





Adhesion quality and rheological properties of unmodified and nano-modified asphalt residues derived from paving-heavy crude oils

Allex E. Alvarez^{*a*}, Evelyn Ovalles^{*a*}, María C. Rodríguez^{*a*}, Andrés F. Rodríguez^{*a*}, Pablo J. Castillo^{*a*}, Julia C. Rivas^{*a*}, Oscar J. Reyes-Ortíz^{*b*} & Jhon F & Rincón-Morantes^{*c*}

^a Programa de Ingeniería Civil, Universidad del Magdalena, Santa Marta, Colombia. aalvarez@unimagdalena.edu.co, eovalles@unimagdalena.edu.co, mcrodriguezgue@gmail.com, felipe.gallo96@gmail.com, jhonhcsp@gmail.com, julia.rivas.galvis@gmail.com ^b Programa de Ingeniería Civil, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá D.C., Colombia. oscar.reyes@unimilitar.edu.co ^c Programa de Doctorado en Ciencias Aplicadas, Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá D.C., Colombia. u7700110@unimilitar.edu.co

Received: July 18th, 2018. Received in revised form: April 23th, 2019. Accepted: April 30th, 2019.

Abstract

The paving-heavy crude oils (PHCO) are natural cut-back asphalts that can be used for unconventional paving solutions for low- and medium-traffic roads given their lower cost in comparison with conventional asphalt binders (i.e., produced through industrial oil refining). Despite their potential, the characterization and use of PHCO for road paving is still limited. This study focuses on assessing the adhesion quality and rheological properties of both unmodified and nano-modified asphalt residues (AR) obtained from two sources of PHOC. The results suggest that the AR offer smaller stiffness and develop asphalt-aggregate interfaces with lower adhesion quality as compared to those generated by the control conventional asphalt. In general, the nano-modifier addition led to lower stiffness values for the AR, and although it improved the adhesion in dry condition, the susceptibility to moisture damage at the asphalt-aggregate interfaces was not reduced. Future research is suggested to validate these findings by assessing asphalt mixtures.

Keywords: paving-heavy crude oil, adhesion quality, surface free energy, rheology, mastic, mineral filler, asphalt residue, pavements.

Calidad de adhesión y propiedades reológicas de asfaltos residuales, no modificados y nano-modificados, obtenidos de crudos pesados de pavimentación

Resumen

Los crudos pesados de pavimentación (CPP) constituyen asfaltos líquidos naturales que pueden ser empleados en soluciones de pavimentación no convencionales para vías de tránsito bajo y medio por su menor costo en comparación con el de cementos asfálticos convencionales (i.e., producidos mediante refinación de crudos de petróleo). A pesar de su potencial, la caracterización y el uso de CPP en pavimentación vial son aún limitados. Este estudio evalúa la calidad de la adhesión y las propiedades reológicas de asfaltos residuales (AR), no modificados y nano-modificados, obtenidos de CPP. Los resultados sugieren que los AR ofrecen menor rigidez y desarrollan interfases asfalto-agregado con menor calidad de adhesión que las generadas por el asfalto convencional de control. En general, el nano-modificador redujo la rigidez de los AR, y aunque mejoró la adhesión en seco, no redujo la susceptibilidad al daño por humedad en las interfases asfalto-agregado. Se sugiere investigación futura que valide los resultados a través de la evaluación de mezclas asfálticas.

Palabras clave: crudo pesado de pavimentación, calidad de adhesión, energía superficial libre, reología, mástico, llenante mineral, asfalto residual, pavimentos.

How to cite: Alvarez, A.E., Ovalles, E., Rodríguez, M.C., Rodríguez, A.F., Castillo, P.J., Rivas, J.C., Reyes-Ortíz, O.J. and Rincón-Morantes, J.F. Adhesion quality and rheological properties of unmodified and nano-modified asphalt residues derived from paving-heavy crude oils. DYNA, 86(209), pp. 357-366, April - June, 2019.

1. Introducción

La construcción y conservación de estructuras de pavimento de la red vial rural secundaria y terciaria (o vías de bajo y medio volumen de tránsito) de Colombia constituye un elemento fundamental para proveer condiciones adecuadas para el desarrollo territorial y la reducción de la pobreza rural [1]. No obstante, las soluciones de pavimentación tradicionales (e.g., pavimentos rígidos y flexibles convencionales) constituyen intervenciones de alto costo para muchas de estas vías, lo cual impide la materialización masiva de dichas soluciones técnicas en el país. Dadas estas condiciones, existen múltiples soluciones técnicas no convencionales, buena parte de éstas rigurosamente documentadas [2], que permiten garantizar la transitabilidad de vías secundarias y terciarias. Dentro de estas alternativas puede adicionarse la construcción de capas asfálticas (e.g., capas de rodadura y estabilizadas) empleando crudos pesados de pavimentación (CPP), cuya aplicación práctica se ha llevado a cabo en Colombia desde la década de los 90' [3-7]. Si bien en la mayor parte de estas aplicaciones se ha empleado CPP del campo Castilla (Meta), en estudios previos [4,6] también se caracterizaron otros CPP que incluyen los producidos en los campos Gavan, La Gloria, Rubiales, Carbonera, y Cedral.

Los CPP constituyen asfaltos líquidos naturales [4], más específicamente, son crudos de petróleo con alto contenido de cemento asfáltico y una proporción de solventes, extraíbles mediante destilación a presión atmosférica, del orden del 17% en volumen [4,6]. El contenido natural de solventes de un CPP le otorga manejabilidad adecuada para mezclado con agregados y compactación de esta mezcla a temperaturas menores que las empleadas para la construcción de mezclas asfálticas con cementos asfálticos (i.e., ligantes generados a través de refinación de petróleo). De esta forma, empleando el CPP como ligante asfáltico, es viable la fabricación de mezclas asfálticas no convencionales tanto en frío como en caliente [4].

