

Correlaciones estadísticas para la estimación de propiedades reológicas de asfaltos en estado original y envejecido

Statistical relationships to estimate rheological properties of aged and non-aged asphalts

Juliana Puello Méndez^{1*}; Natalia Afanasjeva²; Mario Álvarez Cifuentes³

¹Programa de Ingeniería Química, Universidad de San Buenaventura, Barrio Ternera, Calle Real, Dg. 32 No. 30-966, Cartagena de Indias, Colombia

²Departamento de Química, Universidad del Valle, Ciudad Universitaria Meléndez, Edificio 320, Segundo Piso, Cali, Colombia

³Escuela de Ingeniería Química, Universidad Industrial de Santander, Cra.27 Calle 9, Bucaramanga, Colombia

* jpuello@usbctg.edu.co

Fecha Recepción: 22 de octubre de 2012

Fecha Aceptación: 17 de junio de 2013

Resumen

En este trabajo se presentan las correlaciones estadísticas para la estimación de parámetros reológicos a partir de parámetros químicos, para dos asfaltos colombianos y un asfalto venezolano, sometidos a ensayos de envejecimiento acelerado en laboratorio. Las propiedades reológicas se evaluaron mediante la obtención de curvas maestras (análisis dinámico-mecánico), cuyo comportamiento se ajusta al modelo reológico propuesto por Christensen y Anderson. Los parámetros químicos comprenden la composición genérica (análisis SARA), así como características estructurales y funcionales (análisis FTIR).

Las correlaciones obtenidas muestran que el índice reológico (R) puede ser estimado a partir del Índice de Inestabilidad Coloidal (I_c) y el Índice de Sulfóxidos ($S=O$) con un grado de correlación de 83,81%, mientras que el logaritmo de la frecuencia de transición ($\log \omega_c$) puede ser estimado a partir del Índice de Alifáticos (Al) y el Índice de Sulfóxidos ($S=O$), con un grado de correlación del 81,88%.

Palabras clave: asfaltos, reología, análisis dinámico mecánico, curvas maestras, modelos reológicos, regresión lineal múltiple.

Abstract

In this work, the statistical relationships for prediction of rheological parameters from chemical parameters were obtained. The asphalts studied were two asphalts produced in Colombia and an asphalt produced in Venezuela. The three asphalts were subjected to accelerated aging by Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) and Pressure Aging Vessel (PAV) procedures.

Master curves for each asphalt were obtained by Dynamic Mechanical Analysis (DMA). Rheological parameters were obtained by non-linear regression analysis, to fit the master curves for each asphalt to the rheological model proposed by Christensen-Anderson. Chemical parameters were those of composition (SARA analysis), structural and functional features (FTIR analysis).

The obtained relationships show that the Rheological Index can be estimated from Sulfoxide Index and Gaestel Index, with a correlation of 83,81% while the crossover frequency can be estimated from the Aliphatic Index and Sulfoxide Index, with a correlation of 81,88%.

Keywords: asphalts, rheology, dynamic mechanical analysis, master curves, rheological models, multiple linear regression analysis.

Introducción

La importancia de las fracciones pesadas del petróleo ha venido en aumento en las últimas décadas debido a la creciente economía de los crudos pesados y sus residuos, y el progreso que se ha alcanzado en el análisis de los mismos. El impacto de este campo se debe a que la mayor parte de los crudos que se están produciendo son pesados, con poca cantidad de componentes livianos. Las tendencias de las investigaciones adelantadas en los últimos años abarcan dos aspectos principales: los derivados de crudos pesados y la optimización en sus aplicaciones. Los ligantes bituminosos, o asfaltos, constituyen una fracción pesada del petróleo, cuyas propiedades dependen de su composición química y sus características estructurales a nivel molecular, propiedades que a su vez dependen del crudo de origen y del proceso de obtención del asfalto. Con el fin de entender el comportamiento de estos materiales, se han adelantado estudios para establecer relaciones entre dichas características estructurales y funcionales a nivel molecular, con las propiedades físicas de los asfaltos [1,2]. Los asfaltos encuentran aplicaciones diversas que en su mayoría comprenden la construcción de vías, la impermeabilización y los recubrimientos, y su uso adecuado depende del conocimiento que se tenga sobre sus propiedades. En la primera mitad del siglo XX, los ensayos simples como la penetración, ductilidad y punto de ablandamiento, fueron empleados para clasificar los asfaltos, y posteriormente se introdujo la viscosidad como una característica fundamental [3]. Sin embargo, estudios posteriores mostraron que las medidas puntuales de viscosidad no eran suficientes para describir el comportamiento de los asfaltos, los cuales manifiestan propiedades viscoelásticas, caracterizadas por su fuerte dependencia con la temperatura y el tiempo de duración de estímulos externos. Como resultado, se implementaron las mediciones reológicas dinámicas, que también han sido ampliamente utilizadas en el campo de los polímeros [4]. Con base en las mediciones reológicas dinámicas se ha establecido una nueva clasificación de los asfaltos, conocida como Grado de Desempeño (PG por sus iniciales en inglés, Grade Performance). El PG se denota por dos temperaturas, la temperatura máxima de desempeño y la temperatura mínima de desempeño, que a su vez indican el intervalo de temperaturas en el que un asfalto determinado

se puede desempeñar satisfactoriamente. Por ejemplo, los asfaltos colombianos son PG 64-22, lo cual significa que estos asfaltos pueden emplearse para pavimentación de vías donde la máxima temperatura del pavimento sea de 64°C, y la temperatura mínima del pavimento sea de -22°C. Esta clasificación se basa en propiedades fundamentales que permiten evaluar la consistencia del asfalto a las temperaturas de servicio, así como su capacidad para disipar los esfuerzos ocasionados por las cargas de los vehículos.

Un problema inherente al estudio de la composición de los asfaltos es su complejidad química, que hace prácticamente imposible la separación de un asfalto en componentes puros. El análisis químico de los asfaltos se ha enfocado en su composición genérica, y se complementa con resultados de peso molecular, análisis elemental y espectroscopía de infrarrojo, como lo reportan Michalica *et al.* [5] en un estudio de asfaltos provenientes de Rusia y Canadá. También se han establecido parámetros calculados a partir de los análisis instrumentales mencionados, para su posterior correlación con parámetros determinados a partir de análisis reológicos [1,2,6]. La espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se ha usado frecuentemente para identificar los grupos funcionales presentes en muestras de asfalto, así como en sus fracciones. Los trabajos de Borrego [7], Siddiqui [6] y Lamontagne [8] describen de forma detallada la posición característica de grupos funcionales en los espectros FTIR típicos de asfaltos. Las asignaciones reportadas por dichos autores incluyen la presencia de grupos OH y NH, carbonilos, ácidos carboxílicos, piridinas, pirroles, enlaces tipo éter y otros.

