

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA
FACULTAD DE INGENIERÍA
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**Evaluación del efecto de la oxidación sobre la susceptibilidad al daño por
humedad del ligante asfáltico mediante la cuantificación de la Energía
Superficial**

Proyecto de Graduación sometido a consideración de la Escuela de Ingeniería
Química como requisito para optar por el grado de Licenciatura en Ingeniería
Química

German Alonso Rojas Varela

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio Brenes

San José, Costa Rica

2021

**Evaluación del efecto de la oxidación sobre la susceptibilidad al daño por humedad del
ligante asfáltico mediante la cuantificación de la Energía Superficial**

Sustentante:

German Alonso Rojas Varela


Tribunal Examinador

Presidente del Tribunal Examinador

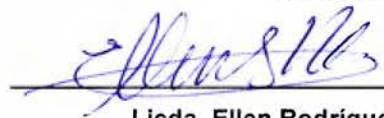

Mag. Adolfo Ulate Brenes
Director

Escuela de Ingeniería Química, UCR


Directora del Proyecto


M.Sc. Alejandra Baldi Sevilla
Investigadora
Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos
Estructurales, UCR

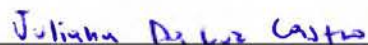
Miembro Lector


Licda. Ellen Rodríguez Castro
Investigadora
Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos
Estructurales, UCR

Miembro Lector


Lic. Erick Solano Carmona
Profesor
Escuela de Ingeniería Química, UCR

Miembro Lector Invitado


Licda. Juliana Da Luz Castro
Profesora
Escuela de Ingeniería Química, UCR

Ciudad Universitaria Rodrigo Facio

2021

Dedicatoria

“Este trabajo es dedicado a aquellas personas que me enseñaron que para crecer espiritual, académica, personal y profesionalmente se debe mantener la constancia y la responsabilidad para alcanzar cada meta propuesta, además de tender siempre la mano a aquellas personas que necesiten de orientación y ayuda”

*“Intenta no convertirte en un hombre de éxito,
sino en volverte un hombre de valor”*

Albert Einstein

Agradecimientos

Agradezco a Dios por permitirme alcanzar una nueva meta en mi vida académica como también a la Virgen de Los Ángeles y San Juan Bosco en los que he puesto mi fe también.

Agradezco a mi papá German, mi mamá María y a mi tía Olga por ser uno de los pilares más importantes que me han apoyado para avanzar con tan importante tarea.

Agradezco a mis profesores de ciencias del Liceo Alfaro Ruiz de sétimo, octavo y noveno año, por ser las personas que apoyaron mi interés inicial por las ciencias básicas e ingeniería.

Agradezco al personal de la Escuela de Química y la Escuela de Ingeniería Química de la Universidad de Costa Rica a los cuales colaboré en asistencias de laboratorio, ya que aprendí mucho de ellos y ellas.

Agradezco al equipo técnico del Lanamme-UCR por brindar su ayuda y compartir su conocimiento en el tema de la ingeniería del asfalto.

Agradezco a mis amigos de la facultad de ingeniería, por disfrutar con ellos de los mejores momentos de la universidad y prestar consejo cuando lo necesite.

Agradezco a mi comité asesor, por ser parte fundamental para que el presente proyecto pudiera finalizarse con éxito en tiempos de pandemia debida al COVID-19.

Resumen

En el presente proyecto se estudió el efecto de la oxidación sobre la susceptibilidad al daño por humedad en el asfalto al ser sometido a exposición ambiental por un periodo de 120 días, con el objetivo de relacionar los índices de oxidación de los grupos funcionales carbonilo, sulfóxido y alqueno con el trabajo de adhesión entre el asfalto y el agua.

De manera inicial, se caracterizó el asfalto a fin de conocer algunas propiedades básicas como lo son estabilidad térmica, temperatura de transición vítrea y la cuantificación inicial de los índices de oxidación de los grupos funcionales indicados en el párrafo anterior.

Una vez finalizada la caracterización, y luego de analizar el comportamiento de los índices de oxidación durante el período de 120 días, se determinó que el crecimiento de estos índices de oxidación es proporcional al tiempo. No obstante, la señal del grupo funcional carbonilo mostró un decrecimiento a través del tiempo, lo cual podría deberse a que sufrió un enmascaramiento con la señal del grupo alqueno.

De la misma forma al analizar el comportamiento de la energía superficial y sus componentes, se obtuvo que la componente dispersiva es la más representativa de todas las componentes de la energía superficial, la cual presentó un comportamiento decreciente conforme aumentó el tiempo de exposición ambiental del asfalto.

Así pues, al calcular el indicador de daño por humedad en asfalto, denominado trabajo de adhesión éste mantuvo una tendencia decreciente a lo largo del tiempo de exposición ambiental, lo que indicó que conforme más expuesto al ambiente este el asfalto, la humedad afectará más las propiedades ligantes del asfalto.

Una vez determinados tanto los índices de oxidación como el indicador de daño por humedad en asfalto, a los datos obtenidos se les aplicaron las herramientas de validación necesarias para proceder con la determinación del modelo matemático más adecuado que permitiera relacionar los índices de oxidación de los grupos funcionales carbonilo, sulfóxido y alqueno con el trabajo de adhesión entre el asfalto y el agua.

Así pues, se detectaron cambios importantes en la composición química del asfalto debido al aumento de la presencia de los grupos funcionales carbonilo, sulfóxido y alqueno. Además de observar cómo al disminuir la energía superficial esto influye en el aumento de la susceptibilidad al daño por humedad en el asfalto.

Contenido

Tribunal Examinador.....	i
Dedicatoria	iii
Agradecimientos	v
Resumen	vii
Contenido	ix
Índice de Figuras	xiii
Índice de Cuadros.....	xvii
Capítulo 1. Introducción	1
Capítulo 2. Fundamentos Teóricos	3
2.1. Factores ambientales que inciden en las propiedades físicas y químicas del ligante asfáltico.	3
2.1.1. Radiación Ultravioleta (UV).....	3
2.1.2. Humedad.....	5
2.2. Aspectos básicos del asfalto o ligante asfáltico	8
2.2.1. Origen y obtención de asfalto o ligante asfáltico	8
2.2.2. Características del Asfalto	9
2.3. Componentes del Asfalto.....	10
2.3.1. Maltenos.....	11
2.3.2. Asfaltenos.....	11
2.4. Tipos de asfaltos	12
2.4.1. Cementos Asfálticos	12
2.4.2. Asfaltos Emulsificados.....	12
2.4.3. Asfaltos Rebajados.....	13
2.4.4. Asfaltos Soplados u Oxidados	13
2.5. Ensayos aplicados a los asfaltos	14
2.5.1. Viscosidad	14
2.5.2. Penetración	14
2.5.3. Horno Rotatorio de Película Delgada (RTFO).....	14
2.5.4. Solubilidad	15
2.5.5. Ensayo de Punto de Inflamabilidad.....	15
2.5.6. Ensayo de Cantidad de Agua	15
2.6. Asfalto en Costa Rica	15

