

EVOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DEL ASFALTO INDUCIDA BAJO TERMO-OXIDACIÓN IN SITU EN UN REO-REACTOR

THE EVOLUTION OF THE VISCOELASTIC BEHAVIOR OF THE ASPHALT INDUCED FOR THERMO-OXIDATION IN SITU IN A RHEO-REACTOR

XIOMARA VARGAS

*GEMICO-ENSIC, Francia, Grupo de Investigación en Asfaltos, GIAS, Universidad Industrial de Santander
xiomarandrea@yahoo.es*

NATALIA AFANASJEVA

Departamento de Química, Universidad del Valle, nafanasjeva@yahoo.com

MARIO ÁLVAREZ

Grupo de Investigación en Asfaltos GIAS, Universidad Industrial de Santander, malvarez@uis.edu.co

PHILIPPE MARCHAL

GEMICO-ENSIC, Francia, Philippe.Marchal@ensic.inpl-nancy.fr

LIONEL CHOPLIN

GEMICO-ENSIC, Francia, lionel.choplin@ensic.inpl-nancy.fr

Recibido para revisar Agosto 29 de 2007, aceptado Octubre 17 de 2007, versión final Noviembre 06 de 2007

RESUMEN: En este artículo se presentan los resultados del proceso de termo-oxidación de asfalto realizados por primera vez en un reo-reactor. El comportamiento viscoelástico del asfalto pudo ser representado por una ley de potencia ($G'(\omega) \sim \omega^n$, $G''(\omega) \sim \omega^1$). La variación del exponente 'n' reflejó los cambios estructurales del asfalto inducidos por el proceso de termo-oxidación. En el intervalo de frecuencia experimental y a 200 y 250°C, los módulos elástico G' y viscoso G'' mostraron una relación del tipo: $G''(\omega) \sim \omega^n$ y $G'(\omega) \sim \omega^n$, este comportamiento es equivalente a un 'gel-débil' y confirma los cambios estructurales del asfalto inducidos por el envejecimiento termo-oxidativo.

PALABRAS CLAVE: asfalto, reología, termo-oxidación, reo-reactor.

ABSTRACT: The present work presents the results of thermo-oxidation process of asphalt realized for first time in a rheo-reactor. The viscoelastic behavior of the asphalt it could be represented by a law of potency ($G'(\omega) \sim \omega^n$, $G''(\omega) \sim \omega^1$). The variation of the exponent 'n' reflected the structural changes of asphalt induced by the thermo-oxidation process. In the range of experimental frequency and to 200 and 250°C, the elastic G' and viscous G'' modules showed a relation of the type: $G''(\omega) \sim \omega^n$ and $G'(\omega) \sim \omega^n$, this behavior is equivalent to 'gel-weak' and confirms the structural changes of asphalt induced by the thermo-oxidation process.

KEYWORDS: asphalt, rheology, thermo-oxidation, rheo-reactor.

1. INTRODUCCIÓN

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.

Dos de los modelos más usados para representar y explicar el comportamiento reológico del asfalto son: el modelo coloidal y el microestructural. En el modelo coloidal el asfalto es considerado como una dispersión coloidal en la cual los asfaltenos son partículas de soluto (con un tamaño promedio de 100 nm) y las parafinas, aceites aromáticos y las resinas constituyen la fase continua llamada maltenos [1]. Las propiedades macroscópicas de esta dispersión dependen de la temperatura y de la fracción de volumen de asfaltenos [2,3]. A baja fracción de volumen de asfaltenos y a temperaturas alrededor de 60°C, el comportamiento viscoso del asfalto es esencialmente Newtoniano y la viscosidad incrementa con la fracción de volumen de las partículas de soluto de acuerdo con una ecuación del tipo Roscoe-Brinkman [1,4].

$$\eta_0 = \eta_{0,m} \left[1 - \frac{\phi_{\text{eff}}}{\phi_m} \right]^{-2.5} \quad (1)$$

Donde, ϕ_m es la fracción de volumen de empaquetamiento máximo de asfaltenos, $\eta_{0,m}$ es la viscosidad de la fase continua, los maltenos y ϕ_{eff} es la fracción de volumen efectivo de asfaltenos peptizados (el núcleo de los asfaltenos es rodeado por una capa de resinas).

