

Módulo de los componentes del asfalto: asfaltenos y maltenos

José Pablo Aguiar Moya, jose.aguiar@ucr.ac.cr
Paulina Leiva Padilla, paulina.leivapadilla@ucr.ac.cr
Rafael Ernesto Villegas Villegas, rafael.villega@ucr.ac.cr

Luis Guillermo Loria Salazar, luis.loriasalazar@ucr.ac.cr
Cindy Zúñiga Araya, cindy.zuniga@ucr.ac.cr

Universidad de Costa Rica

El desempeño de los asfaltos depende de las propiedades de sus materiales constituyentes. El concepto del modelo del Fluido Polar Disperso (DPF, por sus siglas en inglés), propuesto por Anderson y otros en los 90, define al asfalto como un fluido homogéneo simple, como alternativa ante el modelo coloidal o miscelar anteriormente propuesto. La presente investigación busca relacionar la composición del asfalto, en condición original, RTFO, PAV y sus fracciones (asfaltenos y maltenos), con el comportamiento mecánico del mismo medido mediante reología. Para esto se buscó la construcción de las curvas maestras correspondientes, a los asfaltenos y maltenos con el objetivo de contemplar los efectos temperatura y velocidad de aplicación de la carga sobre los valores dinámicos de módulo que caracterizan sus componentes, mostrándose en las colas de las curvas, el efecto del envejecimiento y la oxidación del material.

Palabras clave: curva maestra, viscoelasticidad, asfaltenos, maltenos, oxidación

The performance of asphalt depends on the properties of its constituents. The Disperse Polar Fluid Model (DPF) that was proposed by Anderson in the 90's defines asphalt as a simple homogeneous fluid, as an alternative to the previously proposed colloidal and micellar models. The following research looks to relate the composition of asphalt, in its neat-, RTFO-, PAV-aged, and corresponding fractions (asphaltenes and maltenes) with the mechanical behavior of the material by means of rheology. Consequently, master curves were developed for asphalt and its components (asphaltenes and maltenes) to study the effect of temperature and loading frequency on the dynamic response of the material and its components. The effect of aging and oxidation was captured mainly in the tails of the master curves.

Keywords: master curve, viscoelasticity, asphaltenes, maltenes, oxidation

1 Introducción

El asfalto es un producto obtenido como residuo de la destilación del petróleo; lo que hace que su composición química pueda ser clasificada como compleja, y variante entre una fuente y otra. Debido a que este factor afecta directamente sus características físicas de desempeño, se hace importante considerar el estudio que la constitución química pueda generar, sobre el comportamiento mecánico general de este material.

A nivel molecular, los elementos más abundantes en el asfalto son: carbono, hidrógeno, heteroátomos -como el sul-

furo, nitrógeno y oxígeno- y algunos metales -tales como el níquel, vanadio y el hierro-. Las moléculas de asfalto se caracterizan por tener tres tipos de enlaces carbono-carbono: alifáticos, fuertes y ramificadas cadenas de hidrocarburos; nafténicos, anillos de hidrocarburos saturados; y aromáticos, anillos estables no saturados de hidrógeno-carbono [2].

Por otro lado, a nivel intermolecular, la SHRP ha propuesto el modelo del DPF, para clasificar al asfalto como un coloi- de que contiene dispersas moléculas polares y no polares [2]. Tomando en cuenta este concepto, en la ingeniería de pavi- mentos, con la finalidad de mejorar el diseño de los materia-

Módulo de los componentes del asfalto: asfaltenos y maltenos

les utilizados y por tanto la estructura en general, se hace necesario el estudio del desempeño mecánico que estos componentes puedan tener, para la propuesta de soluciones que mejoren la calidad general de la infraestructura vial que se construye con ellos, considerando la practicidad y economía involucrada.

En este sentido, en la Unidad de Materiales y Pavimentos, del Programa de Infraestructura del Transporte, del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, de la Universidad de Costa Rica (UMP-PITRA-LanammeUCR); ha iniciado el desarrollo de investigaciones que pretenden comprender el desempeño mecánico del asfalto, a través del estudio de las curvas maestras de módulo dinámico de sus dos principales compuestos: maltenos y asfaltenos, a fin de comprender las bases que podrían ayudar a establecer mejoras en ellos, que puedan ser soluciones a los problemas en campo como es el caso del daño por humedad, frecuentemente desarrollado en países tropicales como Costa Rica.