2.7. Técnicas de análisis de laboratorio empleadas en la caracterización, determinación de oxidación y Energía Superficial en asfaltos	16
2.7.1. Termogravimetría (TGA).....	16
2.7.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	16
2.7.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).....	17
2.7.4. Goniometría.....	19
Capítulo 3. Metodología.....	23
3.1. Materiales.....	24
3.2. Equipos de laboratorio.....	24
3.3. Caracterización del asfalto a utilizar en el estudio.....	25
3.3.1. Termogravimetría (TGA).....	25
3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	28
3.4. Preparación de muestras de asfalto para exposición ambiental.....	31
3.5. Exposición ambiental de las muestras de asfalto.....	32
3.6. Análisis de los datos experimentales.	33
3.6.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).....	33
3.6.2. Goniometría.....	39
3.7. Aplicación de herramientas estadísticas para la formulación del modelo.....	43
Capítulo 4. Oxidación del asfalto por exposición a factores ambientales	47
4.1. Cuantificación de la totalidad de los índices de oxidación.....	47
4.2. Cuantificación del grupo funcional alqueno en el proceso de oxidación.....	50
4.3. Cuantificación del grupo funcional carbonilo en el proceso de oxidación	51
4.4. Cuantificación del grupo funcional sulfóxido en el proceso de oxidación	55
Capítulo 5. Susceptibilidad al daño por humedad del asfalto	59
5.1. Comportamiento de la Energía Superficial.....	59
5.2. Aporte de la componente dispersiva a la energía superficial y su comportamiento durante el proceso de exposición ambiental.....	61
5.3. Aporte de las componentes ácida y básica a la energía superficial y su comportamiento durante el proceso de exposición ambiental	64
5.4. Comportamiento del trabajo de adhesión del asfalto en presencia de agua	68
Capítulo 6. Modelado matemático para la relación de los índices de oxidación con los indicadores de daño por humedad.....	71
6.1. Análisis exploratorio de los datos a utilizar en el modelo matemático	71
6.1.1. Determinación de valores extremos en los datos a utilizar para el modelo matemático	71

6.1.2. Aplicación de las pruebas de normalidad a los datos a utilizar en el modelo matemático	73
6.2. Correlación de las variables de interés para el modelo matemático.....	74
6.3. Análisis para la propuesta del modelo matemático.	76
Capítulo 7. Conclusiones y recomendaciones.....	81
7.1. Conclusiones	81
7.2. Recomendaciones	81
Capítulo 8. Nomenclatura	83
8.1. Mayúsculas.....	83
8.2. Minúsculas	83
8.3. Griegas.....	83
8.4. Superíndices.....	83
8.5. Subíndices.....	83
Capítulo 9. Bibliografía.....	85
Apéndices	89
A. Datos experimentales obtenidos	89
B. Datos Intermedios	97
C. Muestra de cálculo	102
C.1. Muestra de cálculo para la determinación de la Energía Superficial.	102
C.2. Muestra de cálculo para la normalización de datos.	103
C.3. Código utilizado en el software R Studio para el análisis de datos y determinación del modelo matemático.....	105

Índice de Figuras

Figura 2.1. Distribución de espectro electromagnético según frecuencia y longitud de onda para el espectro solar (Slaney & Chaney, 2006).	4
Figura 2.2. Distribución del índice de Humedad en Costa Rica (Orozco, 2007).	7
Figura 2.3. Proceso de obtención de asfalto en una refinería (Ibañez, 2003).	8
Figura 2.4. Composición química del asfalto.....	12
Figura 2.5. Regiones espectrales de interés para fines analíticos (Dufour, 2009)	18
Figura 2.6. Regiones del espectro vibracional fundamental con algunas frecuencias de grupo características (Larkin, 2018).....	18
Figura 2.7. Ángulos de contacto de una gota de líquido en una superficie plana cuando hay : (a) mala interacción, (b) interacción intermedia y (c) buena interacción (Scientific Kruss, 2021)	20
Figura 3.1. Etapas que componen el desarrollo del estudio.....	23
Figura 3.2. Equipo utilizado para aplicar la técnica de termogravimetría.	26
Figura 3.3. Muestra de asfalto lista para ser analizada mediante la técnica de termogravimetría.	26
Figura 3.4. Curva de descomposición del asfalto al ser sometido a un intervalo de temperatura de 0 °C a 900 °C.....	27
Figura 3.5. Muestra de asfalto antes y al finalizar el ensayo de termogravimetría.	28
Figura 3.6. Compartimento donde se coloca las muestras a analizar y compartimento con el porta muestras de referencia y la muestra a analizar.	29
Figura 3.7. Equipo utilizado para encapsular la muestra y aplicar el ensayo mediante capucha cerrada.....	29
Figura 3.8. Curva de transición de fases para el asfalto utilizado en el estudio. ...	30
Figura 3.9. Molde con asfalto después de ser enfriado.....	32
Figura 3.10. Estación experimental para la exposición de muestras a los distintos factores ambientales.	33
Figura 3.11. Equipo utilizado para la aplicación de la técnica de Espectroscopia Infrarroja (FTIR).....	34
Figura 3.12. Muestra lista para ser analizada mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja.....	34
Figura 3.13. Espectro obtenido mediante el ensayo de FTIR del asfalto antes de ser sometido a factores ambientales.....	35
Figura 3.14. Espectro obtenido mediante el ensayo de FTIR del asfalto al finalizar el período de 120 días de ser sometido a factores ambientales.	36

Figura 3.15. Goniómetro.	39
Figura 3.16. Gotas de agua sobre una muestra de asfalto antes de ser medidas por el Goniómetro.	40
Figura 3.17. Fotografía de una gota de agua sobre la superficie del asfalto captada por el goniómetro.	40
Figura 3.18. Límites que indica el software DROPimage Advanced para el cálculo del ángulo contacto.	41
Figura 3.19. Proceso por seguir para la obtención del modelo matemático que permita relacionar los índices de oxidación con el indicador de daño por humedad en asfalto.	44
Figura 4.1. Comportamiento de la totalidad de los índices de oxidación del asfalto durante un período de 120 días.	48
Figura 4.2. Aumento de la intensidad de las señales en los espectros del asfalto durante el proceso de oxidación de 120 días.	49
Figura 4.3. Comportamiento de índices del grupo funcional alqueno en el proceso oxidación del asfalto durante un período de 120 días.	50
Figura 4.4. Comportamiento de índices del grupo funcional carbonilo en el proceso oxidación del asfalto durante un período de 120 días.	52
Figura 4.5. Enmascaramiento de las señales de los grupos carbonilo y alqueno para los tiempos de oxidación de 7, 15, 22 y 30 días.	53
Figura 4.6. Enmascaramiento de las señales de los grupos carbonilo y alqueno para los tiempos de oxidación de 45,60,90 y 120 días.	54
Figura 4.7. Comportamiento de índices del grupo funcional sulfóxido en el proceso oxidación del asfalto durante un período de 120 días.	56
Figura 5.1. Comportamiento de la energía superficial durante el período de exposición ambiental del asfalto.	60
Figura 5.2. Comportamiento de la componente dispersiva de la energía superficial durante el período de exposición ambiental del asfalto.	62
Figura 5.3. Comportamiento de la componente ácida de la energía superficial durante el período de exposición ambiental del asfalto.	64
Figura 5.4. Comportamiento de la componente básica de la energía superficial durante el período de exposición ambiental del asfalto.	65
Figura 5.5. Comportamiento del trabajo de adhesión del asfalto ante la presencia de agua.	69
Figura 6.1. Gráfico de caja para el conjunto de datos de la variable a) días, b) índice de oxidación del grupo funcional carbonilo, c) índice de oxidación del grupo funcional sulfóxido, d) índice de oxidación del grupo funcional alqueno y e) variable del trabajo de adhesión entre el asfalto y el agregado.	72