La literatura reporta estudios de correlación entre las propiedades físicas y químicas de los asfaltos, generalmente encaminados a elucidar la estructura molecular de sus componentes y relacionar estas características con las propiedades a nivel macro [9-13]. En el caso de asfaltos colombianos, se reportan investigaciones sobre su comportamiento viscoelástico, o sobre su composición química, y algunas reportan resultados de análisis instrumentales, pero no se han establecido correlaciones entre propiedades químicas y físicas. Un estudio reporta el desarrollo de correlaciones estadísticas entre el cambio de las propiedades físicas de los asfaltos colombianos envejecidos naturalmente a la intemperie, y la incidencia de factores climáticos tales como la temperatura,

precipitaciones, radiación solar total y ultravioleta, entre otros. Afanasjeva *et al.* [14] concluyeron que el factor que más influye en el envejecimiento de los asfaltos expuestos a la intemperie es la temperatura, seguido por la radiación. Sin embargo, las propiedades de los asfaltos (penetración, punto de ablandamiento, ductilidad entre otras) para las cuales se desarrollaron dichas correlaciones, han sido reemplazadas por propiedades reológicas, las cuales describen el comportamiento mecánico de los asfaltos de manera más apropiada, pues dichas propiedades están definidas en principios y unidades ingenieriles.

Los ensayos de consistencia, como la viscosidad y el módulo complejo permiten cuantificar los cambios a nivel macroscópico. Wu *et al.* [12] relacionaron el cambio en la consistencia de los asfaltos con su grado de asociación. La importancia de la fracción de asfaltenos reside en que se ha encontrado que esta fracción es responsable de las propiedades de consistencia en los asfaltos. En un estudio más reciente, Puello *et al.* [15] mostraron que además del contenido de asfaltenos, la presencia de compuestos oxigenados (carbonilos, sulfóxidos e hidroxilos) permite explicar el aumento en la consistencia de los asfaltos. Mastrofini y Scarsella [16] realizaron un estudio sobre los cambios reológicos en los asfaltos durante el envejecimiento. Los autores consideraron ensayos reológicos dinámicos y ensayos convencionales, como penetración y punto de ablandamiento. Los resultados sobre los cambios en el comportamiento viscoelástico evidenciaron un aumento en el módulo complejo de corte para frecuencias intermedias y bajas. Estos cambios fueron explicados con base en la composición fraccional de los asfaltos, específicamente el aumento en el contenido de asfaltenos. Mastrofini y Scarsella [16] también mostraron que la evolución del comportamiento viscoelástico con el envejecimiento se aprecia a temperaturas intermedias y altas, mientras que a bajas temperaturas no se aprecian cambios significativos en las propiedades de consistencia de los asfaltos.

Los resultados de Mastrofini y Scarsella [16] fueron corroborados por Afanasieva y Puello [17] y por Puello *et al.* [18]. Afanasjeva y Puello [17] observaron que en los asfaltos se forma una estructura tipo gel a medida que envejecen, debido a un mayor número de interacciones moleculares tipo puente de hidrógeno. Estas interacciones a su vez son originadas por la presencia de

grupos oxigenados. Afanasjeva y Puello [19] también mostraron que los grupos oxigenados se forman por reacciones de termooxidación de los componentes del asfalto con el oxígeno presente en la atmósfera. Con base en estos antecedentes, se planteó el objetivo principal de este estudio, que consistió en obtener correlaciones estadísticas entre los parámetros del modelo reológico para asfaltos propuesto por Christensen y Anderson, y la composición genérica de los asfaltos, así como los índices que se obtuvieron mediante análisis infrarrojo. Estas correlaciones se desarrollaron para asfaltos no modificados, tanto en su estado inicial, como envejecido aceleradamente según los procedimientos estándar conocidos como envejecimiento en película fina en horno rotatorio (RTFOT por sus iniciales en inglés, Rolling Thin Film Oven Test) y según el procedimiento estándar para envejecimiento acelerado en reactor a presión (PAV por sus inicial en inglés, Pressure Aging Vessel). Las correlaciones estadísticas que se obtuvieron muestran la importancia del efecto de los grupos oxigenados en el comportamiento macroscópico de los asfaltos.

Metodología

En este trabajo se recopilaron los resultados de análisis reológico y químico de tres asfaltos en tres diferentes grados de envejecimiento, con el fin de obtener expresiones estadísticas que permitieran estimar parámetros reológicos a partir de parámetros químicos de fácil medición, según la metodología expuesta por Glaser [1,2] y Redelius [13]. A continuación se describe brevemente lo relacionado con las muestras, la caracterización reológica y química de los asfaltos, y la obtención de correlaciones estadísticas.

Muestras

Los materiales estudiados comprendieron a un asfalto venezolano (asfalto Boscán) y dos residuos de vacío colombianos (Barrancabermeja y Apiay), los cuales son usados en pavimentación. El asfalto Boscán se escogió como referencia, debido a que fue uno de los asfaltos estudiados desde las primeras etapas del programa denominado Strategic Highway Research Program (SHRP), en Estados Unidos, el cual estaba dirigido a mejorar la calidad de las vías construidas con concreto asfáltico.

Caracterización inicial de los asfaltos

Los tres asfaltos fueron caracterizados según la norma AASHTO MP1, que consiste en una serie de ensayos estandarizados para determinar el intervalo de temperaturas de desempeño de los asfaltos, también conocido como Grado de Desempeño (PG por sus iniciales en inglés Performance Grade).

Los ensayos comprendidos en la norma AASHTO MP1 son: Punto de chispa, Viscosidad absoluta a 135°C (mediante viscosímetro Brookfield), Ensayo de corte dinámico en el asfalto inicial, Envejecimiento RTFOT, Pérdida de masa, Ensayo de corte dinámico en el asfalto envejecido en RTFOT, Envejecimiento PAV, Ensayo de corte dinámico en el asfalto envejecido en PAV y Ensayo de Flexión de barra.