2. Modelo del Fluido Polar Disperso

El modelo del Fluido Polar Disperso, propuesto por Anderson y otros en 1992 [1], y que es utilizado actualmente por la SHRP para la descripción química del asfalto, considera que este es un sistema de una sola fase, mientras que el modelo micelar lo propone como sistema de dos fases, donde moléculas polares y no-polares, que se muestran como sólidos de alto peso molecular, insolubles, del alta polaridad, no volátiles; se encuentran dispersas en un coloide de bajo peso molecular, soluble y de baja polaridad [1,2,3].

De acuerdo con Christensen y Anderson [3] en el modelo del DFP, las propiedades mecánicas del asfalto dependen de la magnitud de los pesos moleculares constituyentes y la dispersión de las fuerzas intermoleculares, por lo que es posible que ciertos asfaltos con altas concentraciones de moléculas polares puedan ser más propensos a una fase de separación, caso en que se establece como apropiado el uso del modelo micelar; sin embargo, la mayoría de los asfaltos actualmente es mejor tratarlos como un sistema de una sola fase.

2.1 Asfaltenos y maltenos

El asfalto es un compuesto orgánico, que ha sido clasificado como un material complejo compuesto por hidrocarburos,

con pequeñas cantidades de sulfuro, nitrógeno y oxígeno. Su constitución molecular, es muy variada; sin embargo, tradicionalmente se caracteriza por dos de sus componentes principales: los asfaltenos y los maltenos (saturados, resinas y aromáticos).

La reología de los asfaltos puede ser influenciada por la fracción de sus componentes, por ejemplo, manteniendo constante la cantidad de maltenos, es posible obtener un asfalto más duro al incrementar la cantidad de asfaltenos del asfalto.

Por otro lado, al ser el asfalto un compuesto orgánico es capaz de reaccionar con el oxígeno del medio ambiente durante los procesos naturales de envejecimiento, haciendo su estructura más frágil. Otros factores que contribuye al efecto de endurecimiento del asfalto son la polimerización -caso en que las resinas se combinan con los asfaltenos y se comportan como fluidos no-Newtonianos-, volatilización -evaporación de los compuestos más livianos del asfalto- y tixotropía -disminución de la viscosidad en el tiempo- [4].

De acuerdo con las investigaciones realizadas por Leiva y otros en 2014 [4], los asfaltenos constituyen cerca del 14.1% del un asfalto típico costarricense AC-30, por tanto los maltenos los predominan altamente en la constitución del asfalto. Adicionalmente, los mismo autores mencionan que ante el envejecimiento mediante RTFO y PAV, no hay indicadores que afirmen que las resinas, aromáticos o saturados se transformen en asfaltenos ante procesos de envejecimiento, ya que estos mismos reducen su aporte en la composición del asfalto entre un 3.0% y un 18.0% respectivamente.

3. El comportamiento viscoelástico de los asfaltos y las mezclas asfálticas

Los asfaltos y las mezclas asfálticas son materiales viscoelásticos complejos, cuyo desempeño mecánico depende de la carga cíclica aplicada y la temperatura.

Este comportamiento viscoelástico, es posible representarlo a través de los números matemáticos complejos, que para una carga sinusoidal de una dimensión como la de la Ecuación 1, cuya respuesta de deformación resultante es la de la Ecuación 2, define un módulo axial complejo como el de la Ecuación 3.

$$\sigma^* = \sigma_0 e^{i\omega t} \quad (\text{Ecuación 1})$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon_0 e^{i(\omega t - \phi)} \quad (\text{Ecuación 2})$$

$$\frac{\sigma^*}{\varepsilon^*} = E^*(i\omega) \quad (\text{Ecuación 3})$$

donde σ^* : amplitud del esfuerzo, ε^* : amplitud de la deformación, ω : frecuencia angular, t : tiempo, ϕ : ángulo de fase (0 para materiales elástico y 90° para materiales viscosos) y $E^*(i\omega)$: módulo complejo, del cual, la parte real representa al módulo de almacenamiento o módulo elástico E_1 , y la parte imaginaria el módulo de pérdida o módulo viscoso, E_2 .

