

UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA

**EVALUACIÓN DEL EFECTO DE LAS PROPIEDADES
TÉRMICAS, QUÍMICAS Y REOLÓGICAS EN LOS
ASFALTENOS Y MALTENOS A CAUSA DE LA OXIDACIÓN
DEL ASFALTO**

PROYECTO FINAL DE GRADUACIÓN SOMETIDO A CONSIDERACIÓN DE LA ESCUELA DE INGENIERÍA
QUÍMICA COMO REQUISITO FINAL PARA OPTAR POR EL GRADO DE LICENCIATURA EN INGENIERÍA
QUÍMICA

YORLEY TATIANA MATA CAMPOS

CIUDAD UNIVERSITARIA RODRIGO FACIO
SAN JOSÉ, COSTA RICA

2021

TRIBUNAL EXAMINADOR

Proyecto de graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica, como requisito final para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería Química.

Sustentante:
Yorley Tatiana Mata Campos

Aprobado por:



Ph.D Esteban Durán Herrera
Director Escuela de Ingeniería Química

Presidente del Tribunal



M.Sc. Alejandra Baldi Sevilla
Investigadora, Lanamme UCR

Directora del Proyecto



Ing. Ellen Rodríguez Castro
Jefe de Laboratorio de Materiales para Pavimentos,
Lanamme UCR

Lectora del Proyecto



Ph.D Natalia Hernández Montero
Profesora de Ingeniería Química

Lectora del Proyecto



Ph.D Cindy Torres Quirós
Profesora de Ingeniería Química

Miembro Invitado

AGRADECIMIENTO

Primeramente a Dios que siempre me ha dado la fuerza y capacidad para sobrellevar las cosas de buena manera.

A mis padres y abuelos que siempre me han apoyado en mis decisiones, han creído en mis capacidades para lograr lo que me propongo y me han enseñado a ser una persona segura y decidida.

A mis compañeros de carrera, por todo el trabajo y experiencias compartidas durante los años de universidad.

A Alejandra Baldi, mi directora, por apoyarme incondicionalmente, enseñarme y brindarme su confianza y ayuda en situaciones complicadas durante la realización del proyecto.

A mis lectoras Ellen Rodríguez y Natalia Hernández por guiarme y formar parte de mi último esfuerzo para la obtención del grado de licenciatura.

Al LanammeUCR, por prestarme sus instalaciones y dejarme ser parte de prestigioso centro de investigación.

Finalmente a toda la escuela de Ingeniería Química de la UCR, a la que le debo mi formación como profesional y de la cual estoy orgullosa de formar parte.

DEDICATORIA

A mi mamá y a mi papá por brindarme su confianza, desde el momento que les comuniqué que carrera quería estudiar no dudaron en apoyarme y siempre han estado presente durante todos estos años de estudio. Esto es posible gracias al sacrificio y dedicación de ellos, los amo MAMÁ y PAPÁ.

RESUMEN

El objetivo general del proyecto consiste en evaluar el efecto causado por la oxidación en las propiedades térmicas, químicas y reológicas en los asfaltenos y maltenos, a partir de la caracterización de las fracciones empleando calorimetría diferencial de escaneo (DSC), espectrometría de absorción en el infrarrojo y reometría.

Para este análisis se determinó el índice IR (respuesta química) que relaciona el área oxidada entre el área total del espectro infrarrojo y las temperaturas vítreas (respuesta térmica) de cada fracción del asfalto, también se midió la temperatura de entrecruzamiento (respuesta reológica) del asfalto con diferentes niveles de oxidación empleando envejecimiento térmico en el laboratorio y en la intemperie.

Los resultados indican que los maltenos son la fracción más sensible a los cambios químicos y a las propiedades térmicas a causa de la oxidación en ambos envejecimientos. Por otra parte, el coeficiente del índice IR de los maltenos posee un mayor efecto en la respuesta reológica del modelo matemático para el envejecimiento en el PAV, ya que ocasiona una pérdida de compuestos volátiles en los maltenos y en el modelo para el envejecimiento en la intemperie, predomina el coeficiente del índice IR de los asfaltenos en la respuesta reológica, por la presencia de la radiación ultravioleta y porque el envejecimiento ocurre a temperatura ambiente, la cual no es suficiente para degradar térmicamente los compuestos del material.

Por último, debido a que los maltenos muestran mayores cambios químicos y térmicos a causa de la oxidación, se recomienda separar la fracción en resinas, aromáticos y saturados para lograr especificar cual compuesto de los maltenos es más sensible a la oxidación.

TABLA DE CONTENIDO

TRIBUNAL EXAMINADOR.....	II
AGRADECIMIENTO	III
DEDICATORIA	IV
RESUMEN.....	V
TABLA DE CONTENIDO	VI
TABLA DE CUADROS	VIII
TABLA DE FIGURAS.....	XV
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO.....	4
2.1 ASFALTO.....	4
2.1.1 PRODUCCIÓN DEL ASFALTO. 4	
2.1.2 PROPIEDADES FÍSICAS DEL ASFALTO. 6	
2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO.....	7
2.2.1 SEPARACIÓN DE LOS ASFALTENOS Y MALTENOS POR EL ANÁLISIS SARA. 8	
2.3 PROCESO QUÍMICO DE OXIDACIÓN EN EL ASFALTO.	9
2.4 PRUEBAS DE ENSAYO PARA EL ANÁLISIS DE LA OXIDACIÓN EN EL ASFALTO.	12
2.4.1 ANÁLISIS TÉRMICOS 12	
2.4.2 ANÁLISIS QUÍMICO 14	
2.4.3 ANÁLISIS REOLÓGICOS.14	
2.5 ANÁLISIS Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	15
2.5.1 DISEÑO COMPLETAMENTE AL AZAR Y ANOVA. 15	
2.5.2 DISEÑO FACTORIAL. 16	
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	18
3.1 ENVEJECIMIENTO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO.	18
3.1.1 ENVEJECIMIENTO TÉRMICO ACELERADO EN EL LABORATORIO. 18	
3.1.2 ENVEJECIMIENTO TÉRMICO A LAS CONDICIONES DE INTEMPERIE. 19	
3.2 SEPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO 1468-13 POR EL ANÁLISIS SARA.	20

3.3 ANÁLISIS QUÍMICO.....	21
3.4 ANÁLISIS TÉRMICO.....	22
3.5 ANÁLISIS REOLÓGICO.....	22
CAPÍTULO 4. SEPARACIÓN DEL ASFALTO EN ASFALTENOS Y MALTENOS ..	24
CAPÍTULO 5. ANÁLISIS QUÍMICO	28
CAPÍTULO 6. ANÁLISIS TÉRMICO.....	42
CAPÍTULO 7. ANÁLISIS REOLÓGICO	53
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	61
8.1 CONCLUSIONES.....	61
8.2 RECOMENDACIONES	62
NOMENCLATURA	64
BIBLIOGRAFÍA	65
APÉNDICE A. DATOS EXPERIMENTALES	67
APÉNDICE B. RESULTADOS INTERMEDIOS	83
APÉNDICE C. MUESTRA DE CÁLCULO	89
ANEXOS	90

TABLA DE CUADROS

Cuadro 5.1. Resultados del índice IR para cada fracción envejecida en el laboratorio con sus respectivas réplicas para un diseño factorial 6 x 2.....	32
Cuadro 5.2. Análisis de varianza para las fracciones en estado original y con varios ciclos de PAV.	33
Cuadro 5.3. Resultados del índice IR para cada fracción envejecida en la intemperie con sus respectivas réplicas para un diseño factorial 6 x 2.	37
Cuadro 5.4. Análisis de varianza para las fracciones en estado original y con diferentes meses expuestos a la intemperie.	38
Cuadro 5.5. Resumen de los factores significativos y no según el diseño factorial para cada envejecimiento.....	40
Cuadro 5.6. Determinación de la tasa de diferencia en el índice IR de las fracciones originales con respecto a las fracciones envejecidas.	41
Cuadro 6.1. Análisis de varianza para la T_g de los asfaltenos oxidados en el PAV.	44
Cuadro 6.2. Método de Tukey para la T_g de los asfaltenos oxidados en el PAV.	44
Cuadro 6.3. Análisis de varianza para la T_{g1} de los maltenos oxidados en el PAV.	45
Cuadro 6.4. Método de Tukey para la T_{g1} de los maltenos oxidados en el PAV.	46
Cuadro 6.5. Análisis de varianza para la T_{g2} de los maltenos oxidados en el PAV.	46
Cuadro 6.6. Análisis de varianza para la T_g de los asfaltenos oxidados en la intemperie.	48
Cuadro 6.7. Análisis de varianza para la T_{g1} de los maltenos oxidados en la intemperie.	49
Cuadro 6.8. Análisis de varianza para la T_{g2} de los maltenos oxidados en la intemperie.	50
Cuadro 6.9. Determinación de la tasa de diferencia de la T_g de las fracciones originales con respecto a las fracciones envejecidas.	52
Cuadro 7.1. Temperatura crossover del asfalto original y envejecidos en el PAV.	54

Cuadro 7.2. Temperatura crossover del asfalto original y envejecidos en el intemperie.	54
Cuadro 7.3. Tasa de aumento del índice IR del asfalto original con respecto al primer ciclo PAV.	55
Cuadro 7.4. Tasa de aumento del índice IR del asfalto original con respecto al primer mes en la intemperie.	55
Cuadro 7.5. Estadísticas de la regresión múltiple para el asfalto envejecido en la intemperie.	57
Cuadro 7.6. Estadísticas de la regresión múltiple para el asfalto envejecido en el PAV.	58
Cuadro A.1. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto original.	67
Cuadro A.2. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con un ciclo de PAV.	67
Cuadro A.3. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con dos ciclo de PAV.	67
Cuadro A.4. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con tres ciclos de PAV.	68
Cuadro A.5. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con cuatro ciclos de PAV.	68
Cuadro A.6. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con cinco ciclos de PAV.	68
Cuadro A.7. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con un mes a la intemperie.	69
Cuadro A.8. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con dos meses a la intemperie.	69
Cuadro A.9. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con tres meses a la intemperie.	69
Cuadro A.10. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con cuatro meses a la intemperie.	70
Cuadro A.11. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con cinco meses a la intemperie.	70

Cuadro A.12. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos en estado original.	70
Cuadro A.13. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con un ciclo de PAV.	71
Cuadro A.14. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con dos ciclos de PAV.	71
Cuadro A.15. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con tres ciclos de PAV.	71
Cuadro A.16. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con cuatro ciclos de PAV.	71
Cuadro A.17. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con cinco ciclos de PAV.	72
Cuadro A.18. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con un mes en la intemperie.	72
Cuadro A.19. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con dos meses en la intemperie.	72
Cuadro A.20. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con tres meses en la intemperie.	72
Cuadro A.21. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con cuatro meses en la intemperie.	73
Cuadro A.22. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con cinco meses en la intemperie.	73
Cuadro A.23. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos en estado original.	73
Cuadro A.24. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con un ciclo PAV.	73
Cuadro A.25. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con dos ciclos PAV.	74
Cuadro A.26. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con tres ciclos PAV.	74
Cuadro A.27. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con cuatro ciclos PAV.	74

Cuadro A.28. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con cinco ciclos PAV.....	74
Cuadro A.29. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con un mes a la intemperie.....	75
Cuadro A.30. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con dos meses a la intemperie.....	75
Cuadro A.31. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con tres meses a la intemperie.....	75
Cuadro A.32. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con cuatro meses a la intemperie.....	75
Cuadro A.33. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con cinco meses a la intemperie.....	76
Cuadro A.34. Determinación de las T_g para los asfaltos originales.....	76
Cuadro A.35. Determinación de las T_g para los asfaltos con un ciclo de PAV.....	76
Cuadro A.36. Determinación de las T_g para los asfaltos con dos ciclos de PAV.....	76
Cuadro A.37. Determinación de las T_g para los asfaltos con tres ciclos de PAV.....	77
Cuadro A.38. Determinación de las T_g para los asfaltos con cuatro ciclos de PAV.....	77
Cuadro A.39. Determinación de las T_g para los asfaltos con cinco ciclos de PAV.....	77
Cuadro A.40. Determinación de las T_g para los asfaltos con un mes en la intemperie.....	77
Cuadro A.41. Determinación de las T_g para los asfaltos con dos meses en la intemperie.....	78
Cuadro A.42. Determinación de las T_g para los asfaltos con tres meses en la intemperie.....	78
Cuadro A.43. Determinación de las T_g para los asfaltos con cuatro meses en la intemperie.....	78

Cuadro A.44. Determinación de las T_g para los asfaltenos con cinco meses en la intemperie.	78
Cuadro A.45. Determinación de las T_g para los maltenos originales.....	79
Cuadro A.46. Determinación de las T_g para los maltenos con un ciclo de PAV.	79
Cuadro A.47. Determinación de las T_g para los maltenos con dos ciclos de PAV.	79
Cuadro A.48. Determinación de las T_g para los maltenos con tres ciclos de PAV.	79
Cuadro A.49. Determinación de las T_g para los maltenos con cuatro ciclos de PAV.....	80
Cuadro A.50. Determinación de las T_g para los maltenos con cinco ciclos de PAV.....	80
Cuadro A.51. Determinación de las T_g para los maltenos con un mes en la intemperie.	80
Cuadro A.52. Determinación de las T_g para los maltenos con dos meses en la intemperie.	80
Cuadro A.53. Determinación de las T_g para los maltenos con tres meses en la intemperie.	81
Cuadro A.54. Determinación de las T_g para los maltenos con cuatro meses en la intemperie.	81
Cuadro A.55. Determinación de las T_g para los maltenos con cinco meses en la intemperie.	81
Cuadro A.56. Resultados experimentales de la Temperatura Crossover para los asfaltos envejecidos en el laboratorio.....	81
Cuadro A.57. Resultados experimentales de la Temperatura <i>Crossover</i> para los asfaltos envejecidos en la intemperie.....	82
Cuadro B.1. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos en estado original.....	83
Cuadro B.2. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con un ciclo PAV.....	83
Cuadro B.3. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con dos ciclos PAV.....	83

Cuadro B.4. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con tres ciclos PAV.....	83
Cuadro B.5. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con cuatro ciclos PAV.	84
Cuadro B.6. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con cinco ciclos PAV.....	84
Cuadro B.7. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con un mes en la intemperie.....	84
Cuadro B.8. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con dos meses en la intemperie.	84
Cuadro B.9. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con tres meses en la intemperie.....	85
Cuadro B.10. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con cuatro meses en la intemperie.	85
Cuadro B.11. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con cinco meses en la intemperie.....	85
Cuadro B.12. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos en estado original.....	85
Cuadro B.13. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con un ciclo PAV.....	86
Cuadro B.14. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con dos ciclos PAV.....	86
Cuadro B.15. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con tres ciclos PAV.....	86
Cuadro B.16. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con cuatro ciclos PAV.....	86
Cuadro B.17. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con cinco ciclos PAV.....	86
Cuadro B.18. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con un mes en la intemperie.....	87
Cuadro B.19. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con dos meses en la intemperie.....	87

Cuadro B.20. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con tres meses en la intemperie.....	87
Cuadro B.21. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con cuatro meses en la intemperie.	87
Cuadro B.22. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con cinco meses en la intemperie.....	88
Cuadro B.23. Datos empleados para el desarrollo del modelo matemático para las fracciones envejecidas en el laboratorio.....	88
Cuadro B.24. Datos empleados para el desarrollo del modelo matemático para las fracciones envejecidas en la intemperie.	88

TABLA DE FIGURAS

Figura 2.1. Estructura de algunos asfaltenos (Delgado, 2006).....	7
Figura 2.2. Sistema de reflujo para separación de asfaltenos y maltenos. a) Soporte con prensa, b) plantilla de calentamiento, c) erlenmeyer, d) unión de vidrio y e) condensador. (ASTM, 2018).....	9
Figura 2.3. Partiendo la variación total en sus componentes en un DCA (Gutiérrez & De la vara, 2008).....	15
Figura 3.1. Montaje de las muestras de asfalto 1468-13 en la intemperie.....	19
Figura 3.2. Malla de 300 μm para eliminar impurezas del asfalto.....	19
Figura 3.3. Espectro infrarrojo de los asfaltenos original.....	21
Figura 4.1. Reflujo de muestras de asfalto.....	24
Figura 4.2. a) Corresponden a los asfaltenos y b) los maltenos.....	25
Figura 4.3. Porcentajes obtenidos de asfaltenos y maltenos envejecidos en el laboratorio.....	26
Figura 4.4. Porcentajes obtenidos de asfaltenos y maltenos envejecidos en a la intemperie.	26
Figura 5.1. Espectro infrarrojo de los asfaltenos en condición original (no envejecido).....	28
Figura 5.2. Espectro infrarrojo de los maltenos en condición original (no envejecido).....	29
Figura 5.3. Espectro infrarrojo de los asfaltenos original (línea roja), tres ciclos PAV (línea morada) y cinco ciclos PAV (línea verde).	29
Figura 5.4. Espectro infrarrojo de los maltenos originales (línea azul), tres ciclos PAV (línea morada) y cinco ciclos PAV (línea roja).....	30
Figura 5.5. Espectro infrarrojo de los asfaltenos originales (línea azul), tres meses intemperie (línea morada) y cinco meses intemperie (línea roja).	30
Figura 5.6. Espectro infrarrojo de los maltenos originales (línea roja), tres meses intemperie (línea morada) y cinco meses intemperie (línea azul).....	31
Figura 5.7. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para las fracciones en estado original y con diferentes ciclos de PAV.....	34

Figura 5.8. Gráfica de interacción del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento inducido en el laboratorio.....	34
Figura 5.9. Efectos principales del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento inducido en el laboratorio.....	35
Figura 5.10. Gráfica de residuos del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento inducido en el laboratorio.....	36
Figura 5.11. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para las fracciones en estado original y con diferentes meses de intemperie.....	38
Figura 5.12. Efectos principales del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento en la intemperie.....	39
Figura 5.13. Gráfica de residuos del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento en la intemperie.....	39
Figura 6.1. Flujo de calor en función de la temperatura para los asfaltos originales.....	42
Figura 6.2. Flujo de calor en función de la temperatura para los maltenos originales.....	43
Figura 6.3. Temperaturas vítreas para las fracciones oxidadas con diferentes ciclos de PAV.....	43
Figura 6.4. Pruebas de Tukey para la T_g de los asfaltos oxidados en el PAV.....	45
Figura 6.5. Gráfica de residuos de la T_g para las fracciones a)asfaltos, b) T_{g1} maltenos y c) T_{g2} maltenos en estado original y con envejecimiento en el PAV.....	47
Figura 6.6. Temperaturas vítreas para las fracciones oxidadas con diferentes meses de exposición en la intemperie.....	48
Figura 6.7. Método Tukey para la T_{g1} de los maltenos oxidados en la intemperie.....	50
Figura 7.1. Gráfica de las componentes G' y G'' contra la temperatura en asfalto original.....	53
Figura 7.2. Contenido de las fracciones SARA en las muestras de asfalto original y oxidado (Baldi, Villegas, Aguiar, & Loría, 2018).....	59
Figura 1. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto original.....	90
Figura 2. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto con un ciclo de PAV.....	90
Figura 3. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto con cinco ciclos de PAV.....	91

Figura 4. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto con un mes en la intemperie.	91
Figura 5. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto con un mes en la intemperie.	92

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Durante décadas, muchos investigadores e ingenieros a cargo del diseño del ligante asfáltico, se han dedicado a comprender el fenómeno del envejecimiento y oxidación del mismo, dado que esto genera fragilidad en el ligante, causando generalmente el agrietamiento y así provocando una reducción temprana de la vida útil del pavimento (Baldi, Villegas, Aguiar, & Loría, 2017).

El conocimiento sobre la pérdida de componentes y compuestos químicos del asfalto durante la exposición diaria al ambiente o el uso de simuladores como hornos presurizados o rotatorios para inducir la oxidación permite entender de primera mano el cambio en las propiedades físico mecánicas que experimentan las mezclas asfálticas en el pavimento. Dado a que la durabilidad del asfalto se relaciona con su resistencia al ambiente y a las condiciones que involucran su manipulación y procesamiento (Reyes, Daza, & Rondón, 2012). Por lo tanto, para poder garantizar calidad en el material empleado para la construcción de carreteras, se deben realizar estudios profundos del comportamiento químico, térmico y reológico de la composición del asfalto (Baldi, Villegas, Aguiar, & Loría, 2017).

Para el estudio de la composición del asfalto, se puede utilizar el método SARA, que consiste en separar el material en cuatro fracciones, las cuales se dividen según su composición química general y se denominan: maltenos (saturados, aromático, resinas) y asfaltenos (Ding, Huang, & Shu, 2018). Si se conocen las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los asfaltenos y maltenos se puede determinar cuál es el grupo más vulnerable al envejecimiento y oxidación (Ding, Huang, & Shu, 2018).

Actualmente no se cuentan con muchos estudios de las asfaltenos y maltenos, ya que generalmente luego de la separación, las muestras únicamente se cuantifican, provocando que haya poca investigación al respecto sobre las propiedades térmicas, químicas y reológicas de estas fracciones. Esta situación se debe a que el fraccionamiento del asfalto es complejo, siendo el mayor inconveniente que presenta este método, es que es muy lento, costoso y la cantidad de muestra obtenida de cada fracción es muy poca. (Baldi A. , 2019).

Dada esta situación, la Unidad de Investigación en Infraestructura y transporte del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica (LanammeUCR), solicita determinar los cambios químicos y el efecto de las propiedades térmicas y reológicas a causa de la oxidación en los asfaltenos y maltenos del asfalto. Esto mediante los ensayos de calorimetría de escaneo diferencial, espectrometría de absorción en el infrarrojo y un reómetro, debido a que el análisis térmico, químico y reológico aporta información valiosa sobre la rigidez y la susceptibilidad que presentan las muestras asfálticas ante la temperatura. Esta última permite conocer a que temperatura se debe realizar la mezcla de asfalto con el agregado y la temperatura a la que se debe compactar la mezcla con la carretera, de esta manera se aumenta la vida útil del material (Salamanca, 2007). Con dicha información, se pretende efectuar recomendaciones que ayuden al LanammeUCR a formalizar nuevas especificaciones sobre las condiciones que debe cumplir el material, así, como la preselección del material, con el objetivo de aumentar la calidad del producto ante el efecto de la oxidación.

La evaluación del factor de oxidación en los asfaltenos y maltenos pertenece al área de investigación de materiales, sitio donde se puede desempeñar un profesional en ingeniería química, debido a que incluye operaciones de separación como: sistema de reflujo, evaporación y filtración para la obtención de las fracciones, así como el análisis de la composición del

asfalto “un material proveniente de los derivados de petróleo” (Rouette & Hans-Karl, 2001), que suele ser uno de los productos manufacturado por ingenieros químicos.

El objetivo general del proyecto consiste en evaluar el efecto de las propiedades térmicas, químicas y reológicas de los asfaltenos y maltenos a causa de la oxidación del asfalto a partir de la caracterización de las fracciones empleando calorimetría de escaneo diferencial, espectrometría de absorción en el infrarrojo y reología.

Los objetivos específicos planteados son: identificar la fracción del asfalto más sensible a la oxidación térmica en el laboratorio y a la oxidación a la intemperie mediante espectroscopia de absorción en el infrarrojo, donde se cuantificarán los cambios en los grupos funcionales que aparecen con la oxidación a través de un índice IR que relaciona el área oxidada (carbonilos, insaturaciones y sulfóxidos) entre el área total de la fracción de maltenos y asfaltenos. También se identificará la fracción más sensible mediante las transiciones térmicas relacionadas con la oxidación en las fracciones de asfaltenos y maltenos de asfaltos oxidados en el laboratorio y a la intemperie mediante calorimetría de Escaneo Diferencial. Finalmente, se desarrollará un modelo matemático que permita relacionar la respuesta reológica del asfalto oxidado con el efecto de la composición química y las propiedades térmicas de asfaltenos y maltenos de asfalto oxidado, de modo, que permita establecer la fracción más sensible a la respuesta reológica a causa de la oxidación.

CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO

2.1 ASFALTO.

El asfalto o “bitumen”, que significa creación del alquitrán, es una mezcla de minerales e hidrocarburos derivado de distintos componentes mayormente naturales y que por sus propiedades y características, hoy en día, existen muchos productos que lo utilizan en sus composiciones, generalmente en aquellos que se emplean en las construcciones de vialidades. Las primeras funcionalidades del asfalto fueron de forma cruda y natural, de modo que existían depósitos subterráneos de petróleo crudo que se cree que surgieron por causas geológicas y que además dependen de procesos naturales que pueden cambiar las propiedades del material. Hace más de 5000 años el asfalto se ha empleado como impermeabilizante y agente ligante (Blanco, 2017).

Además es una mezcla compleja formada por una gran variedad de moléculas que difieren en su forma, tamaño y composición química dentro de las cuales se incluye: parafinas, compuestos aromáticos, heterocíclicos, algunos heteroátomos como oxígeno, nitrógeno, azufre y en menor proporción metales como níquel, vanadio, hierro entre otros (Vargas, Afanasjeva, Álvarez, Marchal, & Choplin, 2008). También es de consistencia sólida o semisólida, proveniente de los derivados de petróleo. Posee un punto de fusión de 70-150°C, además es soluble en benceno, cloroformo y disulfuro de carbono. (Rouette & Hans-Karl, 2001).