Figura 6.2. Matriz de correlación para las variables de los índices de oxidación, índice de daño por humedad y el tiempo de exposición ambiental 75

Índice de Cuadros

Cuadro 2.1. Valores de radiación ultravioleta registrados de manera anual en Costa Rica.....	5
Cuadro 2.2. Clasificación cualitativa del índice de humedad.	6
Cuadro 2.3. Índices de humedad promedio correspondientes a diferentes zonas de Costa Rica.....	6
Cuadro 2.4. Especificaciones técnicas para el asfalto AC-30 que se utiliza en Costa Rica.....	15
Cuadro 3.1. Propiedades físicas y químicas de las sustancias utilizadas en el estudio.....	24
Cuadro 3.2. Propiedades físicas y químicas de las sustancias utilizadas en el estudio.....	24
Cuadro 3.3. Equipos utilizados para el procesamiento de muestras del estudio...	25
Cuadro 5.1. Aporte de la componente dispersiva a la energía superficial.....	62
Cuadro 5.2. Aporte de las componentes ácida y básica a la energía superficial....	67
Cuadro 6.1. Valores “p” obtenidos en las pruebas de normalidad aplicadas para los datos según cada variable de interés.....	74
Cuadro 6.2. Valores “p” y coeficiente de determinación múltiple obtenido para cada modelo propuesto.....	79
Cuadro A. 1. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 7 días.	89
Cuadro A. 2. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 15 días.	89
Cuadro A. 3. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 22 días.	90
Cuadro A. 4. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 30 días.	90
Cuadro A. 5. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 45 días.	91
Cuadro A. 6. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 60 días.	91
Cuadro A. 7. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 90 días.	92
Cuadro A. 8. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 120 días.	92

Cuadro A. 9. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el para la muestra de asfalto original o sin exposición ambiental.....	93
Cuadro A. 10. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 7 días.....	93
Cuadro A. 11. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 15 días.....	94
Cuadro A. 12. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 22 días.....	94
Cuadro A. 13. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 45 días.....	95
Cuadro A. 14. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 60 días.....	96
Cuadro A. 15. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 90 días.....	96
Cuadro A. 16. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 120 días.....	97
Cuadro B. 1. Índices de oxidación para el período de oxidación de 7 días.....	97
Cuadro B. 2. Índices de oxidación para el período de oxidación de 15 días.....	97
Cuadro B. 3. Índices de oxidación para el período de oxidación de 22 días.....	98
Cuadro B. 4. Índices de oxidación para el período de oxidación de 30 días.....	98
Cuadro B. 5. Índices de oxidación para el período de oxidación de 45 días.....	98
Cuadro B. 6. Índices de oxidación para el período de oxidación de 60 días.....	98
Cuadro B. 7. Índices de oxidación para el período de oxidación de 90 días.....	98
Cuadro B. 8. Índices de oxidación para el período de oxidación de 120 días.....	99
Cuadro B. 9. Índices de oxidación para la muestra de asfalto original o sin exposición ambiental.....	99
Cuadro B. 10. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia en radianes necesarios para el cálculo de la Energía Superficial y sus componentes.....	99
Cuadro B. 11. Ecuaciones para la matriz Della Volpe necesarios para el cálculo de la Energía Superficial y sus componentes.....	99
Cuadro B. 12. Valores de tensión superficial de los líquidos de referencia utilizados para el cálculo de la Energía Superficial y sus componentes, además del trabajo de adhesión del asfalto ante la presencia de agua.....	100
Cuadro B. 13. Energía Superficial y sus componentes para el asfalto.....	100
Cuadro B. 14. Trabajo de adhesión entre el asfalto y el agua.....	100

Cuadro B.15. Media y desviación estándar de los datos de las variables a utilizar en el modelo que relacionará los índices de oxidación con el indicador de susceptibilidad por daño por humedad en asfalto.	101
Cuadro B. 16. Datos normalizados utilizados en las propuestas del modelo matemático.....	101
Cuadro B. 17. Coeficientes para las propuestas del modelo matemático.	101

Capítulo 1. Introducción

El uso del asfalto, o ligante asfáltico como material de construcción, representa uno de los pilares del desarrollo de un país, ya que gracias a dicho material se pueden desarrollar diversos tipos de infraestructura necesaria tanto para el progreso económico como también para el desarrollo de las actividades cotidianas de la sociedad.

En Costa Rica, el principal uso que se le brinda el asfalto es en la construcción de carreteras, donde la Red Vial Nacional está compuesta por 44 525 km, donde solo el 23% se encuentra pavimentada; es decir, contiene asfalto o ligante asfáltico en su estructura (Colegio Federado de Ingenieros y Arquitectos de Costa Rica, 2019).

Al ser Costa Rica un país ubicado en el trópico, específicamente entre los paralelos de los Trópicos de Cáncer y Capricornio, presenta condiciones climáticas particulares caracterizadas por una época lluviosa y una época seca, y debido al relieve dichas épocas varían según sea el Régimen Pacífico o el Régimen Caribe (Instituto Meteorológico Nacional, 2017) .

Ante dichas condiciones climáticas, factores como la humedad y la influencia de los rayos ultravioleta (UV) repercuten en la vida útil del asfalto, modificando desde sus propiedades químicas hasta las propiedades físicas, esto en muchos casos deteriora el ligante asfáltico o asfalto, provocando que la mezcla asfáltica falle y se generen fisuras o los baches en la infraestructura vial.

En Costa Rica, el Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica (LanammeUCR), desarrolla estudios con el objetivo de ampliar el conocimiento de los efectos de la radiación ultravioleta en el proceso de oxidación del ligante asfáltico y su relación con el daño por humedad.

