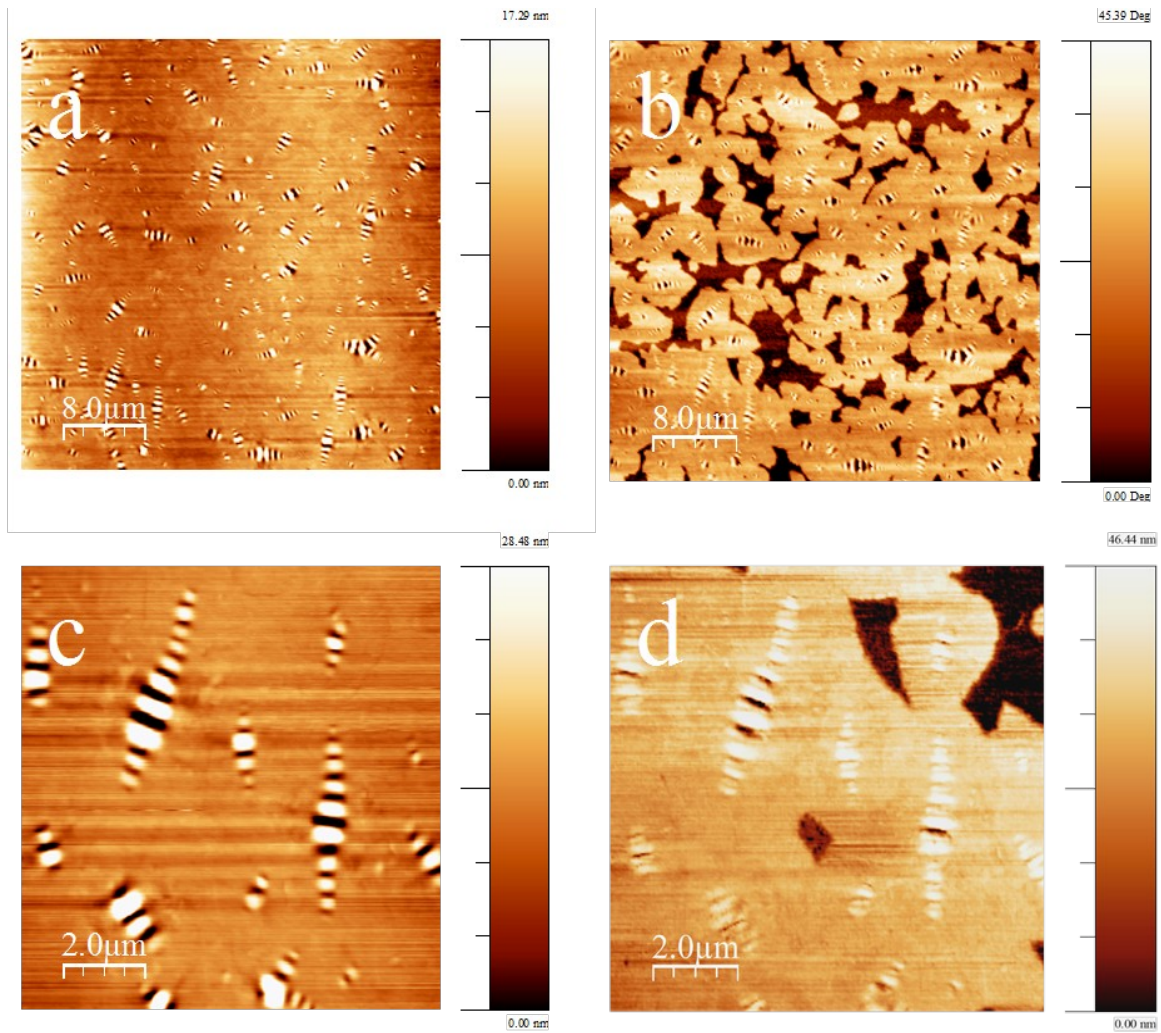


Figura 10. Microestructura delasfalto termo-oxidado mediante Agitación Mecánica durante 10 horas (10A).**(a)** Imagen topográfica ($40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}$);**(b)** Imagen de contraste de fases ($40\mu\text{m}\times 40\mu\text{m}$);**(c)** Imagen topográfica ($10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$); y**(d)** Imagen de contraste de fases ($10\mu\text{m}\times 10\mu\text{m}$).