2.1.1 Producción del asfalto.

A nivel mundial entre las refinerías privadas más importantes se encuentran Exxon Mobil (EE.UU.), British Petroleum o BP (Reino Unido) y Royal Dutch Shell (Holanda), Total (Francia), ChevronTexaco (EE.UU.) y ConocoPhillips (EE.UU.) Por su parte, las petroleras administradas por gobiernos más

destacadas son PDVSA (Venezuela), Saudi Aramco (Arabia Saudita), YPF (Argentina), Petróleos Mexicanos (México), Gazprom (Rusia), NIOC (Irán), Petrobras (Brasil), ECOPETROL (Colombia), Petronas (Malaysia), PetroChina (China) y Ente Nazionale Idrocarburi (Italia) (Ballén, 2013).

Dependiendo de las características que requiera el asfalto, las refinadoras de crudo deben tener formas de controlar las propiedades, de forma, que el producto final cuente exactamente con lo requerido por los usuarios. Usualmente, se mezclan varios tipos de crudo de petróleo antes de procesarlos para proporcionar grados intermedios de asfalto, por ejemplo, cuando se necesita de un asfalto con viscosidad intermedia, para ello se mezcla uno de baja viscosidad con uno de alta viscosidad (Salamanca, 2007).

El crudo de petróleo se compone de varios hidrocarburos que incluye desde gases muy ligeros como el metano hasta semisólidos muy complejos como las fracciones del asfalto, para poder obtener el asfalto se deben realizar distintas destilaciones (Cox, 2015):

- Destilación primaria: Se somete el crudo a temperaturas hasta de 375 °C en hornos tubulares, donde los componentes livianos hiervan y se transforman en vapor. El líquido caliente y la mezcla de vapores pasa a una columna fraccionada, mientras que los residuos se bombean hacia otras operaciones de la refinería.
- Destilación al vacío: En esta se baja la presión en la columna fraccionada, así las fracciones pesadas hiervan a bajas temperaturas, logrando la separación de los asfaltenos del producto obtenido en la destilación primaria.
- Desasfaltización con propano o butano: El segundo residuo del vacío contiene los asfaltenos dispersos en un aceite pesado, para separar este aceite se extrae con gas licuado de petróleo, empleando como disolvente

propano o butano líquido, a presión alta y temperaturas relativamente moderadas entre 70-120 °C. Del gas licuado se extrae el aceite y como residuo se obtiene el asfalto.

2.1.2 Propiedades físicas del asfalto.

Dentro de las propiedades físicas más importantes que se deben considerar para el diseño, construcción y mantenimiento de carreteras son las siguientes (Salamanca, 2007):

- Durabilidad: Es una característica para determinar que tanto puede soportar el asfalto sus características originales cuando es expuesto a procesos normales de degradación y envejecimiento, es decir, juzga el comportamiento del pavimento que es afectado por el diseño de la mezcla, características del agregado, mano de obra en la construcción y otras variables, así como el tiempo de vida útil del asfalto.
- Adhesión: Es la capacidad que posee el asfalto para adherirse a la mezcla de pavimentación.
- Cohesión: La capacidad del asfalto de mantener firmemente las partículas del agregado en el pavimento terminado.
- Susceptibilidad a la temperatura: Los asfaltos son termoplásticos, por lo que a una temperatura menor los asfaltos se vuelven más duros y más blandos a una temperatura mayor, esta característica también se le conoce como la tasa de variación de viscosidad con la temperatura, la cual es una de las propiedades más valiosas. Esta tasa varía entre asfaltos de petróleo de diferentes orígenes, aún si estos tienen el mismo grado de consistencia.

2.2 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO.

Para el análisis de la estructura química del ligante asfáltico, generalmente, se separa el asfalto en diferentes componentes según sus propiedades de polaridad, acidez o basicidad, tamaño molecular, entre otras. Es por ello, que se desarrolló el análisis SARA, que divide el asfalto primero en maltenos y asfaltenos, luego los maltenos se separan en saturados, aromáticos y resinas por cromatografía de columna en función de la polaridad (Ding, Huang, & Shu, 2018).

Los asfaltenos, son moléculas aromáticas de alto peso molecular; insolubles en disolventes orgánicos. Contienen C, H, O y sulfuro, también pueden formar moléculas complejas con metales pesados como vanadio y Níquel. Su presencia en los asfaltos es fundamental, ya que de ellos dependen sus propiedades físicas y mecánicas. En proporciones adecuadas dan al asfalto durabilidad, pero en proporciones altas aumentan la viscosidad y hacen que se torne quebradizo. Están constituidos por hidrocarburos aromáticos condensados que contienen cadenas laterales de hasta 30 átomos de carbono y grupos funcionales con presencia de heteroátomos que le confieren alta polaridad (Vargas H. C., 2012).

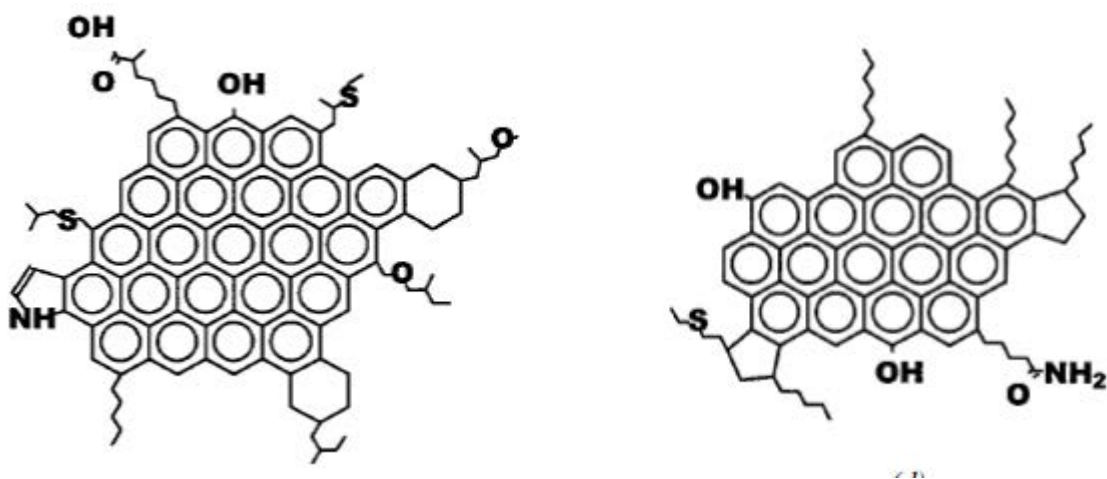


Figura 2.1. Estructura de algunos asfaltenos (Delgado, 2006).

Por otro lado, los maltenos, son moléculas de menor peso molecular, en comparación con los asfaltenos, y son solubles en disolventes orgánicos. Están constituidos por una mezcla de ácidos y bases orgánicas unidos a hidrocarburos saturados con elevado porcentaje de resinas pesadas y aceites ligeros. Las resinas son los componentes de mayor poder de adsorción, son cuerpos semisólidos translucidos muy adherentes, tienen carácter aromático y cuerpos polares, como ácidos nafténicos. Los aceites son los más estables del asfalto, son líquidos poco viscosos y poco adherentes que causan deformidad al asfalto (Vargas H. C., 2012).

2.2.1 Separación de los asfaltenos y maltenos por el análisis SARA.

El método SARA, consiste en el fraccionamiento del asfalto empleando cromatografía líquida en columna con alúmina como fase estacionaria, el cual separa el asfalto en asfaltenos y maltenos, y posteriormente el fraccionamiento de los maltenos a través de la columna con disolventes de polaridad creciente (Reyes, Daza, & Rondón, 2012).

Para la separación del asfalto en asfaltenos y maltenos se emplea la primera parte del análisis SARA, descrita según la norma ASTM D4124 “Método estándar de separación del asfalto en cuatro fracciones”, que indica lo siguiente para la separación de asfaltenos y maltenos:

La separación inicia con un sistema de reflujo como el que se observa en la Figura 2.2, empleando como disolvente n-heptano. Después del reflujo se procede a realizar una filtración al vacío de la muestra, donde los sólidos corresponden a los asfaltenos y el líquido se compone por los maltenos y el disolvente. A los asfaltenos se le realiza un lavado con disolvente para eliminar todas las posibles impurezas que pudieron quedar en esta fase y a los maltenos se le realiza una evaporación para eliminar el disolvente. Finalmente, ambas

fases se secan y se llevan hasta masa constante para poder disponer de ellas (ASTM, 2018).

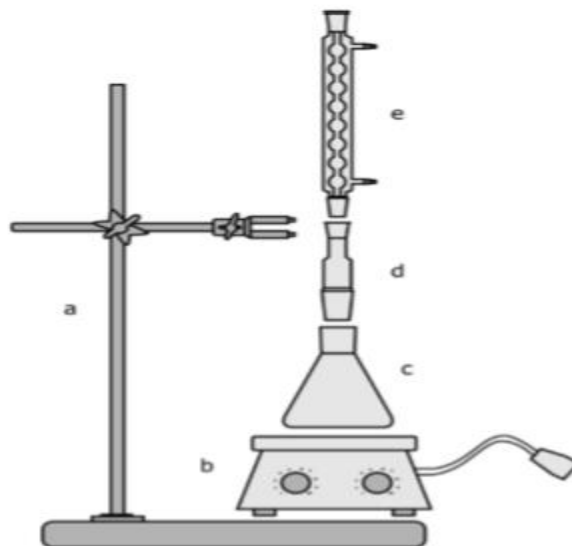


Figura 2.2. Sistema de reflujo para separación de asfaltenos y maltenos. a) Soporte con prensa, b) plantilla de calentamiento, c) erlenmeyer, d) unión de vidrio y e) condensador. (ASTM, 2018)

La popularidad de este método se debe a que la polaridad está directamente relacionada con el rendimiento del asfalto. Por lo tanto, al separar los distintos componentes por peso molecular o polaridad, permiten evaluar las propiedades químicas, de manera que se logre comprender la relación de la estructura química con el rendimiento del asfalto ante factores como la oxidación. (Ding, Huang, & Shu, 2018).

2.3 PROCESO QUÍMICO DE OXIDACIÓN EN EL ASFALTO.

Al presentarse un contacto directo entre el oxígeno y las mezclas asfálticas de los pavimentos se inicia un proceso químico de naturaleza orgánica llamada oxidación (Ballén, 2013). La oxidación en el asfalto corresponde al aumento de oxígeno en sus moléculas, así mismo, la aparición de nuevos enlaces

dobles y aromaticidad. Estas transformaciones afectan las propiedades reológicas y mecánicas del material, haciéndolo más frágil y propenso al agrietamiento (Baldi, Villegas, Aguiar, & Loría, 2017).

Hay muchos factores responsables de la oxidación. Algunos factores internos provienen de la propia mezcla del asfalto, los agregados y los vacíos. Dentro de los factores externos se encuentra la temperatura, presión atmosférica, la radiación ultravioleta, la humedad, entre otros (Ballén, 2013).

Con los resultados obtenidos de la Industria de mezcla en caliente, por medio de las investigaciones realizadas por los ingenieros de ASTEC (Empresa Estadounidense que produce y comercializa plantas de asfalto para mezclas en caliente) se han obtenido las siguientes conclusiones con respecto a la oxidación (Ballén, 2013):

- a) La reacción química que se produce cuando el asfalto entra en contacto con el oxígeno ocurre a cualquier temperatura.
- b) La oxidación es muy sensible a la temperatura, tal que el proceso de oxidación se acelera en gran magnitud a medida en que aumenta la temperatura.
- c) Tomando en cuenta que el estado de la materia del oxígeno se comporta como un gas y el asfalto se encuentra en estado líquido cuando se va a mezclar, se ha determinado que entre mayor sea la superficie del asfalto expuesta al aire y el tiempo de duración del contacto entre el oxígeno y el asfalto, será mayor la magnitud de la reacción de oxidación, es decir, estas dos circunstancias se relacionan de forma directamente proporcional.
- d) Con respecto a la exposición a la radiación solar, cuando en la matriz del asfalto se encuentran partículas metálicas que no son elementos típicos del

mismo, suele afectar la tasa de la reacción química, favoreciendo el incremento del proceso de deterioro del material.

En la actualidad, existen simulaciones del envejecimiento térmico en el material de construcción, uno de estos consiste en un horno rotatorio de película delgada que pretende simular los cambios del ligante durante su almacenamiento, mezclado, colocación y compactación en carretera, con ello se logra un envejecimiento a corto plazo. Para un envejecimiento a largo plazo se emplea un horno presurizado (PAV, por sus siglas en inglés), donde las muestras son sometidas a altas presiones y temperaturas, buscando simular lo que le ocurriría al asfalto como parte del pavimento durante su vida útil (Baldi, Villegas, Aguiar, & Loría, 2018).

Otra forma de lograr la oxidación del asfalto es colocarlo a la intemperie, para ello se utilizan moldes antiadherentes de silicón para colocar las muestras de asfalto, de modo que se someta a una oxidación ambiental (Baldi, Villegas, Aguiar, & Loría, 2018).

La oxidación suele manifestarse principalmente como endurecimiento, pérdida de la consistencia viscoelástica, fisuración y agrietamiento del asfalto. Es importante rescatar que el envejecimiento por oxidación es particular en cada asfalto. Dado a que algunos asfaltos envejecen más rápido y endurecen más que otros, por lo que resulta necesario caracterizar la resistencia de los asfaltos a la oxidación, de esta forma se puede tomar en cuenta esta resistencia a la hora de seleccionar asfaltos para pavimentos y predecir su comportamiento en el largo plazo (Parada, Lepsqueur, & Caicedo, s.f).

2.4 PRUEBAS DE ENSAYO PARA EL ANÁLISIS DE LA OXIDACIÓN EN EL ASFALTO.

Existen distintos análisis para el entendimiento de la oxidación, como los que se muestran a continuación:

2.4.1 Análisis Térmicos

Los análisis térmicos por medios instrumentales se han convertido en la mejor opción para este tipo de análisis debido a que reducen el tiempo de otros métodos como el de destilación, además de otras ventajas como que se requiere poca cantidad de muestra y resultados muy precisos (Rodríguez, Salazar, & Zuñiga, 2014). Dentro de los métodos se encuentra: el análisis termogravimétrico (TGA, por sus siglas en inglés) y el análisis calorimétrico de barrido diferencial (DSC, por sus siglas en inglés), de esta forma, se logra estudiar el efecto de la temperatura en la oxidación y también permite establecer la susceptibilidad que presentan las muestras asfálticas ante este factor. Esta propiedad permite conocer la temperatura a la cual se debe realizar la mezcla de asfalto con el agregado y la temperatura a la que se debe compactar la mezcla en la carretera, de esta manera se aumenta la vida útil del material (Salamanca, 2007).

Se muestra a continuación un resumen de los fundamentos de cada técnica:

- Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC): Es una técnica física de análisis térmico, donde se analiza una muestra de ensayo y una de referencia, donde ambas se someten al mismo programa de control de temperatura, es decir, la diferencia de energía necesaria para mantener las temperaturas idénticas. Posteriormente, el instrumento detecta el cambio de temperaturas entre la muestra y el material de referencia, para luego registrar el calor eliminado o agregado para compensar la diferencia de

temperatura que experimenta la muestra en un cambio de fase de sólido a líquido, ese cambio de entalpía generado corresponde a la línea de base del flujo de calor (Mullin, 2001). Las transiciones de fase de primer orden se pueden detectar por medio de la DSC. Esto se puede aprovechar en aplicaciones como: medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural), determinación de temperaturas características de transición tales como transición vítrea (se relaciona con la rigidez, la polaridad, el peso molecular y la aromaticidad de las estructuras moleculares del asfalto (Múnera & Ossa, 2014), transición ferro-paramagnética, cristalización, transformaciones polimórficas, fusión, ebullición, sublimación, descomposición e isomerización, estabilidad térmica de los materiales y cinética de cristalización de los materiales (Castro, Rondón, & Barrero, 2016).

- Análisis termogravimétrico (TGA): Este método determina el comportamiento del asfalto cuando se somete a diferentes cambios térmicos controlando cambios en su masa, así se logra obtener información de la descomposición del material y analizar la estabilidad térmica. La técnica consiste en someter muestras de asfalto oxidado a estos cambios térmicos, con el objetivo de determinar los cambios de masa de la muestra a causa de la descomposición térmica que le ocurre al ligante (Baldi, Villegas, Aguiar, & Loría, 2018). Mediante esta técnica se pueden determinar cambios en la masa de la muestra, asociados a procesos tales como: reacciones de oxidación, reacciones de descomposición, vaporización, sublimación y desorción (Castro, Rondón, & Barrero, 2016).

2.4.2 Análisis Químico

El análisis químico es clave en la investigación de asfaltos, pues la composición del material influye en las propiedades fisicoquímicas deseables en el diseño de éste. Sin embargo, no hay un ensayo específico que identifique la composición química, por lo que generalmente se realiza por medio de las señales de los espectros de infrarrojo en las muestras.

La prueba de espectros de infrarrojo identifica la estructura de la molécula por medio de vibraciones y rotación del átomo, dado a que los átomos de estas forman enlaces químicos y grupos funcionales que se encuentran constantemente en estado de vibración. Por lo tanto, cuando un haz de radiaciones infrarrojas con una determinada longitud de onda atraviesa la muestra, la luz de una onda con un número particular se absorbe, generando el espectro de absorbancia. Con ayuda del equivalente de la energía luminosa y la diferencia entre dos niveles de energía son la condición indispensable para la absorción, ya que establece la zona de la absorción en el espectro. Por último, para facilitar la lectura y análisis del espectro, este se procesa mediante la técnica de la transformada de Fourier (Hou, Lv, Chen, & Xiao, 2018).

2.4.3 Análisis Reológicos.

La reología es "la ciencia del flujo y la deformación", es decir, la rama de la física que estudia el comportamiento de los fluidos sometidos a diferentes tipos de esfuerzos. El campo de la reología comprende desde la mecánica de los fluidos newtonianos hasta la elasticidad de Hooke. Estos estudios se realizan con equipos llamados reómetros que permiten cuantificar parámetros inherentes al material como: modo de falla, temperatura de prueba y la composición química, para así obtener, mediante gráficas adecuadas, la relación entre el esfuerzo y el cizallamiento (Rojas, 1999).

El ensayo de reología con el reómetro dinámico de corte (DSR, por sus siglas en inglés) es empleado para evaluar el comportamiento visco-elástico que experimenta el asfalto a intermedias y altas temperaturas de servicio. En el DSR se miden dos parámetros fundamentales: el módulo complejo de corte (G^*) y el ángulo de fase (δ). G^* es un parámetro que puede ser considerado como la resistencia del asfalto a deformarse por esfuerzos de corte repetidos, mientras que δ corresponde al desfase entre el esfuerzo cortante aplicado y la deformación de corte resultante durante el ensayo. Los parámetros G^* y δ brindan información acerca de la resistencia que presenta el asfalto al ser deformado por cizalladura y al agrietamiento por fatiga, de modo que se conozca la rigidez del material (Castro, Rondón, & Barrero, 2016).

2.5 ANÁLISIS Y DISEÑO DE EXPERIMENTOS.

2.5.1 Diseño completamente al azar y ANOVA.

El diseño completamente al azar (DCA) es el método más simple para comparar dos o más tratamientos, solamente considera dos fuentes de variabilidad: los tratamientos y el error aleatorio. Junto con el análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) la técnica central en el análisis de datos experimentales, el objetivo es separar la variación total en las partes con las que contribuye cada fuente de variación en el experimento.

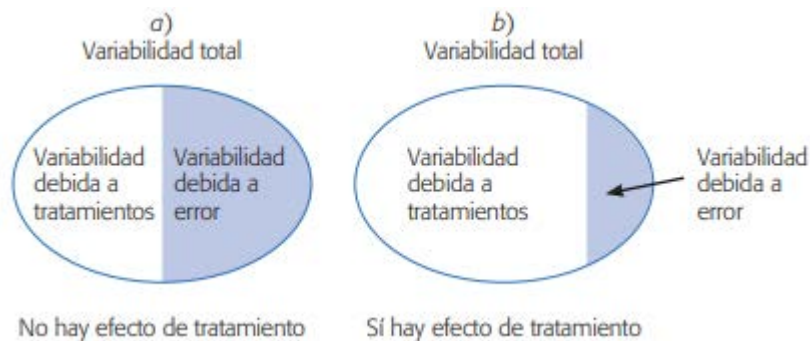


Figura 2.3. Partiendo la variación total en sus componentes en un DCA (Gutiérrez & De la vara, 2008).

En la imagen anterior se puede notar que cuando predomina la variabilidad debida a los tratamientos sobre la variabilidad debida al error, se concluye que los tratamientos tienen efecto, o bien, las medias son diferentes y cuando no domina la variabilidad debida a tratamientos se concluyen que las medias son iguales (Gutiérrez & De la vara, 2008).

2.5.2 Diseño factorial.

El objetivo de un diseño factorial es estudiar el efecto de varios factores sobre una o varias respuestas, sobre todo cuando se tiene el mismo interés sobre todos los factores. Estos factores pueden ser de tipo cualitativos (máquinas, tipos de asfalto, etc.) y también pueden ser de tipo cuantitativo (presión, temperatura, humedad, velocidad, etc.) (Gutiérrez & De la vara, 2008).

Así, la matriz de diseño o arreglo factorial es el conjunto de experimentos o tratamientos que pueden formarse considerando todas las posibles combinaciones de los niveles de los factores. Por ejemplo un diseño con dos factores y ambos tienen dos niveles, se forma el diseño factorial $2 \times 2 = 2^2$, que consiste en cuatro combinaciones. Si ahora uno tiene tres niveles y el otro dos, se pueden construir 3×2 combinaciones que dan lugar al diseño factorial 3×2 . También en el nombre del diseño factorial va implícito el número de tratamientos que lo componen. Para obtener el número de corridas experimentales se multiplica el número de tratamientos por el número de réplicas, donde una de éstas se lleva a cabo cada vez que se corre el arreglo completo. Dentro de las ventajas que posee un diseño factorial son las siguientes (Gutiérrez & De la vara, 2008) :

- Permiten estudiar el efecto individual y de interacción de los distintos factores.

- Son diseños que se pueden aumentar para formar diseños compuestos en caso de que se requiera una exploración más completa. Por ejemplo, es útil aumentar el diseño si el comportamiento de la respuesta no es lineal en los factores controlados.
- Se pueden correr fracciones de diseños factoriales, las cuales son de gran utilidad en las primeras etapas de una investigación que involucra a muchos factores, cuando interesa descartar de manera económica los que no son importantes, antes de hacer un estudio más detallado con los factores que sí son importantes.
- Pueden utilizarse en combinación con diseños de bloques en situaciones en las que no puede correrse todo el diseño factorial bajo las mismas condiciones. Por ejemplo, cuando cada lote de material sólo alcanza para correr la mitad del experimento, éste se puede realizar en dos bloques (dos lotes), lo cual implica repartir las pruebas en los dos lotes de la manera más conveniente posible.
- La interpretación y el cálculo de los efectos en los experimentos factoriales se puede hacer con aritmética elemental, en particular cuando cada factor se prueba en dos niveles.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

Se evaluó el efecto de las propiedades térmicas, químicas y reológicas en los asfaltenos y maltenos a causa de la oxidación del asfalto a partir de la caracterización de las fracciones empleando calorimetría de escaneo diferencial, espectrometría de absorción en el infrarrojo y reometría. Esta evaluación permitió identificar cuál fracción de composición del asfalto es más sensible a la oxidación y así formalizar nuevas especificaciones sobre las condiciones que debe cumplir el asfalto, por ejemplo, la preselección del material, con el objetivo de aumentar la calidad del producto ante el efecto de la oxidación.

3.1 ENVEJECIMIENTO TÉRMICO DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO.

Con el objetivo de generar en el material una condición en la que se simule la oxidación durante su vida útil, se procedió a someter a un *set* de muestras a procesos de oxidación en el laboratorio. Por otro lado, y como parte del análisis, se sometió a un proceso de oxidación a condiciones ambientales (a intemperie) un segundo *set* de muestras. En ambos casos se empleó un solo tipo de asfalto, codificado como 1468-13.

3.1.1 Envejecimiento térmico acelerado en el laboratorio.

Se introdujo un *set* de muestras de asfalto 1468-13 a un horno rotacional de película delgada (RTFO, por sus siglas en inglés) en frascos con (135.0 ± 0.5) g por 90min a una temperatura de 162.5 °C, con un flujo de aire de 3.4 L/min. Luego se prepararon platos con (50.0 ± 0.5) g del asfalto envejecido anteriormente en el RTFO, estas muestras se introdujeron en un horno presurizado (PAV), donde se sometieron a 2.1 MPa y 100 °C durante 20 h, lo que corresponde a un ciclo. Este proceso busca simular el envejecimiento que le ocurriría al asfalto ante la exposición a condiciones ambientales en un periodo prolongado.

3.1.2 Envejecimiento térmico a las condiciones de intemperie.

Se colocaron (1.42 ± 0.50) g de asfalto 1468-13 en moldes rectangulares, de modo que con esta cantidad se obtenga una película de 1 mm de altura con un largo de 55 mm y un ancho de 25 mm que corresponde al espesor de la capa de asfalto que cubre el agregado. Las muestras se colocaron en la intemperie donde se exponen a las condiciones climáticas de la Universidad de Costa Rica ubicada en San Pedro de Montes de Oca. El montaje de la muestra se puede observar en la Figura 3.1.



Figura 3.1. Montaje de las muestras de asfalto 1468-13 en la intemperie.

Las muestras envejecidas en la intemperie terminan con polvo y otras partículas en su superficie, por lo tanto, antes de la separación, se pasaron a través de una malla como se muestra en la Figura 3.2.



Figura 3.2. Malla de 300 μm para eliminar impurezas del asfalto.