Por tanto, estudiar el efecto de la humedad y los rayos UV en condiciones de intemperie, permite entender como el fenómeno de la oxidación afecta el conjunto de energías de la unión adhesiva y cohesiva, como un parámetro para evaluar la compatibilidad entre los aglutinantes del asfalto y los agregados con respecto al daño por humedad (Miranda-Argüello, Loria-Salazar, José, & Leiva-Padilla, 2015) al ser Costa Rica una región con altas concentraciones de humedad y por poseer una estación lluviosa en una gran parte del año.

Mediante el estudio de dichos efectos involucrados, con el presente estudio se permitirá avanzar en la caracterización y elaboración de modelos que permitan entender más a fondo el fenómeno de la oxidación de asfaltos y el daño por humedad asociado en climas tropicales como el de Costa Rica.

Además de brindar nuevas herramientas que permitan perfeccionar la elección del ligante asfáltico bajo las condiciones adecuadas del clima que se presenta en Costa Rica, aunado a la caracterización y obtención de datos del respectivo proceso de oxidación del asfalto bajo la influencia de la humedad, los rayos UV y posibles modificaciones a la mezcla asfáltica que repercutan en el máximo desempeño de la infraestructura que contiene el ligante asfáltico como uno de sus componentes.

Capítulo 2. Fundamentos Teóricos

La teoría que rodea la temática asociada al asfalto o ligante asfáltico involucra áreas del alto conocimiento en ciencias básicas, ingeniería y estadística. La parte técnica y práctica deben ser respaldadas por una serie de fundamentos teóricos y las soluciones obtenidas a los problemas tiene que ser tratados desde un punto de vista investigativo e innovador. Así, el conocimiento y planteamiento de diversos conceptos y teorías es de suma importancia para el desarrollo del presente estudio.

2.1. Factores ambientales que inciden en las propiedades físicas y químicas del ligante asfáltico.

El clima es entendido como aquellos fenómenos o condiciones atmosféricas que caracterizan a un lugar determinado, caracterizado en esencia por la frecuencia y la cantidad de condiciones y fenómenos atmosféricos, dentro de los cuales se destacan factores como la presión atmosférica, la temperatura, la humedad, la presencia de vientos, las lluvias y la influencia de la radiación ultravioleta, solo por mencionar algunas condiciones.

2.1.1. Radiación Ultravioleta (UV).

La luz es una onda electromagnética que se propaga a través del espacio a una velocidad de 300 km/s, y representa solo una pequeña fracción de espectro electromagnético. En específico el espectro solar abarca desde los 290 nm hasta los 3500 nm, donde se encuentra la radiación ultravioleta (UV) (Sliney & Chaney, 2006).

La radiación ultravioleta (UV) contribuye relativamente con poca energía del espectro solar, como se aprecia en la Figura 2.1. Sin embargo, es importante, porque biológicamente es muy activa, además el aumento de la radiación, debido al decrecimiento de la capa de ozono ha sido ampliamente discutido por sus consecuencias, no solo a nivel biológico como, por ejemplo, en el desarrollo del cáncer de piel, cataratas en los ojos y pigmentación, sino también efectos negativos en materiales como lo es la degradación de plásticos (Wright, 2009).

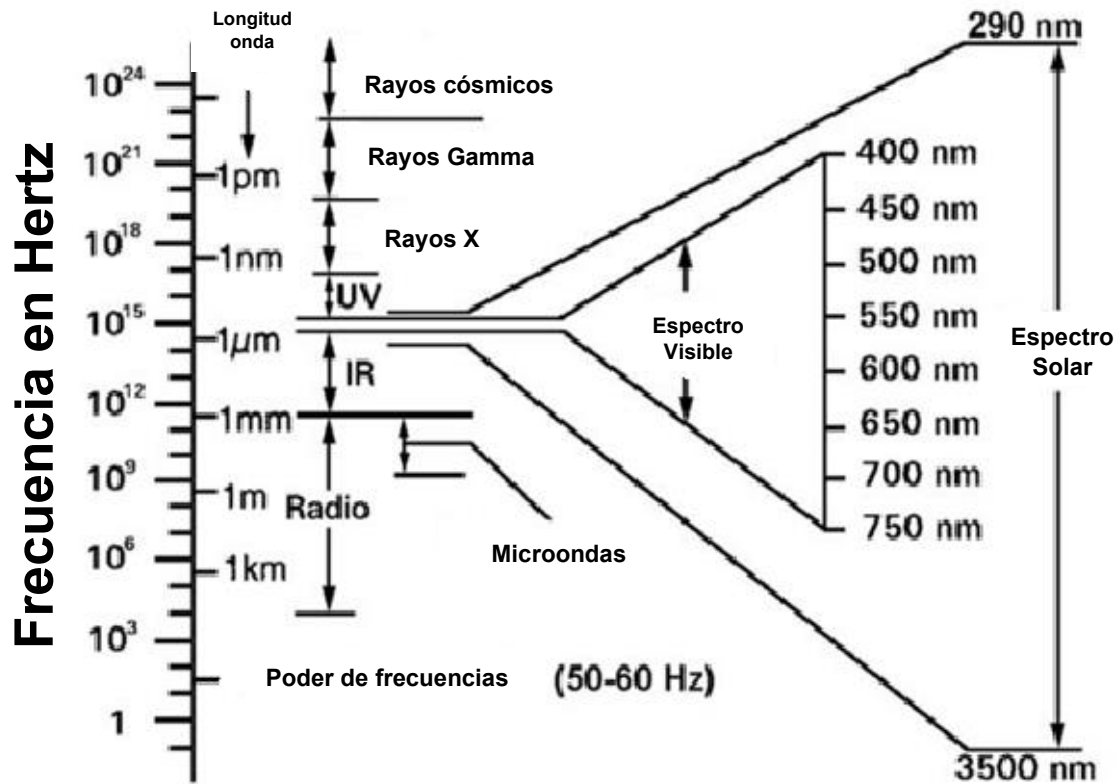


Figura 2.1. Distribución de espectro electromagnético según frecuencia y longitud de onda para el espectro solar (Slincy & Chaney, 2006).

Ahora con el fin de dar una noción sobre los valores que de la radiación ultravioleta Wright, (2009) presenta un resumen de valores máximos y mínimos registrados de manera anual, contemplando diversos valores obtenido en estaciones meteorológicas a nivel nacional, dicha información se muestra en Cuadro 2.1.

Cuadro 2.1. Valores de radiación ultravioleta registrados de manera anual en Costa Rica.

Período	Radiación Ultravioleta UV Mínima / (W/m ²)	Radiación Ultravioleta UV Máxima / (W/m ²)
Enero	37,5	46,5
Febrero	40,5	51,5
Marzo	45,0	54,5
Abril	46,5	55,0
Mayo	45,0	53,5
Junio	43,5	52,0
Julio	44,0	52,0
Agosto	45,5	54,0
Setiembre	45,5	54,0
Octubre	42,5	51,5
Noviembre	38,0	47,5
Diciembre	36,0	45,0
Anual	42,5	51,5

Fuente: (Wright, 2009).