Para lograr el desarrollo de la modelación avanzada del desempeño del asfalto y la mezcla asfáltica, la ingeniería de materiales inició a incursionar en el estudio de sus propiedades reológicas, clasificadas en dos tipos de parámetros: susceptibilidad a la temperatura y susceptibilidad a la resistencia al corte [5].

En este sentido, y bajo el concepto del principio de superposición tiempo - temperatura, mediante ensayos de módulo realizados a diferentes temperaturas, para un barrido de frecuencias, se determina un factor de ajuste $a(T)$, que permite alinear las curvas obtenidas en una sola curva maestra (variación del módulo por cambios en la temperatura y velocidad de carga), a una temperatura de referencia seleccionada. Mediante el uso de esta curva, se hace posible la interpolación de valores de resistencia del material a una temperatura y frecuencia específica de carga. Entre las funciones de ajuste más comunes se pueden mencionar las ecuaciones de Arrhenius y William-Landel-Ferry (WLF), utilizadas comúnmente para asfaltos.

Para la construcción de las curvas maestras, el SHRP con base en los trabajos de Christensen y Anderson en 1992 propone el modelo CA para asfaltos (Ecuación 4 y Ecuación 5), a partir de la distribución de Weibel [5].

$$G^*(\omega) = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right]^{-\frac{R}{\log 2}} \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$\delta(\omega) = \frac{90}{\left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^{\frac{\log 2}{R}} \right]} \quad (\text{Ecuación 5})$$

donde, $G^*(\omega)$: módulo dinámico complejo de corte, G_g : módulo de transición vítrea, R : índice reológico (factor de forma), ω : frecuencia de ensayo, ω_c : frecuencia crossover (parámetro de localidad) y $\delta(\omega)$: ángulo de fase medido.

Siete años más tarde en 1999, como resultado de los trabajos de Marasteanu y Anderson, el modelo CA fue mejorado bajo el modelo CAM (Ecuación 6), que es considerado fenomenológicamente efectivo para asfaltos sin modificar, que conservan sus propiedades en el rango viscoelástico lineal [5].

$$G^*(\omega) = G_g \left[1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c} \right)^{\beta} \right]^{-\kappa/\beta} \quad (\text{Ecuación 6})$$

donde, G_g : -definido anteriormente- se asume como 3×10^9 Pa, ω y ω_c : definidos previamente, y β y κ : parámetros de forma que se obtienen por ajuste.

En el caso de mezclas asfálticas, existen tres formas funcionales propuestas para la construcción de estas curvas: la ley potencial generalizada para temperaturas bajas e intermedias, el ajuste polinomial para mayores temperaturas y de manera más completa la función sigmoideal de la Ecuación 7 [5].

$$\log(|E^*|) = \delta + \frac{\alpha}{1 + e^{\beta - \gamma \log f_r}} \quad (\text{Ecuación 7})$$

donde, $|E^*|$: módulo dinámico, f_r : frecuencia reducida, δ , α , β y γ : factores de forma de la curva, obtenidos por ajuste.

4. Metodología

El estudio consistió en la selección de un asfalto típico costarricense AC-30, en su condición original, envejecido a corto plazo, mediante el horno de película delgada (RTFO); y a largo plazo, a través de la cámara a presión (PAV); que posteriormente fue separado por precipitación con n-heptano, en sus principales componentes: maltenos y asfaltenos (Figura 1), para evaluar el impacto de su desempeño mecánico al corte, en el comportamiento mecánico general del material, cuando se aplican 6 temperaturas distintas (70 °F, 50 °F, 34 °F, 25 °F, 16 °F, y 10 °F), lo cual corresponde a un intervalo aproximado entre los -12 a 21 °C, en un barrido de frecuencias entre los 0.01 rad/seg y 10 rad/seg; ya que se ha comprobado que pequeñas variaciones en la composición química y estructural del material pueden generar efectos sobre el comportamiento reológico, viscoelástico y termoplástico del material [4,6].