Envejecimiento acelerado de los asfaltos, composición genérica y análisis FTIR

Cada muestra de asfalto se envejeció siguiendo el procedimiento AASHTO T240 (ensayo RTFOT) y PP1 (ensayo PAV). La composición genérica se determinó mediante fraccionamiento químico de las muestras iniciales y envejecidas, y consistió en la separación de asfaltenos y posterior

fraccionamiento de maltenos en saturados, nafteno-aromáticos y polararomáticos (también conocidos estos últimos como resinas), según la norma ASTM D 4124-01. Se obtuvieron espectros para cada muestra de asfalto (inicial y envejecido) en un espectrofotómetro Nicolett Nexus IR, para lo cual se prepararon soluciones, disolviendo de 30 a 50mg de muestra de asfalto en 1ml de tetrahidrofurano. Se usó una celda de NaCl con longitud de paso de 0,1mm. Se usó la siguiente configuración para la obtención de los espectros: número de barridos: 64; ganancia: 4; apodización débil; resolución: 4. Los espectros fueron analizados mediante métodos descritos en la literatura [6-8]; se determinaron las áreas de picos de interés mediante el método de línea base, y se calcularon los índices descritos en la Tabla 1.

En la Tabla 1, A_x es el área del pico localizado en la longitud de onda x , y ΣA se calcula con la Ecuación 1.

$$\Sigma A = A_{2925} + A_{2855} + A_{1700} + A_{1600} + A_{1460} + A_{1375} + A_{1030} + A_{720} \quad (1)$$

Tabla 1. Determinación de parámetros FTIR.

ÍNDICE FTIR	DETERMINACIÓN DEL ÍNDICE	ASIGNACIÓN	Referencia
Índice de Aromaticidad	$A_{1600} / \Sigma A$	Ar	Lamontagne <i>et al.</i> [7]
Índice de Alifáticos	$(A_{1460} + A_{1375}) / \Sigma A$	Al	Lamontagne <i>et al.</i> [7]
Índice de Ramificación	$A_{2855} / (A_{2925} + A_{2855})$	Br	Lamontagne <i>et al.</i> [7]
Índice de Longitud de cadenas	$A_{720} / (A_{1460} + A_{1375})$	Cl	Lamontagne <i>et al.</i> [7]
Índice de Carbonilos	A_{1700} / A_{1600}	C=O	Siddiqui [6]
Índice de Sulfoxidos	$A_{1030} / \Sigma A$	S=O	Lamontagne <i>et al.</i> [7]
Índice de Hidroxilos	$A_{3500} / \Sigma A$ *	OH	*
Índice de Sustitución 1	A_{810} / A_{870}	CHar _{2,3}	Borrego <i>et al.</i> [5]
Índice de Sustitución 2	A_{750} / A_{870}	CHar ₄	Borrego <i>et al.</i> [5]

* Índice calculado en este trabajo

Análisis reológico de asfaltos iniciales y envejecidos – DSR

Se hicieron barridos de frecuencia a cada muestra de asfalto en su estado inicial y envejecido (previa definición de porcentaje de deformación mediante barridos de deformación) a temperaturas entre -5 y 75°C para cada asfalto inicial y envejecido. A partir de las curvas obtenidas en los barridos de frecuencia, y aplicando el principio de superposición tiempo-temperatura, se

construyeron las curvas maestras de cada asfalto, tomando la curva correspondiente a 25°C como referencia. Para describir el comportamiento de las curvas maestras (G^* vs ω) se han propuesto modelos reológicos cuya complejidad depende del número de parámetros y del significado físico que se le atribuye a estos. Christensen y Anderson [4] propusieron un modelo reológico sencillo que describe el módulo complejo (G^*) y el ángulo de fase δ en términos de la frecuencia, según la

Ecuación 2.

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

Donde $|G^*(\omega)|$ es el módulo complejo de corte, en Pa; ω_c es la frecuencia de transición, en rad/s; y R es el índice reológico. A su vez, el índice reológico R está definido por la Ecuación 3:

$$R = \log \left(\frac{G_g}{G^*(\omega)} \right)_{\omega = \omega_c} \quad (3)$$

El ángulo de fase δ se expresa mediante la Ecuación 4.

$$\delta(\omega) = \frac{90}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^{\frac{\log 2}{R}}} \quad (4)$$

El parámetro R (índice reológico) es un parámetro de forma, mientras que la frecuencia de transición (ω_c) es un parámetro de localización de la curva maestra. El valor de R y de ω_c depende del tipo de asfalto, su composición química y su grado de envejecimiento. En este trabajo se muestra la estimación de estos parámetros a partir de los índices obtenidos mediante el análisis FTIR, descritos previamente (ver Tabla 1).

Obtención de correlaciones estadísticas

El logaritmo de la frecuencia de transición ($\log \omega_c$) y el índice reológico (R) de los tres asfaltos estudiados, en sus tres estados (inicial, RTFOT y PAV) se fijaron como variables dependientes. Los parámetros de composición química e infrarrojo se tomaron como variables independientes. Se obtuvieron los coeficientes de correlación de Pearson para identificar pares de variables (parámetros reológicos, porcentajes de fracciones genéricas e índices infrarrojo) que manifestaran una correlación fuerte entre sí. Un coeficiente de Pearson cuyo valor está entre 0,60 y 1,00 indica que las variables son directamente proporcionales, mientras que un valor entre -0,65 y -1,00 indica que las variables son inversamente proporcionales. Después de identificar los pares de variables según el coeficiente de Pearson, se llevó a cabo una regresión lineal múltiple por pasos

hacia adelante, para seleccionar la(s) variable(s) independientes cuya contribución resultara más significativa para la descripción de cada variable dependiente, de acuerdo con la metodología descrita por Afanasjeva *et al.* [14].

Resultados y Discusión

La Tabla 2 muestra los resultados de la caracterización inicial de los asfaltos. La caracterización inicial comprende la determinación del grado de desempeño (Performance Grade PG), la medición de la penetración y la medición del punto de ablandamiento por anillo y bola. Se observa en la Tabla 2 que los asfaltos colombianos tienen el mismo PG de 64-22. El límite superior (64°C) indica la temperatura máxima a la que el asfalto es resistente al ahuellamiento en pavimentos, mientras que el límite inferior (-22°C) indica la mínima temperatura para la cual el asfalto es capaz de disipar los esfuerzos térmicos o por cargas sin presentar fracturas por fatiga. Según estos resultados, los pavimentos construidos con asfaltos colombianos pueden resistir el ahuellamiento o las fracturas en las diferentes regiones del país, puesto que las temperaturas extremas reportadas que alcanzan los pavimentos en Colombia están entre 0° y 60°C [20]. El asfalto venezolano puede desempeñarse en un intervalo más amplio de temperaturas (entre -22 y 70°C). Este asfalto proviene de un solo tipo de crudo, lo cual se traduce en mayor compatibilidad entre sus componentes [21]. La diferencia entre el asfalto Boscán y los asfaltos colombianos se explica por la dispersión y distribución de los componentes químicos en los asfaltos. Varios autores han mostrado la relación existente entre las propiedades de desempeño de los asfaltos, y las características estructurales y funcionales de las fracciones genéricas (asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados) [5,22].