De otra parte, la calidad de la adhesión desarrollada por las interfases ligante asfáltico-agregado en mezclas asfálticas de pavimentación constituye un aspecto central para garantizar su durabilidad [8]. En consecuencia, numerosos estudios han sido desarrollados en años recientes empleando mediciones de energía superficial libre (ESL)-propiedad fundamental de los materiales-para caracterizar la calidad de la adhesión en mezclas asfálticas fabricadas tanto con asfaltos convencionales [9,10] como con asfaltos modificados [9,11,12]. Por su parte, estudios previos de caracterización de CPP incluyen evaluaciones macroscópicas de calidad de adhesión (e.g., [3,6]), no obstante, a la fecha no se reporta en la literatura el análisis de adhesión, basado en propiedades fundamentales, de los asfaltos residuales (AR) obtenidos de CPP. En esta área de estudio, también existe la necesidad de caracterizar dichos AR en términos de sus propiedades viscoelásticas fundamentales, sobre las cuales la literatura publicada también es limitada.

En la última década, se han registrado progresos importantes en la modificación de cementos asfálticos empleando nano-modificadores [13]. La nano-modificación aquí evaluada busca explorar una alternativa técnica, cuya implementación puede realizarse de forma inmediata, de mejoramiento de los AR obtenidos de CPP y, consecuentemente, de mejoramiento de mezclas asfálticas fabricadas con CPP nano-modificado.

Adicionalmente, la inclusión de llenantes minerales tuvo como objeto analizar si los másticos fabricados con AR derivados de CPP presentan respuestas de calidad de adhesión similares a las reportadas previamente en asfaltos de penetración y asfaltos modificados con polímeros [14]. Específicamente, en estos materiales se reportó [14] una concentración volumétrica óptima de llenante mineral, establecida a partir del análisis de parámetros de energía derivados de mediciones de ESL de másticos y agregados.

Consecuentemente, el objetivo de este artículo es evaluar la calidad de la adhesión y las propiedades viscoelásticas de cuatro AR derivados de CPP (i.e., dos AR convencionales y dos AR modificados a partir de la inclusión de un nanomodificador) y de másticos (i.e., mezclas de asfalto y llenante mineral, o llenante) fabricados con estos AR. De esta forma, se busca establecer diferencias potenciales (evaluadas a partir de propiedades fundamentales de los materiales: ESL, módulo dinámico, ángulo de fase, y viscosidad dinámica) entre estos materiales alternativos de pavimentación y compararlos con la respuesta de un asfalto de control.

De esta forma, se espera que la información aportada en el presente estudio constituya una referencia adicional sobre las propiedades y respuesta de los AR derivados de CPP. Dicha información permite avanzar en la validación del uso de CPP como material alternativo de pavimentación para vías rurales de bajo y medio volumen de tránsito (e incluso para pavimentación de vías urbanas locales) de Colombia y de otros países que cuenten con recursos naturales similares potencialmente empleables en el mejoramiento de su infraestructura vial.

2. Materiales y métodos

La Tabla 1 presenta los AR caracterizados en el estudio, el contenido de solventes extraído del CPP para obtener el AR (i.e., cuantificado por volumen, V, y por masa, M), y la temperatura de mezclado del AR obtenido del CPP. La información detallada de los protocolos seguidos para determinar estos parámetros se presenta posteriormente.

Tabla 1.

Asfaltos residuales (AR) evaluados.		
Material asfáltico	CS (V/M) (%)	TM (°C)
Asfalto residual de CPP del campo La Gloria, o GL	16.4/12.8	75
Asfalto residual de CPP del campo La Gloria adicionado con nano- modificador, o GL NM	16.4/12.8	75
Asfalto residual de CPP del campo Castilla, o CA	16.2/12.7	115
Asfalto residual de CPP del campo Castilla adicionado con nano- modificador, o CA NM	16.2/12.7	118

Nota: CS = contenido de solventes, TM = temperatura de mezclado del AR. Fuente: Los Autores. Los dos CPP base (i.e., en condición original de producción) empleados en el estudio provienen de los campos de Castilla (Meta) (denominado CPP-CA) y La Gloria (Casanare) (identificado como CPP-GL); las muestras de estos materiales fueron suministradas, respectivamente, por Ecopetrol y Perenco Colombia Limited.

Una vez caracterizados los dos CPP base, se procedió a extraer los AR de cada uno de estos CPP, que fueron analizados sin y con adición de nano-modificador (Tabla 1), para un total de seis materiales asfálticos analizados. En la Fig. 1 se resume la metodología seguida para el análisis de los AR convencionales y nano-modificados, tomando como referencia el proceso realizado sobre el CPP de Castilla. Por otra parte, el asfalto de control empleado en el estudio es el asfalto de penetración 60-70 $^{1}/_{10}$ mm producido en la refinería de Barrancabermeja (Colombia). Este material fue seleccionado como referente, dado que actualmente es el más empleado en la construcción de pavimentos asfálticos en el país.

En este estudio se considera AR al producto obtenido después de llevar a cabo una destilación de CPP a 360 °C, en condiciones de presión atmosférica. Si bien, la obtención de cemento asfáltico es viable técnicamente al someter este AR (también denominado crudo reducido [6]) a un proceso de destilación a alto vacío, esta investigación se centró en la caracterización de los AR antes indicados. La hipótesis que subyace esta aproximación es qué al fabricar mezclas asfálticas con CPP, no se generan las condiciones—ni en campo, ni en laboratorio—que permitan la extracción de los solventes obtenibles mediante destilación a alto vacío, pero si se generan las requeridas para liberar el 100% de los solventes obtenidos mediante destilación atmosférica.

La destilación atmosférica de los CPP se llevó a cabo según el método de ensayo INV-E 723-13 (destilación de asfaltos líquidos, a 360 °C) [15]. Este método de extracción de solventes para la obtención del AR se adoptó después de evaluar las metodologías a la fecha reportadas para este fin [4,16], dado que no existen normas y especificaciones particulares para la caracterización de CPP. El contenido de solventes así obtenido para cada CPP es el presentado en la Tabla 1.



Figura 1. Metodología de caracterización de AR. Fuente: Los Autores.