Módulo de los componentes del asfalto: asfaltenos y maltenos

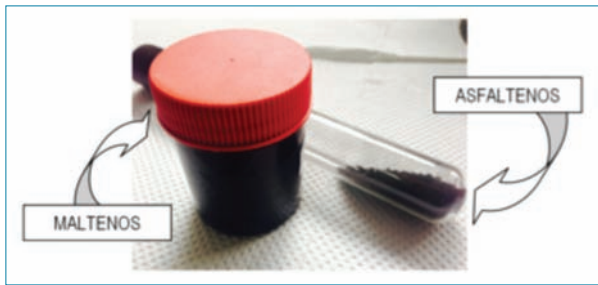


Figura 1. Maltenos y asfaltenos de ensayo.

Para este objetivo, se utilizaron los modelos CAM para asfaltos y Sigmoidal general para mezclas, en combinación con la ecuación de ajuste de Arrhenius, para la construcción de las curvas maestras que, en conjunto con el análisis de los diagramas de Black y Cole-Cole, permitieron observar y cuantificar el aporte mecánico que cada componente del asfalto le confiere en su desempeño.

Es importante mencionar que en el caso de la curva maestra con la forma Sigmoidal, fue necesaria la realización de un ajuste vertical adicional de los datos (que es característico de materiales termoreológicamente complejos, que de acuerdo a los términos químicos se caracterizan por desarrollar transiciones de segundo orden en sus comportamientos (entre sus características no tienen un punto de fusión ni de cristalización definidos)-, mediante el uso de un polinomio de cuarto orden.

Para todos los casos, se realizó el análisis estadístico de bondad de ajuste, con la finalidad de garantizar modelos representativos, en términos de la significancia de los coeficientes de los modelos calibrados, considerando un 95% de confianza.

5. Resultados

Como primer paso en el análisis de los datos obtenidos de laboratorio, se construyeron los diagramas de Black y Cole-Cole para todas las condiciones realizadas, determinando como se muestra en la Figura 2b y la Figura 2a, que los maltenos son quienes aportan el comportamiento viscoso al asfalto, por su mayor aporte de la componente viscosa, contrario a los asfaltenos, donde domina la componente elástica; condición que se confirma en la Figura 3b y la Figura 3a en que los maltenos desarrollan mayores ángulos de fase. Consecuentemente, se concluye que la caracterización mediante modelos reológicos para los maltenos es adecuada, pues sus ajus-

tes, a través del valor de R2 en este caso, son buenas, contrariamente a los asfaltenos, donde el coeficiente que acompaña al R2 es pequeño, lo que muestra una curva prácticamente lineal, a causa de su comportamiento predominantemente elástico.

Adicionalmente, la Figura 2c y Figura 3c concuerdan en el desempeño mecánico desarrollado por el asfalto como mezcla de estos componentes, ya que las curvas del diagrama de Black y Cole-Cole se ubican en medio, siendo más cercanas a la curva de los maltenos.

Posteriormente, en la Figura 4, Figura 5, Tabla 1 y Tabla 2 se muestra la curva maestra construida mediante ajuste