Tabla 2. Caracterización inicial de los asfaltos

Asfalto de origen	PG	Penetración @ 25°C (0,1 x dm)	Punto de ablandamiento A&B (°C)
APIAY	64-22	58	52
BAR	64-22	56	50,2
BOS	70-22	63	50,9

Posterior a la caracterización inicial, se determinó la composición genérica (porcentaje de asfaltenos, saturados, aromáticos y resinas). En la Tabla 3 se reportan los porcentajes de las fracciones genéricas para los tres asfaltos (Apiay, Barrancabermeja y Boscán). A la vez, se observa la evolución de la composición genérica en asfaltos iniciales, envejecidos en RTFOT y PAV. Cada resultado de la Tabla 3 corresponde al promedio de tres réplicas, y se incluye la desviación estándar para el porcentaje de cada fracción en los asfaltos iniciales. De esta manera se confirma que los resultados aquí reportados son reproducibles. Los cambios en el contenido de fracciones

genéricas se pueden explicar por las reacciones de aromatización y deshidrogenación que tienen lugar en los asfaltos durante su envejecimiento por oxidación, junto con la formación de puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, entre grupos funcionales polares. Estas reacciones e interacciones promueven la formación de asfaltenos, haciendo que su contenido aumente a medida que los asfaltos envejecen (Tabla 3). Al comparar los grados de desempeño (Tabla 2) con el contenido de fracciones genéricas (Tabla 3) se explica la temperatura superior de desempeño del asfalto Boscán (70°C) debido al alto porcentaje de asfaltenos.

Tabla 3. Parámetros del modelo Christensen-Anderson y composición genérica de los asfaltos iniciales y envejecidos en laboratorio. Temperatura de referencia=25°C (Los valores entre paréntesis son las desviaciones estándar).

Asfalto	ω_c (rad/s)	R (Pa)	Asfaltenos (%)	Saturados (%)	Nafteno Aromáticos (%)	Polar Aromáticos (%)	Ic
Apiay Inicial	3237,6	2,10	18,85 (1,47)	16,69 (0,71)	32,79 (1,2)	31,67 (0,8)	0,55
Apiay RTFOT	455,1	2,19	21,81	16,77	32,25	29,17	0,63
Apiay PAV	3,9	2,83	24,56	16,14	31,42	27,88	0,68
B.bermeja Inicial	24867,7	0,69	11,32 (1,76)	13,34(1,47)	35,20 (0,14)	40,14 (0,15)	0,33
B.bermeja RTFOT	575,7	1,48	14,14	13,12	33,29	39,46	0,37
B.bermeja PAV	45,2	2,03	17,63	13,02	29,57	39,78	0,44
Boscán Inicial	2741,2	1,67	17,91 (1,62)	5,98 (1,09)	31,97 (0,67)	44,14 (0,47)	0,31
Boscán RTFOT	888,5	1,77	19,95	5,46	30,77	43,82	0,34
Boscán PAV	76,0	1,97	25,80	5,20	25,77	43,23	0,45

En los tres asfaltos, el contenido de nafteno-aromáticos y polar aromáticos disminuye con el envejecimiento. De forma general, los cambios observados en el contenido de las fracciones, concuerdan con los reportados por Siddiqui y Ali [23], quienes sugirieron un mecanismo de cambio en la composición genérica de los asfaltos:



Al considerar la proporción y evolución de las fracciones en los tres asfaltos, se observa que el asfalto Boscán tiene un alto contenido de resinas

(polar-aromáticos) en comparación con los asfaltos Apiay y Barrancabermeja. El alto contenido de resinas en el asfalto Boscán permite que los asfaltenos se mantengan dispersos [23,24]. La presencia de las resinas contribuye al flujo de los asfaltos, balanceando de esta manera la consistencia o rigidez causada por el contenido de asfaltenos. Otro aspecto que explica la estabilidad del asfalto Boscán a largo plazo es su bajo contenido de saturados. Las investigaciones han mostrado la baja compatibilidad entre asfaltenos e hidrocarburos saturados [22,25]. De los resultados del análisis SARA, se tiene que la proporción saturados:asfaltenos del asfalto Barrancabermeja es la mayor, seguido por los asfaltos Apiay y Boscán, teniendo este último una proporción saturados:asfaltenos significativamente menor que los dos asfaltos colombianos. En la Tabla 3 se reporta también un parámetro frecuentemente

asociado con la composición genérica de los asfaltos, que es el índice de Gaestel o índice de inestabilidad coloidal (I_c):

$$I_c = \frac{\text{Asfaltenos} + \text{Saturados}}{\text{Nafteno aromáticos} + \text{Polar aromáticos}} \quad (5)$$

Mientras más alto sea el índice I_c , menor será la estabilidad coloidal del asfalto [3]. Se observa en términos generales que el asfalto Apiay tiene el mayor valor I_c , mientras que los asfaltos Barrancabermeja y Boscán exhiben valores similares. Un alto contenido de asfaltenos y saturados afecta la estabilidad de la dispersión de los primeros en el ligante asfáltico, debido a la incompatibilidad entre estas dos fracciones. Dicha incompatibilidad se debe a la diferencia en la polaridad de asfaltenos y saturados. Por otra parte, un alto contenido de saturados se refleja en mayor susceptibilidad a la deformación permanente de los asfaltos, asociada a los problemas de ahuellamiento en pavimentos. También se observa en la Tabla 3 que el índice de inestabilidad coloidal (I_c) aumenta a medida que el asfalto envejece. Este aumento se debe esencialmente a la formación de nuevos asfaltenos a expensas de las resinas. La disminución del contenido de resinas se traduce en menor capacidad del sistema coloidal del asfalto para la dispersión de los asfaltenos. Debido a que se observa una tendencia definida en el contenido de las fracciones genéricas, así como en el Índice de Inestabilidad Coloidal, estos se consideran como variables independientes para la obtención de las correlaciones estadísticas que permitan estimar los valores de los parámetros reológicos, los cuales se mencionan a continuación. En la Tabla 3 también aparecen los valores de Frecuencia de Transición (ω_c) e Índice Reológico (R). Estos son los parámetros que aparecen en las ecuaciones del modelo reológico propuesto por Christensen y Anderson para el módulo complejo G^* y el ángulo de fase δ (Ver Ecuaciones 2 y 4).