A temperaturas superiores a 60°C, las partículas de soluto se difunden libremente cuando el asfalto es sometido a un esfuerzo y se presenta una competencia entre el movimiento Browniano y fuerzas hidrodinámicas, resultando en un comportamiento Newtoniano. A temperaturas

por debajo de 60°C, el movimiento de las partículas de soluto es inducido solamente por el esfuerzo aplicado y la contribución del comportamiento Browniano desaparece. Esto da lugar a un cambio drástico del comportamiento reológico del asfalto con la aparición de efectos viscoelásticos. Adicionalmente, debido a que los parámetros de la ecuación (1) dependen de la temperatura el principio de superposición tiempo-temperatura no se aplica ampliamente. Este cambio en el comportamiento reológico de los asfaltos a temperaturas cercanas a 60°C ha sido llamado relajación- α [2].

En el modelo microestructural desarrollado en el marco del programa estratégico SHRP (Strategic Highway Research Program), el asfalto es considerado como una mezcla de diversas moléculas polares y no-polares que 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 unidas a través de fuerzas débiles. Las moléculas polares interactúan y le confieren al asfalto propiedades elásticas y las moléculas no-polares contribuyen al comportamiento viscoso del asfalto y controlan sus propiedades a temperaturas bajas [5,6].

El asfalto depende fuertemente de la temperatura. A temperaturas suficientemente altas (>60°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. Además de la temperatura, la modificación y el envejecimiento también influyen en el

comportamiento reológico del asfalto. Se ha reportado para asfaltos modificados con butilmetacrilato y glicedilmetacrilato que el módulo elástico (G') varía en función de la frecuencia (ω) 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 [7]. Este mismo comportamiento reológico tipo ley de potencia ha sido observado en asfaltos modificados con estireno-butadieno-estireno a concentraciones altas así: $G'(\omega) \sim \omega^{1.3}$ y $G''(\omega) \sim \omega$ [8]. Los autores atribuyen este alejamiento del comportamiento Maxwelliano ($G'(\omega) \sim \omega^2$ y $G''(\omega) \sim \omega$) al efecto de la adición del polímero al asfalto.

En este artículo se examina cómo las propiedades reológicas del asfalto pueden ser modificadas por termo-oxidación usando un reo-reactor de manera original también denominado 'mini reactor' el cual es instalado en un reómetro y permite además de hacer un seguimiento in situ de la viscosidad bajo diferentes condiciones de termo-oxidación, la caracterización reológica del asfalto. Este trabajo tiene como objetivo profundizar en el fenómeno de envejecimiento de los materiales asfálticos desde un punto de vista reológico.

2. PARTE EXPERIMENTAL

El asfalto de penetración 70/90 usado en este estudio proviene del Complejo industrial de Barrancabermeja y se denomina CIB. Este asfalto fue sometido a envejecimiento de acuerdo con la norma ASTM D 1754 (TFOT) y se denomina CIB-TFOT.

El mismo asfalto CIB fue sometido a termo-oxidación bajo condiciones de mezclado en un reo-reactor, en el cual es posible reproducir condiciones reales de mezclado (macro-mezclado y una constante renovación de la superficie libre) y al mismo tiempo exponer la superficie libre del asfalto a una velocidad de flujo de gas constante (oxígeno) a ciertas condiciones de temperatura como: 160°C,

200°C y 250°C. Los asfaltos termo-oxidados en el reo-reactor se denominan CIB-160, CIB-200 y CIB-250 respectivamente.