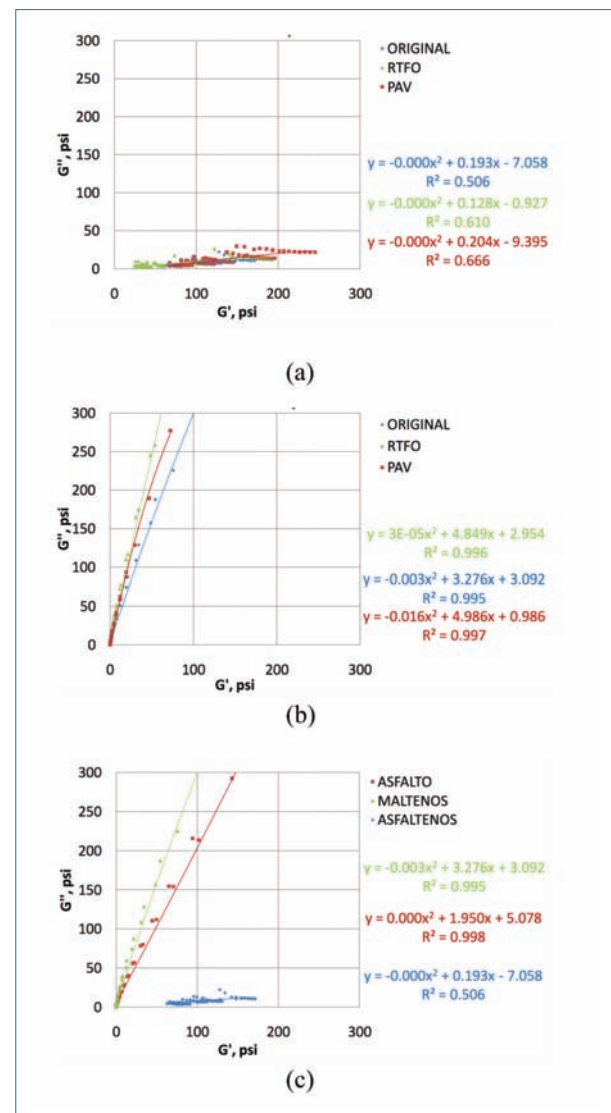


Figura 2. Análisis inicial de los datos. Diagrama de Cole-Cole (a) asfaltenos, (b) maltenos y (c) comparación con el asfalto

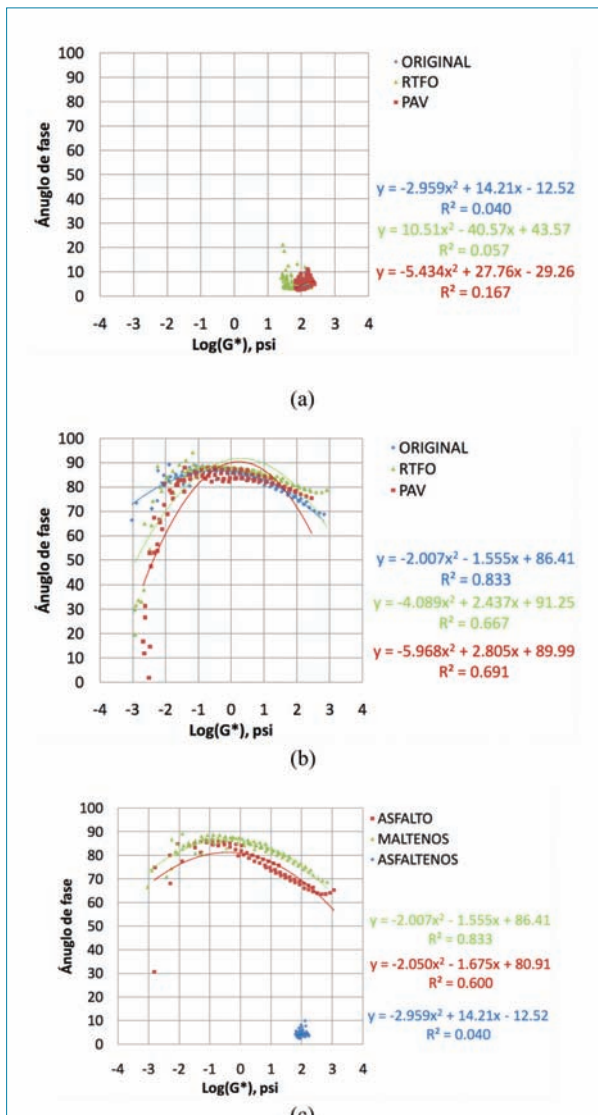


Figura 3. Análisis inicial de los datos. Diagrama de Black (a) asfaltenos, (b) maltenos y (c) comparación con el asfalto.

del modelo CAM y la forma Sigmoidal, en conjunto con los parámetros estadísticos de bondad de ajuste. Los valores de R^2 ajustado obtenidos en la mayoría de los casos son cercanos a 1, con una significancia estadística de cada uno de sus coeficientes de 95%, a excepción del parámetro del modelo CAM de los asfaltenos envejecidos con RTFO, cuya significancia fue de 75%, para un valor de R^2 ajustado de 0.76, que puede considerarse aceptable en la determinación del modelo en este caso, a razón de la tendencia de las curvas que la ubica en el intermedio de la condición original y envejecida con PAV.