La Frecuencia de Transición y el Índice Reológico fueron determinados mediante regresión no lineal, a partir de los datos de las curvas maestras de cada asfalto, las cuales están reportadas en trabajos previos [15,17,18]. De esta forma, la Frecuencia de Transición y el Índice Reológico representan las variables dependientes para las cuales se desea encontrar una correlación que permita estimar su valor, a partir de los índices FTIR y de los valores de composición genérica de cada asfalto.

En la Tabla 4 se presentan los resultados de índices FTIR. Con base en estos resultados se identificaron las propiedades químicas que mejor describen los cambios en las propiedades físicas de los asfaltos con el envejecimiento, para luego obtener las ecuaciones estadísticas que permitan la estimación de los parámetros reológicos ω_c y R . Cada valor reportado en la Tabla 4 corresponde al promedio de doce espectros. Los valores entre paréntesis corresponden a la desviación estándar para cada índice. Los valores de "Aromaticidad" indican la proporción de carbonos aromáticos presentes en un asfalto. El índice de alifáticos representa la proporción de hidrocarburos de cadenas abiertas (alcanos, alquenos y alquinos). "Ramificación" indica el grado de sustituciones alquílicas en los hidrocarburos alifáticos. El índice "longitud de cadenas" permite comparar de forma relativa la longitud de las cadenas que constituyen los hidrocarburos alifáticos. El índice de "carbonilos" se relaciona con la presencia combinada de compuestos oxigenados (grupos $C=O$ tales como ácidos carboxílicos, anhídridos y cetonas), mientras que el índice sulfóxido (grupos $S=O$) muestra la presencia de tioéteres [5-8]. La presencia de grupos hidroxilo $-OH$ y grupos carbonilo $-COOH$ es importante por la formación de puentes de hidrógeno que generan entre sí mismos y con compuestos tipo carbonilo. Estas interacciones moleculares inciden en el cambio de las propiedades macroscópicas a medida que los asfaltos envejecen [6,7,8,23,26]. El índice de Sustitución 1 es la asignación para dos o tres enlaces C-H aromáticos adyacentes, mientras que el Índice de Sustitución 2 indica la presencia de cuatro enlaces C-H aromáticos adyacentes [7]. Con base en los valores de los índices Sustitución 1 y Sustitución 2, es posible afirmar que, entre los tres asfaltos, el asfalto Barrancabermeja tiene el mayor grado de sustitución de sus estructuras aromáticas, pues sus valores del índice de Sustitución 1 son predominantes en comparación con los valores del índice de Sustitución 2. Al analizar la evolución de los índices reportados en la Tabla 4, se observa que la evolución de cada índice depende del tipo de asfalto. Se observa por ejemplo, que el índice de Aromaticidad aumenta a medida que el asfalto envejece. Este aumento en el índice de Aromaticidad se explica por las reacciones de dealquilación y aromatización que ocurren durante el envejecimiento de los asfaltos.

Tabla 4. Índices FTIR para asfaltos iniciales y envejecidos en RTFOT y PAV (Los valores entre paréntesis indican la desviación estándar de cada resultado).

Asfalto	Aromaticidad	Alifáticos	Ramificación	Longitud de cadenas	Carbonilos	Sulfóxidos	Hidroxilo	Sustitución 1	Sustitución 2
Apiay Inicial	0,046 (0,004)	0,627 (0,011)	0,375 (0,012)	0,005 (0,001)	0,628 (0,074)	0,007 (0,001)	0,023 (0,010)	0,620 (0,007)	0,392 (0,005)
Apiay RTFOT	0,049 (0,005)	0,615 (0,032)	0,388 (0,017)	0,005 (0,005)	0,690 (0,020)	0,009 (0,002)	0,027 (0,004)	0,629 (0,018)	0,395 (0,009)
Apiay PAV	0,050 (0,001)	0,587 (0,006)	0,372 (0,003)	0,005 (0,000)	1,020 (0,042)	0,021 (0,002)	0,042 (0,003)	0,898 (0,234)	0,405 (0,012)
B.bermeja Inicial	0,044(0,002)	0,642 (0,007)	0,351 (0,004)	0,006 (0,001)	0,875 (0,055)	0,012 (0,002)	0,036 (0,008)	0,785 (0,083)	0,364 (0,018)
B.bermeja RTFOT	0,045 (0,002)	0,640 (0,016)	0,357 (0,007)	0,006 (0,000)	0,937 (0,024)	0,015 (0,000)	0,039 (0,010)	0,598 (0,003)	0,358 (0,003)
B.bermeja PAV	0,052 (0,006)	0,560 (0,045)	0,383 (0,020)	0,007 (0,002)	1,283 (0,016)	0,019 (0,004)	0,050 (0,009)	0,773 (0,164)	0,350 (0,032)
Boscán Inicial	0,037 (0,000)	0,655 (0,011)	0,345 (0,003)	0,006 (0,008)	0,961 (0,021)	0,004 (0,000)	0,023 (0,002)	1,461 (0,043)	0,650 (0,017)
Boscán RTFOT	0,039 (0,003)	0,623 (0,014)	0,366 (0,011)	0,008 (0,000)	0,961 (0,052)	0,007 (0,001)	0,035 (0,006)	1,247 (0,033)	0,635 (0,020)
Boscán PAV	0,039 (0,002)	0,601 (0,013)	0,363 (0,009)	0,008 (0,000)	1,390 (0,022)	0,018 (0,001)	0,040 (0,001)	1,095 (0,046)	0,703 (0,007)