El reo-reactor consiste en un recipiente cilíndrico (43 mm de diámetro y 75 ml de volumen efectivo) equipado con un agitador doble cinta helicoidal (40 mm de diámetro y 45 mm de altura). Este tipo de agitador es de espacio-cerrado y se sabe que es uno de los más apropiados para el macro-mezclado de materiales altamente viscosos, además cuenta con una buena agitación axial del material en el fondo y en el tope que asegura una permanente renovación de la superficie libre del asfalto. Esta combinación recipiente-agitador es instalado en un reómetro RDA II (Rheometric Scientific, ahora TA Instruments, USA). El recipiente es conectado al motor del reómetro y el agitador al transductor del esfuerzo. Un método analítico basado en una analogía de Couette permite el análisis cuantitativo de los datos de torque-velocidad rotacional con el fin de obtener datos reológicos 'absolutos' en esta geometría no-conventional como reogramas viscosos y espectros mecánicos [9, 10 11].

El reo-reactor fue instrumentado con un controlador de flujo másico electrónico (5850 E series, Brooks Instruments) para controlar la velocidad de flujo de oxígeno a través del horno de convección forzada del reómetro RDA II, con la cual se garantiza ambiente oxidativo.

El protocolo de la termo-oxidación en el reo-reactor fue el siguiente: 75 ml de asfalto previamente calentado a 110°C fueron introducidos en el reo-reactor, entonces, la temperatura se incrementó progresivamente hasta la temperatura de termo-oxidación seleccionada. Seguidamente se fijó una velocidad rotacional (del recipiente) correspondiente a una velocidad de corte efectiva y una velocidad de flujo de gas a través del horno de convección forzada, e inmediatamente el proceso de termo-oxidación fue puesto en marcha por un período de tiempo de 7000 segundos. La viscosidad fue registrada

durante el proceso de termo-oxidación bajo condiciones controladas de macro-mezclado. Después del proceso de termo-oxidación, la temperatura fue reducida progresivamente entre 40°C y 80°C y se realizó la caracterización reológica del asfalto termo-oxidado en el mismo reo-reactor: reograma viscoso y espectro mecánico en el dominio viscoelástico lineal del asfalto previamente determinado mediante un barrido de deformación a una frecuencia de 1 rad/s.

Adicionalmente, los asfaltenos del asfalto CIB inicial y envejecido fueron extraídos usando 100 ml de n-heptano por gramo de asfalto. La mezcla fue sometida a digestión con agitación por 1h y luego filtrada con papel filtro de 0,02 de poro. Los asfaltenos remanentes en el papel filtro fueron lavados con n-heptano hasta que el filtrado se tornó incoloro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se presenta el espectro mecánico (en el dominio viscoelástico lineal) del asfalto CIB original a 60°C obtenido en dos geometrías diferentes: platos paralelos (convencional) con un espacio entre ellos de 1 mm y la configuración del reo-reactor: doble cinta helicoidal-recipiente cilíndrico. Se observa que los datos concuerdan bien, en otras palabras, la analogía de Couette es suficientemente verificada. A esta temperatura y en el intervalo de frecuencia (ω) experimental, el asfalto CIB original alcanza la región terminal ($G'(\omega) \sim \omega^2$ y $G''(\omega) \sim \omega$, comportamiento Maxwelliano) y exhibe un comportamiento viscoso Newtoniano.

En la Figura 2, se reporta el seguimiento de la viscosidad relativa efectiva durante el proceso de termo-oxidación en el reo-reactor en presencia de oxígeno y una velocidad de corte efectiva de 300 s⁻¹. A 100°C no hay evolución de la viscosidad mientras que un incremento significativo (más del 30% a 7000 segundos) de la viscosidad es observado a 160°C. Por lo tanto, se observa que la cinética del proceso de termo-oxidación en el reo-reactor es influenciada por la temperatura y por las

condiciones de mezclado en otras palabras, por el valor impuesto de la velocidad rotacional del recipiente cilíndrico el cual corresponde a una velocidad de corte efectiva.