2.1.2. Humedad.

Este factor ambiental y climatológico se refiere a la cantidad de vapor de agua que contiene la atmósfera y se suele especificar en dos clases:

- *Humedad Específica:* se relaciona con la cantidad de humedad en masa, que se requiere para llegar a saturar un kilogramo de aire seco.
- *Humedad Absoluta:* esta humedad determina la masa del vapor de agua por unidad de volumen.
- *Humedad Relativa:* es una relación, que se expresa en un porcentaje de la cantidad de humedad atmosférica presente relativa a la cantidad de humedad si el aire estuviera saturado.

Ahora bien, para efectos de entender el efecto de este factor ambiental en los materiales que componen la red vial, se puede hacer uso del índice humedad o índice hídrico, una constante que contempla la Influencia de las lluvias como portadora de humedad en el ambiente (Orozco, 2007).

Para esto es importante conocer cómo interpretar el índice de humedad con el fin de determinar la clasificación de la zona y su tipo de humedad, en específico los Cuadros 2.2 y 2.3 dan a entender la clasificación donde Orozco (2007) presenta un caracterización de

Costa Rica, la cual es sumamente enriquecedora para entender el impacto de la humedad en materiales como el asfalto o ligante asfáltico.

Cuadro 2.2. Clasificación cualitativa del índice de humedad.

Clasificación	Valores del índice de Humedad (m)
Seco	Menor a 1,00
Húmedo Seco	1,00 – 1,75
Húmedo	1,75 – 2,40
Muy Húmedo	2,40 – 3,30
Extremadamente Húmedo	Mayor a 3,30

Fuente: (Orozco, 2007).

Cuadro 2.3. Índices de humedad promedio correspondientes a diferentes zonas de Costa Rica.

Zona	Simbología	Índice de Humedad Promedio (m)	Clasificación
Golfo de Nicoya y Llanura Guanacasteca	GNC	0,58	Seco
Península de Nicoya	PN	0,72	Seco
Valle Central	VC	0,87	Seco
Caribe Sur	CS	1,14	Húmedo Seco
Volcánica Central Pacífico	VCP	1,25	Húmedo Seco
Cordillera de Guanacaste y Tilarán	CGT	1,29	Húmedo Seco
Los Santos	LS	1,44	Húmedo Seco
Pacífico Central	PC	1,50	Húmedo Seco
Valle del General	VG	1,65	Húmedo Seco
Upala y Los Chiles	UC	1,67	Húmedo Seco
Norte	N	1,98	Húmedo
Talamanca	T	2,07	Húmedo
Norte Alta	NA	2,08	Húmedo
Pacífico Sur	PS	2,30	Húmedo
Caribe Alta	CA	2,36	Húmedo
Caribe	C	2,40	Muy Húmedo

Fuente: (Orozco, 2007).

De manera complementaria, para tener más claridad sobre la clasificación del índice de humedad la Figura 2.2 muestra como en Costa Rica se comparte el índice de humedad.

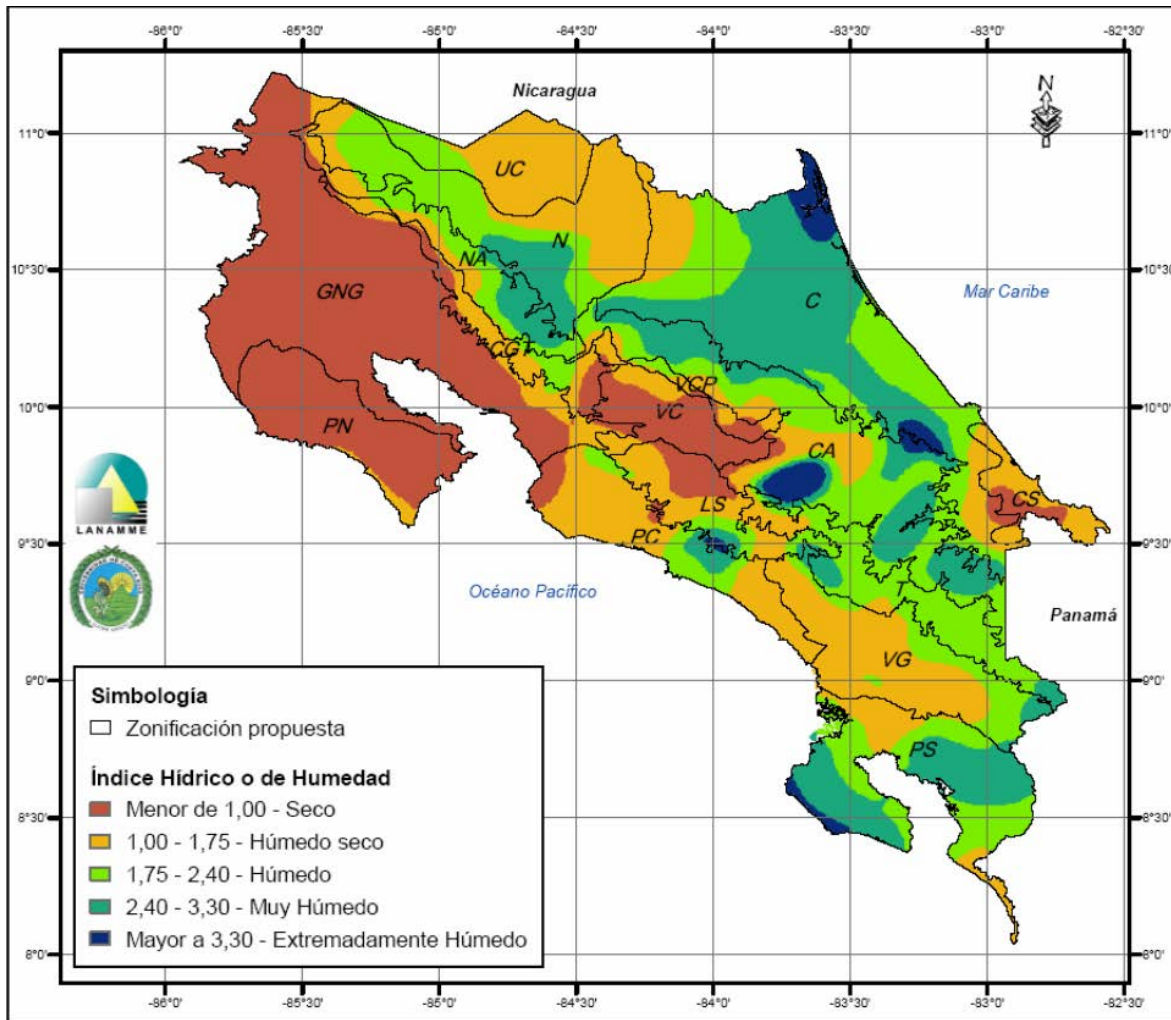


Figura 2.2. Distribución del índice de Humedad en Costa Rica (Orozco, 2007).