El aumento en el índice de aromaticidad en los asfaltos con el envejecimiento incide en la evolución de las propiedades viscoelásticas de los asfaltos con el envejecimiento. La formación de nuevas y más complejas estructuras aromáticas con el envejecimiento es una de las causas del aumento en el módulo de almacenamiento del ligante. También se observa en la Tabla 4 que el asfalto Boscán tiene menor valor de índice de aromaticidad, comparado con los de Apiay y Barrancabermeja, los cuales entre sí tienen valores similares de este índice. Los índices Carbonilos, Sulfóxidos e Hidroxilos también muestran un aumento con el envejecimiento. Estas tendencias concuerdan con resultados de otras investigaciones [8]. Por otra parte, el índice de Alifáticos manifiesta una disminución con el grado de envejecimiento. Por esta razón, estos índices (Aromaticidad, Carbonilos, Sulfóxidos, Hidroxilo, Alifáticos) se seleccionaron, junto con las fracciones genéricas y el índice de inestabilidad coloidal, como variables independientes para la obtención de las correlaciones estadísticas. Por otra parte, la proporción de grupos carbonilo es más alta en el asfalto Boscán en sus tres estados de envejecimiento. Como se mencionó previamente, los grupos carbonilo promueven interacciones tipo puente de hidrógeno, que se manifiestan en una mayor rigidez de los asfaltos. Los índices $S=O$ y $-OH$ manifiestan también un aumento con el envejecimiento. Los compuestos con grupos $S=O$ generan interacciones dipolo-dipolo con moléculas

polares vecinas; también establecen interacciones dipolo-dipolo *inducido* con moléculas no polares. Si bien estas interacciones (dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido) son de menor magnitud que la atracción tipo puente de hidrógeno, representan una contribución significativa en las propiedades de consistencia de los ligantes.

Para la obtención de las correlaciones estadísticas, primero se evaluó el grado de correlación entre el contenido de fracciones genéricas y los índices FTIR, con base en el coeficiente de Pearson. El coeficiente de Pearson entre dos variables se define como la covarianza de las dos variables, dividida por el producto de sus desviaciones estándar. Se obtuvo un coeficiente de Pearson de 0,66 entre el índice de aromaticidad y el índice de inestabilidad coloidal (I_c), lo que es consistente con el hecho de que a mayor cantidad de estructuras aromáticas existe menor compatibilidad entre las fracciones genéricas de los asfaltos. Las estructuras aromáticas tienden a agregarse entre sí para formar *clusters*, los cuales son característicos de la fracción de asfaltos.

Correlación entre propiedades químicas y reológicas

Con base en el coeficiente de correlación producto-momento de Pearson entre parámetros reológicos y parámetros FTIR, se identificaron los pares de variables que manifestaron una fuerte correlación entre sí. Como se mencionó previamente, el coeficiente de Pearson entre dos variables se

define como la covarianza de las dos variables, dividida por el producto de sus desviaciones estándar. Las correlaciones identificadas para el logaritmo de la frecuencia de transición ($\log \omega_c$) y el índice reológico (R) fueron:

$\log \omega_c$: AI (0,80) ; $S=O$ (-0,88) ; OH (-0,73)
 R : Ic (0,75) ; AI (-0,71) ; $S=O$ (0,76)

Se observa que el logaritmo de la frecuencia de transición ($\log \omega_c$) es directamente proporcional al índice de alifáticos (AI), e inversamente proporcional a los índices de sulfóxidos ($S=O$) e hidroxilo (OH). Estas relaciones son consistentes con los efectos de la presencia de grupos oxigenados y la presencia de hidrocarburos de tipo alifático en los asfaltos. Wu [12] reporta que el contenido de compuestos oxigenados (sulfóxidos, hidroxilo y carbonilos) está relacionado con el grado de envejecimiento de la muestra, porque estos grupos funcionales promueven las interacciones moleculares, haciendo que el ligante asfáltico se torne más rígido. Además, de acuerdo con lo expuesto por Christensen y Anderson [14] según los principios del comportamiento viscoelástico, una menor frecuencia de transición indica que se requiere de mayor temperatura para que el asfalto cambie su comportamiento de flujo de elástico a viscoso.

El análisis anterior puede aplicarse también para los parámetros que tienen correlación con el índice reológico R . Las proporcionalidades sugeridas por los coeficientes de Pearson aquí reportados son consistentes con resultados de otros autores que se discuten ampliamente en la literatura, como son los trabajos de Glaser *et al.* [1], Glaser [2], Redelius [13] y Elseifi *et al.* [27]. Estas relaciones permiten explicar las propiedades físicas asociadas con las fallas de los asfaltos en pavimentos, como son el envejecimiento oxidativo, la fractura por fatiga, la fractura térmica y la deformación permanente. El trabajo de Christensen y Anderson [4] muestra cómo el conocimiento adquirido sobre la fenomenología relacionada con las fallas en los pavimentos ha sido base para el desarrollo de especificaciones de asfaltos según su desempeño.

Obtención de correlaciones estadísticas

Los parámetros índice de alifáticos (AI), índice de sulfóxidos ($S=O$) e índice de hidroxilos (OH) se especificaron como variables independientes para la descripción del $\log \omega_c$ pues los coeficientes de Pearson correspondientes mostraron mayor

relación con el logaritmo de la frecuencia de transición. Mediante regresión lineal múltiple por pasos hacia adelante se seleccionó entre el índice de alifáticos, índice de sulfóxidos e índice de hidroxilos cuál(es) permite(n) describir de forma más adecuada las variaciones en $\log \omega_c$. La correlación obtenida para el logaritmo de la frecuencia de transición (ω_c) es:

$$\log \omega_c = -3,47536 + 12,2929 - 117,297 * S=O \quad (6)$$

$R^2 = 81,88\%$

Valor-P para el análisis de Varianza ANOVA = 0,0060

Valor-P para la constante = 0,073 ; Valor-P para el índice AI = 0,0512 ; Valor-para el índice $S=O$ = 0,0484.

De la Ecuación 6 se observa que los parámetros químicos que mejor describen el cambio en el $\log \omega_c$ son el índice de Sulfóxidos ($S=O$) y el índice de alifáticos (AI). El índice hidroxilo se incluyó inicialmente en la ecuación, pero su valor-p fue de 0,4518. Al ser mayor que 0,1, el índice hidroxilo no resultó ser estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior, por esta razón no aparece en la Ecuación 6. En la Ecuación 6 se observa que la frecuencia de transición guarda una correlación inversa con el Índice $S=O$, porque el signo del coeficiente es negativo, mientras que la correlación con el Índice AI es directa. Por otra parte, el valor P de 0,0060 para el análisis de varianza ANOVA, es menor que 0,05. Esto indica que existe una relación estadísticamente significativa entre las variables con un nivel de confianza del 95%. La Figura 1 muestra la capacidad predictiva de la Ecuación 6 para la estimación del logaritmo de la frecuencia de transición a 25°C.