Es importante mencionar que las tendencias de la Figura 4 y la Figura 5 son concordantes con el comporta-

miento dado en los diagramas de Black y Cole-Cole, posicionando la curva del asfalto original en el medio de las curvas de asfaltenos y maltenos, siendo más cercano a estos últimos, que constituyen un mayor porcentaje en su composición. Igualmente se afirma el hecho de que los asfaltenos desarrollan un comportamiento principalmente elástico lineal, mientras que los maltenos un comportamiento viscoso. Adicionalmente, ante el envejecimiento del material, se observa que las curvas cierran el espacio vertical entre las colas, siendo más visible en el caso de los maltenos para la curva sigmoidal, generando pérdida del comportamiento viscoso por el aumento en la rigidez que experimenta el material.

Es importante mencionar que para el caso del ajuste con la forma sigmoidal de los asfaltenos, fue necesario realizar adicionalmente un ajuste vertical, característico de materiales calificados como termoreológicamente complejos -conocidos porque pueden desarrollar transiciones de segundo orden (entre sus características no tienen un punto de fusión ni de cristalización definidos)-, situación que se reitera en el pobre ajuste de las curvas de segundo orden, de los diagramas de Black y Cole-cole de la Figura 2 y Figura 3.

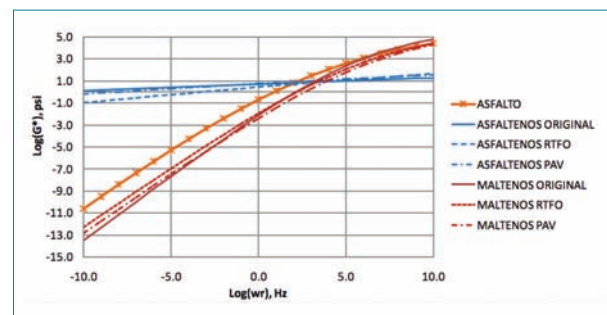


Figura 4. Curvas maestra ajuste modelo CAM.

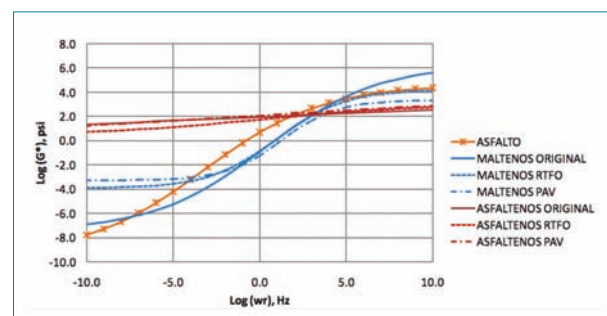


Figura 5. Curvas maestra ajuste con la forma Sigmoidal.

Tabla 1 Bondad de ajuste del modelo CAM.

		Original		RTFO		PAV	
		Coefficientes	Test	Coefficientes	Test	Coefficientes	Test
Asfaltenos	lambda	0.002	5.569	0.107	7.949	0.161	81.336
	beta	0.007	16.702	0.015	1.152	0.011	5.431
	ΔE_a	200000	473975847.914	200000	14919835.263	200000	101326508.070
	kappa	0.111	263.089	0.256	19.086	0.170	86.188
	SSE/(n-K)	0.00		0.01		0.00	
	SST/(n-1)	0.01		0.06		0.02	
	R2 ajust=	0.96		0.76		0.91	
		Original		RTFO		PAV	
		Coefficientes	Test	Coefficientes	Test	Coefficientes	Test
Maltenos	lambda	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
	beta	0.145	5.490	0.119	1.938	0.120	3.174
	ΔE_a	200000	7583426.108	200000	3243475.158	200000	5268243.349
	kappa	1.176	44.603	1.094	17.743	1.094	28.810
	SSE/(n-K)	0.03		0.08		0.01	
	SST/(n-1)	2.13		2.54		1.07	
	R2 ajust=	0.99		0.97		0.99	
		Original		RTFO		PAV	
		Coefficientes	Test	Coefficientes	Test	Coefficientes	Test
Asfalto	lambda	0.001	0.024				
	beta	0.094	2.077				
	ΔE_a	199997	4439036.121				
	kappa	1.162	25.787				
	SSE/(n-K)	0.05					
	SST/(n-1)	2.31					
	R2 ajust=	0.98					