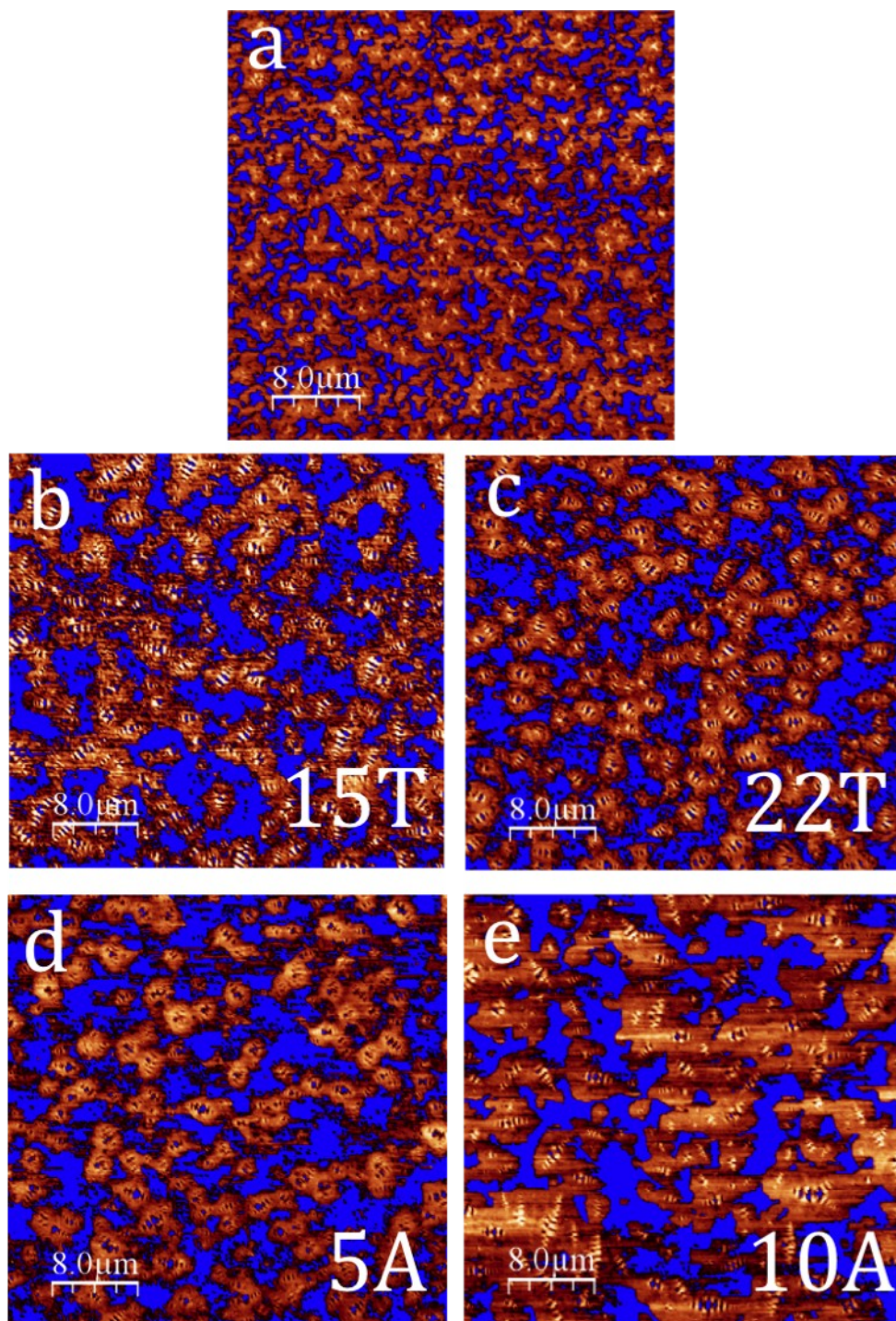


Figura 11. Evolución de la microestructura del asfalto según el método y tiempo de envejecimiento. En color azul se diferencia la fase correspondiente a los aromáticos y saturados. **(a)** asfalto crudo; **(b)** asfalto termo-oxidado mediante TFOT durante 15 horas (15T); **(c)** asfalto termo-oxidado mediante TFOT durante 22 horas (22T); **(d)** asfalto termo-oxidado mediante Agitación Mecánica durante 5 horas (5A). **(e)** asfalto termo-oxidado mediante Agitación Mecánica durante 10 horas (10A).