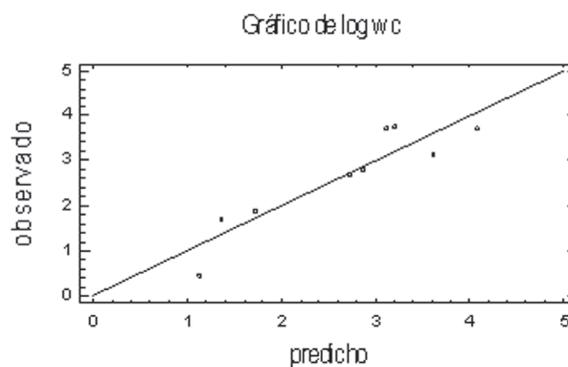


Figura 1. Capacidad predictiva del modelo de regresión para el $\log \omega_c$ a 25°C.

Para obtener la correlación que permite estimar el valor del índice Reológico, las variables independientes consideradas fueron: índice de alifáticos (*Al*), índice de sulfóxidos (*S=O*) e índice de inestabilidad coloidal (*Ic*), con base en los valores del coeficiente de Pearson obtenido. Al realizar la regresión lineal múltiple por pasos hacia adelante, se obtuvo la siguiente expresión:

$$R = 0,686367 + 1,57625 *Ic + 35,9828 *S=O \quad (7)$$

$$R^2 = 83,81\%$$

$R^2 = 83,81\%$

Valor-P para el análisis de Varianza ANOVA = 0,0042

Valor-P para la constante = 0,0247 ; Valor-P del índice *Ic* = 0,0205 ; Valor-P del índice *S=O* = 0,0188.

La expresión resultante muestra que el índice de sulfóxidos (*S=O*) y el índice de Inestabilidad Coloidal (*Ic*) son los que mejor describen los cambios en el índice reológico (*R*). El índice de alifáticos (*Al*) se incluyó inicialmente en la ecuación, pero su valor-p fue de 0,8682. Al ser mayor que 0,1, el índice de alifáticos no resultó ser estadísticamente significativo para un nivel de confianza del 90% o superior, por esta razón no aparece en la Ecuación 7. Se mantiene la proporcionalidad que indicó previamente el coeficiente de Pearson, es decir, el índice Reológico es directamente proporcional al índice de Sulfóxidos y al índice de Inestabilidad Coloidal, pues ambos coeficientes son positivos. La Figura 2 muestra la capacidad predictiva de la expresión estadística obtenida.

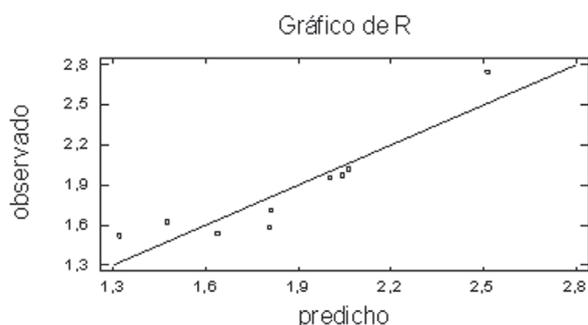


Figura 2. Capacidad predictiva del modelo de regresión para el *R* a 25°C.

La correspondencia observada entre el valor predicho y el observado de la frecuencia de transición y del índice reológico (Figuras 1 y 2), corrobora que las mediciones reológicas a partir de las cuales se obtuvieron estos parámetros,

corresponden al comportamiento viscoelástico dentro de la región lineal, para los asfaltos estudiados. De acuerdo con Graessley [28], en el dominio de la región de viscoelasticidad lineal, la respuesta mecánica es un reflejo de los procesos que tienen lugar a nivel molecular, por lo tanto, los parámetros químicos considerados para la estimación de los parámetros reológicos representan adecuadamente los cambios en las propiedades de consistencia de los asfaltos Apiay, Barrancabermeja y Boscán. También se observa que en las Ecuaciones 6 y 7 aparecen el índice de inestabilidad coloidal (*Ic*), el índice de alifáticos (*Al*) y el índice de sulfóxidos (*S=O*). Este último es un indicador de interacciones moleculares tipo dipolo, debido a la naturaleza polar de este grupo funcional oxigenado. Este resultado corrobora la relación entre propiedades macroscópicas (en este caso las propiedades reológicas) y las interacciones moleculares.

Conclusiones

Se obtuvieron los valores de los parámetros reológicos del modelo propuesto por Christensen y Anderson mediante análisis de regresión no lineal, para tres asfaltos de diferente origen. Estos parámetros reológicos (índice reológico y frecuencia de transición) mostraron una correlación del 80% con parámetros químicos de composición y de funcionalidad. El porcentaje de correlación indica que los datos reológicos obtenidos experimentalmente representan el comportamiento viscoelástico lineal de los tres asfaltos estudiados, puesto que fue posible establecer correlaciones entre dicho comportamiento viscoelástico y las propiedades químicas.

El aporte de este trabajo consiste en la identificación de parámetros químicos que describen adecuadamente los cambios en las propiedades de consistencia de los asfaltos. Se encontró que ningún parámetro químico por sí solo permite predecir las propiedades reológicas. Los parámetros químicos que permiten describir los cambios en la frecuencia de transición (ω_c) son el índice de carbonos alifáticos (*Al*) y el índice de Sulfóxidos (*S=O*), mientras que el índice de Inestabilidad Coloidal (*Ic*) y el índice de Sulfóxidos (*S=O*) permiten describir los cambios en el índice Reológico (*R*). Este resultado corrobora la importancia de los grupos funcionales oxigenados, por las interacciones que éstos generan entre los componentes de los asfaltos, lo cual a su vez

se manifiesta en mayor consistencia de éstos materiales.

Las expresiones obtenidas corroboran la influencia que tienen los grupos funcionales oxigenados sobre las propiedades macroscópicas de los asfaltos. Las interacciones moleculares que se encuentran inicialmente en el asfalto, así como las que se forman debido al envejecimiento oxidativo, determinan el comportamiento macroscópico de los asfaltos. De igual forma, la compatibilidad entre los componentes del asfalto favorece la durabilidad del material.