Así pues, para el caso en estudio, el asfalto fue expuesto en zona clasificada como húmedo y muy húmedo, ya que la estación experimental se encuentra en la zona denominada como Norte (N), tal y como se indica en el Cuadro 2.2 y la Figura 2.2.

2.2. Aspectos básicos del asfalto o ligante asfáltico.

Como todo material, el ligante asfáltico o asfalto posee características muy específicas y únicas, desde su origen, proceso de obtención, usos más comunes y su composición. Por lo tanto, a continuación, se abordarán los aspectos básicos a conocer de este material y la importancia de sus aplicaciones.

2.2.1. Origen y obtención de asfalto o ligante asfáltico.

El asfalto es un material de naturaleza viscosa de color negro, empleado en la construcción de carreteras e impermeabilización de superficies. Es obtenido del petróleo que se extrae de los pozos ubicados en el fondo del mar y lagos. El petróleo se produce por la acumulación de organismos vivos en el fondo del océano sometidos a altas presiones y temperaturas que rondan los 50 °C. La extracción natural de petróleo puede desarrollarse en lugares como Alberta en Canadá, o en el golfo de México, solo por citar algunos lugares. (Baker & Ashby, 2019).

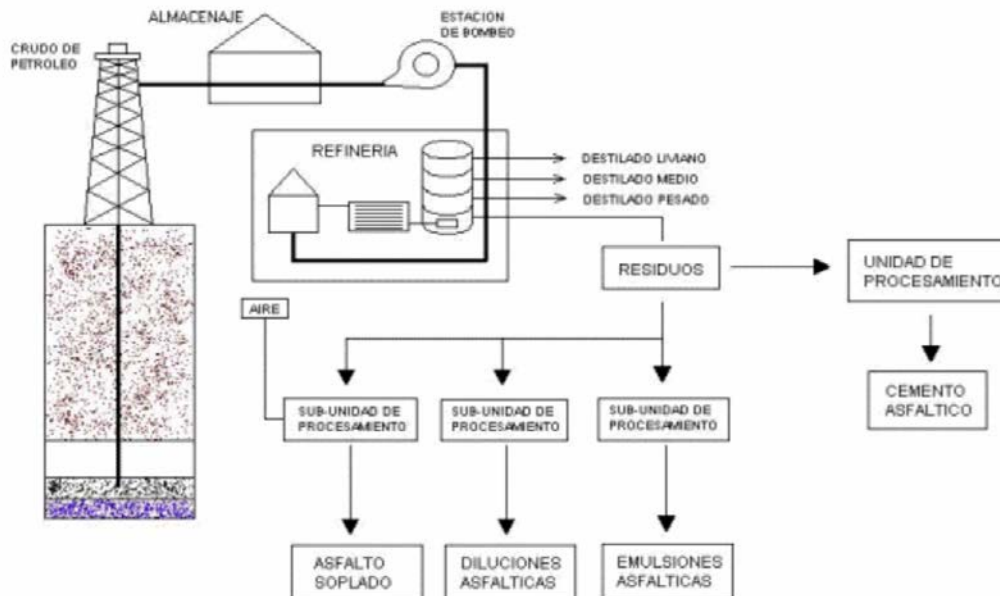


Figura 2.3. Proceso de obtención de asfalto en una refinería (Ibañez, 2003).

Ahora bien, el asfalto se puede obtener de dos maneras, mediante procesos naturales o como un producto de la refinación del petróleo, por lo que seguidamente se amplía las maneras indicadas para obtener este material de su suma importancia en el desarrollo de

la humanidad, donde a manera de ilustración la Figura 2.3 muestra un diagrama para la obtención del petróleo:

- *Refinación de Petróleo:* en la fabricación del asfalto mediante el proceso de refinar el petróleo, se emplean dos posibles métodos, la destilación atmosférica y la destilación al vacío, en ambos casos se busca el objetivo de destilar todo lo posible desde el petróleo crudo hasta obtener un residuo con las propiedades deseadas.

Una vez que se producen los residuos, estos se envían a la planta de asfalto para su procesamiento individual o mezclado (Speight, 2016b).

- *Ocurrencia Natural:* En el mundo existen cantidades grandes de bitumen o asfalto natural, los depósitos de este asfalto naturales se formaron a partir de restos de algas microscópicas antiguas denominadas diatomeas y otros seres vivos.

Estos restos fueron depositados en el lodo del fondo del océano o lago donde vivían dichos organismos. Bajo el calor y la presión del fondo del océano, los restos de los seres vivos se transforman en petróleo y en el bitumen.

Como caso particular, el bitumen aparece en la superficie de la tierra en varios lugares, como por ejemplo en los depósitos de Trinidad Pitch Lake en la isla caribeña de Trinidad en la República de Trinidad y Tobago, las arenas bituminosas del oeste de Canadá, los depósitos de gilsonita de Utah y los pozos de alquitrán del Sur de California.

En tiempos históricos, estos depósitos naturales de bitumen eran la fuente más común de masilla asfáltica (Speight, 2016b).

2.2.2. Características del Asfalto.

Este material posee características especiales, debido a esto es muy empleado en distintos ámbitos de la construcción, diseño de formulaciones químicas y como agente corrosivo, entre sus características se destacan las siguientes:

- Pegajoso
- Color negro
- Líquido de alta viscosidad (25°C)
- Material hidrofóbico (Muy poco afín al agua)

- Durable
- Adhesión Alta con materiales rocosos usados como agregados en la mezcla asfáltica

Además, para propósitos de construcción e ingeniería, los asfaltos deben de contar con tres características importantes para su elección como material en una construcción, como lo son (The Asphalt Institute, 1989):

1. *Consistencia*: los asfaltos son materiales termoplásticos porque toman una consistencia líquida conforme se calientan, dicho esto, la consistencia se define como la viscosidad del asfalto a una determinada temperatura.
2. *Pureza*: el asfalto se compone en su mayoría por Bitumen, el cual por definición es enteramente soluble en disulfuro de carbono, al refinar este material suelen quedar impurezas, las cuales representan menos de 0,5% de la composición, incluyendo los inertes presentes.
3. *Seguridad*: el asfalto representa un peligro, esto debido a los gases de componentes volátiles que se desprenden, de ahí que se deben tomar precauciones para su manejo, al no superar el calentamiento con temperatura superiores a los 175°C.

2.3. Componentes del Asfalto.

El asfalto está compuesto de gran cantidad de compuestos orgánicos como lo son las resinas y los aceites provenientes del petróleo, entre ellos los hidrocarburos saturados e insaturados, donde se resaltan dos grupos de componentes que se encargan de dar forma y caracterizan a los asfaltos, los asfaltenos (fase dispersa) y maltenos (medio de dispersión) (Shi, Xu, Zhou, & Jiang, 2017).