Adicionalmente, las temperaturas de mezclado incluidas en la Tabla 1—empleadas para la fabricación de las probetas para medición de ESL, placas delgadas recubiertas del ligante asfáltico—corresponden a las requeridas para alcanzar una viscosidad de 170 cP. Las curvas de temperatura-viscosidad correspondientes fueron generadas empleando el ensayo de viscosidad rotacional (método de ensayo INV-E 717-13 [15]).

nano-modificador utilizado tiene El como base organosilanos escala nanométrica а y según recomendaciones del fabricante fue adicionado al 0.0625% por masa de AR. La adición directa del nano-modificador al CPP, para luego obtener por destilación el AR nanomodificado se descartó luego de observar que durante el proceso de destilación atmosférica a 360 °C se destila parcialmente el nano-modificador. Lo anterior impide controlar la proporción final de modificador incorporada al AR. Dado lo anterior: (i) la mezcla de AR y nanomodificador se llevó a cabo directamente sobre el AR-a las temperaturas de mezclado indicadas en la Tabla 1-y (ii) el contenido de solventes reportado para los AR CA y CA NM son iguales (i.e., 16.2%), así como para los AR GL y GL NM (i.e., 16.4%).

En la Tabla 2 se describen los agregados y llenantes minerales incluidos en el estudio. A excepción del agregado CIE, los restantes se usan corrientemente en la construcción de capas asfálticas de pavimentación en Colombia y fueron tomados como referencia para realizar la evaluación de calidad de adhesión con los productos asfálticos aquí analizados. El agregado CIE es un agregado marginal evaluado para la posible fabricación de mezclas asfálticasno convencionales-con CPP. La corroboración de la posibilidad de fabricar estas mezclas se encuentra fuera del alcance del presente estudio. Por otra parte, el llenante mineral 1 proviene de polvo de trituración de roca, mientras el número dos se conformó mezclando, en proporciones iguales, el llenante mineral 1 y ceniza de combustión de carbón en termoeléctrica. Tanto del polvo de trituración de roca, como de la ceniza, se tomó como llenante mineral la fracción pasa tamiz 200 (0.075 µm). El uso de este residuo de termoeléctrica tiene como fin evaluar la posibilidad de emplearlo en la fabricación de mezclas asfálticas con CPP y brindar así una opción técnica para su aprovechamiento.

Tabla 2. Agregados y llenantes minerales evaluados

Material: código	Geología		
Agregado 1: ALB	Grava, con predominio de arenisca y limolita		
Agregado 2: RUT	Cuarzo-latita, latita, y toba		
Agregado 3: RIO	Grava, con predominio de anfibolita		
Agregado 4: VILLA	Grava, con predominio de limolita, arenisca, y basalto		
Agregado 5: BCM	Grava, con predominio de arenisca y lodolita		
Agregado 6: RIS	Grava, con predominio de basalto		
Agregado 7: CIE	Caliza, con intrusiones de mármol y granodiorita		
Llenante mineral 1: F1	Caliza, con intrusiones de mármol y granodiorita		
Llenante mineral 2: F2	50% F1 + 50% ceniza		

Fuente: Los Autores.

El proceso de mezclado del llenante mineral y los
productos asfálticos también se realizó a las temperaturas de
mezclado indicadas en la Tabla 1. El llenante mineral se
precalentó por un mínimo de 6 horas y luego, el mezclado
con el producto asfáltico se llevó a cabo a 1000 rpm por 15
minutos sobre placa calentadora para garantizar temperatura
constante (i.e., durante los 10 minutos iniciales se adicionó el
llenante mineral y los últimos 5 minutos permitieron la
homogeneización del mástico). Los másticos fueron
dosificados por concentración volumétrica de llenante
mineral, VC; estas concentraciones fueron calculadas según
la ec. (1), en función de los volúmenes de llenante mineral,
V_{f} , y ligante asfáltico, V_{a} .

$$VC = \frac{V_f}{V_f + V_a} \tag{1}$$

2.1. Energía superficial libre y parámetros de energía

V

La ESL—propiedad termodinámica fundamental de los materiales—es definida como la cantidad de energía requerida para crear una nueva unidad de superficie en un material, en condiciones de vacío [17]. En este estudio se empleó la teoría de Good-Van Oss-Chaudhury [18], que plantea que la ESL total de un material, Γ , se puede expresar a partir de: (*i*) la componente no polar (Γ^{LW})—o componente Lifshitz-van der Waals—, y (ii) la componente polar, que a su vez se puede descomponer en las componentes monopolar acida (Γ^+) y monopolar básica (Γ).

La determinación de las componentes de ESL de los CPP, AR, asfalto de control, y másticos se llevó a cabo empleando el método de la placa Wilhelmy, según el protocolo de ensavo descrito por Hefer et al. [8]. En el ensayo se determinaron los ángulos de contacto de cuatro líquidos de prueba-agua, glicerina, etilenglicol, y formamida-con cada producto asfáltico y a partir de estos ángulos se calcularon las componentes de ESL. Estas mediciones se realizaron a 25 °C, excepto para el CPP-CA, el AR-Gloria sin nano-modificador y los másticos fabricados con este AR sin nano-modificador; en estos casos, las mediciones se llevaron a cabo a 17 °C debido a la imposibilidad de mantener a 25 °C el recubrimiento de las placas de ensayo-dada la baja viscosidad del AR-durante el tiempo de evaluación (16 a 24 horas bajo temperatura y humedad relativa controladas). Para el CPP-GL no fue posible determinar la ESL a 25 °C ni a 17°C dado que su baja viscosidad imposibilitó la obtención de probetas de ensayo.

Las componentes de ESL de los agregados se determinaron empleando el equipo de adsorción universal (USD, por su sigla en inglés) de acuerdo con el método de ensayo validado previamente por Bhasin y Little [17]. Los gases de prueba, utilizados para establecer las isotermas de adsorción en este ensayo, corresponden a: *n*Hexano, MPK (methyl propyl ketone), y vapor de agua. Estos gases fueron seleccionados a partir de recomendaciones previas [17].

Tabla 3.	
Parámetros de	e energía

Ecuación		Unidad
$W_{AS}^{seco} = 2\sqrt{\Gamma_A^{LW}\Gamma_S^{LW}} + 2\sqrt{\Gamma_A^+\Gamma_S^-} + 2\sqrt{\Gamma_A^-\Gamma_S^+}$	(2)	(J/m^2)
$W_{WAS}^{h\acute{u}medo} = \gamma_{WA} + \gamma_{WS} - \gamma_{AS}$	(3)	(J/m^2)
$ER_1 = \frac{W_{AS}^{seco}}{W_{WAS}^{húmedo}}$	(4)	
$EP_2 = \left \frac{W_{AS}^{seco}}{W_{AS}^{seco} - W_{AS}^{húmedo}} \right $	(5)	

Fuente: Los Autores.