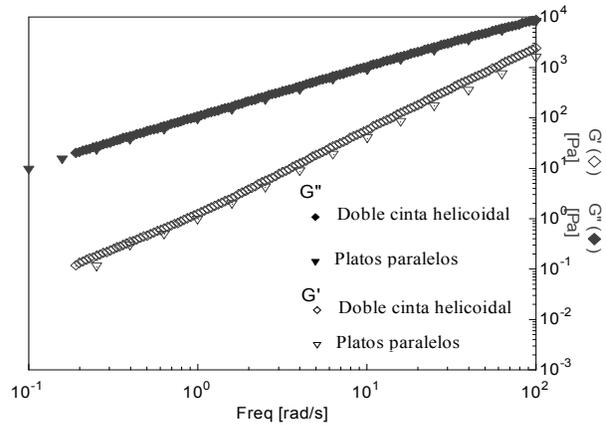


Figura 1. Comparación del espectro mecánico del asfalto CIB inicial a 60°C obtenido con la geometría platos paralelos y en el reo-reactor equipado con un agitador doble cinta helicoidal
Figure 1. Comparison of mechanical spectra of initial CIB asphalt at 60°C obtained with a parallel plates geometry and in the rheo-reactor equipped with a double helical ribbon impeller

En la Figura 3, se presenta el efecto de la temperatura de termo-oxidación en la evolución del módulo elástico G' del asfalto CIB a 40°C. Se aprecia que el envejecimiento termo-oxidativo y el descenso de la temperatura le proporcionan al asfalto un efecto 'estructurante' reflejado en el alejamiento del comportamiento terminal Maxwelliano del asfalto. En la ventana de frecuencia estudiada: $G'(\omega) \sim \omega^{1.21}$, $G'(\omega) \sim \omega^{1.16}$, $G'(\omega) \sim \omega^{0.96}$, $G'(\omega) \sim \omega^{0.87}$, $G'(\omega) \sim \omega^{0.81}$ para los asfaltos CIB-inicial, CIB-TFOT, CIB-160, CIB-200 y CIB-250 respectivamente.

Para los asfaltos CIB-200 y CIB-250 a 40°C y en el intervalo de frecuencia examinada, los módulos G' y G'' son paralelos, es decir: $G'(\omega) \sim \omega^n$ y $G''(\omega) \sim \omega^n$ (Figura 4), análogo al comportamiento de algunos polímeros observado por Winter y Chambon, también denominado criterio de Winter-Chambon en donde 'n' es un exponente crítico de relajación, siendo este un método conveniente para determinar el punto gel de los polímeros [12].

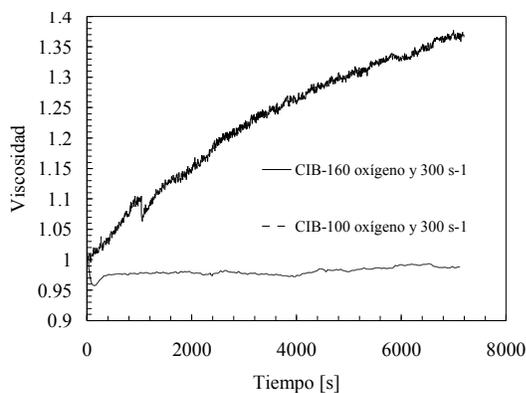


Figura 2. Comparación entre la cinética de termo-oxidación del asfalto CIB en el reo-reactor (velocidad de corte efectiva: 300 s⁻¹ y el gas usado fue oxígeno puro) a dos temperaturas 100°C y 160°C

Figure 2. Comparison between thermo-oxidation kinetics of CIB asphalt in the rheo-reactor (effective shear rate: 300 s⁻¹, and the gas used was pure oxygen) at two temperatures: 100°C and 160°C