Los componentes del asfalto se pueden clasificar en cuatro clases generales (Speight, 2016a):

1. Componentes saturados que correlacionan con el punto de reblandecimiento del material.
2. Constituyentes aromáticos y naftenos que consisten en compuestos aromáticos parcialmente hidrogenados.
3. Resinas que algunos casos se denominan constituyentes aromáticos polares, los cuales tienen una variedad de grupos funcionales.

4. Asfaltenos que consisten en constituyentes polares con grupos funcionales de alto peso molecular o exocíclicos, así como también compuestos heterocíclicos, también se pueden encontrar trazas de níquel en la fracción de los asfaltenos.

De manera más específica en las siguientes secciones se amplía sobre los principales componentes de los asfaltos.

2.3.1. Maltenos.

Los maltenos son la fracción soluble en disolventes como el n-heptano, estos se clasifican en tres tipos de hidrocarburos: saturados, aromáticos y resinas. La separación de cada fase es posible tras pasar por una cromatografía (Urán, 2015).

También se definen como compuestos de bajos puntos de ebullición, donde se resalta que la fracción de maltenos es la que brinda la calidad al asfalto (Yarranton, 2000).

2.3.2. Asfaltenos.

Son materiales sólidos de apariencia fina como polvo, su color va desde el negro hasta el café oscuro y se obtienen a partir del petróleo crudo, residuos del petróleo o materiales bituminosos, en donde se emplean disolventes parafínicos con bajo peso molecular (n-pentano y n-heptano). Los asfaltenos son solubles en compuestos aromáticos como el tolueno, disulfuro de carbono y cloroformo, no poseen un punto de fusión definido y usualmente se espuman y expanden; tienen un peso molecular aparentemente alto y punto de ebullición por encima de los 540 °C (Centeno, Trejo, Ancheyta, & Carlos, 2004).

Los asfaltenos se consideran los componentes de menor valor en el crudo, ya que causan un marcado aumento de la viscosidad, junto con que poseen la mayor cantidad de heteroátomos (S, N, O, etc.), donde se ha reportado que más del 90% de los metales presentes en los aceites crudos se encuentran en la fracción asfáltica (Centeno et al., 2004).

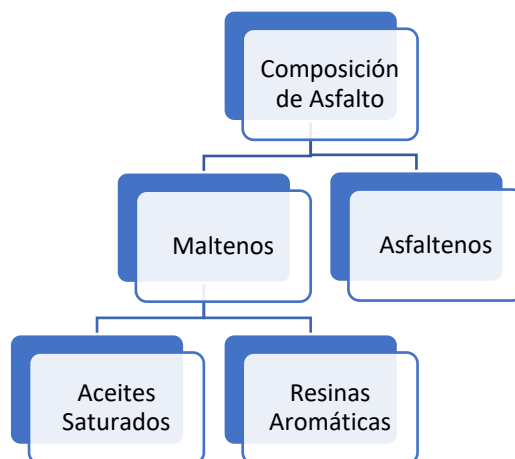


Figura 2.4. Composición química del asfalto.

2.4. Tipos de asfaltos.

Los asfaltos varían su composición según la aplicación y tratamiento físico y químico que se le aplique a este material, según (The Asphalt Institute, 1989) y Speight, 2016c), los tipos de asfalto se definen de la siguiente manera:

2.4.1. Cementos Asfálticos.

Este asfalto se refina para cumplir una serie de especificaciones para pavimentación y usos industriales o con propósitos especiales, estos requerimientos cumplen con las especificaciones de la ASTM D-946 y D-3381, este tipo de asfaltos se abrevia con las letras AC (esto cuando se refiere al grado de viscosidad), del inglés Asphalt Cement, además se contempla el grado de penetración según se indica en la ASTM D-946.

Otro aspecto que caracteriza este tipo de asfalto es el grado de desempeño (PG, por sus siglas en inglés), indicado en la ASTM D-6373 o AASHTO M320, como complemento para la caracterización de los cementos asfálticos.

2.4.2. Asfaltos Emulsificados.

Para la obtención del asfalto emulsificado, el asfalto caliente es molido mecánicamente en diminutos glóbulos y se dispersa en agua tratada con una pequeña cantidad de agente emulsificante, donde el agua es la fase dispersa y los glóbulos de asfalto son la fase discontinua.

Según el tipo de emulsificante que se elija, el asfalto emulsificado puede ser:

- *Aniónico*: los glóbulos de asfalto se cargan electronegativamente.
- *Catiónicos*: los glóbulos de asfalto se cargan electropositivamente.
- *No Iónicos*: los glóbulos de asfalto no se encuentran cargados.

En la práctica, los asfalto emulsificados aniónicos y catiónicos se emplean en la construcción de carreteras y los no iónicos son ampliamente usados como emulsión en equipos de alta tecnología.

2.4.3. Asfaltos Rebajados.

Un asfalto rebajado es el residuo del petróleo (asfalto) el cual se ha mezclado con destilados del petróleo, los cuales se pueden producir directamente de la destilación y a menudo se refieren a ellos como aceites de carretera (75.01.22:04, 2005).

Los disolventes usados para disolver cementos asfálticos son llamados destilados, diluentes o cortadores. Si uno de estos disolventes es usado para preparar un asfalto rebajado, se caracteriza por ser volátil y con capacidad de escaparse mediante evaporación, en el caso de disolventes con volatilidad baja se evaporan más lento.

Los asfaltos rebajados se dividen en tres tipos:

- *Curado Rápido (RC)*: se usa un cemento asfáltico y un diluyente ligero con alta volatilidad, generalmente se trabaja en el intervalo que comprende el punto de ebullición de la nafta o la gasolina.
- *Curado Medio (MC)*: se usa un cemento asfáltico y un diluyente con una volatilidad intermedia, se suele trabajar en el intervalo del punto de ebullición del keroseno.
- *Curado lento (SC)*: el cemento asfáltico se mezcla con aceites de baja volatilidad, se conocen como aceites de camino.

2.4.4. Asfaltos Soplados u Oxidados.

Son asfaltos tratados con soplado de aire a altas temperaturas con el fin de obtener características especiales para aplicaciones en la impermeabilización de techos, tuberías y pavimentos.

En estos asfaltos la temperatura es una variable de suma importancia, ya que permite que el asfalto se suavice, debido a esto a la temperatura se le conoce en este proceso de soplado como punto de suavidad en el asfalto.