Esta malla separa partículas mayores a 300 μm de las muestras de asfaltos que se colocaron en la intemperie, esta parte del procedimiento es importante para disminuir todas esas impurezas que pueden alterar el resultado en los ensayos químicos, térmicos y reológicos. Sin embargo, es inevitable que no exista una influencia de las impurezas que se adhieren al asfalto y es una de las condiciones inherente al exponer las muestras a la intemperie, pero es parte de la simulación del experimento.

3.2 SEPARACIÓN DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO 1468-13 POR EL ANÁLISIS SARA.

Se fraccionaron las muestras de asfalto original por medio del análisis SARA, así como las envejecidas a la intemperie (estas primero se pasaron por una malla de 300 μm para eliminar aquellas partículas que puedan contaminar las muestras) y envejecidas en el horno presurizado (PAV), limitándose únicamente a realizar la primera separación indicada en la norma ASTM D-4124 en la que solo se obtienen las fracciones de interés: los asfaltenos y maltenos.

Los pasos son los siguientes según la (ASTM, 2018):

- Se dejó en reflujo 3 g de muestras de asfalto 1468-13 con 200 mL de n-heptano por un periodo de 3 h. Luego se dejó reposar la mezcla durante la noche.
- Se filtró al vacío la disolución, donde los sólidos corresponden a los asfaltenos y el líquido se compone por los maltenos y el disolvente.
- A los asfaltenos se les realizó un lavado con tricloroetileno para eliminar todas las posibles impurezas que pudieran quedar en esta fase y poder trasvasarlo a un balón.
- Los disolventes se eliminan de los maltenos y asfaltenos por evaporación en el rotavapor.
- Ambas fases (asfaltenos y maltenos) se secaron en el horno por 2 h o hasta que alcanzaron masa constante.

3.3 ANÁLISIS QUÍMICO.

Se realizó un análisis químico de cada fracción por medio de la espectrometría de absorción en el infrarrojo: se compararon la cantidad de señales de bandas de insaturaciones, sulfóxidos y carbonilos en cada fracción de asfaltenos y maltenos con diferente nivel de oxidación y tipo de envejecimiento, dado a que estos se relacionan con el grado de oxigenación producido luego de la oxidación.

Se cuantificaron los cambios en los grupos funcionales que aparecen con la oxidación calculando el área de los picos de los carbonilos, insaturaciones y sulfóxidos mediante el software del análisis. En la Figura 3.3 se muestran las señales que representan los mayores cambios de oxidación en los asfaltenos y maltenos:

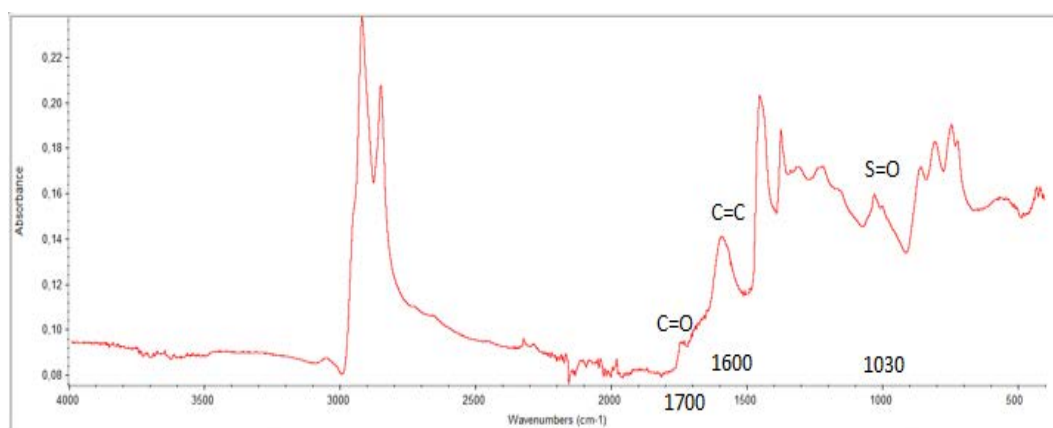


Figura 3.3. Espectro infrarrojo de los asfaltenos original.

Posteriormente se calcularon los índices IR que relacionan el área oxidada (carbonilos, insaturaciones y sulfóxidos) entre el área total de la fracción de maltenos y asfaltenos.

Como se mostró en la Figura 3.3 el área oxidada corresponde a las señales aproximadas de 1700 (C=O), 1600 (C=C) y 1030 (S=O), mientras que el área total de la muestra corresponde a todas las señales mostradas en el espectro infrarrojo, por lo que el cálculo empleado fue el siguiente:

$$\text{Índice IR} = \frac{\sum a_o}{\sum a_t} \quad (3.1)$$

donde,

a_o : área oxidada, adim.

a_t : área total, adim.

3.4 ANÁLISIS TÉRMICO.

A cada una de las muestras de asfaltenos y maltenos que se obtuvieron anteriormente con la primera parte de la separación de la ASTM D4124 se le realizó un análisis térmico mediante calorimetría de escaneo diferencial (DSC). Para ello, se introdujeron entre 5 mg a 10 mg de muestra y se le aplica una rampa de calentamiento de -50 °C a 100 °C a una velocidad de 10 °C/min con un flujo de nitrógeno de 25 psi, utilizando una copa cerrada.

Se cuantificaron los mayores cambios en la temperatura de transición vítrea (y otras de interés) obtenidos por medio del DSC en cada fracción de asfaltenos y maltenos con el objetivo de relacionar su ocurrencia y ubicación con la oxidación de cada fracción.

3.5 ANÁLISIS REOLÓGICO.

A las muestras de asfalto oxidadas en el horno presurizado (PAV) y a la intemperie se le realizó un análisis reológico en el DSR. Se aplicó un barrido de temperatura de 5 °C a 64 °C a una frecuencia de 10 rad/s y a una deformación del 0.1 %, bajo esfuerzo controlado, usando una geometría de 8 mm. Las respuestas obtenidas corresponden a los parámetros módulo G^* y ángulo de fase.

Se determinó la temperatura *crossover* (entrecruzamiento) temperatura a la cual la componente elástica del asfalto iguala a la componente viscosa. Esto se relaciona con la temperatura a la que el material es susceptible a fisurarse por fatiga.

Se relacionó la temperatura *crossover* con los índices IR y las temperaturas vítreas antes mencionadas, de modo que se logró establecer un

modelo matemático multivariable que relacione el efecto de la composición química y propiedades térmicas de los asfaltenos y maltenos sobre la respuesta mecánica de los asfaltos oxidados en el laboratorio y a la intemperie.

CAPÍTULO 4. SEPARACIÓN DEL ASFALTO EN ASFALTENOS Y MALTENOS

Una vez concluidos los envejecimientos tanto en el laboratorio como en la intemperie, las muestras de asfalto en estado original y envejecidas se prepararon para separarlas en asfaltenos y maltenos empleando únicamente la primera parte de la norma ASTM D4124. Con el fin de evaluar el efecto de las propiedades térmicas, químicas y reológicas en las fracciones del asfalto a causa de la oxidación.

Entonces, cada muestra se colocó en reflujo con n-heptano por un tiempo de 3 h, tal como se observa en la Figura 4.1, a lo largo del reflujo el asfalto se empieza a separar de modo que los maltenos se disuelven en el n-heptano, dado a que estos son solubles en disolventes orgánicos mientras que los asfaltenos no, luego se dejó la disolución en reposo por un tiempo aproximado de 20 h esto con el fin de lograr una mayor separación entre las fracciones.



Figura 4.1. Reflujo de muestras de asfalto.

Trascurrido el tiempo de reposo la disolución se filtra con ayuda de una pipeta tipo pasteur, así es menos la cantidad de asfaltenos (sólidos) que pueden pasar al filtro evitando que este se sature. Después de la separación, los maltenos, se colocan en un rotavapor para eliminar el n-heptano y

obtener una película de maltenos, mientras los asfaltenos se lavan y se disuelven en tricloroetileno para eliminar posibles residuos de maltenos, finalmente se colocan la disolución de asfaltenos en el rotavapor para eliminar el disolvente y así se obtienen los cristales de asfaltenos, el resultado final se muestra en la Figura 4.2.

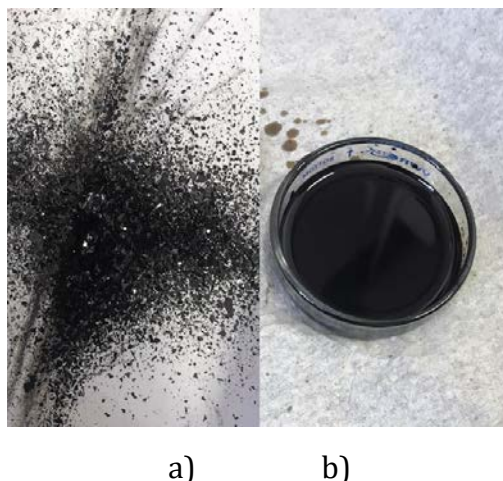


Figura 4.2. a) Corresponden a los asfaltenos y b) los maltenos.

La grafica mostrada en la Figura 4.3 denota los porcentajes obtenidos de asfaltenos y maltenos de cada ciclo PAV con respecto al asfalto original. Este último posee un 85.23 % de maltenos que empieza a disminuir conforme aumentan los ciclos PAV, tanto que la muestra de asfalto con cinco ciclos tiene 67.33 % de maltenos. Por el contrario, para los asfaltenos, en la muestra original solo hay un 12,67 % mientras, que va en aumento con cada ciclo y para los cinco ciclos se alcanza un 32.91 % de asfaltenos.

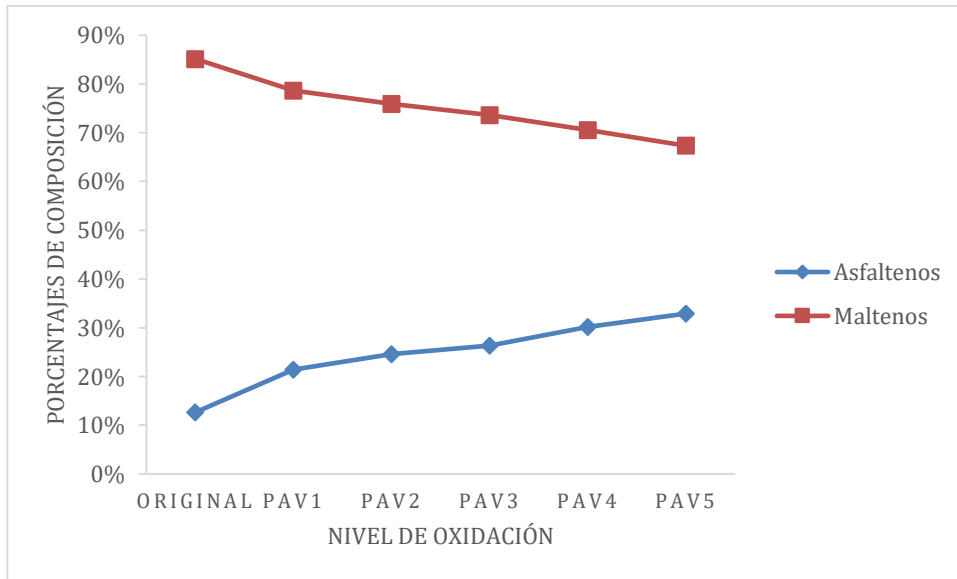


Figura 4.3. Porcentajes obtenidos de asfaltenos y maltenos envejecidos en el laboratorio.

De la misma forma se realizó para los asfaltenos y maltenos obtenidos a partir de la muestra colocada a las condiciones de intemperie. Se evaluó una muestra correspondiente a cada mes de exposición. Los resultados se compararon con respecto al asfalto original, tal como se expone en la Figura 4.4, donde se observa que los maltenos disminuyen su fracción hasta 79.14 % y los asfaltenos aumentan hasta 21.32 % después de cinco meses en la intemperie.

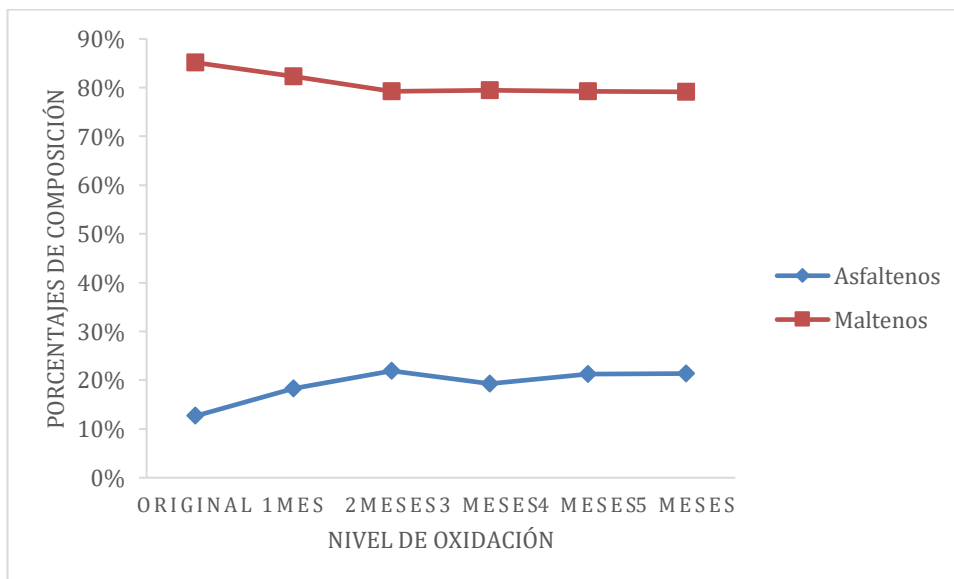


Figura 4.4. Porcentajes obtenidos de asfaltenos y maltenos envejecidos en la intemperie.

En ambos envejecimientos el comportamiento es el mismo: a mayor tiempo de exposición a la intemperie o ciclo de PAV, los maltenos disminuyen mientras que los asfaltenos aumentan.

Esto puede deberse a que los asfaltenos reaccionan con el oxígeno para producir compuestos de carbonilo y sulfóxido debido a su naturaleza polar, también es posible que se presenten otros mecanismos como reacciones que producen aromatización, deshidrogenación y puentes de hidrógeno inter e intramoleculares, que llevan a la formación de más asfaltenos (Puello & Nikolaevna, 2009). Sin embargo, para este caso no es posible afirmar lo argumentado anteriormente porque el peso inicial de la muestra fue un aproximado y no se logra demostrar una diferencia significativa en los pesos obtenidos para los asfaltenos.

Entonces, es posible que se deba a una reducción en la concentración de los compuestos de los maltenos, ya que después de los envejecimientos se genera una pérdida de masa, porque al aumentar la temperatura los compuestos más volátiles que conforman los maltenos se evaporan y los asfaltenos al ser la fracción más pesada no sufren pérdidas de masa (Shi, Xu, Zhou, & Jiang, 2017).

Los cambios de las fracciones son más notables en el envejecimiento acelerado por el PAV, debido a que este es más agresivo, cuyo efecto se demuestra y discute más adelante con los resultados de la temperatura *crossover*.

CAPÍTULO 5. ANÁLISIS QUÍMICO

El análisis químico permitirá identificar la fracción del asfalto más sensible a la oxidación térmica en el laboratorio y a la oxidación a la intemperie mediante espectroscopia de absorción en el infrarrojo que identifica la estructura de la molécula por medio de vibraciones y rotación del átomo, lo que permite cuantificar los cambios en los grupos funcionales que aparecen con la oxidación a través de un índice IR que relaciona el área oxidada (carbonilos, insaturaciones y sulfóxidos) entre el área total de las señales en los espectros de las fracciones ya sea de maltenos como de asfaltenos.

Por medio de la espectrometría de absorción en el Infrarrojo se logró comparar el área de cada señal de insaturaciones (C=C), sulfóxidos (S=O) y carbonilos (C=O) en cada fracción de asfaltenos y maltenos con diferente nivel de oxidación y tipo de envejecimiento, ya que estos se relacionan con el grado de oxigenación producido luego de la oxidación.

En la figura 5.1 se observa las señales de bandas que representan el grado de oxidación, estos son; los carbonilos (C=O) que presentan una señal a 1700 cm^{-1} , las insaturaciones (C=C) corresponden a la señal en 1600 cm^{-1} y los sulfóxidos (S=O) con una señal aproximada a 1030 cm^{-1} .

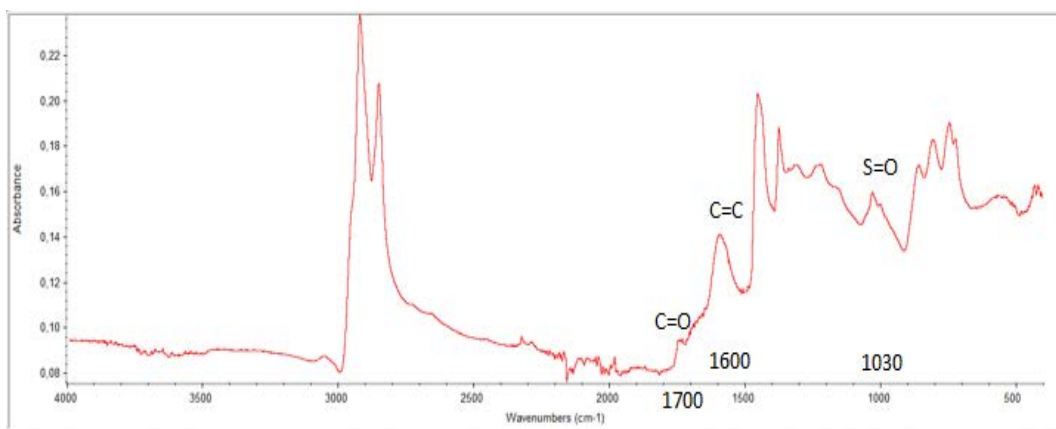


Figura 5.1. Espectro infrarrojo de los asfaltenos en condición original (no envejecido).

Las señales de bandas de oxidación son las mismas para los maltenos, tal como se muestran en la figura 5.2, pero en esta se pueden apreciar señales de bandas más pequeñas y ordenadas con respecto a los asfaltenos, esto se debe a la complejidad que posee la estructura de los asfaltenos.

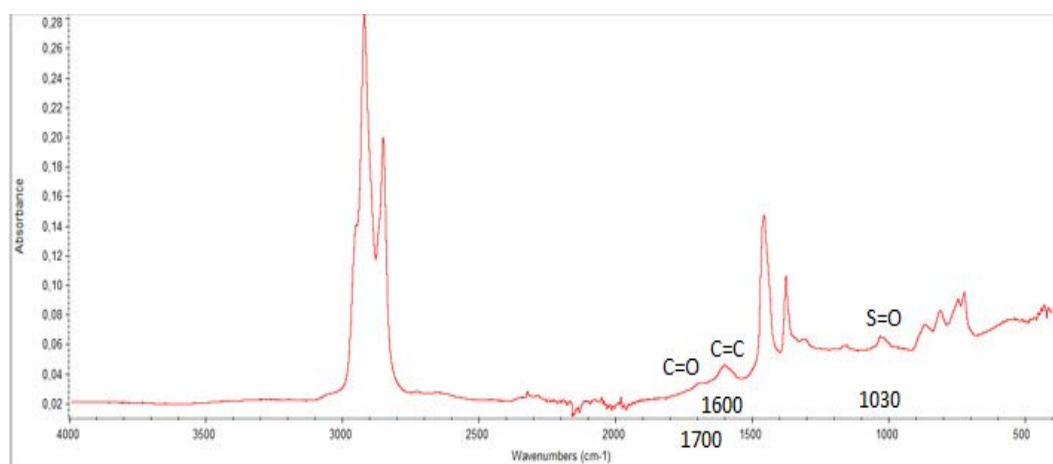


Figura 5.2. Espectro infrarrojo de los maltenos en condición original (no envejecido).

Para una mejor visualización se puede observar la Figura 5.3 donde se comparan los asfaltenos originales (línea roja) con los asfaltenos sometidos a distintos ciclos de PAV. Se observa que existe un crecimiento en los picos correspondientes a las señales de oxidación, es decir, la estructura de los asfaltenos sí presenta cambios ante la oxidación inducida por el envejecimiento acelerado en el PAV.

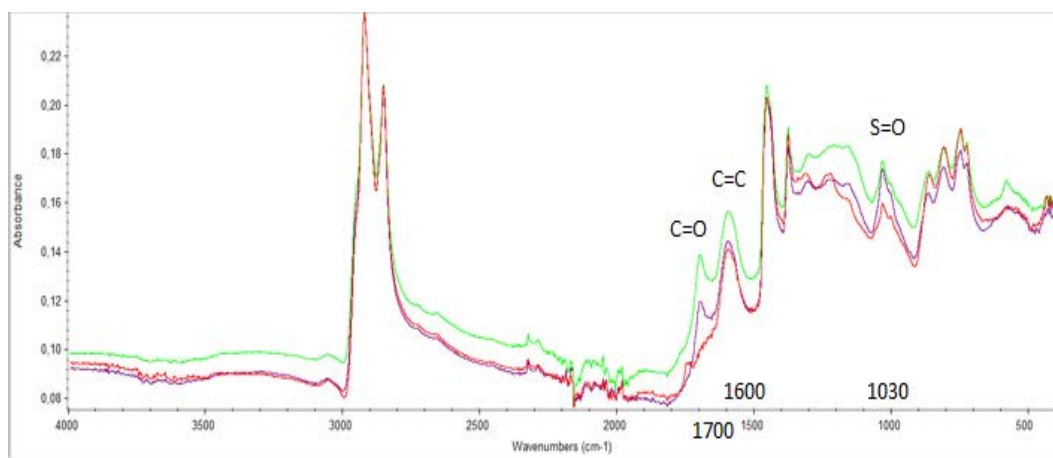


Figura 5.3. Espectro infrarrojo de los asfaltenos original (línea roja), tres ciclos PAV (línea morada) y cinco ciclos PAV (línea verde).

En la figura 5.4 se comparan los maltenos originales (línea azul) con los maltenos expuestos a distintos ciclos de PAV. Al igual que los asfaltenos, también se nota un crecimiento en los picos correspondientes a las señales de oxidación, es decir, la estructura de los maltenos también cambia ante la oxidación inducida por el envejecimiento acelerado en el PAV.

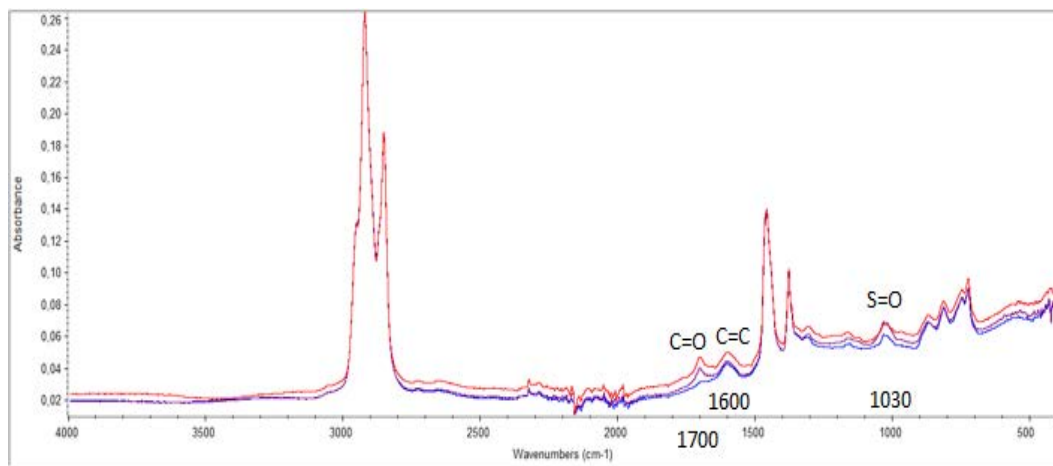


Figura 5.4. Espectro infrarrojo de los maltenos originales (línea azul), tres ciclos PAV (línea morada) y cinco ciclos PAV (línea roja).

La Figura 5.5 compara los asfaltenos originales (línea azul) con respecto a los asfaltenos expuestos a distintos meses en la intemperie. En este caso, no se aprecia muchas diferencias entre los picos de señales de oxidación, es decir, no hay cambios notables gráficamente en los espectros infrarrojos con respecto a la estructura de los asfaltenos ante la oxidación inducida por las condiciones de la intemperie.

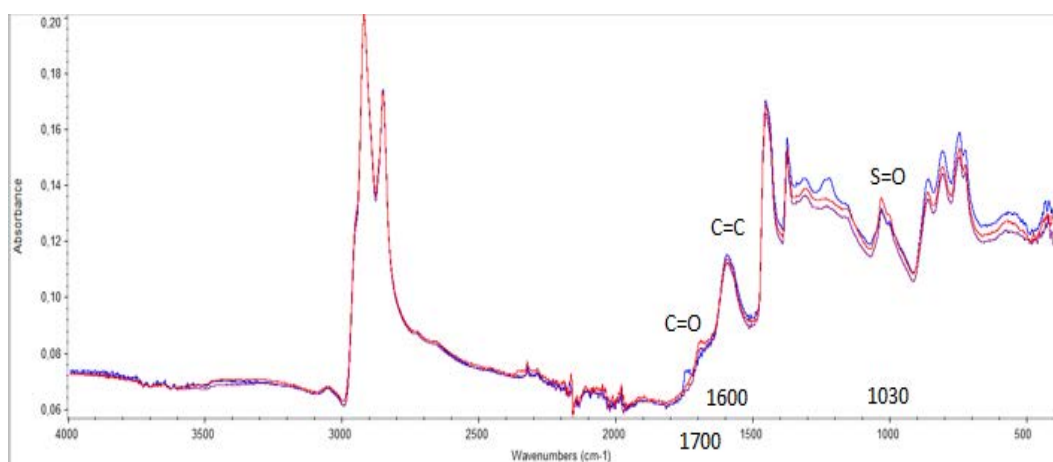


Figura 5.5. Espectro infrarrojo de los asfaltenos originales (línea azul), tres meses intemperie (línea morada) y cinco meses intemperie (línea roja).