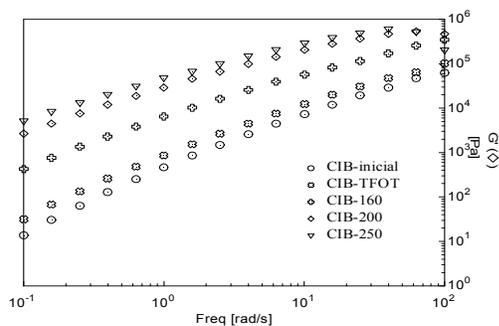


Figura 3. Módulo elástico G' como una función de la frecuencia a 40°C para el asfalto CIB inicial y muestras de asfalto CIB termo-oxidadas a diferentes condiciones

Figure 3. Elastic modulus as a function of frequency at 40°C for initial CIB asphalt and several CIB asphalts, thermo-oxidized in different conditions

Sin embargo, para el caso del asfalto CIB termo-oxidado en el reo-reactor, G'' sigue siendo mayor que G' en la ventana de frecuencia observada y no corresponde al comportamiento estricto de un gel en donde: G' > G'' en la región de meseta del espectro viscoelástico del material. Este comportamiento del asfalto puede ser denominado tipo 'pseudo gel' puesto que los módulos son paralelos en la ventana de

frecuencia estudiada a 40°C, comportamiento análogo al punto gel de los asfaltos propuesto por Winter y Chambon, pero G'' sigue siendo mayor que G'.

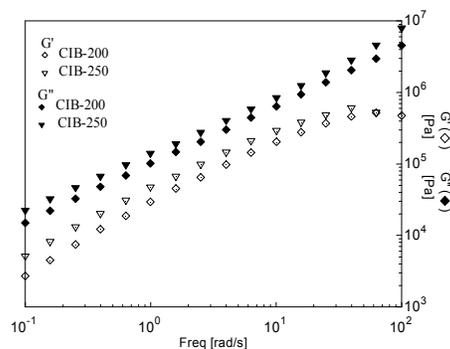


Figura 4. Comparación del espectro mecánico a 40°C del asfalto CIB termo-oxidado en el reo-reactor a 200°C y 250°C

Figure 4. Comparison of mechanical spectra at 40°C for CIB asphalts thermo-oxidized in the rheo-reactor at 200°C and 250°C

El incremento del contenido de la fracción de asfaltenos (fracción polar del asfalto), en porcentaje en peso (%w/w) de los asfaltos CIB-250, CIB-160, CIB-TFOT con respecto al asfalto CIB-inicial (8%) fue de: 16 % 12,3 % y 9% respectivamente. Lo cual demuestra un incremento del contenido de la fracción más polar del asfalto debido al envejecimiento que induce mayores interacciones moleculares las cuales explican el comportamiento reológico observado. Se resalta una marcada diferencia entre el contenido de asfaltenos del asfalto envejecido en el reo-reactor a 160°C y el asfalto CIB-TFOT.

En otras palabras, el incremento de las interacciones moleculares en el asfalto envejecido explica el comportamiento pseudo gel del asfalto.

Consecuentemente, el comportamiento tipo gel de un asfalto termo-oxidado debe relacionarse con un aumento de la conectividad de las moléculas del asfalto resultado del incremento de las interacciones moleculares, más no estrictamente con una transición de estado líquido a sólido para lo cual G' > G''.

Un aspecto que pone de manifiesto algunas debilidades del modelo micelar de los asfaltos expuesto por Leuseur [2], 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 [13]. A pesar de lo anterior, en Europa la noción de asfaltos sol o gel es ampliamente usada.

Por su parte, en el modelo microestructural 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.

La disminución del exponente 'n' a medida que la termo-oxidación se lleva a cabo a temperaturas más altas es el resultado de una mayor pérdida de fracciones volátiles, reacciones de condensación, aromatización y el incremento del contenido de compuestos polares que promueven asociaciones moleculares las cuales son reflejadas en la 'estructuración' del asfalto, en el consecuente incremento del módulo G' y en el alejamiento del comportamiento Maxwelliano o de la zona terminal en la ventana de frecuencia estudiada. En otras palabras, valores bajos de ' $n < 2$ ' se relacionan con un mayor grado de envejecimiento del asfalto.