6. Conclusiones y recomendaciones

Los análisis realizados en la investigación permitieron realizar la caracterización del comportamiento mecánico de los principales componentes del asfalto: maltenos y asfaltenos.

Para el caso de los maltenos, se evidencia que predomina el comportamiento viscoso en la tendencia de las curvas de módulo dinámico de la Figura 4 y la Figura 5, con respecto a los asfaltenos, que muestran ser prácticamente constantes ante variaciones en los valores de frecuencia aplicados.

En este sentido, se hace evidente de la Figura 4 y la Figura 5, que al constituir los maltenos la mayor parte del asfalto, son quienes le confieren las características de su comportamiento principalmente viscoso, sobre el elástico conferido por los asfaltenos.

Adicionalmente se afirma que durante el proceso de envejecimiento del asfalto, ambos componentes tienden a rigidizarse, siendo el comportamiento más crítico ante la aplicación de altas frecuencias.

Con respecto a la bondad de ajuste de las curvas, se ob-

Tabla 2 Bondad de ajuste del con la forma sigmoideal.

		Original		RTFO		PAV	
		Coefficientes	Test	Coefficientes	Test	Coefficientes	Test
Maltenos	delta	-7.411	-537.362	-3.909	-295.381	-3.279	-207.885
	Max	6.230	451.726	4.223	319.059	3.356	212.764
	beta	0.094	6.815	0.518	39.119	0.801	50.773
	gama	-0.312	-22.596	-0.506	-38.270	-0.624	-39.573
	ΔEa	200000	14501260.431	200000	15112142.681	196542	12459980.088
	SSE/(n-k)	0.01		0.01		0.02	
	SST/(n-1)	1.83		1.41		1.22	
	R2	0.99		0.99		0.99	
		Original		RTFO		PAV	
		Coefficientes	Test	Coefficientes	Test	Coefficientes	Test
Asfaltenos	delta	0.139	217.044	0.154	59.823	0.046	2.003
	Max	3.497	5453.313	3.026	1175.297	3.863	169.190
	beta	-0.001	-1.960	-0.005	-1.960	-0.046	-2.003
	gama	-0.075	-116.543	-0.187	-72.466	-0.091	-3.965
	ΔEa	204095	318255837.636	200226	77763127.591	200000	8758900.149
	b4	180455.302	281392655.313	624.114	242391.572	11.901	521.193
	b3	-42447.181	-66189936.735	-973.107	-377932.665	-12.887	-564.358
	b2	356.086	555261.675	1695.851	658629.862	24.296	1064.046
	b1	9466.244	14761170.031	-3048.137	-1183826.964	-43.159	-1890.120
	b0	-19216.247	-29964820.730	5435.191	2110904.347	64.200	2811.630
	SSE/(n-k)	0.00		0.01		0.00	
	SST/(n-1)	0.01		0.06		0.02	
	R2	0.95		0.76		0.91	
			Original		RTFO		PAV
Coefficientes			Test	Coefficientes	Test	Coefficientes	Test
Asfalto	delta	-9.539	-215.931				
	Max	4.655	105.386				
	beta	-0.946	-21.423				
	gama	-0.291	-6.583				
	ΔEa	200000	4527397.031				
	SSE/(n-k)	0.04					
	SST/(n-1)	1.79					
	R2	0.98					