Finalmente, el análisis realizado muestra que el porcentaje de las fracciones genéricas no es suficiente para describir el comportamiento macroscópico del asfalto. Es necesario complementar el análisis de fraccionamiento con otras técnicas instrumentales, como la espectroscopía de infrarrojo, para formular parámetros que describan el desempeño de los asfaltos.

Agradecimientos

Los autores agradecen al profesor Ludo Zanzotto y a su equipo de investigadores del Bituminous Materials Chair en la Universidad de Calgary por el apoyo brindado para llevar a cabo la parte experimental de esta investigación. Los autores también agradecen al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación Colciencias, por el apoyo financiero para llevar a cabo este estudio y otros estudios.

Referencias

- [1] Glaser R, Petersen C, Turner F. Correlations of asphalt infrared spectra and rheological properties. En: Petersen Asphalt Research Conference; 2009 jul 13-15; Laramie, USA. Laramie: Western Research Institute; 2009.
- [2] Glaser R. Preliminary Infrared and rheological correlations in asphalt binders. En: Petersen Asphalt Research Conference; 2008 jul 14-16; Laramie, USA. Laramie: Western Research Institute; 2008.
- [3] Barth E. Asphalt: Science and technology, USA: Gordon and Breach Science Publishers; 1984.
- [4] Christensen D, Anderson D. Interpretation of Dynamic Mechanical Test Data for Paving Grade Asphalt Cements. J. Assoc. Asphalt Paving Technol. 1992;61:67-116.
- [5] Michalica P, Kazatchov IB, Stastna J, Zanzotto L. Relationship between chemical and rheological properties of two asphalts of different origins. Fuel. 2008;87(15-16):3247-53.
- [6] Siddiqui MN. Effect of oxidation on the chemistry of asphalt and its fractions. Arab. J. Sci. Eng. Sect. A Sci. (Special Issue);2009:25-31.
- [7] Borrego AG, Blanco CG, Prado JG, Díaz C, Guillén MD. ¹H NMR and FTIR spectroscopic studies of bitumen and shale oil from selected Spanish oil shales. Energy Fuels. 1996;10(1):77-84.
- [8] Lamontagne J, Dumas P, Mouillet V, Kister J. Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens, Fuel. 2001;80(4):483-8.
- [9] Michon L, Hanquet B, Diawara B, Martin D, Planche JP. Asphalt Study by Neuronal Networks. Correlation between Chemical and Rheological Properties. Energy Fuels. 1997;11(6):1188-93.
- [10] Isacson U, Zeng H. Relationships between bitumen chemistry and low temperature behaviour of asphalt. Constr. Build. Mater. 1997;11(2):83-91.
- [11] Ruan Y, Davison RR, Glover CJ. The effect of long-term oxidation on the rheological properties of polymer modified asphalts. Fuel. 2003;82(14):1763-73.
- [12] Wu SP, Pang L, Zhu GJ. The effect of ageing on rheological properties and chemical conversions of asphalts. Key. Eng. Mat. 2008;385-387:481-4.
- [13] Redelius P. Relation between bitumen chemistry and performance. En: Petersen Asphalt Conference; 2010 jul 11-13; Laramie, USA. Laramie: Western Research Institute; 2010.
- [14] Afanasjeva N, Alvarez M, Ramos R. Estudio del envejecimiento de los asfaltos usando análisis estadístico multivariado. Parte I (ANOVA y MANOVA). En: IV Jornadas Internacionales del Asfalto; 2004 ago 18-20; Cartagena de Indias, Colombia. Cartagena de Indias: Corasfaltos; 2004.
- [15] Puello J, Afanasjeva N, Alvarez M. Correlación entre parámetros químicos y reológicos durante el envejecimiento termooxidativo de tres asfaltos de diferente origen. En: VII Congreso Mexicano del

- Asfalto; 2011 may 4-6; Mazatlán, México. Mazatlán: Asociación Mexicana del Asfalto; 2011.
- [16] Mastrofini D, Scarsella M. The application of rheology to the evaluation of bitumen ageing. *Fuel*. 2000;79(9):1005–15.
- [17] Afanasjeva N, Puello J. Evolución de la respuesta viscoelástica lineal de los asfaltos en ensayos de envejecimiento acelerado. En: XXIV Congreso Nacional de Ingeniería Química; 2007 oct 24-26; Cali, Colombia. Cali: Consejo Profesional de Ingeniería Química; 2007.
- [18] Puello J, Alvarez M, Afanasjeva N. Rheological properties of asphalts and their changes during accelerated aging. *Ing. Quím.* 2009;469:66–72.
- [19] Afanasjeva N, Puello J. Técnicas instrumentales para la evaluación del envejecimiento en los asfaltos. *Rev. Iteck*. 2009;6(2):18–28.
- [20] Rondón HA, Pinzón MH, Reyes FA, Vacca HA, Moreno LA, Vargas XA. Influencia de las condiciones ambientales de la ciudad de Bogotá sobre la estabilidad y el flujo Marshall de una mezcla densa en caliente. *Studiositas*. 2008;3(2):60-6.
- [21] Lu X, Isacson U. Effect of ageing on bitumen chemistry and rheology. *Const. Build. Mat.* 2002;16:15-22.
- [22] Corbett LW. Composition of Asphalt Based on Generic Fractionation Using Solvent Deasphalting, Elution-Adsorption Chromatography, and Densimetric Characterization. *Anal. Chem.* 1969;41:576-9.
- [23] Siddiqui MN, Ali MF. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts. *Fuel*. 1999;78:1005-15.
- [24] Petersen JC, Branthaver JF, Robertson RE, Harnsberger PM, Duvall JJ, Ensley EK. Effects of physicochemical factors on asphalt oxidation kinetics. *Trans. Res. Rec.* 1993;1931:1-10.
- [25] Yan F. Study of aging kinetics of Saudi Arabian paving asphalt. *Pet. Sci. Tech.* 2006;24(7):779-88.
- [26] Altgelt K, Boduszynski M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions. USA: Marcel Dekker; 1994.
- [27] Elseifi M; Mohammad L; Glover I; Negulescu I; Daly W; Abadie C. Relationship between Molecular Compositions and Rheological Properties of Neat Asphalt Binder at Low and Intermediate Temperatures. *J. Mater. Civ. Eng.* 2010;22:1288.
- [28] Graessley WW. Molecular theories for entangled linear, branched and network polymer systems. *Adv. Polym. Sci.* 1982;47:67.