En el caso de los maltenos, cuando se comparan los maltenos originales (línea roja) con los maltenos con diferentes meses de exposición a la intemperie, tampoco se observan mayores cambios en los picos de las señales de bandas (Figura 5.6).

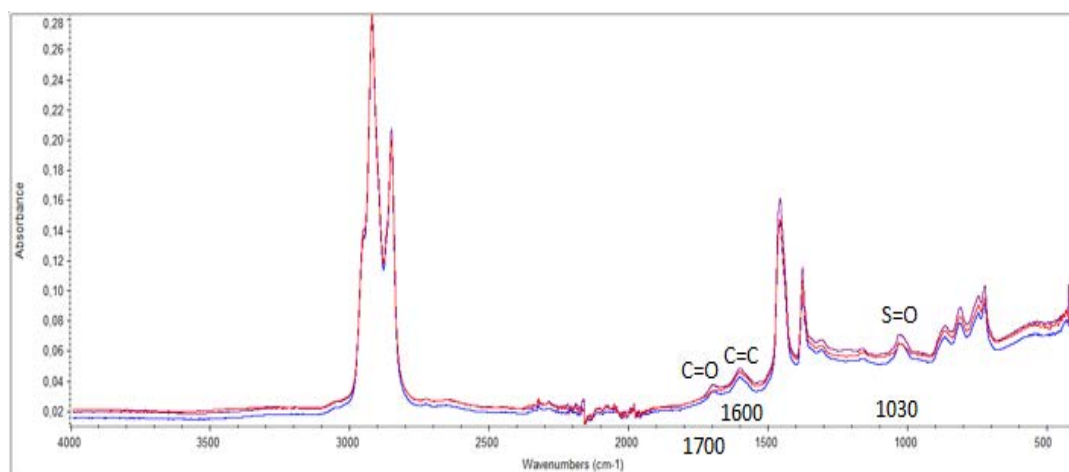


Figura 5.6. Espectro infrarrojo de los maltenos originales (línea roja), tres meses intemperie (línea morada) y cinco meses intemperie (línea azul).

Sin embargo, analizar los espectros visualmente se podría incurrir en un error, por lo que es necesario determinar el área de cada señal, para cada muestra se realizaron cuatro réplicas, así se aumenta la precisión de los datos obtenidos. Luego a cada réplica se le calculó el índice IR, cuya función es relacionar el área oxidada (carbonilos, insaturaciones y sulfóxidos) entre el área total de la fracción. Para ello, se empleó la siguiente ecuación:

$$\text{índice IR} = \frac{a_{C=O} + a_{C=C} + a_{S=O}}{\sum a_t} \quad (5.1)$$

donde,

$a_{C=O}$: área carbonilos, adim.

$a_{C=C}$: área insaturaciones, adim.

$a_{S=O}$: área sulfóxidos, adim.

a_t : área total, adim.

Los índices IR obtenidos para cada réplica de los asfaltenos y maltenos para el envejecimiento en el laboratorio se reportan en el cuadro 5.1.

Cuadro 5.1. Resultados del índice IR para cada fracción envejecida en el laboratorio con sus respectivas réplicas para un diseño factorial 6 x 2.

Orden Corrida	Nivel de oxidación	Fracciones	Índice IR (adim)	Orden Corrida	Nivel de oxidación	Fracciones	Índice IR (adim)
1	Original	Asfaltenos	0.0957	25	Original	Asfaltenos	0.0911
2	Original	Maltenos	0.0290	26	Original	Maltenos	0.0307
3	PAV1	Asfaltenos	0.1173	27	PAV1	Asfaltenos	0.1156
4	PAV1	Maltenos	0.0355	28	PAV1	Maltenos	0.0365
5	PAV2	Asfaltenos	0.1195	29	PAV2	Asfaltenos	0.1219
6	PAV2	Maltenos	0.0422	30	PAV2	Maltenos	0.0437
7	PAV3	Asfaltenos	0.1354	31	PAV3	Asfaltenos	0.1316
8	PAV3	Maltenos	0.0430	32	PAV3	Maltenos	0.0481
9	PAV4	Asfaltenos	0.1379	33	PAV4	Asfaltenos	0.1388
10	PAV4	Maltenos	0.0581	34	PAV4	Maltenos	0.0563
11	PAV5	Asfaltenos	0.1362	35	PAV5	Asfaltenos	0.1341
12	PAV5	Maltenos	0.0730	36	PAV5	Maltenos	0.0830
13	Original	Asfaltenos	0.0921	37	Original	Asfaltenos	0.0899
14	Original	Maltenos	0.0287	38	Original	Maltenos	0.0332
15	PAV1	Asfaltenos	0.1215	39	PAV1	Asfaltenos	0.1206
16	PAV1	Maltenos	0.0552	40	PAV1	Maltenos	0.0435
17	PAV2	Asfaltenos	0.1214	41	PAV2	Asfaltenos	0.1200
18	PAV2	Maltenos	0.0436	42	PAV2	Maltenos	0.0435
19	PAV3	Asfaltenos	0.1350	43	PAV3	Asfaltenos	0.1332
20	PAV3	Maltenos	0.0444	44	PAV3	Maltenos	0.0468
21	PAV4	Asfaltenos	0.1418	45	PAV4	Asfaltenos	0.1371
22	PAV4	Maltenos	0.0515	46	PAV4	Maltenos	0.0509
23	PAV5	Asfaltenos	0.1353	47	PAV5	Asfaltenos	0.1377
24	PAV5	Maltenos	0.0793	48	PAV5	Maltenos	0.0710

Para respaldar los resultados del índices IR obtenidos en el envejecimiento acelerado en el laboratorio se realizó un diseño factorial 6 x 2 con cuatro réplicas para un total de 48 corridas, tal como se muestra en el cuadro 5.1. Por otro lado los factores son nivel de oxidación (original, PAV1, PAV2, PAV3, PAV4 y PAV5) y tipo de fracción (asfaltenos y maltenos). El diseño factorial se desarrolló con ayuda del software Minitab (Cuadro 5.2) y se plantearon las siguientes hipótesis:

H_0 : Nivel de oxidación (A) = 0 H_0 : Fracciones (B) = 0
 H_A : Nivel de oxidación (A) \neq 0 H_A : Fracciones (B) \neq 0
 H_0 : Nivel de oxidación X Fracciones (A) = 0
 H_A : Nivel de oxidación X Fracciones (A) \neq 0

Cuadro 5.2. Análisis de varianza para las fracciones en estado original y con varios ciclos de PAV.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	11	0.079579	0.007234	912.57	0
Lineal	6	0.078106	0.013018	1642.07	0
Nivel de oxidación	5	0.009768	0.001954	246.43	0
Fracciones	1	0.068338	0.068338	8620.26	0
Interacciones de 2 términos	5	0.001473	0.000295	37.16	0
Nivel de oxidación*Fracciones	5	0.001473	0.000295	37.16	0
Error	36	0.000285	0.000008		
Total	47	0.079864			

De acuerdo con los resultados obtenidos, todos los factores son estadísticamente significativos, ya que los valores de p son menores a 0.05 para un 95 % de confianza. Así como se observa en el diagrama de Pareto de la figura 5.7 que todos los efectos sobrepasan el 2.03, por lo tanto, son estadísticamente significativos. En otras palabras, tanto, el nivel de oxidación el tipo de fracción y la interacción entre ambas generan un cambio notable en el índice IR, evidenciando la generación de oxidación.

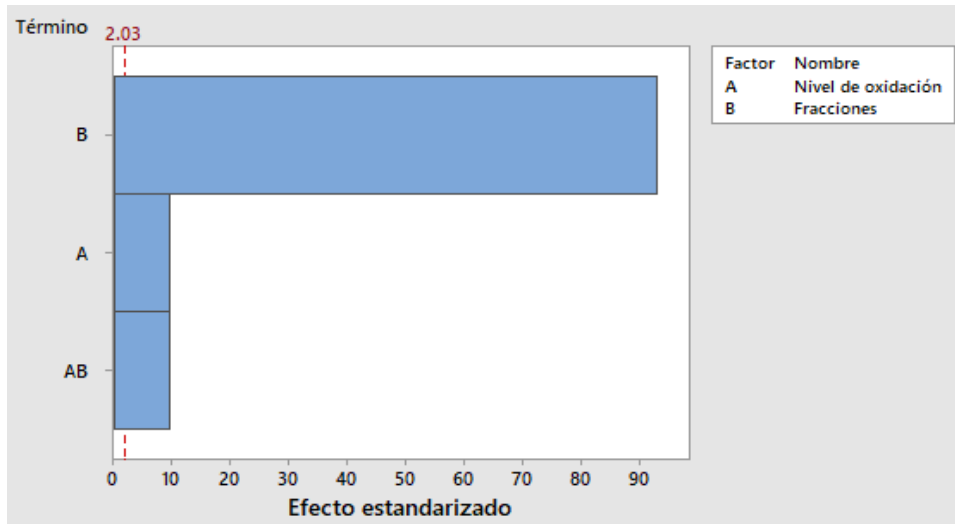


Figura 5.7. Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para las fracciones en estado original y con diferentes ciclos de PAV.

Para entender cómo las interacciones afectan la relación entre los factores y la variable de respuesta se debe evaluar las líneas que representan las medias ajustadas del índice IR correspondientes a los niveles de oxidación, tal como se observa en la figura 5.8.

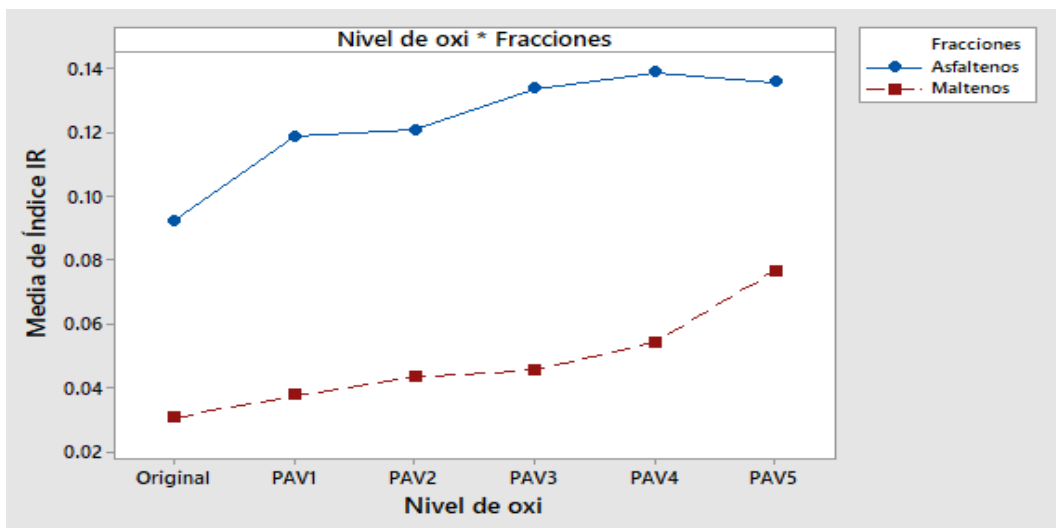


Figura 5.8. Gráfica de interacción del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento inducido en el laboratorio.

Por lo tanto, si las líneas son horizontales significa que no hay interacción, para este caso no aplica esta opción, ya que todas las líneas tienen una leve inclinación, indicando que la relación entre el tipo de fracción y el índice IR dependen del ciclo de PAV, pero entre más inclinada sea la

línea, mayor será la fuerza de la interacción. Entonces, para los asfaltenos se tiene un mayor grado de oxidación con un ciclo de PAV, con dos ciclos casi no hay mucha relevancia, a los tres ciclos se vuelve a tener un incremento importante en el índice IR, al llegar a los cuatro ciclos aumenta un poco pero cuando se llevan a cabo los cinco ciclos disminuye levemente. Los maltenos muestran un comportamiento distinto, estos aumentan poco a poco su grado de oxidación con uno, dos, tres y cuatro ciclos pero al alcanzar el quinto ciclo es notable una interacción mayor con respecto a los otros ciclos de PAV.

Al igual que la gráfica de interacciones, las líneas horizontales significa que no hay efectos principales y las inclinadas señalan los efectos principales, la figura 5.9 presenta solo efectos principales dado a que no existen líneas horizontales. Además, cinco ciclos PAV representan la media más alta del índice IR al igual que los asfaltenos.

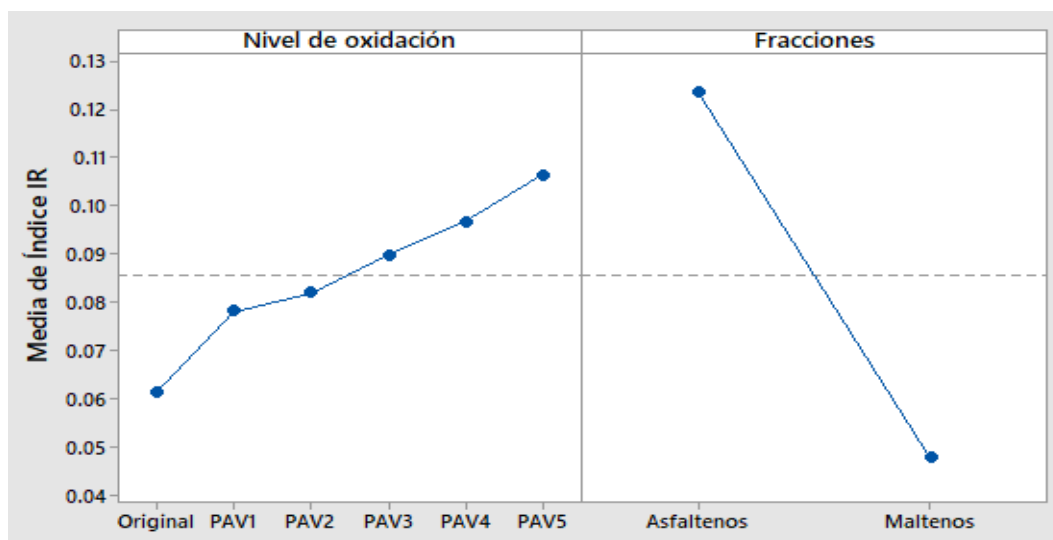


Figura 5.9. Efectos principales del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento inducido en el laboratorio.

La verificación de supuestos es necesaria en un diseño estadístico, de esta forma nos aseguramos que los datos no afecten los resultados obtenidos, estos se encuentran en la figura 5.10.

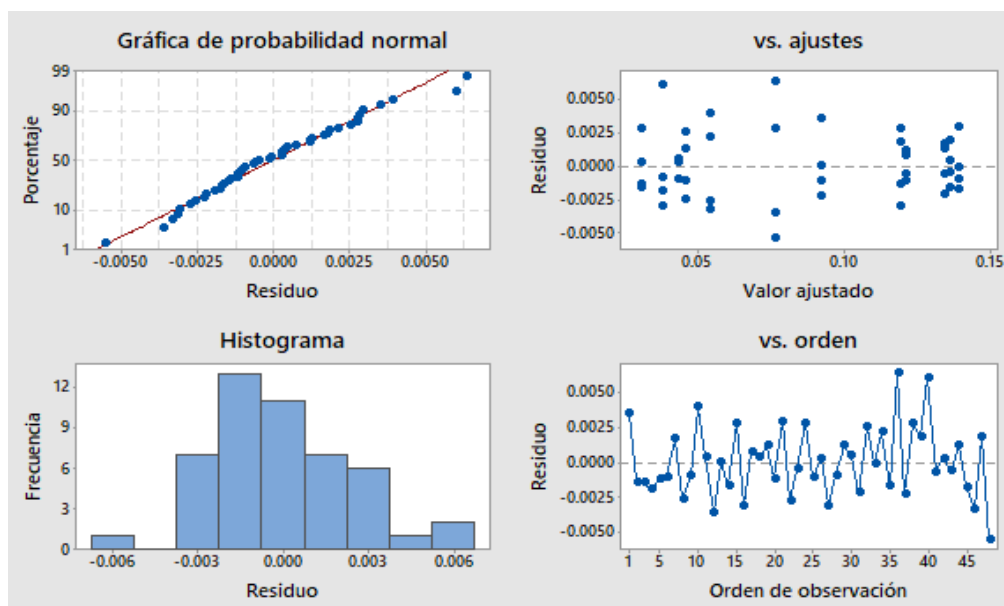


Figura 5.10. Gráfica de residuos del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento inducido en el laboratorio.

En el gráfico de normalidad se observa cómo todos se encuentran cerca de la línea por lo tanto son datos normales. En la de varianza y orden no se observan tendencias y los datos se muestran aleatoriamente. Consecuentemente también cumplen con los supuestos, por lo que, se concluye que los datos son normales, no existe error aleatorio ni diferencia en las varianzas.

Para el envejecimiento en la intemperie se realizó otro diseño factorial 6×2 con cuatro réplicas, manteniendo el índice IR como la variable de respuesta y los factores corresponden a nivel de oxidación (original, un mes, dos meses, tres meses, cuatro meses y cinco meses expuestos a las condiciones de la intemperie) y fracciones (asfaltenos y maltenos). Los índices IR obtenidos para cada réplica de los asfaltenos y maltenos para el envejecimiento en el laboratorio se reportan en el cuadro 5.3.

Cuadro 5.3. Resultados del índice IR para cada fracción envejecida en la intemperie con sus respectivas réplicas para un diseño factorial 6 x 2.

Orden Corrida	Fracciones	Nivel de oxidación	Índice IR (adim)	Orden Corrida	Fracciones	Nivel de oxidación	Índice IR (adim)
1	Asfaltenos	MES3	0.1134	25	Asfaltenos	Original	0.0911
2	Maltenos	MES4	0.0541	26	Asfaltenos	Original	0.0899
3	Maltenos	MES1	0.0410	27	Maltenos	MES3	0.0632
4	Asfaltenos	Original	0.0957	28	Asfaltenos	MES1	0.0977
5	Maltenos	MES4	0.0596	29	Asfaltenos	MES3	0.1084
6	Maltenos	MES1	0.0407	30	Asfaltenos	MES3	0.1077
7	Maltenos	MES3	0.0628	31	Maltenos	Original	0.0307
8	Asfaltenos	MES5	0.1209	32	Asfaltenos	MES3	0.1105
9	Maltenos	MES2	0.0426	33	Asfaltenos	MES5	0.1215
10	Asfaltenos	MES5	0.1188	34	Asfaltenos	MES4	0.1160
11	Maltenos	MES4	0.0557	35	Maltenos	MES5	0.0480
12	Asfaltenos	MES2	0.1088	36	Maltenos	MES4	0.0501
13	Asfaltenos	MES2	0.1081	37	Asfaltenos	MES1	0.1021
14	Maltenos	Original	0.0290	38	Maltenos	MES2	0.0424
15	Maltenos	MES2	0.0498	39	Maltenos	MES5	0.0492
16	Asfaltenos	MES4	0.1201	40	Asfaltenos	MES1	0.0994
17	Maltenos	MES3	0.0473	41	Maltenos	MES5	0.0579
18	Asfaltenos	MES2	0.1113	42	Maltenos	MES2	0.0411
19	Asfaltenos	Original	0.0921	43	Maltenos	MES5	0.0694
20	Maltenos	Original	0.0287	44	Asfaltenos	MES4	0.1167
21	Maltenos	MES1	0.0477	45	Asfaltenos	MES4	0.1128
22	Maltenos	MES3	0.0469	46	Maltenos	Original	0.0332
23	Asfaltenos	MES1	0.1039	47	Asfaltenos	MES5	0.1220
24	Maltenos	MES1	0.0419	48	Asfaltenos	MES2	0.1117

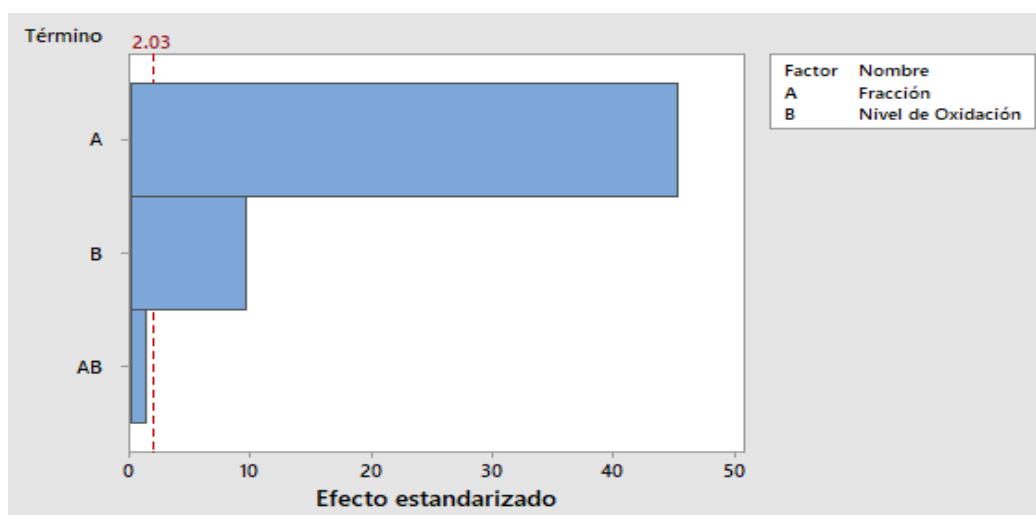
Con los resultados anteriores, se obtuvo el siguiente análisis de varianza para las fracciones en estado original y con diferentes meses expuestos a la intemperie (Cuadro 5.4).

Cuadro 5.4. Análisis de varianza para las fracciones en estado original y con diferentes meses expuestos a la intemperie.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Modelo	11	0.049103	0.004464	203.81	0
Lineal	6	0.048933	0.008156	372.36	0
Fracción	1	0.044886	0.044886	2049.37	0
Nivel de Oxidación	5	0.004048	0.00081	36.96	0
Interacciones de 2 términos	5	0.00017	0.000034	1.55	0.199
Fracción*Nivel de Oxidación	5	0.00017	0.000034	1.55	0.199
Error	36	0.000788	0.000022		
Total	47	0.049892			

Los valores de p que son menores a 0.05 para un 95 % de confianza son estadísticamente significativos. Esto es así en todos los casos, excepto para la interacción entre la fracción y nivel de oxidación. Tal como lo muestra el diagrama de Pareto de la figura 5.11, donde se observa que los efectos A y B que corresponden al tipo de fracción y al nivel de oxidación respectivamente sobrepasan el 2.03.

Entonces, se concluye que A y B son estadísticamente significativos, a excepción de la interacción entre ambas representada por AB, por lo que esta no se considera un efecto significativo.

**Figura 5.11.** Diagrama de Pareto de efectos estandarizados para las fracciones en estado original y con diferentes meses de intemperie.

Dado a que la interacción entre los efectos fracción y nivel de oxidación no es significativa no se requiere interpretar la gráfica correspondiente, ya que los efectos principales poseen los resultados claves.

En la figura 5.12 se muestra que los asfaltenos corresponden a la media más alta que representa el índice IR al igual que los cinco meses de exposición en la intemperie y este último presenta un efecto principal y similar entre cada mes de exposición.

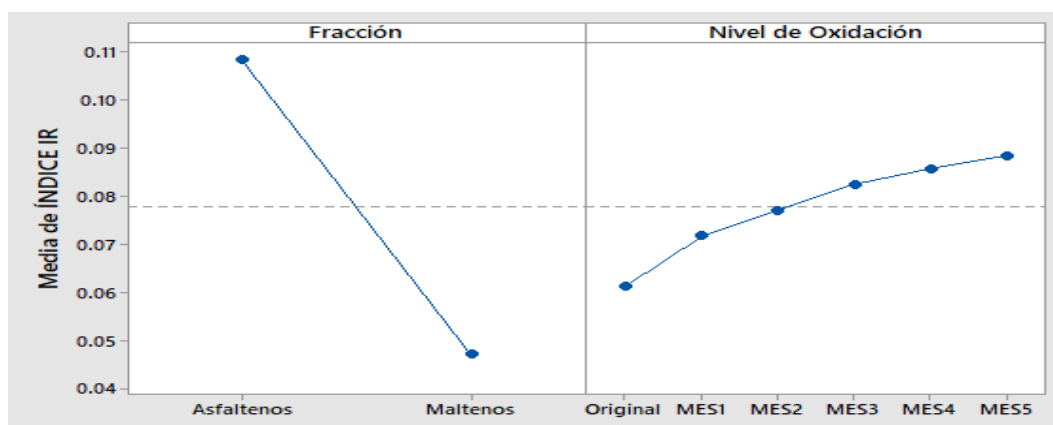


Figura 5.12. Efectos principales del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento en la intemperie.

Al verificar los supuestos se observa que los datos son normales, independientes y de varianza constante para el diseño factorial 6 x 2 para el análisis de las fracciones en estado original y con envejecimiento en la intemperie (Figura 5.13).