En la Tabla 3 se presentan los parámetros de energía evaluados para cuantificar la calidad de la adhesión desarrollada en las interfases ligante asfáltico-agregado y mástico-agregado: trabajo de adhesión en seco, W_{AS}^{seco} , trabajo de adhesión en húmedo, $W_{WAS}^{húmedo}$, índice ER_1 [19], e índice EP_2 [20]. Estos parámetros se derivan de las componentes de ESL del ligante asfáltico—y másticos—(subíndice A), agregados (subíndice S), y del agua (subíndice W).

La energía interfacial, γ_{ij} , (J/m²), requerida para el cálculo del trabajo de adhesión en húmedo—ec. (3)—se calculó según la ec. (6), a partir de las componentes de ESL de los ligantes asfálticos, agregados, y del agua.

$$\gamma_{ij} = \Gamma_i + \Gamma_j - 2\sqrt{\Gamma_i^{LW}\Gamma_j^{LW}} - 2\sqrt{\Gamma_i^+\Gamma_j^-} - 2\sqrt{\Gamma_i^-\Gamma_j^+}$$
(6)

En la sección de análisis y resultados se discute el significado físico de estos parámetros de energía y su correlación con el desempeño de mezclas asfálticas.

2.2. Propiedades reológicas

La caracterización reológica incluyó la determinación de las propiedades viscoelásticas lineales de los materiales asfálticos (i.e., módulo dinámico de corte y ángulo de fase) y la viscosidad de cortante. Estas pruebas se realizaron, empleando un reómetro de corte dinámico TA Discovery HR-2, con base en el método de ensayo AASHTO T 315-12 [21]. En el ensayo, desarrollado a deformación controlada del 10%, se evaluó la respuesta de los materiales a temperaturas entre 10 y 60 °C, con incrementos de 10 °C y frecuencias variando entre 1 y 30 Hz, con incrementos de 1 Hz.

3. Resultados y análisis

A continuación, se presentan los resultados de calidad de adhesión y propiedades reológicas de los materiales analizados.

3.1. Calidad de adhesión

La Fig. 2 presenta los valores de trabajo de adhesión en seco y húmedo de las combinaciones del agregado RIS adoptado para ejemplificar los resultados obtenidos con los siete agregados evaluados—con: (*i*) el asfalto de control (CR) y los AR (GL, GL NM, CA, y CA NM)—concentraciones volumétricas iguales a cero— y (*ii*) los másticos producidos al mezclar cada ligante (CR, GL, GL NM, CA, y CA NM) con los dos llenantes minerales analizados (F1 y F2). Adicionalmente, se incluye el trabajo de adhesión cuantificado para el CPP CA a 17 °C.

Altos valores de trabajo de adhesión en seco denotan interfases con alta resistencia a la fractura, que conllevan a alta resistencia a la fatiga [22]. Por su parte, valores absolutos baios de trabaio de adhesión en húmedo identifican interfases asfalto-agregado con baja susceptibilidad al daño por humedad. En primer lugar, teniendo en cuenta las diferencias obtenidas entre los trabajos de adhesión reportados para: (i) el CPP-CA (basado en mediciones de ESL a 17 °C) y (ii) los cuatro AR (VC igual a cero) y los ocho másticos fabricados con estos AR, se concluye que la evaporación de solventes del CPP es fundamental para mejorar la calidad de la adhesión con el agregado-incrementar el valor de trabajo de adhesión en seco y disminuir el trabajo de adhesión en húmedo-. Según investigación previa [23], el trabajo de adhesión en seco se incrementa linealmente al disminuir la temperatura, por tanto, de ser viable la comparación de todos los materiales a 25 °C, sería esperable un incremento en las diferencias inducidas por la pérdida de solventes en comparación con las que se aprecian en la Fig. 2.

En relación con el efecto del llenante mineral, los resultados obtenidos con los dos llenantes y los siete agregados analizados sugieren que es posible establecer una concentración volumétrica óptima al combinar estos materiales y los AR de CPP.

Con esta concentración se maximiza el trabajo de adhesión en seco y se minimiza el valor absoluto del trabajo de adhesión en húmedo para cada combinación AR-agregado (ver Fig. 2). Estas respuestas son coincidentes con las reportadas en literatura reciente para asfaltos de penetración y asfaltos modificados con polímeros [14] y podrían permitir la optimización del diseño de mezclas asfálticas con CPP desde el punto de vista del contenido de llenante mineral a especificar en la granulometría de diseño.

En la Fig. 3 se resumen los valores óptimos de trabajo de adhesión en seco y húmedo para todas las combinaciones de materiales analizadas, así como las concentraciones volumétricas (VC) con las que se obtuvo la respuesta óptima de las interfases AR-agregado. Dichas concentraciones son



Figura 2. Valores de trabajo de adhesión (a) en seco y (b) en húmedo de las combinaciones del agregado RIS con el asfalto de control y los AR. Fuente: Los Autores.

específicas (i.e., variando en función del AR y el llenante mineral empleado, pero de valor común para los diferentes agregados) y para los materiales evaluados fluctúan entre 0.10 y 0.25, rango que coincide de cerca con el reportado en investigación previa para asfaltos de refinación (i.e., asfaltos de penetración) y asfaltos modificados con polímeros [14].



Figura 3. Valores óptimos de trabajo de adhesión en seco y húmedo. Fuente: Los Autores.

No obstante, las interfases generadas con los AR no alcanzan los valores de trabajo de adhesión en seco desarrollados por el asfalto de control (ver Figs. 2 y 3); esta menor resistencia a la fractura se registra aún en el caso de los AR obtenidos a partir del CPP-GL y no nano-modificados (i.e., combinaciones GL-F1 y GL-F2), que fueron evaluados a 17 °C. Tal como antes se indicó, el trabajo de adhesión en seco se incrementa al disminuir la temperatura [23]. Dado lo anterior, es esperable que las diferencias entre la respuesta del asfalto de control y los AR derivados del CPP-GL, así como con sus respectivos másticos, se incremente al realizar la comparación de todos estos materiales a 25 °C. Debido a lo anterior, tampoco es viable realizar la comparación directa entre la respuesta de los AR derivados de los CPP-CA y CPP-GL no nano-modificados.