Módulo de los componentes del asfalto: asfaltenos y maltenos

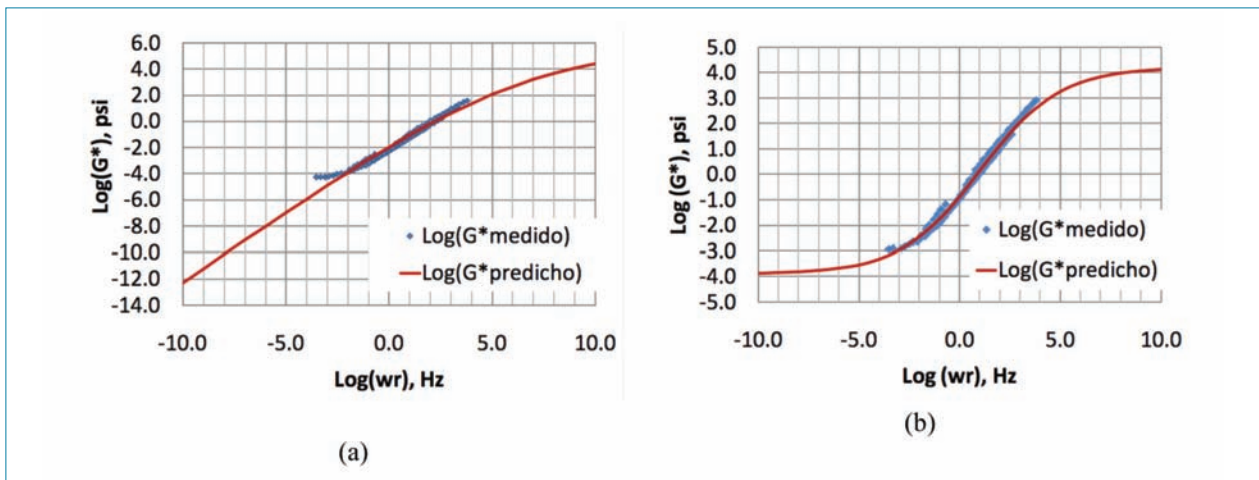


Figura 6 Curvas maestra maltenos envejecidos en RTFO con (a) ajuste CAM y (b) ajuste Sigmoidal.

serva que ambos modelos de ajuste: CAM y Sigmoidal, son estadísticamente significativos para representar el comportamiento dinámico del módulo, con una menor significancia en los datos de los asfaltenos envejecidos con RTFO, cuya significancia para el modelo CAM fue de 76% en uno de sus coeficientes; lo anterior, junto con la distribución de los datos, en las colas que se presentan en la Figura 6, muestran que a pesar de que este modelo sea específico para asfaltos, podría para este caso ser mejor el ajuste obtenido mediante el ajuste Sigmoidal

Complementariamente, se recomienda realizar para estudios posteriores, el análisis de la topografía del asfalto y sus componentes.

7. Referencias

- [1] Petersen, J., et al. "Binder Characterization and Evaluation". Volume 1. SHRP-A-367, Washington, D.C.: Strategic Highway Research Program, National Research Council, 1994.
- [2] Amina, U. "Effect of Recycled Asphalt Shingles (RAS) on Physical and Chemical Properties of Asphalt Binders". Thesis Presented in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree In Master of Science, University of Akron, 2012.
- [3] Christensen, D. "Chemical-Physical Property Relationships for Asphalt Cements and the Dispersed Polar Fluid Model". Washington, D.C.: Vol. 37, No. 3 & 4, Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society, Preprints of Papers, 204th ACS National Meeting., pp. 1279-1291, 1992.
- [4] Leiva-Villacorta, F., R. Villegas-Villegas, J. Aguiar-Moya, J. Salazar-Delgado, y L. Loria-Salazar. "Effect of Aging on Rheological, Chemical and Thermodynamic Properties of Asphalt Components". Washington, D.C.: 93rd Annual Meeting of the Transportation Research Board, 2014.
- [5] Kim, R. "Modeling of Asphalt Concrete. American Society of Civil Engineers". McGraw-Hill, 2009.
- [6] Allen, R. "Structural characterization of micromechanical Properties in asphalt using atomic force microscopy". TX: M.Sc. Thesis. College Station, 2010.