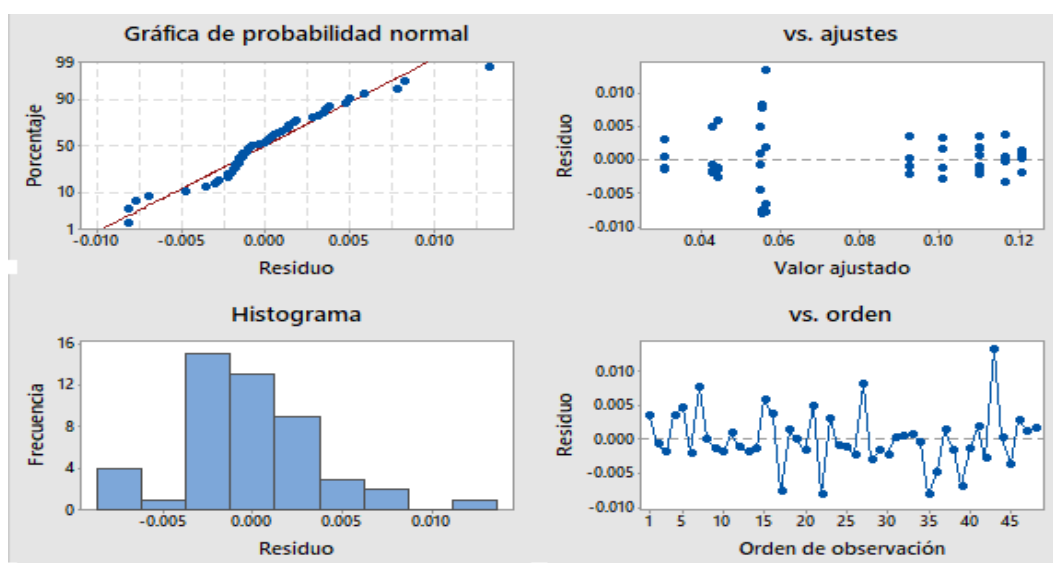


Figura 5.13. Gráfica de residuos del índice IR para las fracciones en estado original y con envejecimiento en la intemperie.

En el cuadro 5.5 se encuentra un resumen de los resultados más importantes, obtenidos por medio del diseño experimental para cada envejecimiento analizado.

Cuadro 5.5. Resumen de los factores significativos y no según el diseño factorial para cada envejecimiento.

Factores	Envejecimiento en el laboratorio	Envejecimiento en la intemperie
Fracción	Significativo	Significativo
Nivel de oxidación	Significativo	Significativo
Interacción fracción*nivel de oxidación	Significativo	No significativo

Tanto en el envejecimiento en el laboratorio como en la intemperie, la media del índice IR para los asfaltenos y maltenos son significativamente diferentes, tal como es de esperar debido a que ambas fracciones son muy diferentes en sus composiciones químicas. Por lo tanto, ambas reaccionan de forma distinta al proceso de oxidación, cómo se mencionó anteriormente, los maltenos tienden a perder sus compuestos volátiles y es posible que los asfaltenos presenten otros mecanismos como reacciones que producen aromatización, deshidrogenación y puentes de hidrógeno ínter e intramoleculares (Puello & Nikolaevna, 2009).

Las medias del nivel de oxidación también son significativamente diferentes para ambos envejecimientos, se demuestra que entre mayor sea la exposición del asfalto a la presión y temperatura para el caso del PAV y a los rayos ultravioleta para la intemperie, mayor será el índice IR, en otras palabras, más oxidación se generará.

La interacción entre la fracción y el nivel de oxidación es un factor significativamente estadístico para el envejecimiento en el laboratorio, es decir, que la relación entre la fracción y el índice IR dependen del nivel de oxidación. Contrario al envejecimiento en la intemperie donde la interacción es no significativa, de modo que la fracción y el índice IR no depende del nivel de oxidación. Esto se puede deber a que el tiempo de exposición del asfalto en la intemperie. Esto puede ser a que no fue suficiente el tiempo de

exposición del asfalto en la intemperie para mostrar una interacción significativa entre la fracción y el nivel de oxidación. Es decir, ambos presentan índices IR independientes del otro factor.

En ambos envejecimientos, tanto los maltenos como los asfaltenos tienden a oxidarse conforme se aumenta el nivel de oxidación, debido a ello, se determinó la tasa de aumento del IR para ambas fracciones, tal como lo muestra el cuadro 5.6.

Cuadro 5.6. Determinación de la tasa de diferencia en el índice IR de las fracciones originales con respecto a las fracciones envejecidas.

Índice IR	Asfaltenos PAV	Asfaltenos intemperie	Maltenos PAV	Maltenos intemperie
Original	0.092	0.092	0.030	0.030
Último envejecimiento	0.136	0.121	0.077	0.056
Diferencia	0.044	0.029	0.046	0.026
Tasa de diferencia	48 %	31 %	152 %	85 %

Es claro que los asfaltenos poseen un mayor índice IR, pero esto ocurre desde que se encuentran en su estado original, sin embargo, lo que interesa es observar los cambios químicos generados ante la oxidación causada por los envejecimientos en estas fracciones. Entonces, es notable que la tasa de diferencia para los maltenos es muy superior a los asfaltenos, consecuentemente, los maltenos son la fracción más sensible del asfalto a los cambios químicos generados ante la oxidación.

CAPÍTULO 6. ANÁLISIS TÉRMICO

La Calorimetría Diferencial de Barrido es una técnica física de análisis térmico que permite observar los cambios físicos o mecánicos que sufren los materiales en presencia de un cambio de temperatura.

Esta técnica será empleada para determinar las temperaturas de transiciones vítreas (T_g) de las fracciones del asfalto, está representa un cambio en la línea base, lo que se relaciona con la rigidez, la polaridad, el peso molecular y la aromaticidad de las estructuras moleculares del asfalto.

Durante el ensayo se mide la diferencia de calor requerida para aumentar la temperatura de una muestra (asfaltenos y maltenos) y la de la muestra de referencia en función de la temperatura, así como se puede observar en la Figura 6.1.

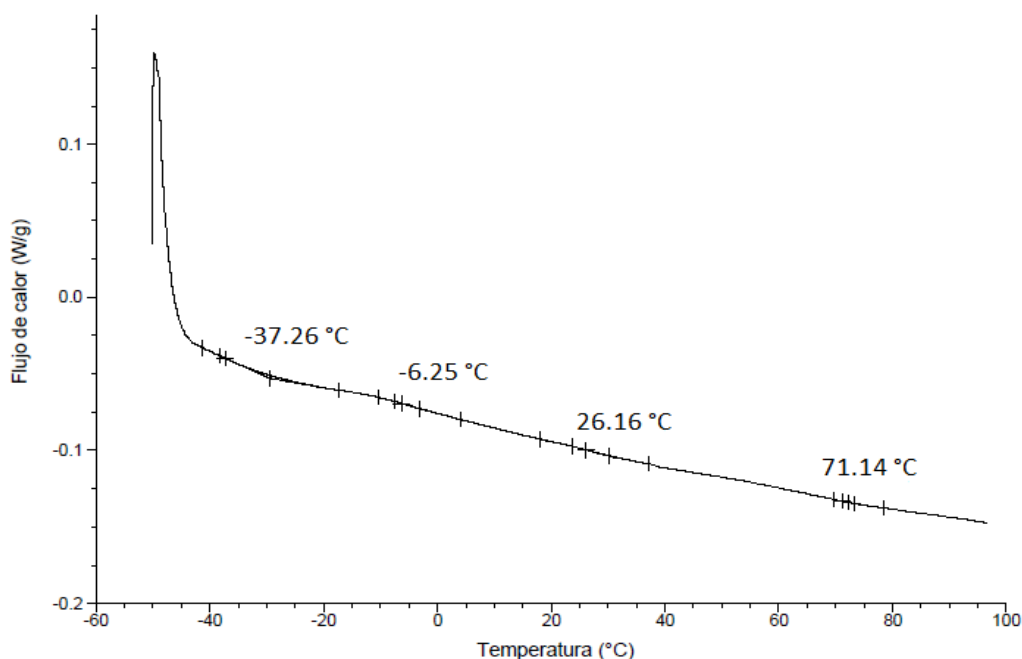


Figura 6.1. Flujo de calor en función de la temperatura para los asfaltenos originales.

En la gráfica anterior se muestran las cuatro temperaturas vítreas presentes en la muestra de asfaltenos originales que corresponden a -37.26 °C, -6.25 °C, 26.16 °C y 71.14 °C. Mientras que para la muestra de maltenos originales se notan cuatro temperaturas vítreas que son -17.98 °C, 18.98 °C, 48.12 °C y 74.11 °C tal como están marcadas en la gráfica de la figura 6.2.

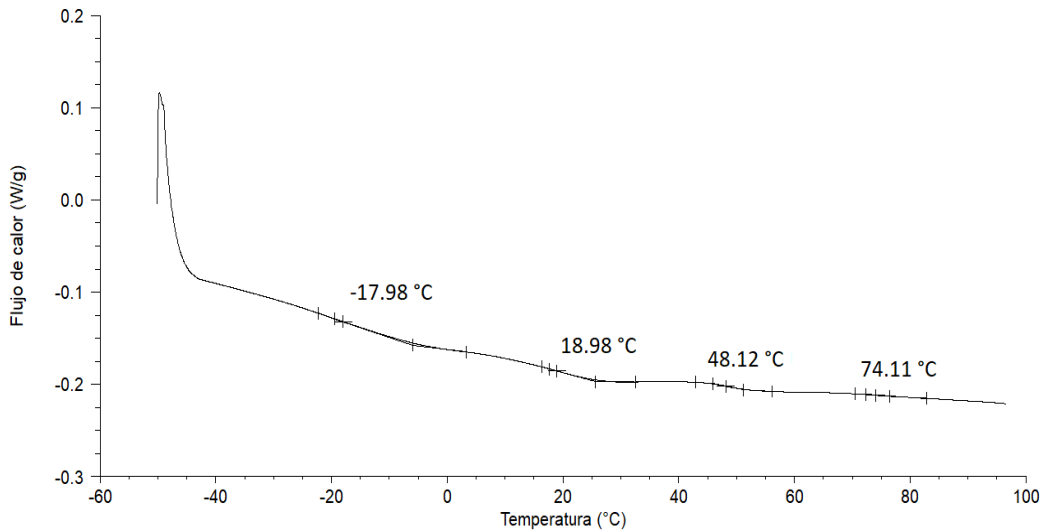


Figura 6.2. Flujo de calor en función de la temperatura para los maltenos originales.

En los siguientes estudios únicamente se tomarán en cuenta las temperaturas entre 4 °C a 50 °C debido a que son las temperaturas de trabajo del asfalto en Costa Rica. Por lo tanto, serían las temperaturas en donde podría incurrir un agrietamiento a causa de la oxidación del asfalto en condiciones de servicio del material.

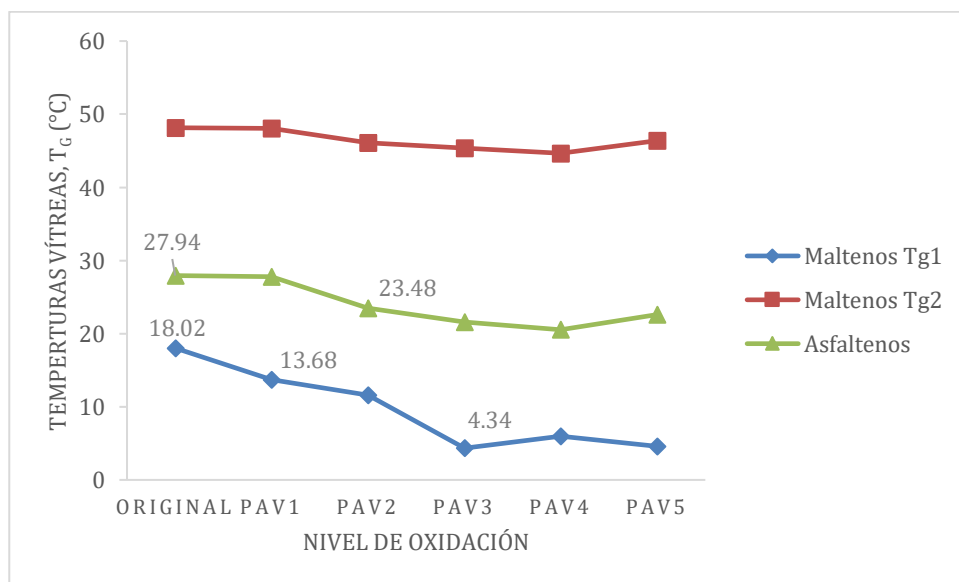


Figura 6.3. Temperaturas vítreas para las fracciones oxidadas con diferentes ciclos de PAV.

Antes de concluir los resultados mostrados en la figura 6.3 se realizó un análisis de varianza (ANOVA) para cada T_g, con un único factor (nivel de

oxidación), donde se plantean las siguientes hipótesis para un nivel de significancia de 0.05:

Hipótesis nula: Todas las medias son iguales.

Hipótesis alterna: No todas las medias son iguales.

Los resultados obtenidos se muestran a continuación (Cuadro 6.1).

Cuadro 6.1. Análisis de varianza para la T_g de los asfaltenos oxidados en el PAV.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	5	99.6	19.92	51.96	0
Error	6	2.3	0.38		
Total	11	101.9			

Para los asfaltenos oxidados en el PAV, el valor de p obtenido es menor al nivel de significancia, por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se elige la hipótesis alterna, debido a ello se procede a realizar la prueba del método Tukey para comparar las medias en parejas con un nivel de confianza del 95 % (Cuadro 6.2).

Cuadro 6.2. Método de Tukey para la T_g de los asfaltenos oxidados en el PAV.

Factor	N	Media	Agrupación		
Original	2	27.93	A		
PAV1	2	27.75	A		
PAV2	2	23.48	B		
PAV5	2	22.62	B	C	
PAV3	2	21.55	B	C	
PAV4	2	20.53	C		

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes. Entonces, los asfaltenos originales y con un ciclo de PAV no son significativamente diferentes, pero sí son significativamente diferentes con respecto a los otros asfaltenos. La otra diferencia significativa que se muestra es entre la media del PAV2 y PAV4, sin embargo, ambas comparten letra con la media PAV3 y PAV5, por lo que se podría considerar que los asfaltenos entre dos y cinco PAV no son significativamente diferentes. Además,

gráficamente se puede observar en la figura 6.4 que el intervalo PAV2 y PAV4 se encuentra muy cerca de la línea de referencia en cero. Para la prueba de Tukey los intervalos de confianza que contienen el cero indican que no hay diferencia.

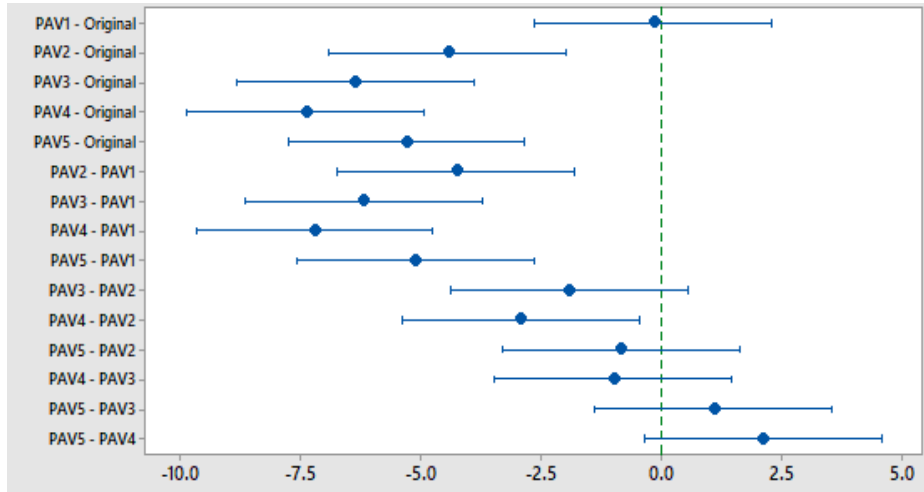


Figura 6.4. Pruebas de Tukey para la T_g de los asfaltenos oxidados en el PAV.

Por lo tanto, para los asfaltenos oxidados en el PAV, la T_g únicamente presenta un cambio en su valor al segundo ciclo de PAV y después de ahí se mantiene constante.

En el caso de los maltenos, estos contienen dos T_g dentro del rango de temperatura de trabajo del asfalto en Costa Rica, por lo tanto se analizan los datos obtenidos de ambas. La T_{g1} corresponde a la temperatura vítrea más baja y la T_{g2} a la temperatura vítrea más alta de los maltenos (Cuadro 6.3).

Cuadro 6.3. Análisis de varianza para la T_{g1} de los maltenos oxidados en el PAV.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	5	314.611	62.9221	87.66	0
Error	6	4.307	0.7178		
Total	11	318.918			

El ANOVA para la T_{g1} de los maltenos oxidados en el PAV, el valor de p tiene un valor de 0 que es menor al nivel de significancia 0.05, por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se elige la hipótesis alterna. Debido a ello, se

procede a realizar la prueba del método Tukey para comparar las medias en parejas con un nivel de confianza del 95 % (Cuadro 6.4).

Cuadro 6.4. Método de Tukey para la T_{g1} de los maltenos oxidados en el PAV.

Factor	N	Media	Agrupación
Original	2	18.02	A
PAV1	2	13.68	B
PAV2	2	11.58	B
PAV3	2	4.34	C
PAV4	2	5.99	C
PAV5	2	4.58	C

La T_{g1} de los maltenos originales sí es significativamente diferente con respecto a los maltenos que sí fueron oxidados en el PAV, pero las medias entre el PAV1 y PAV2 no son significativamente diferentes entre ellas. Sin embargo, sí son significativamente diferentes con el PAV3, PAV4 y PAV5 y estas últimas no muestran diferencia significativa entre ellas. Es decir, la T_{g1} de los maltenos originales cambia con el primer ciclo de PAV y luego se observa otro cambio hasta en el tercer ciclo de PAV.

El ANOVA para la T_{g2} de los maltenos oxidados en el PAV, el valor de p tiene un valor de 0.184 que es mayor al nivel de significancia 0.05, por lo que se acepta la hipótesis nula, la cual indica que todas las medias son iguales (Cuadro 6.5).

Cuadro 6.5. Análisis de varianza para la T_{g2} de los maltenos oxidados en el PAV.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	5	19.94	3.988	2.19	0.184
Error	6	10.94	1.823		
Total	11	30.88			

Como no hay diferencia entre la T_{g2} de los maltenos originales con respecto a los maltenos oxidados en el PAV y tampoco existe una diferencia

significativa entre cada ciclo PAV, se interpreta que la T_{g2} de los maltenos no es sensible a los efectos térmicos.

Las gráficas de residuos mostradas en la figura 6.5 corresponden a la de normalidad (izquierda) y a la de varianza constante (derecha). Se puede notar que en la de normalidad todos los puntos de los datos están relativamente cerca de la línea de distribución normal ajustada, es decir, los datos son normales. En la gráfica de varianza constante no se observan tendencias, los datos se encuentran de forma aleatoria a través de la línea del cero, por lo tanto, los datos de la T_g para las fracciones oxidadas en el PAV también poseen varianza constante. No se cuenta con los gráficos de independencia ya que no se conoce el orden en el que se realizaron las mediciones.

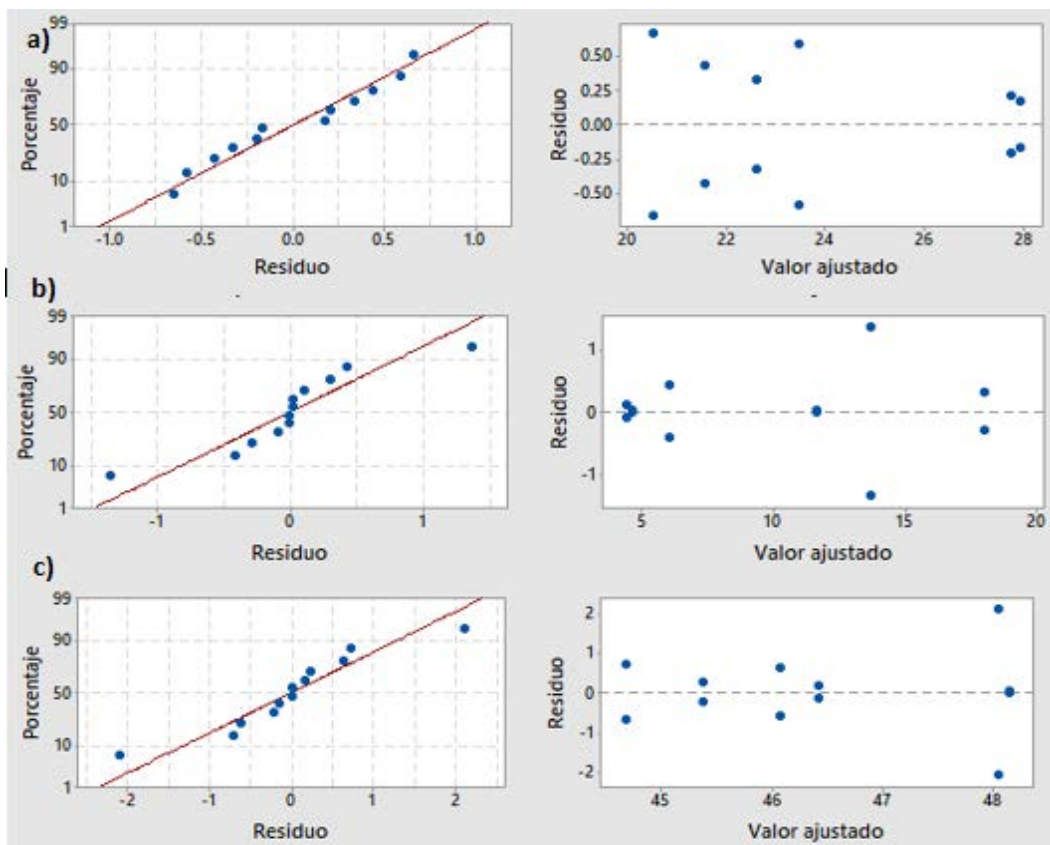


Figura 6.5. Gráfica de residuos de la T_g para las fracciones a)asfaltenos, b) T_{g1} maltenos y c) T_{g2} maltenos en estado original y con envejecimiento en el PAV.

Los resultados contenidos en la figura 6.6, corresponden a las temperaturas vítreas determinadas para las fracciones oxidadas en la intemperie.

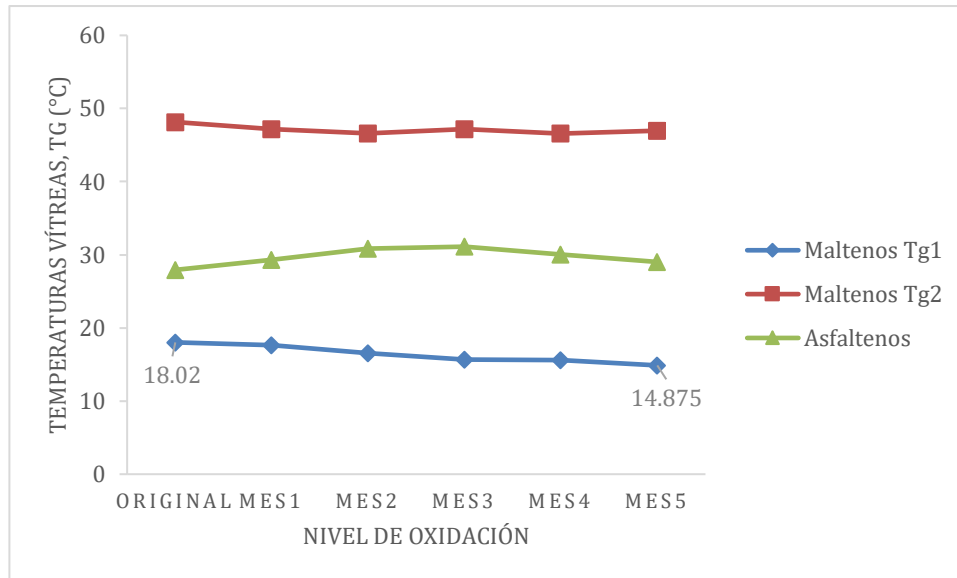


Figura 6.6. Temperaturas vítreas para las fracciones oxidadas con diferentes meses de exposición en la intemperie.

Estas se analizaron de la misma forma que las fracciones oxidadas en el PAV, empleando la herramienta estadística ANOVA para saber cuáles muestran diferencias significativas o no según el nivel de oxidación (Cuadro 6.6).

Cuadro 6.6. Análisis de varianza para la T_g de los asfaltenos oxidados en la intemperie.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	5	14.199	2.8397	2.87	0.116
Error	6	5.93	0.9883		
Total	11	20.129			

Para la T_g de los asfaltenos oxidados en la intemperie, el valor de p tiene un valor de 0.116 que es mayor al nivel de significancia 0.05, por lo que se acepta la hipótesis nula, la cual indica que todas las medias son iguales. Así que no hay diferencia entre la T_g de los asfaltenos originales con respecto a

los asfaltenos oxidados en la intemperie y tampoco existe una diferencia significativa entre cada mes de exposición a las condiciones de la intemperie, se interpreta que la T_g de los asfaltenos oxidados en la intemperie no posee sensibilidad a los efectos térmicos.

El ANOVA para la T_{g1} de los maltenos oxidados en la intemperie, el valor de p tiene un valor de 0.023 que es menor al nivel de significancia 0.05 , por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se elige la hipótesis alterna, debido a ello se procede a realizar la prueba del método Tukey para comparar las medias en parejas con un nivel de confianza del 95 % (Cuadro 6.7).

Cuadro 6.7. Análisis de varianza para la T_{g1} de los maltenos oxidados en la intemperie.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	5	14.995	2.9991	6.18	0.023
Error	6	2.913	0.4855		
Total	11	17.908			

En la figura 6.7, se muestra que solo el intervalo que contiene las medias de los maltenos originales y los maltenos con cinco meses en la intemperie poseen una diferencia significativa, debido a que ese intervalo no contiene el cero, es decir, la T_{g1} tiene un cambio significativo en su valor original hasta luego de cinco meses de oxidación en la intemperie.