La comparación de las respuestas registradas para los AR y los másticos evaluados sugiere que el orden relativo de calidad de adhesión desarrollada ubica en primer lugar al asfalto de control, luego el GL NM y con menor resistencia a la fractura las combinaciones asfalto-agregado que incluyen los AR CA y CA NM.

Al evaluar el trabajo de adhesión en húmedo, las respuestas de todos los AR denotan mayor susceptibilidad al daño por humedad que la calculada para el asfalto de control, tal como antes se discutió, la comparación directa de las respuestas de los AR-GL está limitada por la temperatura a la que fue medida su ESL. Posteriormente, basado en los índices ER_1 y EP_2 , se presenta discusión adicional sobre la susceptibilidad al daño por humedad de los materiales evaluados.

Con respecto a la adición del nano-modificador, con base en los datos presentados en las Figs. 2 y 3 se puede apreciar que su efecto sobre la resistencia a la fractura—datos de trabajo de adhesión en seco—de las interfases del AR CA no fue positivo. No obstante, para las interfases del AR-GL se presentó un efecto positivo al incrementarse su trabajo de adhesión en seco después de adicionar el nano-modificador. En términos de la susceptibilidad al daño por humedad, dadas las características del nano-modificador, el comportamiento esperado es su reducción. No obstante, para las combinaciones de materiales evaluadas no se reportó esta respuesta tras la adición del nano-modificador.

La Fig. 4 presenta los valores de los índices ER_{1 v} EP₂. Para identificar la resistencia al daño por humedad de mezclas asfálticas en caliente, Bhasin [19] sugirió tres categorías, a saber: mezclas con baja, media, y alta resistencia al daño por humedad, que se asocian, respetivamente, con valores del índice ER₁ entre 0 y 0.5, 0.5 y 1.5, y mayores a 1.5 [19]. Estos valores se adoptan aquí como guía preliminar para comparar la respuesta del asfalto de control y los AR. No obstante, a través de investigación futura es recomendable establecer valores específicos para la clasificación de mezclas fabricadas con AR. Los resultados obtenidos sugieren que las combinaciones de materiales que incluyen el asfalto de control y los dos llenantes minerales analizados se caracterizan por desarrollar media y alta resistencia al daño por humedad con los siete agregados. De otra parte, en términos del índice ER₁, los AR derivados del CPP-GL desarrollan mayoritariamente resistencias medias,

mientras que los AR obtenidos a partir del CPP-CA conllevan a bajas resistencias al daño por humedad.

Altos valores del índice EP2 identifican interfases con bajo potencial de daño por humedad. Adicionalmente, según Hamedi y Nejad [20] el índice EP₂ presenta una correlación fuerte con la resistencia a tracción indirecta-ampliamente empleada para evaluar la resistencia al daño por humedad en mezclas asfálticas—. Los resultados del índice EP₂ (Fig. 4b) son consistentes con los obtenidos para el índice ER1 en términos del orden relativo de susceptibilidad al daño por humedad que se puede establecer para las combinaciones de materiales (i.e., alta susceptibilidad al daño por humedad para las combinaciones de CA, intermedia para las de GL, y baja para las del asfalto de control). Adicionalmente, a partir de los datos incluidos en la Fig. 4 se aprecia que los llenantes minerales empleados no generan cambios que conlleven a modificar la clasificación antes citada, por lo cual el mayor efecto sobre la calidad de la adhesión recae en este caso en las características de los ligantes.



Figura 4. Valores del índice (a) $ER_1 y$ (b) EP_2 . Fuente: Los Autores.

Las discrepancias entre los parámetros de energía reportados para los AR CA y GL provienen de las diferencias en sus componentes de ESL (no presentadas por limitaciones de espacio), las cuales a su vez están asociadas con diferencias en la composición química de los ligantes [24] y probablemente con el tipo y cantidad de solventes aún presentes en los AR.

3.2. Propiedades reológicas

En las Figs. 5a y 5b se combinan en forma de diagrama negro ("black diagram" [25]) los valores de módulo dinámico y ángulo de fase evaluados, respectivamente, para los CPP y los AR, incluyendo además la respuesta del asfalto de control (CR). En primer lugar, los resultados incluidos en estas dos figuras permiten la comparación cuantitativa del incremento de rigidez del ligante asfáltico obtenido al permitir la pérdida de solventes que diferencia los CPP de los AR. Este incremento de rigidez puede alcanzar dos órdenes de magnitud para el CPP CA, por lo cual se podría reflejar a nivel de cambios en la rigidez de mezclas asfálticas fabricadas con este CPP. Dado lo anterior, se sugiere investigación futura que valide estos posibles cambios a partir de la evaluación de mezclas fabricadas con CPP con contenido variable de solventes.

Adicionalmente, las diferencias entre la rigidez del CPP-CA y el CPP-GL varían entre uno y dos órdenes de magnitud y al comparar los respectivos AR (CA y GL) las diferencias varían entre uno y tres órdenes de magnitud según la temperatura y frecuencia de ensayo. Estas discrepancias están probablemente asociadas a las diferencias en composición química de los AR y al tipo y cantidad de solventes remanentes en éstos. Por otra parte, las diferencias inducidas por el nano-modificador sobre los AR fue menor a las antes discutidas y en general con efecto negativo (i.e., reducción de la rigidez).

En todos los casos, la rigidez de los AR de los CPP fue menor que la del asfalto de control. Estos resultados son esperables dada la presencia de solventes—extraíbles solo por destilación a alto vacío—en los AR. En este caso, las diferencias también se ubican entre uno y dos órdenes de magnitud al comparar el asfalto de control con el AR CA y hasta en tres órdenes de magnitud al compararlo con el AR GL.