El comportamiento observado en los asfaltos CIB-200 y CIB-250 a 40°C sugiere una vez más el alejamiento de la zona terminal del asfalto inducida por envejecimiento llevado a cabo en el reo-reactor.

En las Figuras 5 a) a d) se presenta la evolución de los módulos elástico G' y viscoso G'' para el asfalto CIB original, CIB-TFOT, CIB-160 y CIB-250 obtenidos a una frecuencia de 1 rad/s. Se observa que los módulos G'' y G' del asfalto termo-oxidado tienden a aproximarse a medida que la temperatura descende y especialmente en el asfalto CIB-250, lo que sugiere que probablemente a temperaturas más bajas (< 40°C) el asfalto termo-oxidado alcance un punto de cruce en donde $G' > G''$ hacia un estado más estructurado inducido por el proceso de termo-

oxidación. En otras palabras, una transición de la zona terminal donde $G'' > G'$ a la zona de transición a flujo o punto de cruce de los módulos G' y G'' que precede a la región de meseta donde $G' > G''$.

Con base en lo expuesto anteriormente, los modelos micelar y micro-estructural intentan explicar adecuadamente el comportamiento reológico del asfalto desde un punto de vista microscópico, puesto que la posible transición sol-gel propuesta en el modelo micelar y que puede ser relacionada con el paso de la zona terminal hacia la zona de transición a flujo en el espectro viscoelástico del asfalto envejecido observado en este trabajo, no puede ser refutada porque es posible que a temperaturas inferiores a 40°C los módulos elástico y viscoso alcancen un punto de cruce característico de los geles y adicionalmente, se observó un incremento del contenido de la fracción de asfaltenos las cuales inducen interacciones moleculares propuestas en el modelo microestructural.

Este cambio de la respuesta viscoelástica del asfalto CIB inducida por la termo-oxidación fue detectada gracias al uso del reo-reactor, ya que en el asfalto CIB-TFOT no se observaron cambios relevantes con respecto a la repuesta del asfalto CIB-160. 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. 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. Por otra parte, mediante el envejecimiento TFOT no es posible detectar la evolución reológica del material asfáltico en la misma ventana de observación, por lo tanto, las conclusiones obtenidas acerca de la durabilidad y de la respuesta reológica de los asfaltos son limitadas cuando se evalúa el asfalto mediante TFOT.