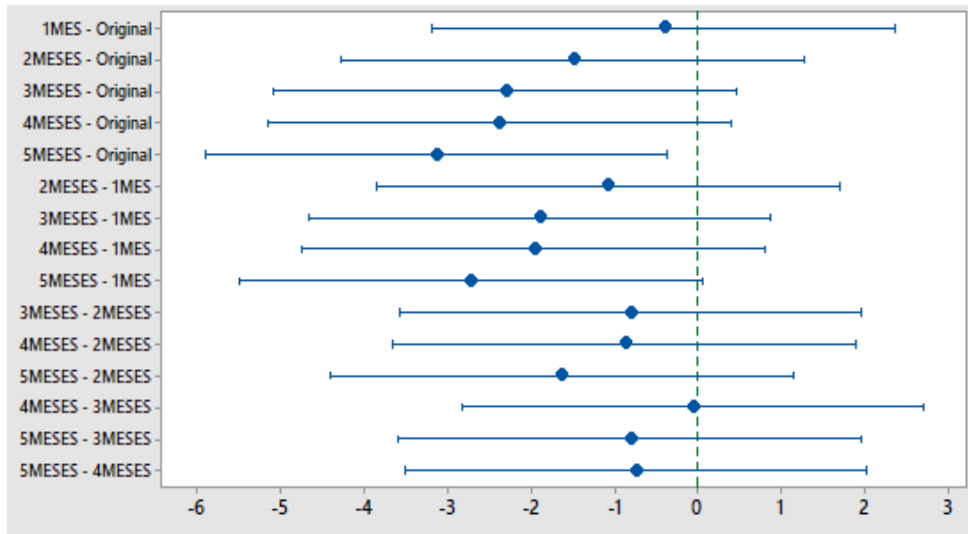


Figura 6.7. Método Tukey para la T_{g1} de los maltenos oxidados en la intemperie.

El valor de p es mayor al nivel de significancia como se muestra en el cuadro 6.8, por lo que la T_{g2} para los maltenos no presentan cambios en su valor a lo largo de la oxidación en la intemperie sino que se mantiene constante.

Cuadro 6.8. Análisis de varianza para la T_{g2} de los maltenos oxidados en la intemperie.

Fuente	GL	SC Ajust.	MC Ajust.	Valor F	Valor p
Factor	5	3.387	0.6775	2.3	0.17
Error	6	1.768	0.2947		
Total	11	5.156			

Los datos para las fracciones oxidadas en la intemperie también se consideran normales y con varianza constante, así como se revela gráficamente en la figura 6.8.

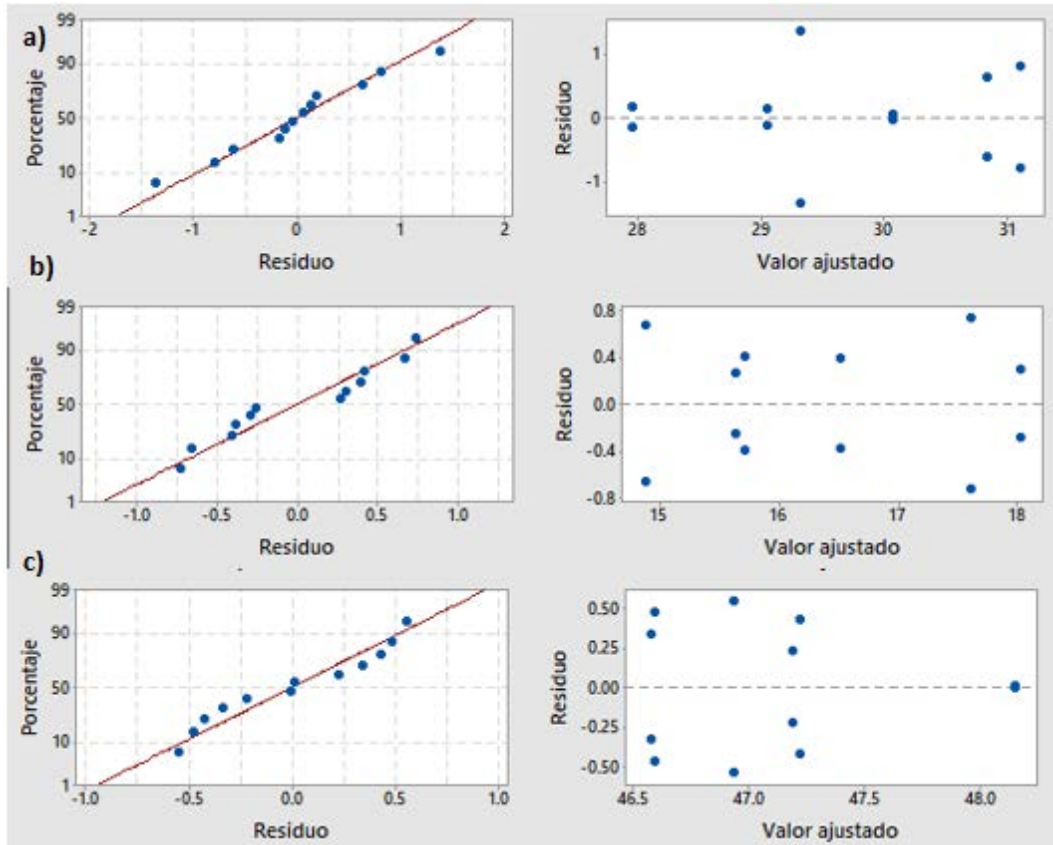


Figura 6.8. Gráfica de residuos de la T_g para las fracciones a) asfaltenos, b) T_{g1} maltenos y c) T_{g2} maltenos en estado original y con envejecimiento en la intemperie.

En resumen, la T_{g2} de los maltenos se mantiene constante en ambos envejecimientos, por lo que no es sensible a los efectos térmicos, contrario a la T_{g1} de los maltenos, que en ambos envejecimientos sí presenta cambios ante los efectos térmicos. Es decir, está última es la encargada de que los maltenos sí sean sensibles a los efectos térmicos a causa de la oxidación.

Con respecto a los asfaltenos, su T_g se mantiene constante en el envejecimiento en la intemperie pero en el envejecimiento en el PAV si se observa un cambio después del segundo ciclo, esto se debe a lo que se ha reiterado anteriormente que el envejecimiento en el PAV es mucho más agresivo que a la intemperie, por lo que, la oxidación lograda en la intemperie no es suficiente para que la T_g de los asfaltenos cambie. Además, por esto mismo, la tasa de disminución en la T_g de los maltenos es menor en la intemperie que en el PAV, como se muestra en los valores del cuadro 6.9.

Cuadro 6.9. Determinación de la tasa de diferencia de la T_g de las fracciones originales con respecto a las fracciones envejecidas.

	T_{g1} maltenos PAV (°C)	T_g asfaltenos PAV (°C)	T_{g1} maltenos intemperie (°C)	T_{g1} asfaltenos intemperie (°C)
Original	18.02	27.94	18.02	27.94
Último envejecimiento	4.34	23.48	14.87	29.04
Diferencia	13.68	4.46	3.14	1.11
Tasa de diferencia	76 %	16 %	17 %	4%

Ahora, si se compara la tasa de diferencia en la T_g de los asfaltenos y maltenos en el PAV y la intemperie, los maltenos poseen una tasa mayor de diferencia de 76 % y 17 % respectivamente, mientras que los asfaltenos cambian en un 16 % y 4 % respectivamente. Los resultados en el análisis térmico indican que la fracción más sensible a los efectos térmicos a causa de la oxidación corresponde a los maltenos para ambos envejecimientos y que la T_g de ambas fracciones disminuye con la oxidación, es decir, estas adquieren propiedades como fragilidad y rigidez a una menor temperatura.

Los resultados obtenidos se pueden comparar con estudios previos de estabilidad térmica de las fracciones SARA del asfalto, en los cuales se determina que los asfaltenos son la fracción más estable, dado a que posee estructuras moleculares de hidrocarburos aromáticos policíclicos, las cuales son relativamente estables. Por otro lado, los maltenos tienen compuestos aromáticos, saturados y resinas, y estos a la vez poseen cicloalcanos y alcanos que se rompen en cadenas más cortas al aumentar su temperatura, también, se inicia la emisión de componentes ligeros, ya que contienen sustancias volátiles, así mismo, los maltenos se convierten en la fracción más inestable térmicamente (Shi, Xu, Zhou, & Jiang, 2017).

Al ser los maltenos la fracción más inestable térmicamente tiene sentido que su T_g presente mayores cambios y que la T_g de los asfaltenos se mantenga casi constante dado a su gran estabilidad térmica.

CAPÍTULO 7. ANÁLISIS REOLÓGICO

El análisis reológico es de suma importancia para el entendimiento del comportamiento mecánico del asfalto y para establecer su relación con la composición química del material.

En este estudio la importancia de este análisis consistió en determinar específicamente la temperatura *crossover* (T_{cross}), temperatura por debajo de la cual el asfalto es propenso a la fatiga, dado a que la componente elástica (G') es igual a la componente viscosa (G'') indicando el límite entre las regiones vítreas y de transición en el asfalto. La temperatura donde se entrecruzan ambas componentes corresponde a la T_{cross} , así como se muestra en la figura 7.1.

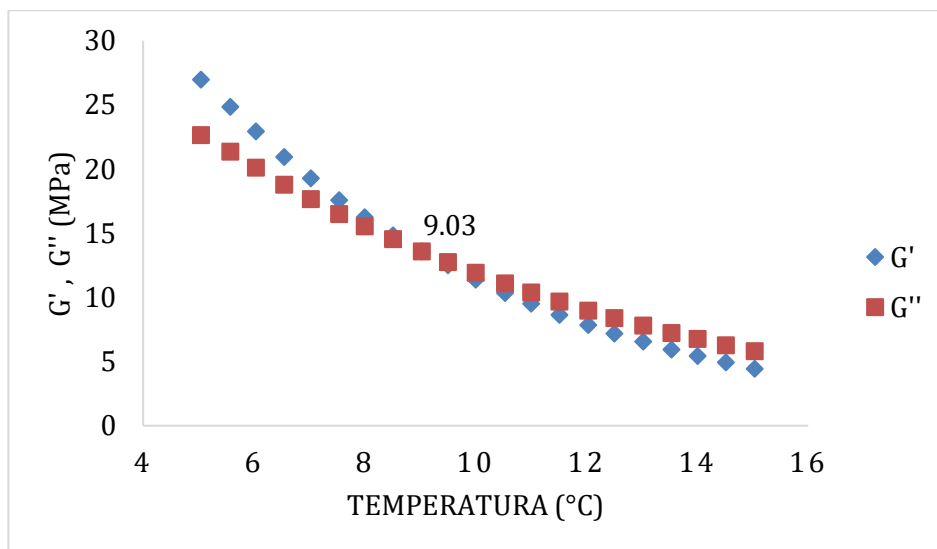


Figura 7.1. Gráfica de las componentes G' y G'' contra la temperatura en asfalto original.

Como se observa en la figura 7.1, la T_{cross} para el asfalto original es de 9.03 °C, donde $G'=G''$, por debajo de esta temperatura el material se comporta de forma elástica y rígida, aumentando la posibilidad de fatigarse, mientras que por encima de la T_{cross} la posibilidad de fatigarse es casi nula. Por lo tanto, la reología del asfalto original con una T_{cross} de 9.03 °C es representada por la componente viscosa, G'' , siempre que se trabaje el asfalto a temperaturas mayores a la T_{cross} .

En el cuadro 7.1 y 7.2 se denota que conforme el envejecimiento es mayor, la T_{cross} aumentará, esto implica que el asfalto es más susceptible a la fatiga en las temperaturas donde domina la componente elástica G' .

Cuadro 7.1. Temperatura crossover del asfalto original y envejecidos en el PAV.

Nivel de oxidación	T_{cross} (°C)
Original	9.08
PAV1	29.27
PAV2	37.50
PAV3	47.77
PAV4	55.14
PAV5	71.93

Cuadro 7.2. Temperatura crossover del asfalto original y envejecidos en el intemperie.

Nivel de oxidación	T_{cross} (°C)
Original	9.08
1MES	22.61
2MESES	24.10
3MESES	23.65
4MESES	26.65
5MESES	28.68

Se muestra que el asfalto a un ciclo de PAV (Cuadro 7.1) y al primer mes en la intemperie (Cuadro 7.2) logra alcanzar temperaturas *crossover* de 29.27 °C y 22.61 °C respectivamente, las cuales se consideran temperaturas normales de trabajo del material en Costa Rica. Anteriormente se mencionó que a temperaturas por debajo de la T_{cross} el asfalto ya es susceptible a la fatiga, en Costa Rica sí es posible que el asfalto se exponga a temperaturas menores a 29.27 °C y 22.61 °C, causándole posibles fatigas, y sí se compara con la T_{cross} del asfalto original que es de 9.03 °C, se nota una gran diferencia. Esto indica alta presencia de oxidación en ambos envejecimientos, así como

también se ve reflejado en la diferencia del índice IR entre las fracciones originales con respecto a las fracciones con el primer nivel de oxidación.

En el cuadro 7.3 se demuestra que para el envejecimiento en el laboratorio, ambas fracciones presentan un aumento en el primer ciclo de PAV, en un 29 % para los asfaltenos y en un 23 % para los maltenos. Esto indica el aumento en los sulfóxidos, carbonilos e insaturaciones, indicadores que confirman presencia de oxidación en las fracciones.

Cuadro 7.3. Tasa de aumento del índice IR del asfalto original con respecto al primer ciclo PAV.

Parámetro	IR Asfaltenos	IR Maltenos
Original	0.0922	0.0304
PAV1	0.1188	0.0375
Diferencia	0.027	0.007
Tasa de aumento	29 %	23 %

Además, en el cuadro 7.4 se muestra que para el envejecimiento en la intemperie, ambas fracciones presentan un aumento en el primer mes de exposición en la intemperie, en un 9 % para los asfaltenos y en un 41 % para los maltenos. Por lo tanto, también se confirma presencia de oxidación en las fracciones envejecidas en la intemperie.

Cuadro 7.4. Tasa de aumento del índice IR del asfalto original con respecto al primer mes en la intemperie.

Parámetro	IR Asfaltenos	IR Maltenos
Original	0.0922	0.0304
1MES	0.1008	0.0428
Diferencia	0.009	0.012
Tasa de aumento	9 %	41 %

Entonces, se puede notar que el asfalto al primer nivel de oxidación, presenta cambios importantes en las propiedades químicas y reológicas a causa de la oxidación.

Dado que el interés en este estudio es desarrollar un modelo matemático que permita establecer la fracción más sensible a la respuesta reológica a causa de la oxidación, se buscó relacionar los resultados obtenidos con el reómetro, con los hallazgos presentados en los capítulos anteriores. De esta manera, sería posible comprender la manera en la que el material exhibe un comportamiento mecánico específico y cómo la oxidación influye en ello.

Para llevar a cabo el modelo, se descartaron aquellas variables que no poseen diferencia significativa ante los cambios de oxidación, hallados en los capítulos previos. Por ejemplo, la T_{g2} de los maltenos que prácticamente se mantiene constante en todos los niveles de oxidación y la T_g de los asfaltenos que anteriormente se discutió que son térmicamente estables y no se ven afectados a esas temperaturas.

Entonces, las variables independientes del modelo son el índice IR de los asfaltenos, el índice IR de los maltenos y la T_{g1} de los maltenos, ya que son las causantes principales analizadas que generan mayores cambios en su composición química y térmica a causa de la oxidación. Es por ello, que se relacionan con la T_{cross} (parámetro reológico) que corresponde a la variable dependiente.

Para determinar la relación entre las propiedades reológicas, químicas y térmicas del asfalto y sus fracciones (asfaltenos y maltenos), se realizó una matriz de correlación con ayuda del software Matlab. Una vez que se analizaron los tipos de correlaciones existentes entre las variables independientes y sus interacciones con respecto a la variable de respuesta (T_{cross}). Se determinó el modelo matemático para el asfalto envejecido en la intemperie que se establece de la siguiente forma:

$$T_{cross} = 379.19 * (\text{índice } IR_m) + 56.803 * \left(\frac{\text{índice } IR_a * \text{índice } IR_m}{T_{g1}} \right) - 95.574 \quad (7.1)$$

El cuadro 7.5 es un resumen de la estadística del modelo obtenido, que denota que el coeficiente de correlación posee un valor muy cercano a 1, es decir, existe dependencia entre las variables. Además, se confirma el buen

rendimiento del modelo, ya que, el valor p es de 0.004 para un 95% de confianza.

Cuadro 7.5. Estadísticas del modelo matemático para el asfalto envejecido en la intemperie.

Parámetro estadístico	Valor
Coefficiente de determinación R^2	0.975
R^2 ajustado	0.958
Valor p	0.00406
Observaciones	6

En el modelo para el envejecimiento en la intemperie se observa un comportamiento donde el índice IR de los maltenos y la interacción de esta con el índice IR de los asfaltenos poseen una relación proporcional con la T_{cross} mientras que la de los maltenos decrece con la T_{cross} .

Un factor importante que interviene en este tipo de oxidación es la radiación ultravioleta. En investigaciones realizadas anteriormente, se demuestra que el envejecimiento con radiación ultravioleta aumenta el contenido de los grupos funcionales polares que contienen oxígeno, componentes de cadena ramificada y anillos aromáticos a causa de reacciones de condensación (Yuanyuan Li, y otros, 2019). Según lo mencionado anteriormente los asfaltenos y las resinas de los maltenos son compuestos polares formados por esos grupos funcionales, así mismo, la radiación ultravioleta produce oxidación en ambas fracciones y posiblemente por eso mismo el modelo presente una interacción entre ambos índices IR.

Por otro lado, el modelo matemático multivariable del asfalto oxidado en el PAV obtenido es el siguiente:

$$T_{cross} = 766.66 * (\text{índice } IR_m) + 611.92 * (\text{índice } IR_a) - 70.1 \quad (7.2)$$

En el cuadro 7.6 se encuentra el resumen de la estadística del modelo, donde se observa que el coeficiente de correlación posee un valor muy cercano a 1. Por lo tanto, el modelo se ajusta correctamente, las variables son independientes y el valor p de 0.000124 demuestra que el modelo es confiable para un nivel de significancia de 95%.

Cuadro 7.6. Estadísticas del modelo matemático para el asfalto envejecido en el PAV.

Parámetro estadístico	Valor
Coefficiente de determinación R ²	0.998
R ² ajustado	0.996
Valor p	0.000124
Observaciones	6

En el modelo para las muestras envejecidas en el PAV, predomina el coeficiente del índice IR de los maltenos, luego el índice IR de los asfaltenos y se elimina la T_{g1} de los maltenos, ya que en la matriz no se observaba una correlación con la T_{cross}. Cabe resaltar que el PAV simula entre 10 y 15 años de operación, por lo tanto, dadas las condiciones severas de presión y temperatura a las que se someten las muestras de asfalto en el PAV, este resultado es de esperarse. Tales condiciones inducen una pérdida de compuestos volátiles como los saturados y estos forman parte de los maltenos. Lo discutido anteriormente se respalda con la gráfica de la figura 7.4, que corresponde a un análisis realizado anteriormente por investigadores del LanammeUCR.

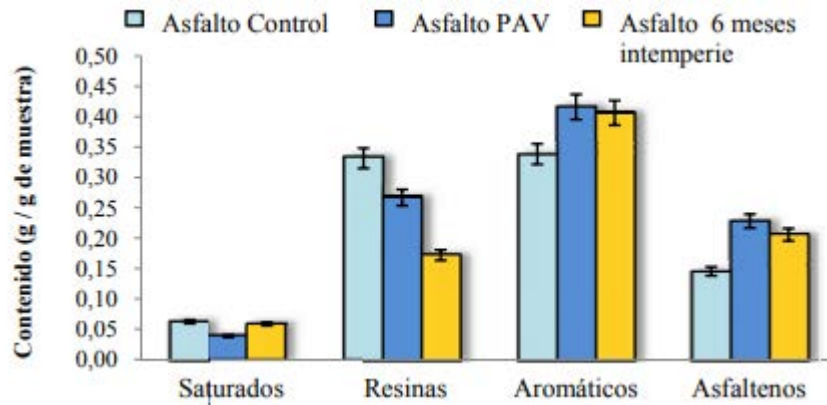


Figura 7.2. Contenido de las fracciones SARA en las muestras de asfalto original y oxidado (Baldi, Villegas, Aguiar, & Loría, 2018).

En la gráfica se observa que los compuestos saturados disminuyen en mayor cantidad con la oxidación generada en el PAV. Por tal razón, los cambios químicos en los maltenos a causa de la oxidación en el laboratorio predominan en comparación con los asfaltenos.

El coeficiente de T_{g1} de los maltenos se descartó ya que tiene baja correlación la T_{cross} , se puede deber a la estabilidad térmica que presentan los compuestos a las temperaturas de trabajo, demostrando que las propiedades químicas suelen ser afectadas en mayor grado por la oxidación.

En conclusión, con los dos envejecimientos estudiados se logró desarrollar un modelo multivariable que relaciona la respuesta reológica del asfalto (T_{cross}) con la composición química (índices IR de los asfaltenos y maltenos), así como con las propiedades térmicas (T_{g1} de los maltenos) del asfalto.

El desarrollo de estos modelos matemáticos permiten predecir el comportamiento mecánico específico del material y como lo afecta la oxidación presente en sus fracciones (asfaltenos y maltenos). Es importante recalcar que no hay muchos estudios acerca de las fracciones del asfalto, debido a lo complicado que es su separación, la mayoría de las investigaciones encontradas se basan únicamente en análisis químicos pero no hay mucha evidencia de la relación de dichas fracciones con los análisis

térmicos y reológicos. Por lo tanto, estos modelos permiten romper esa brecha en la investigación de las mezclas asfálticas.

Por otra parte, estos modelos en futuras investigaciones ayudarían a evitar prueba de caracterización, por ejemplo, el uso del reómetro el cual implica gastos económicos y es la prueba que dura más tiempo (aproximadamente dos horas cada corrida).

También sería útil para predecir el índice IR de los asfaltenos, ya que al realizar la separación es muy tedioso extraerlos del balón para almacenarlos y el manejo de estos a la hora de colocarlos en el espectrómetro de absorción en el infrarrojo se puede tornar complicado.

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

De la evaluación del efecto de las propiedades térmicas, químicas y reológicas en los asfaltenos y maltenos a causa de la oxidación del asfalto y de acuerdo con los objetivos propuestos y las condiciones bajo las que se realizó el análisis, se obtienen las siguientes conclusiones y se generan las siguientes recomendaciones.

8.1 CONCLUSIONES

- En el análisis químico ambas fracciones presentaron un aumento considerable en el índice IR a causa de la oxidación. Sin embargo, el índice IR de los asfaltenos aumentó en un 48 % en el PAV y un 31 % en la intemperie mientras que el índice IR de los maltenos incrementó en un 152 % en el PAV y un 85 % en la intemperie. Por ende, se encontró que la fracción más sensible del asfalto a los cambios químicos generados a causa de la oxidación es la fracción de maltenos.
- En el análisis térmico la T_{g1} de los maltenos disminuye en un 76 % con respecto al valor original mientras que la T_g de los asfaltenos disminuye en un 16 % en el envejecimiento en el PAV. En el caso del envejecimiento en la intemperie, la T_g de los asfaltenos no cambia pero la T_{g1} de los maltenos disminuye en un 17 %. Es decir, la fracción más sensible a los efectos térmicos a causa de la oxidación corresponde a los maltenos para ambos envejecimientos. Por otro lado, se considera que los asfaltenos son una fracción de alta estabilidad térmica.
- En ambos modelos matemáticos, correspondientes a los dos tipos de envejecimientos, se demostró que los cambios en las propiedades químicas suelen ser más afectados con la oxidación, en comparación con las propiedades térmicas. Se encontró que los coeficientes de los índices IR del modelo poseen un mayor efecto en la respuesta reológica, esto a

causa de la estabilidad térmica que presentan las fracciones del asfalto a las temperaturas de trabajo.

- El coeficiente del índice IR de los maltenos posee un mayor efecto en la respuesta reológica del modelo matemático para el envejecimiento en el PAV, dado a las condiciones severas de presión y temperatura a las que se someten las muestras de asfalto que inducen una pérdida de compuestos volátiles en los maltenos.
- En el modelo para el envejecimiento en la intemperie se observa un comportamiento donde el índice IR de los maltenos y la interacción de esta con el índice IR de los asfaltenos poseen una relación proporcional con la T_{cross} mientras que la de los maltenos decrece con la T_{cross} . Donde la presencia de la radiación ultravioleta aumenta el contenido de los grupos funcionales como los asfaltenos y las resinas de los maltenos .
- Finalmente, se obtuvo un modelo multivariable con los tipos de envejecimientos ensayados, que logró relacionar la respuesta reológica del asfalto (T_{cross}) con la composición química (índices IR de los asfaltenos y maltenos), así como con las propiedades térmicas (T_{g1} de los maltenos) del asfalto. El cual, permite predecir el comportamiento mecánico específico del material y como lo afecta la oxidación presente en sus fracciones (asfaltenos y maltenos).