Valores del ángulo de fase cercanos a 90° se asocian con materiales con respuesta puramente viscosa, mientras valores cercanos a 0° denotan respuesta elástica. En los productos asfálticos evaluados, los mayores cambios en el valor del ángulo de fase se asocian con la pérdida de solventes que diferencia los CPP de los AR. Sin embargo, en el caso del CPP-CA los ángulos de fase de su AR (CA) llegan a alcanzar valores menores que los del CPP base. Por el contrario, en el AR GL se da un incremento importante de los ángulos de fase (para el que fluctúan entre 14 y 90°) en comparación con su CPP base (para el que varían entre 78 y 90°). Estas respuestas de los dos CPP y sus respectivos AR denotan nuevamente las diferencias en la composición química de los dos CPP estudiados.

Los resultados de viscosidad dinámica a 60 °C (Fig. 6) proporcionan una indicación de la respuesta diferencial de los materiales asfálticos evaluados a la máxima temperatura de servicio esperada. Los resultados correspondientes permiten concluir que el efecto del nano-modificador sobre la viscosidad dinámica es mínimo, a diferencia del efecto que genera la pérdida de solventes del CPP. Adicionalmente, las diferencias en la viscosidad dinámica entre los AR CA y GL alcanzan nuevamente dos órdenes de magnitud. Estas respuestas podrían conllevar a diferencias en la resistencia a deformación permanente en las mezclas fabricadas con estos CPP, por lo cual también es recomendable adelantar investigación futura para valorar este aspecto.



Figura 5. Diagrama negro de (a) astalto de control y CPP y (b) astalto de control y AR. Fuente: Los Autores.



Figura 6. Valores de viscosidad dinámica a 60 °C. Fuente: Los Autores.

Finalmente, con el fin de ilustrar la rigidez de los asfálticos evaluados en una condición materiales representativa para el diseño de vías terciarias, en la Fig. 7 se presentan los valores de módulo dinámico de los materiales asfálticos evaluados para una frecuencia de 5 Hz (velocidad aproximada de vehículo de 30 km/h). Esta velocidad fue adoptada como referencia teniendo en cuenta que para vías terciarias la velocidad de diseño de tramos homogéneos recomendada por INVIAS [26] fluctúa entre 20 y 40 km/h (i.e., en función del tipo de terreno). Estos resultados sustentan notables diferencias (hasta de 6 órdenes de magnitud a 10 °C) entre la rigidez del asfalto de control, la del AR CA y la del AR GL bajo las condiciones de frecuencia de carga típicas de una vía terciaria.

No obstante, en un estudio paralelo de los autores actualmente en desarrollo, en el que se fabricaron mezclas asfálticas densas con CPP, fue posible observar que los solventes del CPP migran parcialmente al agregado durante el proceso de curado en horno de las mezclas. Dado lo anterior, es de esperar que se incremente la rigidez del AR y la ESL del AR y del agregado se modifiquen. En este contexto, el estudio aquí presentado constituye una primera evaluación de la calidad potencial de adhesión que pueden desarrollar los AR de CPP y de sus propiedades reológicas. En consecuencia, es recomendable adelantar investigación adicional para evaluar el efecto que puede tener la presencia de diferentes proporciones de solventes (i.e., condiciones diferentes a las de la hipótesis aquí planteada para definir los AR) en la calidad de la adhesión desarrollada en mezclas asfálticas, así como las modificaciones inducidas a nivel de la respuesta y desempeño de la mezcla asfáltica una vez curada y compactada.

4. Conclusiones y recomendaciones

Este artículo presenta una evaluación comparativa de la calidad de adhesión y las propiedades reológicas de AR extraídos de CPP. A partir de los resultados y análisis del estudio, se presentan las siguientes conclusiones:

- Las diferencias en las propiedades termodinámicas (ESL) y reológicas (módulo dinámico, ángulo de fase, y viscosidad dinámica) reportadas entre el asfalto de control, los CPP-CA y CPP-GL, y sus AR denotan la necesidad de adelantar una caracterización particular para cada CPP a emplear en pavimentación vial. En otras palabras, no es recomendable adoptar como uniforme la respuesta y el desempeño de CPP extraídos de diferentes campos de producción, por lo cual, en últimas, se requiere un sistema estandarizado de clasificación para estos materiales que defina su aplicación potencial para proyectos de pavimentación.
- A partir de la evaluación de ESL, se determinó que los AR de los CPP-CA y CPP-GL generaron interfases asfalto-agregado con menor calidad de adhesión que el asfalto de control (i.e., asfalto de Barrancabermeja). Al comparar los dos AR, el AR GL genera mayor resistencia a la fractura y menor susceptibilidad al daño por humedad que el AR CA.
- La evaluación de propiedades reológicas de los AR



Figura 7. Valores de módulo dinámico para frecuencia de 5 Hz. Fuente: Los Autores.

sugiere que su rigidez es inferior a la del asfalto de control (aunque el AR CA se caracteriza por exhibir mayores valores de rigidez que el AR GL). Sin embargo, mezclas asfálticas fabricadas con CPP podrían alcanzar respuestas mecánicas aceptables tal como lo demuestra la experiencia previa que existe en Colombia sobre el uso de mezclas fabricadas con CPP para vías de bajo y medio tránsito. En este sentido, es recomendable realizar investigación adicional sobre la evolución de la calidad de adhesión y la respuesta mecánica de mezclas asfálticas con la pérdida parcial de solventes del CPP.

- La evaluación de calidad de adhesión realizada sobre másticos asfálticos sugiere que es posible optimizar la calidad de la adhesión de los AR al controlar la concentración volumétrica de llenante adicionado. Así mismo el nano-modificador incorporado a los AR generó respuestas variables, por lo que su inclusión debe evaluarse de forma particular para cada combinación de materiales. Adicionalmente, es recomendable evaluar si con proporciones diferentes de adición de nanomodificador es viable mejorar la respuesta de los materiales.
- Se recomienda realizar trabajos futuros que permitan caracterizar los cambios en calidad de adhesión y propiedades reológicas de los AR obtenidos de CPP, una vez sometidos a procesos de envejecimiento de corto y largo plazo.

Agradecimientos

Los autores agradecen a Andrea C. Rodríguez, estudiante de Ing. Civil de la Universidad del Magdalena, por la ejecución parcial de ensayos de laboratorio. Además, los autores expresan un agradecimiento especial a la Universidad del Magdalena (Vicerrectoría de Investigación), a COLCIENCIAS (Programa de Jóvenes Investigadores), y a la Universidad Militar Nueva Granada (proyecto IMP-ING-2132) por el apoyo brindado para la financiación del proyecto. Finalmente, se extiende un agradecimiento a Ecopetrol y Perenco Colombia Limited, por el suministro de las muestras de CPP.