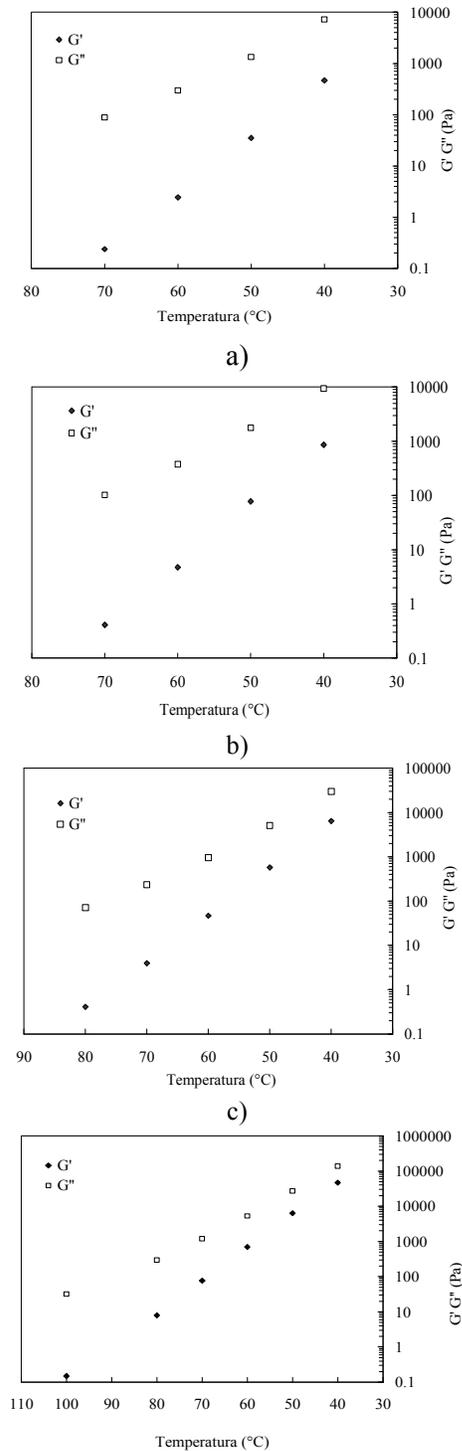


Figura 4. Evolución de los módulos G' y G'' a 1 rad/s en función de la temperatura del asfalto CIB a) inicial, b) CIB-TFOT c) CIB-160, d) CIB-250
Figure 4. Evolution of G' and G'' modulus as a function of temperature for CIB a) initial b) CIB-TFOT c) CIB-160, d) CIB-250

4. CONCLUSIONES

La respuesta viscoelástica del asfalto CIB termo-oxidado 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. 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, reflejado en la formación de un 'gel-débil' denominado en este trabajo 'pseudo-gel'.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el soporte financiero a XAV proporcionado por Instituto Colombiano para el Desarrollo de la Ciencia y la Tecnología Francisco José de Caldas-Colciencias y la Embajada de Francia en Colombia a través del programa Bonplan.

REFERENCIAS

[1] LESUEUR, D., GERARD, JF., CLAUDY, P., LETOFFE, JM., PLANCHE, JP., MARTIN, D. A structure-related model to describe asphalt linear viscoelasticity. *Journal of Rheology*, 40, 813-836, 1996.

[2] LESUEUR, D. La Rhéologie des Bitumes: Principes et Modification. *Rhéologie*, 2, 1-30, 2002.

[3] RULE, B., RAMOND, G., SUCH, C. Relations composition-structure-propriétés des bitumes routiers. *Etat des recherches au LCPC BL 148; Art 3179*, 1987.

[4] STORM, DA., SHEU, EY., BARRESI, RJ., DETAR, MM. Colloidal properties of asphaltenes in vacuum residue. *Proc. Chemistry of Bitumen*, 2, 813-841, 1991.

- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] GARCÍA-MORALES, M., PARTAL, P., NAVARRO, F.J., MARTÍNEZ-BOZA, F., GALLEGOS, C. Linear Viscoelasticity of Recycled EVA-Modified Bitumens. *Energy and Fuels*, 18, 357-364, 2004.
- [8] GIAVARINI, C., MASTROFINI, D., SCARSELLA, M., BARRÉ, L., ESPINAT, D. Macrostructure and Rheological Properties of Chemically Modified Residues and Bitumens. *Energy and Fuels*, 14, 495-502, 2000.
- [9] CHOPLIN, LIONEL., MARCHAL, PHILIPPE. Rheo-reactor for in situ Rheological Follow-up of Chemical or Physical Processes. Annual Transaction of the Nordic Rheology. Society, 7, 5-12, 1999.
- [10] AÏT-KADI, A., MARCHAL, PH., CHRISSEMANT, AS., BOUSMINA, M., CHOPLIN, L. Quantitative Analysis of Mixer-type Rheometers Using Couette Analogy. *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 80, 1166-1174, 2002.
- [11] LACOSTE, C., CHOPLIN, L., CASSAGNAU, P, Michel A. Rheology innovation in the study of mixing conditions of polymer blends during chemical reaction. *Applied Rheology*, 15,314-325, 2005.
- [12] WINTER, H.H., & CHAMBON, F. Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point. *Journal of Rheology*, 30, 367-382, 1986.
- [13] RUSSEL, W.B., SAVILL, D.A., SCHOWALTER, W.R. *Colloidal Dispersions*. Cambridge Univ. Press, London, 1992.