8.2 RECOMENDACIONES

- Preparar muestras de asfalto envejecidas con más de cinco ciclos de PAV, ya que en el análisis químico con espectroscopia en el infrarrojo parece que los asfaltenos se mantienen constantes en sus índices IR, luego de tres ciclos de PAV. A diferencia de los maltenos, estos generan un mayor incremento en el índice IR, por lo que surge la interrogante de que si este comportamiento se mantiene o no con más ciclos de PAV, ya que permitiría evaluar si es que los asfaltenos ya no tiene mayor capacidad

de oxidación y todo la oxidación generada recaería únicamente en los maltenos luego de cinco ciclos PAV.

- Envejecer muestras de asfalto por más meses e incluso años en la intemperie. De modo, que las muestras logren una mayor degradación térmica que permita demostrar si hay cambios significativos en los resultados en los índices IR, temperatura vítrea y temperatura crossover.

- Debido a que los maltenos muestran mayores cambios químicos y térmicos a causa de la oxidación, se recomienda separar la fracción en saturados, resinas y aromáticos para lograr especificar cuál compuesto de los maltenos es más sensible a la oxidación por medio del espectrómetro en el infrarrojo y el calorímetro de escaneo diferencial. Sin embargo, antes se recomienda valorar si es necesario aumentar el tamaño de la muestra a separar.

NOMENCLATURA

A	Nivel de oxidación, adim.
B	Fracciones, adim.
F	Parámetro estadístico, adim.
G'	Componente elástica, MPa.
G''	Componente viscosa, MPa.
G*	Modulo complejo de corte, MPa.
H ₀	Hipótesis nula, adim.
H _A	Hipótesis alternativa, adim.
N	Réplicas, adim.
R	Coefficiente de correlación, adim.
T _{cross}	Temperatura crossover, °C.
T _g	Temperatura de transición vítrea, °C.
X	Variabes independientes del modelo, °C.
Y	Variable dependiente del modelo, °C.
a	Área, adim.
b	Coefficientes de regresión, adim.
p	Parámetro estadístico, adim
δ	Ángulo de fase, °.

Subíndices

1	Indica primera temperatura vítrea
2	Indica segunda temperatura vítrea
a	Se refiere a asfaltenos
m	Se refiere a maltenos
o	Indica oxidación
t	Indica total

ACRÓNIMOS

ANOVA	Análisis de varianza
DCA	Diseño completamente al azar
DCS	Calorimetría de Escaneo Diferencial
DRS	Reómetro de corte dinámico
GL	Grados de libertad
IR	Espectroscopía en el infrarrojo
MC	Suma de cuadrados medios
PAV	Horno Presurizado
RTFO	Horno de película delgada rotacional
SARA	Saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos
SC	Suma de cuadrados
TGA	Análisis Termogravimétrico

BIBLIOGRAFÍA

- ASTM.(2018). *Standar test metod for separation of asphalt into four fractions*.
- Baldi, A. (2019, marzo 28). Métodos de análisis de oxidación del asfalto. (T. Mata, Interviewer)
- Baldi, Villegas, R., Aguiar, J., & Loria, G. (2018). *Estudio físico-químico de la oxidación del betún asfáltico y su relación con la fatiga a temperaturas intermedias de servicio*. Madrid.
- Baldi, Villegas, R., Aguiar, M., & Loria, L. (2017). *Lannamme.ucr.ac.cr*. Retrieved from <https://www.lanamme.ucr.ac.cr/repositorio/bitstream/handle/50625112500/1031/Evaluacion%20de%20la%20oxidacion%20de%20asfaltos.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Ballén, D. (2013). *Repositorio Universidad de los Andes*. Retrieved from <https://repositorio.uniandes.edu.co/bitstream/handle/1992/12487/u685945.pdf?sequence=1>
- Blanco, K. (2017). *Construarte*. Retrieved from <http://www.construarte.com.ve/asfalto-origen-vialidades/>
- Castro, W., Rondón, H., & Barrero, J. (2016). Evaluación de las propiedades reológicas y térmicas de un asfalto convencional y uno. *Ingeniería*.
- Cox, P. (2015). *Manuela de laboratorio para estudiantes para el desarrollo de ensayor en concreto asfáltico en caliente*. Retrieved from Universidad de San Carlos de Guatemala: <http://www.repositorio.usac.edu.gt/1974/1/Pablo%20Missael%20Cox%20Tuch.pdf>
- Delgado, J. (2006). *Asfaltenos composición, agregación, precipitación*. Retrieved from Laboratorio de Formulación, interfases reología y procesos. Universidad de los Andes.: <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S369A.pdf>
- Ding, Huang, & Shu. (2018). Investigación de la distribución de grupos funcionales de asfalto mediante la transformación de la cromatografía líquida y la predicción del modelo molecular. *ELSEVIER*, 300-306. Retrieved from <https://www-sciencedirect-com.ezproxy.sibdi.ucr.ac.cr/science/article/pii/S0016236118306975>
- Gutiérrez, H., & De la vara, R. (2008). *Análisis y Diseño de Experimentos*. México DF: McGraw-Hill Interamericana.
- Hou, Lv, Chen, & Xiao. (2018). Aplicaciones de las tecnologías de espectroscopia infrarroja de la transformada de Fourier en materiales de asfalto. *ELSEVIER*, 304-316. doi:<https://doi.org/10.1016/j.measurement.2018.03.001>
- Mullin, J. (2001). *Cristalización*. ELSEVIER. Retrieved from <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00BWTAR4/crystallization-4th-edition/differential-scanning>
- Múnera, J., & Ossa, A. (2014). Estudio de mezclas binarias Asfalto - Polímero. *Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquía*, 18-33.
- Parada, M., Lepesqueur, A., & Caicedo, B. (s.f). *researchgate.net*. Retrieved from https://www.researchgate.net/profile/Bernardo_Caicedo/publicatio

- n/238790184_Estudio_del_envejecimiento_demezclas_asfálticas_p
or_oxidacion/links/555b1f2c08ae6943a878756a.pdf
- Puello, J., & Nikolaevna, N. (2009). Técnicas instrumentales para la
evaluación del envejecimiento en los asfaltos. *ITECKNE*, 19 - 24.
- Reyes, F., Daza, C., & Rondón, H. (2012). Determinación de las fracciones
sara de asfaltos colombianos envejecidos al medio ambiente
empleando cromatografía líquida en columna. *EIA*, 47-56.
- Rodríguez, E., Salazar, J., & Zuñiga, C. (2014). *Comparación de métodos
gravimétricos y termogravimétricos para la obtención del porcentaje
de residuo de asfalto en una emulsión asfáltica*. San José, Costa
Rica: LanammeUCR.
- Rojas, O. (1999). *Introducción a la reología*. Retrieved from
<http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S520B.pdf>
- Rouette, & Hans-Karl. (2001). Enciclopedia del acabado textil. Woodhead.
Retrieved from
[https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003VR8CB/encyclopedia
-textile/asphalt](https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt003VR8CB/encyclopedia-textile/asphalt)
- Salamanca, G. (2007, Julio). *Influencia de la contaminación salina en el
envejecimiento*. Retrieved from
[http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/104588/salam
anca_ga.pdf?sequence=3&isAllowed=y](http://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/104588/salamanca_ga.pdf?sequence=3&isAllowed=y)
- Shi, H., Xu, T., Zhou, P., & Jiang, R. (2017). Construction and Building
Materials. *Elsevier*, 517-518.
- Vargas, H. C. (2012). *Análisis del proceso de oxidación del asfalto
colombiano 80/100 en inmersión bajo agua: periodo 12-21 meses*".
Retrieved from Pontificia Universidad Javeriana:
<https://repository.javeriana.edu.co/handle/10554/12680>
- Vargas, X., Afanasjeva, N., Álvarez, M., Marchal, P., & Choplin, L. (2008).
EVOLUCIÓN DEL COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO DEL
ASFALTO INDUCIDA BAJO. *Dyna*.
- Yuanyuan Li, S. W., Xie, J., Li, H., Dai, Y., Li, C., Nie, S., & Song, W.
(2019). Aging effects of ultraviolet lights with same dominant
wavelength and different wavelength ranges on a hydrocarbon-
based polymer (asphalt). *ELSEVIER*.

APÉNDICE A. DATOS EXPERIMENTALES

Cuadro A.1. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto original.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	155.64	148.53	173.03	145.24	155.82	158.25
Balón + muestra (g)	158.61	149.00	175.55	148.33	156.11	160.88
Masa muestra (g)	2.97	0.47	2.52	3.09	0.29	2.64
% obtenido	-	15.91%	84.95%	-	9.44%	85.32%

Cuadro A.2. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con un ciclo de PAV.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.23	173.03	155.63	145.26	158.27	148.55
Balón + muestra (g)	159.29	173.70	158.05	148.30	158.91	150.93
Masa muestra (g)	3.06	0.66	2.41	3.04	0.64	2.38
% obtenido	-	21.71%	78.97%	-	21.12%	78.32%

Cuadro A.3. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con dos ciclo de PAV.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.23	173.03	155.63	145.24	158.25	148.53
Balón + muestra (g)	159.35	173.79	158.01	148.16	158.97	150.74
Masa muestra (g)	3.11	0.76	2.37	2.91	0.71	2.21
% obtenido	-	24.54%	76.08%	-	24.70%	75.84%

Cuadro A.4. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con tres ciclos de PAV.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.22	173.04	155.64	145.24	158.26	148.53
Balón + muestra (g)	159.18	173.82	157.81	148.35	159.08	150.83
Masa muestra (g)	2.95	0.78	2.17	3.11	0.82	2.29
% obtenido	-	26.43%	73.50%	-	26.34%	73.77%

Cuadro A.5. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con cuatro ciclos de PAV.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.22	173.03	155.64	145.24	158.25	148.53
Balón + muestra (g)	159.11	173.88	157.69	148.34	159.21	150.69
Masa muestra (g)	2.88	0.85	2.05	3.09	0.95	2.16
% obtenido	-	29.53%	71.27%	-	30.90%	69.77%

Cuadro A.6. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con cinco ciclos de PAV.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.23	173.03	155.64	145.24	158.25	148.53
Balón + muestra (g)	159.02	173.95	157.53	148.57	159.35	150.76
Masa muestra (g)	2.79	0.91	1.88	3.32	1.10	2.23
% obtenido	-	32.71%	67.49%	-	33.10%	67.16%

Cuadro A.7. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con un mes a la intemperie.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.22	173.03	155.64	145.24	158.25	148.53
Balón + muestra (g)	158.93	173.52	157.86	148.53	158.86	151.24
Masa muestra (g)	2.70	0.49	2.22	3.29	0.60	2.71
% obtenido	-	18.19%	82.20%	-	18.39%	82.34%

Cuadro A.8. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con dos meses a la intemperie.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.22	168.23	148.53	173.03	145.47	145.24
Balón + muestra (g)	159.37	168.87	151.06	176.12	146.19	147.65
Masa muestra (g)	3.14	0.64	2.53	3.08	0.72	2.40
% obtenido	-	20.43%	80.49%	-	23.39%	78.08%

Cuadro A.9. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con tres meses a la intemperie.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.23	168.26	148.55	173.03	145.50	145.26
Balón + muestra (g)	159.16	168.83	150.88	175.98	146.06	147.60
Masa muestra (g)	2.93	0.56	2.32	2.943	0.56	2.34
% obtenido	-	19.33%	79.36%	-	19.21%	79.58%

Cuadro A.10. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con cuatro meses a la intemperie.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.22	168.23	148.53	173.03	175.06	145.24
Balón + muestra (g)	159.39	168.91	151.04	176.06	175.70	147.64
Masa muestra (g)	3.16	0.67	2.50	3.02	0.64	2.40
% obtenido	-	21.33%	79.15%	-	21.23%	79.37%

Cuadro A.11. Porcentaje obtenido de asfaltenos y maltenos en la muestra de asfalto con cinco meses a la intemperie.

Parámetros	Réplica N°1			Réplica N°2		
	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos	Muestra asfalto	Asfaltenos	Maltenos
Masa balón (g)	156.23	168.23	148.53	173.03	175.06	145.24
Balón + muestra (g)	159.27	168.88	150.94	176.04	175.70	147.63
Masa muestra (g)	3.04	0.64	2.40	3.01	0.64	2.38
% obtenido	-	21.30%	79.13%	-	21.34%	79.15%

Cuadro A.12. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos en estado original.

Señal	3100-3000	3000-2400	1750-1700	1620-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1050	1050-900	900-650	500-600
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.234	20.966	0.172	1.963	2.908	0.411	0.156	0.986	1.252	6.029	0.554
2	0.239	20.052	0.140	1.808	2.754	0.387	0.142	0.944	1.128	5.590	0.441
3	0.243	21.023	0.168	1.849	2.858	0.412	0.150	0.989	1.165	5.950	0.374
4	0.236	22.330	0.161	1.969	3.092	0.441	0.167	1.056	1.215	6.295	0.486

Cuadro A.13. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con un ciclo de PAV.

Señal	3100-3000	3000-2600	1750-1650	1650-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1150	1100-900	900-650	650-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.171	15.4740	0.33	1.527	2.12	0.316	0.071	0.053	1.142	4.114	0.417
2	0.264	21.622	0.18	2.528	3.451	0.566	0.146	0.138	1.918	6.773	0.74
3	0.232	23.439	0.186	2.573	3.769	0.623	0.169	0.139	2.006	7.55	0.75
4	0.265	22.6	0.188	2.602	3.679	0.6	0.152	0.136	2.049	7.225	0.907

Cuadro A.14. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con dos ciclos de PAV.

Señal	3100-3000	3000-2600	1700-1650	1650-1500	1450-1350	1350-1300	1300-1250	1250-1150	1100-900	900-700	600-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.234	21.786	0.26	2.135	3.307	0.542	0.091	0.154	2.014	5.956	0.646
2	0.205	19.399	0.236	1.936	2.961	0.484	0.081	0.149	1.873	5.448	0.748
3	0.109	8.564	0.111	0.894	1.294	0.205	0.044	0.058	0.809	2.499	0.407
4	0.225	20.377	0.246	1.994	3.061	0.5	0.077	0.146	1.916	5.624	0.679

Cuadro A.15. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con tres ciclos de PAV.

Señal	3100-3000	3000-2600	1700-1650	1650-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1150	1100-900	900-700	650-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.223	18.403	0.555	1.927	3.121	0.459	0.068	0.101	1.969	5.248	0.787
2	0.174	16.183	0.503	1.724	2.752	0.416	0.072	0.062	1.686	4.564	0.851
3	0.145	15.888	0.483	1.594	2.704	0.409	0.068	0.078	1.646	4.431	0.845
4	0.165	18.206	0.65	1.834	2.948	0.46	0.1	0.135	1.765	4.825	0.813

Cuadro A.16. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con cuatro ciclos de PAV.

Señal	3100-3000	3000-2600	1700-1650	1650-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1150	1100-900	900-700	650-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.176	20.041	0.879	2.121	3.426	0.532	0.114	0.224	1.974	5.707	0.883
2	0.167	15.784	0.718	1.659	2.606	0.393	0.078	0.142	1.563	4.217	0.456
3	0.216	22.668	1.004	2.373	3.826	0.583	0.119	0.19	2.24	6.346	0.911
4	0.192	23.237	1.037	2.409	3.987	0.624	0.129	0.222	2.291	6.708	1.007

Cuadro A.17. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con cinco ciclos de PAV.

Señal	3100-3000	3000-2600	1700-1650	1650-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1150	1100-900	900-700	650-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.159	19.448	0.973	2.08	3.327	0.638	0.123	0.056	1.636	5.047	0.929
2	0.096	21.472	1.167	2.449	3.651	0.57	0.114	0.181	1.553	6.126	0.818
3	0.099	13.655	0.719	1.479	2.209	0.347	0.072	0.111	0.984	3.648	0.403
4	0.128	19.082	1.017	2.24	3.15	0.492	0.091	0.167	1.368	5.218	0.642

Cuadro A.18. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con un mes en la intemperie.

Señal	3100-3000	3000-2600	1700-1650	1650-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1150	1100-900	900-700	650-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.249	19.544	0.153	2.003	3.118	0.524	0.149	0.073	1.327	6.024	0.37
2	0.234	22.757	0.149	2.246	3.684	0.625	0.174	0.089	1.434	7.286	0.5
3	0.241	18.809	0.183	1.894	2.981	0.507	0.135	0.065	1.197	5.677	0.362
4	0.255	22.262	0.172	2.225	3.545	0.602	0.172	0.093	1.398	6.885	0.559

Cuadro A.19. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con dos meses en la intemperie.

Señal	3100-3000	3000-2600	1700-1650	1650-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1150	1100-900	900-700	650-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.234	22.283	0.174	2.31	3.751	0.525	0.175	0.058	1.71	6.704	0.633
2	0.256	22.154	0.167	2.262	3.747	0.53	0.173	0.058	1.725	6.732	0.628
3	0.235	21.074	0.184	2.252	3.597	0.507	0.172	0.038	1.669	6.527	0.618
4	0.293	24.51	0.215	2.573	4.039	0.726	0.172	0.095	1.932	7.189	0.525

Cuadro A.20. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con tres meses en la intemperie.

Señal	3100-3000	3000-2600	1700-1650	1650-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1150	1100-900	900-700	650-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.262	22.168	0.173	2.311	3.451	0.508	0.111	0.098	1.787	6.446	0.351
2	0.205	21.962	0.162	2.223	3.485	0.519	0.114	0.088	1.655	6.381	0.486
3	0.218	21.292	0.163	2.109	3.345	0.501	0.102	0.095	1.621	6.249	0.441
4	0.251	23.778	0.198	2.457	3.753	0.565	0.13	0.113	1.83	7.03	0.496

Cuadro A.21. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con cuatro meses en la intemperie.

Señal	3100-3000	3000-2600	1700-1650	1650-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1150	1100-900	900-700	650-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.205	18.369	0.206	2.107	2.941	0.479	0.071	0.083	1.495	5.47	0.281
2	0.247	21.526	0.257	2.381	3.554	0.584	0.115	0.145	1.752	6.705	0.572
3	0.259	20.729	0.235	2.256	3.381	0.552	0.102	0.14	1.737	6.246	0.584
4	0.267	22.737	0.264	2.421	3.729	0.608	0.124	0.14	1.781	6.875	0.642

Cuadro A.22. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los asfaltenos con cinco meses en la intemperie.

Señal	3100-3000	3000-2600	1700-1650	1650-1500	1500-1400	1400-1350	1350-1250	1250-1150	1100-900	900-700	650-500
Réplica	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.22	17.456	0.249	1.908	2.92	0.425	0.11	0.064	1.519	5.221	0.319
2	0.198	15.554	0.211	1.643	2.603	0.386	0.098	0.057	1.401	4.716	0.525
3	0.252	18.502	0.265	2.04	3.141	0.46	0.125	0.065	1.693	5.684	0.669
4	0.236	18.375	0.27	2.039	3.113	0.462	0.126	0.079	1.677	5.667	0.629

Cuadro A.23. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos en estado original.

Replica	3100-3000	3000-2800	1750-1650	1650-1550	1550-1400	1400-1300	1200-1150	1100-1000	900-700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.018	19.825	0.032	0.49	3.483	1.205	0.05	0.306	3.151
2	0.025	19.344	0.031	0.488	3.446	1.208	0.054	0.287	3.17
3	0.021	18.509	0.047	0.505	3.332	1.192	0.072	0.281	3.191
4	0.017	17.246	0.07	0.495	3.124	1.154	0.101	0.29	3.252

Cuadro A.24. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con un ciclo PAV.

Replica	3100-3000	3000-2750	1750-1650	1650-1550	1500-1400	1400-1350	1050-1000	900-700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.016	20.293	0.109	0.483	3.474	0.676	0.424	3.136
2	0.015	18.749	0.086	0.416	3.335	0.776	0.42	3.07
3	0.014	18.089	0.108	0.447	3.185	0.612	0.384	2.869
4	0	16.393	0.128	0.527	3.001	0.55	0.388	3.009

Cuadro A.25. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con dos ciclos PAV.

Replica	3100-3000	3000-2800	1750-1650	1650-1550	1500-1400	1400-1350	1050-1000	900-700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.019	18.104	0.151	0.424	3.365	1.031	0.537	2.737
2	0.019	17.22	0.156	0.418	3.349	1.017	0.535	2.741
3	0.017	18.287	0.152	0.409	3.37	1.047	0.599	2.674
4	0.017	17.522	0.156	0.422	3.33	1.01	0.542	2.739

Cuadro A.26. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con tres ciclos PAV.

Replica	3100-3000	3000-2800	1750-1650	1650-1550	1500-1400	1400-1350	1050-1000	900-700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.009	19.306	0.172	0.405	3.306	0.975	0.608	2.8
2	0.007	18.371	0.157	0.415	3.197	0.939	0.601	2.737
3	0.018	17.609	0.187	0.475	3.314	0.701	0.573	2.815
4	0.01	17.708	0.149	0.447	3.13	0.943	0.609	2.743

Cuadro A.27. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con cuatro ciclos PAV.

Replica	3100-3000	3000-2800	1750-1650	1650-1550	1500-1400	1400-1350	1050-1000	900-700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.017	16.683	0.387	0.571	3.157	0.638	0.478	2.776
2	0.018	17.871	0.34	0.486	3.223	0.705	0.502	2.661
3	0.029	16.744	0.374	0.534	3.16	0.646	0.483	2.724
4	0.021	18.424	0.363	0.463	3.276	0.735	0.523	2.711

Cuadro A.28. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con cinco ciclos PAV.

Replica	3100-3000	3000-2800	1750-1650	1650-1550	1500-1400	1400-1350	1050-1000	900-700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.024	19.08	0.551	0.828	3.508	0.884	0.781	3.94
2	0.023	16.218	0.347	0.75	3.127	0.623	0.896	3.133
3	0.031	21.918	0.658	1.259	4.135	0.81	0.977	5.097
4	0.014	17.714	0.353	0.828	3.177	0.809	0.781	3.94

Cuadro A.29. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con un mes a la intemperie.

Replica	3100- 3000	3000- 2800	1750- 1650	1650- 1550	1500- 1400	1400- 1350	1050- 1000	900- 700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.021	20.444	0.071	0.515	3.591	0.821	0.611	3.127
2	0.018	19.326	0.078	0.468	3.5	0.779	0.593	3.198
3	0.015	18.061	0.077	0.502	3.418	0.726	0.688	3.066
4	0.017	19.901	0.08	0.497	3.515	0.801	0.617	3.097

Cuadro A.30. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con dos meses a la intemperie.

Replica	3100- 3000	3000- 2800	1750- 1650	1650- 1550	1500- 1400	1400- 1350	1050- 1000	900- 700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.013	18.862	0.093	0.432	3.308	0.739	0.627	2.967
2	0.006	17.354	0.047	0.464	3.156	0.683	0.755	2.935
3	0.014	19.151	0.088	0.43	3.369	0.751	0.645	2.988
4	0.015	19.483	0.086	0.442	3.406	0.772	0.618	3.032

Cuadro A.31. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con tres meses a la intemperie.

Replica	3100- 3000	3000- 2800	1750- 1650	1650- 1550	1500- 1400	1400- 1350	1050- 1000	900- 700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.022	17.587	0.167	0.556	3.326	0.636	0.929	3.1
2	0.012	19.178	0.12	0.478	3.461	0.687	0.711	3.015
3	0.015	15.604	0.137	0.384	3.083	0.623	0.576	2.992
4	0.02	17.72	0.156	0.533	3.4	0.642	0.991	3.125

Cuadro A.32. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con cuatro meses a la intemperie.

Replica	3100- 3000	3000- 2800	1750- 1650	1650- 1550	1500- 1400	1400- 1350	1050- 1000	900- 700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.021	18.3	0.148	0.504	3.335	0.74	0.789	2.822
2	0.019	17.766	0.16	0.51	3.293	0.714	0.888	2.795
3	0.023	18.147	0.148	0.494	3.308	0.727	0.832	2.772
4	0.021	18.978	0.151	0.439	3.353	0.752	0.776	2.807

Cuadro A.33. Áreas de las señales de bandas obtenidas para los maltenos con cinco meses a la intemperie.

Replica	3100-3000	3000-2800	1750-1650	1650-1550	1500-1400	1400-1350	1050-1000	900-700
	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área	Área
1	0.021	19.635	0.137	0.477	3.447	0.689	0.731	2.904
2	0.02	19.459	0.136	0.486	3.456	0.689	0.751	2.936
3	0.02	18.228	0.16	0.506	3.33	0.645	0.873	2.82
4	0.02	17.732	0.196	0.555	3.306	0.626	1.076	2.823

Cuadro A.34. Determinación de las T_g para los asfaltenos originales.