Declaración de responsabilidad

Este artículo no constituye un método de ensayo estandarizado, ni especificación de diseño o construcción, licitación, o contratación. Las denominaciones comerciales fueron empleadas exclusivamente con propósitos de información y no constituyen recomendación de los materiales.

Referencias

- Villar, L. y Ramírez, J.M., Infraestructura regional y pobreza rural. Working Paper, No. 61, Fedesarrollo, 2014, pp. 1-52.
- [2] Corporación Andina de Fomento-CAF. Soluciones e innovaciones tecnológicas de mejoramiento de vías de bajo tránsito, 2010, pp. 1-100.
- [3] Sanabria-Grajales, L.E. y Correa-Avello, J.W., Mejoramiento de vías secundarias y terciarias con crudos pesados. Asfaltos y Pavimentos, 14, pp. 13-18, 2006.
- [4] Peña, J.J., Mezclas en frío, pavimentación con crudos pesados aplicación del crudo de Castilla. Universidad del Cauca, 1999.
- [5] Montilla, S.Y., Monroy, R., Quintero, A.M. and Pena, C.J., Aplicación del crudo de Castilla en estructuras de pavimento flexible para vías de tráfico liviano en el Valle del Cauca, Tesis de Grado, Ingeniería Civil, Pontificia Universidad Javeriana-Cali, Cali, Colombia, 2003.
- [6] CORASFALTOS. Proyecto de investigación en crudos pesados y asfaltos naturales para la construcción de vías secundarias y terciarias, documento de transferencia de tecnología. Bucaramanga, Colombia, 2004.
- [7] Peña, J., Herrera, B. y Navas, R., Evaluación de las vías secundarias estabilizadas con crudos pesados, en: Memorias Decimo Primer Simposio Colombiano Sobre Ingeniería de Pavimentos, 1997, pp. 659-676.
- [8] Hefer, A.W., Bhasin, A. and Little, D.N., Bitumen surface energy characterization using a contact angle approach. Journal of Materials in Civil Engineering, 18(6), pp. 759-767, 2006. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2006)18:6(759)
- [9] Alvarez, A.E. y Ovalles, E., Análisis de sistemas asfalto-agregado a partir de mediciones de energía superficial libre. DYNA, 79(175), pp. 111-119, 2012.
- [10] Wasiuddin, N.M., Barraza, H.J., Zaman, M.M. and O'Rear, E.A., Assessment of surface free energy characteristics of performance graded asphalt binders. Geotechnical Special Publication GSP -ASCE, Advances in Pavement Engineering, 130, pp., 2005. DOI: 10.1061/40776(155)12
- [11] Bhasin, A., Howson, J., Masad, E., Little, D.N. and Lytton, R.L., Effect of modification processes on bond energy of asphalt binders, Proceedings of Transportation Research Board 86th Annual Meeting, 2007, pp. 1-14. DOI: 10.3141/1998-04
- [12] Wasiuddin, N.M., Zaman, M.M. and O'Rear, E.A., Effect of Sasobit and Aspha-min on wettability and adhesion between asphalt binders and aggregates. Transportation Research Record, 2051, pp. 80-89, 2008. DOI: 10.3141/2051-10
- [13] Fang, C., Yu, R., Liu, S. and Li, Y., Nanomaterials applied in asphalt modification: A review. Journal of Materials Science & Technology, 29(7), pp. 589-594, 2013. DOI: 10.1016/j.jmst.2013.04.008
- [14] Alvarez, A.E., Gomez, K.L., Gomez, D.C. and Reyes-Ortiz, O., Optimizing the effect of natural filler on asphalt-aggregate interfaces based on surface free energy measurements. Road Materials and Pavement Design, Published online: 21 april, 2018. DOI: 10.1080/14680629.2018.1465451
- [15] INVIAS. Especificaciones generales de construcción de carreteras y normas de ensayo para carreteras. Bogotá D.C., Colombia, 2013.
- [16] Alvarez, A.E., Ovalles, E., Rodríguez, M.C., Castillo, P.J., Rodríguez, A.F., Rivas, J.C., Rodríguez, A.C., Reyes-Ortiz, O.J. y Peña, J.J., Comparación de asfaltos residuales del crudo pesado de pavimentación de Castilla, obtenidos empleando dos métodos de

extracción de solventes, en: Memorias XXI Simposio Colombiano Sobre Ingeniería de Pavimentos, 2018.

- [17] Bhasin, A. and Little, D.N., Characterization of aggregate surface energy using the universal sorption device. Journal of Materials in Civil Engineering, 19(8), pp. 634-641, 2007. DOI: 10.1061/(ASCE)0899-1561(2007)19:8(634)
- [18] Van Oss, C.J., Interfacial forces in aqueous media. Marcel Dekker Inc., New York, USA, 1994.
- [19] Bhasin, A., Masad, E., Little, D. and Lytton, R., Limits on adhesive bond energy for improved resistance of hot mix asphalt to moisture damage. Transportation Research Record, 1970, pp. 3-13, 2006. DOI: 10.1177/0361198106197000101
- [20] Hamedi, G.H. and Nejad, F.M., Using energy parameters based on the surface free energy concept to evaluate the moisture susceptibility of hot mix asphalt. Road Mat. and Pav. Design, 16(2), pp. 239-255, 2015. DOI: 10.1080/14680629.2014.990049
- [21] AASHTO. Standard method of test for determining the rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer (DSR), AASHTO Designation: T 315-12 (2016). AASHTO, Washington, D.C., pp. 1-33, 2016.
- [22] Cong, L., Peng, J., Guo, Z. and Wang, Q., Evaluation of fatigue cracking in asphalt mixtures based on surface energy. Journal of Materials in Civil Engineering, 29(3), pp. 1-6, 2017. DOI: 10.1061/(ASCE)MT.1943-5533.0001465
- [23] Cong, L., Wang, Q. and Cao, L., Rutting resistance ability related to asphalt-aggregate bonding based on surface energy analysis. Geotechnical Special Publication GSP - ASCE, Pavement Materials, Structures, and Performance, 239, pp. 189-199, 2014. DOI: 10.1061/9780784413418.020
- [24] Wei, J., Dong, F., Li, Y. and Zhang, Y., Relationship analysis between surface free energy and chemical composition of asphalt binder. Construction and Building Materials, 71, pp. 116-123, 2014. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2014.08.024
- [25] Airey, G., Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumens. Fuel, 82, pp. 1709-1719, 2003. DOI: 10.1016/S0016-2361(03)00146-7
- [26] INVIAS. Manual de diseño geométrico de carreteras. Bogotá D.C.: INVIAS, 2008.