Réplica	T_g (°C)			
1	-37.41	-6.39	28.11	72.11
2	-37.18	-6.12	27.76	71.46
Promedio	-37.295	-6.255	27.935	71.785
Desviación Estándar	0.162	0.191	0.247	0.460
Intervalo Confianza	0.225	0.264	0.343	0.637

Cuadro A.35. Determinación de las T_g para los asfaltenos con un ciclo de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-37.76	-6.39	27.96	72.19
2	-38.65	-4.99	27.55	73.14
Promedio	-38.205	-5.69	27.755	72.665
Desviación Estándar	0.629	0.990	0.290	0.672
Intervalo Confianza	0.872	1.372	0.402	0.931

Cuadro A.36. Determinación de las T_g para los asfaltenos con dos ciclos de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-38.11	-5.79	24.07	72.5
2	-37.09	-6.22	22.89	72.42
Promedio	-37.6	-6.005	23.48	72.46
Desviación Estándar	0.721	0.304	0.834	0.057
Intervalo Confianza	1.000	0.421	1.156	0.078

Cuadro A.37. Determinación de las T_g para los asfaltenos con tres ciclos de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-36.4	-6.24	21.98	72.62
2	-38.24	-6.25	21.12	74.31
Promedio	-37.32	-6.245	21.55	73.465
Desviación Estándar	1.301	0.007	0.608	1.195
Intervalo Confianza	1.803	0.010	0.843	1.656

Cuadro A.38. Determinación de las T_g para los asfaltenos con cuatro ciclos de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-36.51	-6.02	21.19	72.57
2	-37.47	-5.89	19.87	71.67
Promedio	-36.99	-5.955	20.53	72.12
Desviación Estándar	0.679	0.092	0.933	0.636
Intervalo Confianza	0.941	0.127	1.294	0.882

Cuadro A.39. Determinación de las T_g para los asfaltenos con cinco ciclos de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-34.78	9.23	22.95	73.17
2	-34.8	9.22	22.29	71.97
Promedio	-34.79	9.225	22.62	72.57
Desviación Estándar	0.014	0.007	0.467	0.849
Intervalo Confianza	0.020	0.010	0.647	1.176

Cuadro A.40. Determinación de las T_g para los asfaltenos con un mes en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
1	-38.37	-6.49	30.69	70.36
2	-38.64	-6.4	27.94	71.89
Promedio	-38.505	-6.445	29.315	71.125
Desviación Estándar	0.191	0.064	1.945	1.082
Intervalo Confianza	0.265	0.088	2.695	1.499

Cuadro A.41. Determinación de las T_g para los asfaltenos con dos meses en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
1	-37.49	-6.22	31.45	71.05
2	-38.08	-5.88	30.21	71.86
Promedio	-37.785	-6.05	30.83	71.455
Desviación Estándar	0.417	0.240	0.877	0.573
Intervalo Confianza	0.578	0.333	1.215	0.794

Cuadro A.42. Determinación de las T_g para los asfaltenos con tres meses en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
1	-36.26	-5.96	30.31	71.94
2	-36.6	-6.13	31.91	71.35
Promedio	-36.43	-6.045	31.11	71.645
Desviación Estándar	0.240	0.120	1.131	0.417
Intervalo Confianza	0.333	0.167	1.568	0.578

Cuadro A.43. Determinación de las T_g para los asfaltenos con cuatro meses en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
1	-36.12	-6.51	30.02	71.71
2	-36.98	-6.46	30.12	72.25
Promedio	-36.55	-6.485	30.07	71.98
Desviación Estándar	0.608	0.035	0.071	0.382
Intervalo Confianza	0.843	0.049	0.098	0.529

Cuadro A.44. Determinación de las T_g para los asfaltenos con cinco meses en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
1	-38.01	-6.63	28.91	72.02
2	-38.73	-6.16	29.17	72.82
Promedio	-38.37	-6.395	29.04	72.42
Desviación Estándar	0.509	0.332	0.184	0.566
Intervalo Confianza	0.706	0.461	0.255	0.784

Cuadro A.45. Determinación de las T_g para los maltenos originales.

Réplica	T_g (°C)			
1	-18.33	18.32	48.14	74.13
2	-15.02	17.72	48.16	73.13
Promedio	-16.675	18.02	48.15	73.63
Desviación Estándar	2.341	0.424	0.014	0.707
Intervalo Confianza	3.244	0.588	0.020	0.980

Cuadro A.46. Determinación de las T_g para los maltenos con un ciclo de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-15.89	12.31	50.16	72.41
2	-6.16	15.05	45.93	72.56
Promedio	-11.025	13.68	48.045	72.485
Desviación Estándar	6.880	1.937	2.991	0.106
Intervalo Confianza	9.535	2.685	4.145	0.147

Cuadro A.47. Determinación de las T_g para los maltenos con dos ciclos de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-24.58	11.57	46.69	72.48
2	-24.9	11.59	45.43	72.19
Promedio	-24.74	11.58	46.06	72.335
Desviación Estándar	0.226	0.014	0.891	0.205
Intervalo Confianza	0.314	0.020	1.235	0.284

Cuadro A.48. Determinación de las T_g para los maltenos con tres ciclos de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-28.89	4.44	45.13	72.69
2	-28.65	4.24	45.6	72.48
Promedio	-28.77	4.34	45.365	72.585
Desviación Estándar	0.170	0.141	0.332	0.148
Intervalo Confianza	0.235	0.196	0.461	0.206

Cuadro A.49. Determinación de las T_g para los maltenos con cuatro ciclos de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-23.43	6.41	45.38	72.97
2	-23.17	5.57	43.94	72.67
Promedio	-23.3	5.99	44.66	72.82
Desviación Estándar	0.184	0.594	1.018	0.212
Intervalo Confianza	0.255	0.823	1.411	0.294

Cuadro A.50. Determinación de las T_g para los maltenos con cinco ciclos de PAV.

Réplica	T_g (°C)			
1	-29.56	4.57	46.57	72.16
2	-28.28	4.59	46.25	72.34
Promedio	-28.92	4.58	46.41	72.25
Desviación Estándar	0.905	0.014	0.226	0.127
Intervalo Confianza	1.254	0.020	0.314	0.176

Cuadro A.51. Determinación de las T_g para los maltenos con un mes en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
1	-8.98	18.34	46.79	72.48
2	-7.16	16.87	47.65	73.17
Promedio	-8.07	17.605	47.22	72.825
Desviación Estándar	1.287	1.039	0.608	0.488
Intervalo Confianza	1.784	1.441	0.843	0.676

Cuadro A.52. Determinación de las T_g para los maltenos con dos meses en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
1	-20.23	16.9	46.11	72.41
2	-18.67	16.13	47.07	71.81
Promedio	-19.45	16.515	46.59	72.11
Desviación Estándar	1.103	0.544	0.679	0.424
Intervalo Confianza	1.529	0.755	0.941	0.588

Cuadro A.53. Determinación de las T_g para los maltenos con tres meses en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
	1	-21.02	15.29	47.41
2	-21	16.11	46.96	72.35
Promedio	-21.01	15.7	47.185	72.25
Desviación Estándar	0.014	0.580	0.318	0.141
Intervalo Confianza	0.020	0.804	0.441	0.196

Cuadro A.54. Determinación de las T_g para los maltenos con cuatro meses en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
	1	-20.3	15.37	46.91
2	-19.44	15.89	46.23	72.94
Promedio	-19.87	15.63	46.57	72.795
Desviación Estándar	0.608	0.368	0.481	0.205
Intervalo Confianza	0.843	0.510	0.666	0.284

Cuadro A.55. Determinación de las T_g para los maltenos con cinco meses en la intemperie.

Réplica	T_g (°C)			
	1	-21.44	15.54	46.38
2	-20.23	14.21	47.48	72.67
Promedio	-20.835	14.875	46.93	72.835
Desviación Estándar	0.856	0.940	0.778	0.233
Intervalo Confianza	1.186	1.303	1.078	0.323

Cuadro A.56. Resultados experimentales de la Temperatura Crossover para los asfaltos envejecidos en el laboratorio.

Muestra	$T_{crossover}$ (°C)		
	1er réplica	2da réplica	Promedio
Original	9.13	9.03	9.08
PAV1	29.19	29.35	29.27
PAV2	37.53	37.48	37.51
PAV3	47.64	47.9	47.77
PAV4	53.7	56.59	55.15
PAV5	71.83	72.04	71.94

Cuadro A.57. Resultados experimentales de la Temperatura *Crossover* para los asfaltos envejecidos en la intemperie.

Muestra	T_{cross} (°C)		Promedio
	1er réplica	2da réplica	
Original	9.13	9.03	9.08
1MES	23.3	21.92	22.61
2MES	23.508	24.688	24.098
3MES	22.613	24.684	23.6485
4MES	27.112	26.181	26.6465
5MES	28.649	28.705	28.677

APÉNDICE B. RESULTADOS INTERMEDIOS

Cuadro B.1. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos en estado original.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	35.397	3.387	0.096
2	33.386	3.076	0.092
3	34.938	3.182	0.091
4	37.212	3.345	0.090

Cuadro B.2. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con un ciclo PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	25.564	2.999	0.117
2	38.062	4.626	0.122
3	41.204	4.765	0.116
4	40.138	4.839	0.121

Cuadro B.3. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con dos ciclos PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	37.125	4.409	0.119
2	33.520	4.045	0.121
3	14.998	1.815	0.121
4	34.845	4.156	0.119

Cuadro B.4. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con tres ciclos PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	32.861	4.451	0.135
2	28.987	3.913	0.135
3	28.291	3.723	0.132
4	31.901	4.249	0.133

Cuadro B.5. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con cuatro ciclos PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	36.077	4.974	0.138
2	27.783	3.940	0.142
3	40.476	5.617	0.139
4	41.843	5.737	0.137

Cuadro B.6. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con cinco ciclos PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	34.416	4.689	0.136
2	38.197	5.169	0.135
3	23.726	3.182	0.134
4	33.595	4.625	0.138

Cuadro B.7. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con un mes en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	33.534	3.483	0.104
2	39.178	3.829	0.098
3	32.051	3.274	0.102
4	38.168	3.795	0.099

Cuadro B.8. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con dos meses en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	38.557	4.194	0.109
2	38.432	4.154	0.108
3	36.873	4.105	0.111
4	42.269	4.72	0.112

Cuadro B.9. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con tres meses en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	37.666	4.271	0.113
2	37.28	4.04	0.108
3	36.136	3.893	0.108
4	40.601	4.485	0.110

Cuadro B.10. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con cuatro meses en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	31.707	3.808	0.120
2	37.838	4.39	0.116
3	36.221	4.228	0.117
4	39.588	4.466	0.113

Cuadro B.11. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los asfaltenos con cinco meses en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	30.411	3.676	0.121
2	27.392	3.255	0.119
3	32.896	3.998	0.122
4	32.673	3.986	0.122

Cuadro B.12. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos en estado original.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	28.56	0.828	0.0289
2	28.053	0.806	0.0287
3	27.15	0.833	0.0306
4	25.749	0.855	0.0332

Cuadro B.13. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con un ciclo PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	28.611	1.016	0.0355
2	26.867	0.922	0.0343
3	25.708	0.939	0.0365
4	23.996	1.043	0.0434

Cuadro B.14. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con dos ciclos PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	26.368	1.112	0.0422
2	25.455	1.109	0.0436
3	26.555	1.16	0.0437
4	25.738	1.12	0.0435

Cuadro B.15. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con tres ciclos PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	27.581	1.185	0.0430
2	26.424	1.173	0.0444
3	25.692	1.235	0.0481
4	25.739	1.205	0.0468

Cuadro B.16. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con cuatro ciclos PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	24.707	1.436	0.0581
2	25.806	1.328	0.0515
3	24.694	1.391	0.0563
4	26.516	1.349	0.0509

Cuadro B.17. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con cinco ciclos PAV.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	29.596	2.16	0.0730
2	25.117	1.993	0.0793
3	34.885	2.894	0.0830
4	27.616	1.962	0.0710

Cuadro B.18. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con un mes en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	29.201	1.197	0.0410
2	27.96	1.139	0.0407
3	26.553	1.267	0.0477
4	28.525	1.194	0.0419

Cuadro B.19. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con dos meses en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	27.041	1.152	0.0426
2	25.4	1.266	0.0498
3	27.436	1.163	0.0424
4	27.854	1.146	0.0411

Cuadro B.20. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con tres meses en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	26.323	1.652	0.0628
2	27.662	1.309	0.0473
3	23.414	1.097	0.0469
4	26.587	1.68	0.0632

Cuadro B.21. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con cuatro meses en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	26.659	1.441	0.0541
2	26.145	1.558	0.0596
3	26.451	1.474	0.0557
4	27.277	1.366	0.0501

Cuadro B.22. Determinación del índice de oxidación total (IR) para los maltenos con cinco meses en la intemperie.

Réplica	Área Total	Área Oxidada	Índice Oxidación Total
1	28.041	1.345	0.0480
2	27.933	1.373	0.0492
3	26.582	1.539	0.0579
4	26.334	1.827	0.0694

Cuadro B.23. Datos empleados para el desarrollo del modelo matemático para las fracciones envejecidas en el laboratorio.

Nivel de oxidación	T_{cross} (°C)	Índice IR maltenos	Índice IR asfaltenos	T_{g1} maltenos (°C)
Original	9.08	0.030	0.092	18.02
PAV1	29.27	0.037	0.118	13.68
PAV2	37.505	0.043	0.120	11.58
PAV3	47.77	0.046	0.134	4.34
PAV4	55.145	0.054	0.139	5.99
PAV5	71.935	0.077	0.136	4.58

Cuadro B.24. Datos empleados para el desarrollo del modelo matemático para las fracciones envejecidas en la intemperie.

Nivel de oxidación	T_{cross} (°C)	IR maltenos	IR asfaltenos	T_{g1} maltenos (°C)
Original	9.08	0.030	0.092	18.02
1 MES	22.61	0.043	0.101	17.605
2 MESES	24.10	0.044	0.110	16.515
3 MESES	23.65	0.055	0.110	15.7
4 MESES	26.65	0.055	0.116	15.63
5 MESES	28.68	0.056	0.121	14.875

APÉNDICE C. MUESTRA DE CÁLCULO

C.1. Cálculo del área oxidada en el IR.

Se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\sum a_o = a_{c=o} + a_{c=c} + a_{s=o} \quad (C.1)$$

Sustituyendo los datos del cuadro A.12, fila 3, columna 4, 5 y 9:

$$\sum a_o = 0.172 + 1.963 + 1.252 = 3.387$$

Se reporta el resultado en el cuadro A.34, fila 2, columna 3.

C.2. Cálculo del área total en el IR.

Se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$\sum a_t = a_1 + a_1 + a_3 + \dots + a_n \quad (C.2)$$

Sustituyendo los datos del cuadro A.12, fila 3, columna 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12:

$$\begin{aligned} \sum a_t &= 0.234 + 20.97 + 0.172 + 1.963 + 2.908 + 0.411 + 0.156 + 0.986 \\ &+ 1.252 + 6.029 + 0.554 = 35.397 \end{aligned}$$

Se reporta el resultado en el cuadro A.34, fila 2, columna 2.

C.3. Determinación del índice de oxidación total (IR).

Se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$IR = \frac{\sum a_o}{\sum a_t} \quad (C.3)$$

Sustituyendo los datos del cuadro A.34, fila 2, columna 2 y 3:

$$IR = \frac{3.387}{35.397} = 0.096$$

Se reporta el resultado en el cuadro A.34, fila 2, columna 4.

ANEXOS

1468-16 Original CO (5-64)(2) 0.1% deformación

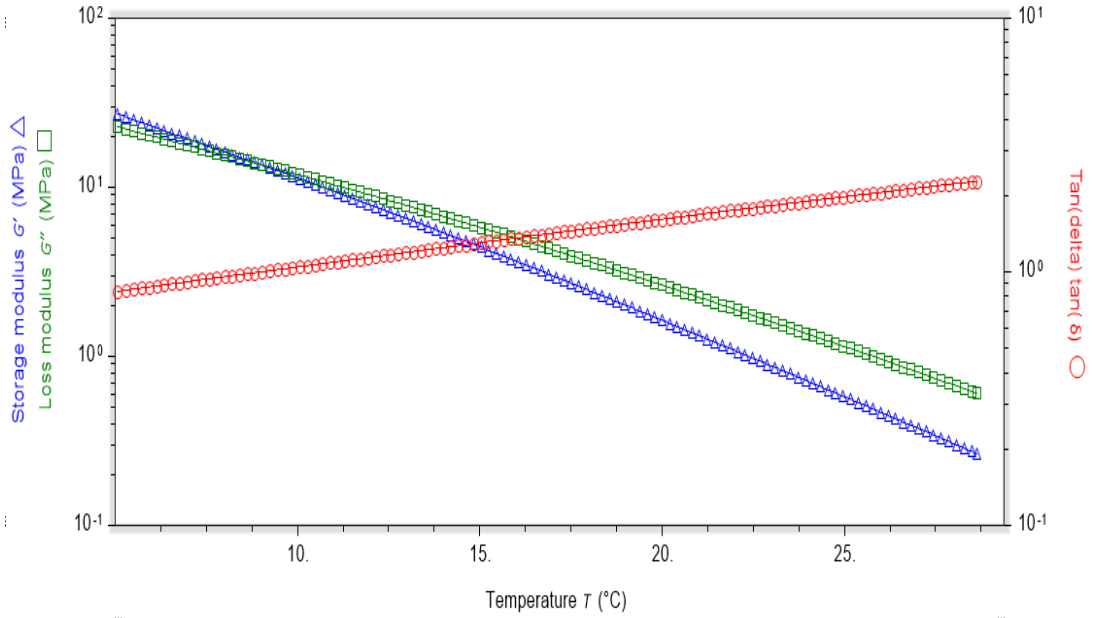


Figura 1. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto original.

1468-16 PAV1 CO (5-64)(1) 0.1% de deformación

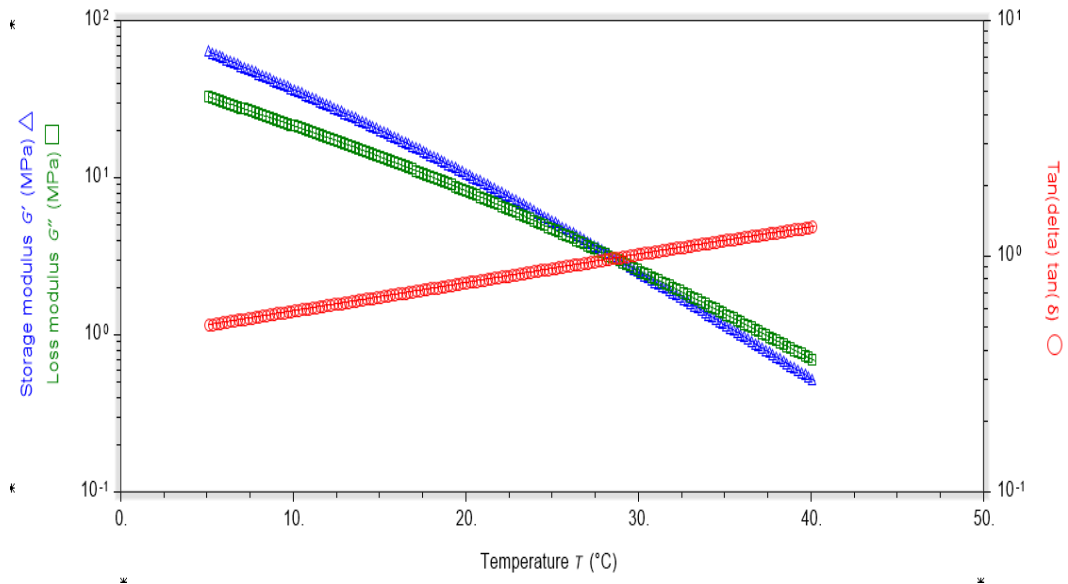


Figura 2. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto con un ciclo de PAV.

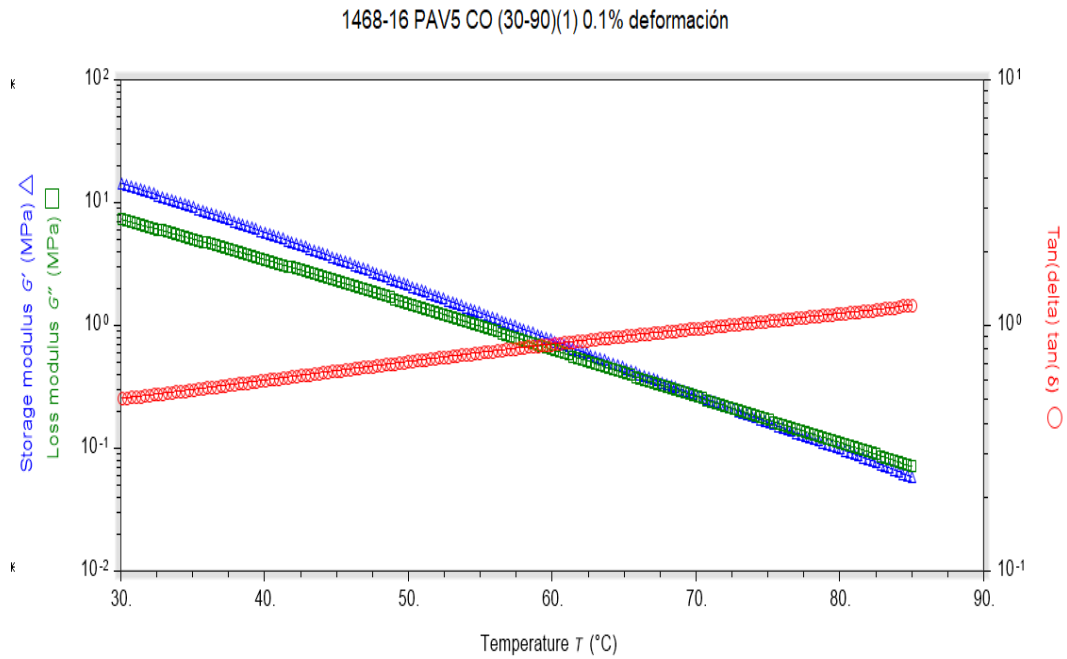


Figura 3. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto con cinco ciclos de PAV.

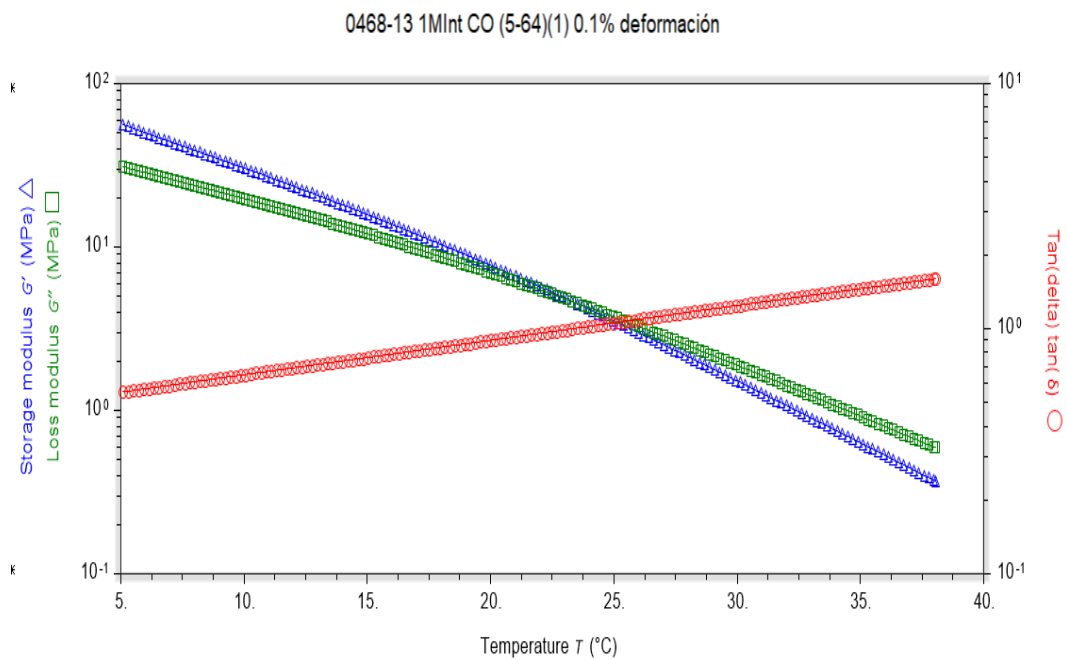


Figura 4. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto con un mes en la intemperie.

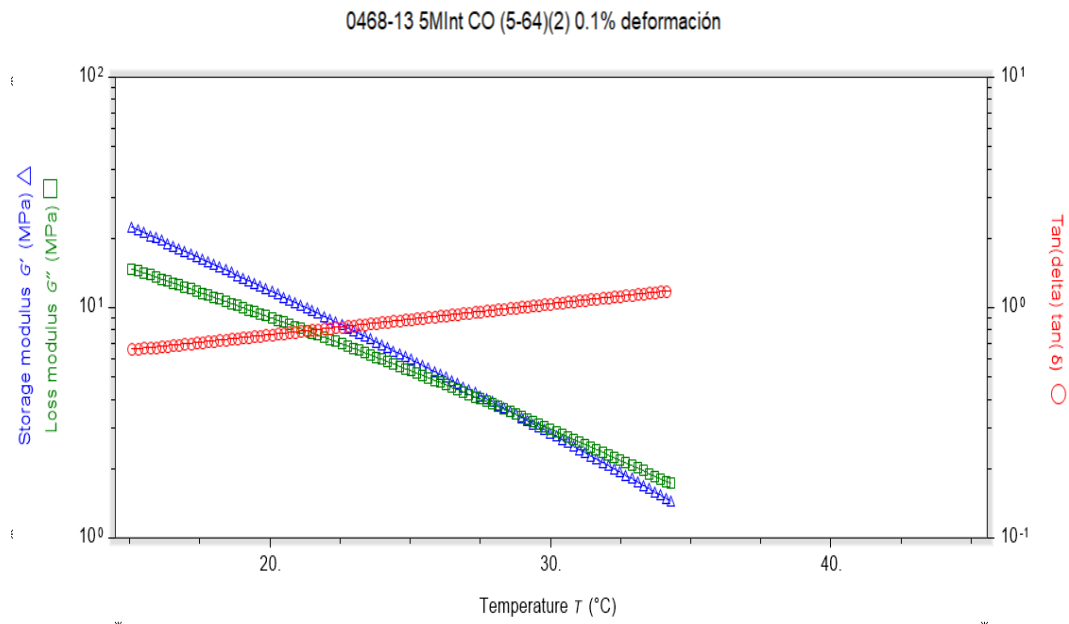


Figura 5. Gráfica para determinar la T_{cross} del asfalto con un mes en la intemperie.