A.E. Alvarez, recibió en 1998 su grado en Ingeniería Civil de la Universidad Nacional de Colombia, Bogotá D.C., Colombia. En 2001 le fue otorgado su grado de M.Sc. en Ingeniería Civil de la Universidad de los Andes, Bogotá D.C., Colombia y en 2009 recibió el título de Dr. en Ingeniería Civil de Texas A&M University, College Station, Estados Unidos. Desde 2002 se encuentra vinculado a la Universidad del Magdalena como profesor investigación en Ingeniería Civil-GIIC. Sus actividades actuales de investigación se concentra en: materiales asfalticos no convencionales, mezclas drenantes, análisis del efecto de llenante mineral en mezclas asfálticas y asfaltos espumados. ORCID: 0000-0001-9010-7642

E. Ovalles, recibió en 2011 su grado en Ingeniería Civil de la Universidad del Magdalena, Santa Marta D.T.C.H., Colombia y en 2014, recibió su grado de Especialista en Vías y Transporte de la Universidad del Norte, Barranquilla, Colombia. Desde 2010 se encuentra vinculada como investigadora del Grupo Integrado de Investigación en Ingeniería Civil – GIIC de la Universidad del Magdalena, Colombia, desarrollando actividades de investigación concentradas en la caracterización de materiales asfálticos y comportamiento de estructuras de pavimento y materiales asfálticos no convencionales.

ORCID: 0000-0001-9817-4364

M.C. Rodríguez, recibió en 2018 su grado como Ingeniera Civil de la Universidad del Magdalena, Santa Marta D.T.C.H., Colombia. Desde 2017 se vinculó como semillerista y pasante del Grupo Integrado de Investigación en Ingeniería Civil - GIIC de la Universidad del Magdalena, Colombia, desarrollando actividades de investigación en la caracterización de la calidad de la adhesión y evaluación de la respuesta mecánica de materiales asfálticos no convencionales empleados en la fabricación de mezclas asfálticas. ORCID: 0000-0003-4406-6063

A.F. Rodríguez, recibió en 2018 su grado como Ingeniero Civil de la Universidad del Magdalena, Santa Marta D.T.C.H., Colombia. Desde 2017 se vinculó como semillerista y pasante del Grupo Integrado de Investigación en Ingeniería Civil - GIIC de la Universidad del Magdalena, Colombia, desarrollando actividades de investigación en la caracterización de la calidad de la adhesión y evaluación de la respuesta mecánica de materiales asfálticos no convencionales empleados en la fabricación de mezclas asfálticas. ORCID: 0000-002-4940-6568

P.J. Castillo, recibió en 2018 su grado como Ingeniero Civil de la Universidad del Magdalena, Santa Marta D.T.C.H., Colombia. Desde 2017 se vinculó como semillerista y pasante del Grupo Integrado de Investigación en Ingeniería Civil - GIIC de la Universidad del Magdalena, Colombia, desarrollando actividades de investigación en la caracterización de la calidad de la adhesión y evaluación de la respuesta mecánica de materiales asfálticos no convencionales empleados en la fabricación de mezclas asfálticas. ORCID: 0000-002-8993-0700

J.C. Rivas, recibió en 2018 su grado como Ingeniero Civil de la Universidad del Magdalena, Santa Marta D.T.C.H., Colombia. Desde 2017 se vinculó como semillerista y posteriormente como pasante del Grupo Integrado de Investigación en Ingeniería Civil - GIIC de la Universidad del Magdalena, desarrollando actividades de investigación relacionadas con la caracterización de materiales asfálticos no convencionales para pavimentación.

ORCID: 0000-0003-1122-6040

O.J. Reyes-Ortíz, recibió en 1997 su grado en Ingeniería Civil de la Universidad de los Andes, Bogotá D.C., Colombia y en 1998 le fue otorgado su grado de M.Sc. en Ingeniería Civil de la misma Universidad. En 2009 recibió el título de Dr. en Ingeniería Civil de la Universidad Politécnica de Cataluña, Barcelona, España. Desde 2000 se encuentra vinculado a la Universidad Militar Nueva Granada, Colombia, como profesor investigador, donde se desempeña como líder del grupo de investigación Geotecnia. ORCID: 0000-0002-2001-2450

J.F. Rincón-Morantes, es Capitán del Ejército Nacional de Colombia, recibió en 2006 su grado en Ing. Civil de la Universidad Militar Nueva Granada, Bogotá D.C., Colombia. En 2012 recibió su grado como Esp. en Diseño y Construcción de Vías y Aeropistas en la Escuela de Ingenieros Militares, Bogotá D.C., Colombia y en 2015 le fue otorgado su grado de M.Sc. en Infraestructura Vial en la Universidad Santo Tomás, Bogotá D.C., Colombia. Actualmente, es estudiante de Doctorado en Ciencias Aplicadas en Ingeniería de la Universidad Militar Nueva Granada, dónde se encuentra vinculado al grupo de investigación Geotecnia. ORCID: 0000-0002-4626-4365 UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA SEDE MEDELLÍN FACULTAD DE MINAS Área Curricular de Ingeniería Civil Oferta de Posgrados Doctorado en Ingeniería - Ingeniería Civil Maestría en Ingeniería - Estructuras Maestría en Ingeniería - Geotecnia Maestría en Ingeniería - Infraestructura y Sistemas de Transporte Especialización en Estructuras Especialización en Ingeniería Geotecnia Especialización en Vías y Transportes

> Mayor información: E-mail: asisacic_med@unal.edu.co Teléfono: (57-4) 425 5172