2.5. Ensayos aplicados a los asfaltos.

Con el fin de entender cómo se comportan los asfaltos y caracterizarlos se aplican una serie de ensayos como los que se detallan en esta sección según (The Asphalt Institute, 1989):

2.5.1. Viscosidad.

Para el especificar el grado de viscosidad de un asfalto, en especial un cemento asfáltico, normalmente se trabaja en intervalos de viscosidad donde se aplica una temperatura de 60°C, y en otros casos los límites se llegan a estudiar hasta los 135°C, la escogencia de estas dos temperaturas para el análisis en el estudio de la consistencia o viscosidad del asfalto se debe a que a 60°C es la temperatura máxima a la que llegan las superficies de los pavimentos en servicio y 135°C es la temperatura aproximada de mezclado y vertido de los pavimentos cuando la mezcla está caliente.

Para el caso de cementos asfálticos (AC), el ensayo de viscosidad es una medida fundamental el estado de fluidez o consistencia de los AC bajo condiciones conocidas de temperatura. Se cuantifica como el tiempo requerido para que un volumen constante de AC fluya a través de un tubo capilar bajo ciertas condiciones rígidamente controladas (Decreto-26501-MEIC-MOPT, 1997).

2.5.2. Penetración.

El ensayo de Penetración permite determinar la dureza o consistencia relativa de los cementos asfálticos (AC), midiendo la distancia en décimas de milímetros que una aguja normalizada penetra verticalmente en una muestra de asfalto, en unas condiciones especificadas de temperatura, carga y tiempo (de Celis & Albornoz, 2014).

2.5.3. Horno Rotatorio de Película Delgada (RTFO).

Este ensayo tiene como finalidad someter a una muestra de asfalto a condiciones que provocan el endurecimiento, simulando las condiciones a las que está expuesto el asfalto durante el mezclado en caliente, colocación y compactación durante los procesos de mezclado en planta y construcción en campo.

2.5.4. Solubilidad.

Este ensayo mide la pureza de los asfaltos, es ampliamente aplicado en cementos asfálticos. La porción de asfalto que es soluble en disulfuro de carbono representa los componentes activos de cementación del asfalto. Solo la materia inerte como sales, carbón y contaminantes inorgánicos son insolubles.

2.5.5. Ensayo de Punto de Inflamabilidad.

Conforme el asfalto se calienta, libera vapores que inflamables. El punto de inflamabilidad indica la temperatura a la cual el asfalto instantáneamente se abre en una flama. Esta temperatura usualmente está por debajo de la temperatura de combustión que puede soportar la materia. La temperatura de combustión se le suele llamar como el punto de fuego, pero raramente se usa en las especificaciones de los asfaltos.

2.5.6. Ensayo de Cantidad de Agua.

Los materiales asfálticos, con excepción de los asfaltos modificados, se especifican para ser libres de agua, esto debido a que el agua suaviza el material cuando este se calienta, creando una condición peligrosa.

2.6. Asfalto en Costa Rica.

En Costa Rica, el ente encargado de importar y vender asfalto es la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE), esta institución vende y distribuye el tipo de asfalto denominado AC-30, este asfalto es el que se usa en la actualidad para construcción de carreteras y otras obras.

El Cuadro 2.4 muestra las especificaciones técnicas que debe cumplir el asfalto en Costa Rica, tal y como se indican en el Decreto 26501-MRIC-MOPT Reglamento Técnico de Costa Rica RTCR 248:1997.

Cuadro 2.4. Especificaciones técnicas para el asfalto AC-30 que se utiliza en Costa Rica.

Propiedad	Valor	Unidad
Viscosidad, 60°C	3000±600	N s/m ²
Viscosidad, 135°C	350	mm ² /s
Penetración, 25°C	50	1/10 mm
Punto de inflamación	232	°C
Solubilidad en tricloroetileno	99,0	%

Fuente: (Decreto-26501-MEIC-MOPT, 1997)

2.7. Técnicas de análisis de laboratorio empleadas en la caracterización, determinación de oxidación y Energía Superficial en asfaltos.

En el área de la construcción y el diseño de nuevos materiales, el ingeniero necesita herramientas que en el menor tiempo brinde información y resultados confiables para la toma de decisiones y caracterización del material en cuestión.

En el área de los asfaltos, es de suma importancia la aplicación de las técnicas de caracterización, que se describen en este apartado, ya que, brindan información de manera rápida y confiable.

Así, se puede disponer de datos que permiten describir la calidad del asfalto, y poder conocer en una primera instancia los cambios físicos y químicos, a los que el asfalto se ha sometido, esto debido a factores ambientales o artificiales en un tiempo determinado.

Además, permiten determinar condiciones como lo es la oxidación del material, mediante la cuantificación de especies químicas, así como también el cálculo de propiedades específicas, como lo es la energía superficial de un material.

2.7.1. Termogravimetría (TGA).

La termogravimetría es una técnica que se utiliza como fundamento la medida de la variación de la masa cuando se someten las muestras a un rango de temperatura específico, esto en una atmósfera controlada, ya sea en la presencia de agentes oxidantes como lo es el aire o con nitrógeno si se desea una atmósfera inerte.

Para el estudio de materiales o subproductos que vienen del petróleo, la termogravimetría permite observar la descomposición y estabilidad térmica de la muestra en estudio (Kök, Varfolomeev, & Nurgaliev, 2018)

2.7.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

La calorimetría diferencial de barrido (DSC), es una técnica mediante la cual se desea observar cambios físicos en el material con las variaciones de la temperatura. Una muestra de masa conocida es calentada o enfriada y los cambios en su capacidad calórica se siguen como cambios en el flujo de calor (Venegas, 2017).

También se indican algunas aplicaciones importantes donde la calorimetría diferencial de barrido permite caracterizar y obtener información de utilidad para la ciencia en materiales, algunas de ellas son:

- Medidas de capacidad calorífica aparente (fenómenos de relajación estructural).
- Determinación de temperaturas de transformación o de transición como: transición vítrea, temperatura de transición ferro/paramagnética (temperatura de Curie), fusión, cristalización, sublimación, ebullición, descomposición, isomerización, transformaciones polimórficas, entre otras.
- Estabilidad térmica de materiales.
- Reacciones bioquímicas en donde se puede estudiar la transición molecular única de una molécula de una conformación a otra.
- Relajación de tensiones mecánicas, por ejemplo, cuando se realizan tratamientos térmicos de muestras luego de procesos de fabricación.

Para el caso específico de los ligantes asfálticos, esta técnica es de vital importancia, ya que para medir las temperaturas vítreas y de transición de fases que puede presentar el material y observar los cambios físicos y químicos asociados al efecto térmico en el ligante asfáltico (Castro López, Rondón Quintana, 2016).

2.7.3. Espectroscopía Infrarroja (FTIR).

Esta técnica de caracterización basa su principio en la interacción de la radiación infrarroja con la materia. Este método se realiza con un instrumento llamado espectrómetro infrarrojo (o espectrofotómetro), el cual produce un espectro infrarrojo donde se visualiza un gráfico de la absorbancia de luz infrarroja (o transmitancia), en donde en el eje vertical se muestra la frecuencia y la longitud de onda en el eje horizontal (Dufour, 2009).

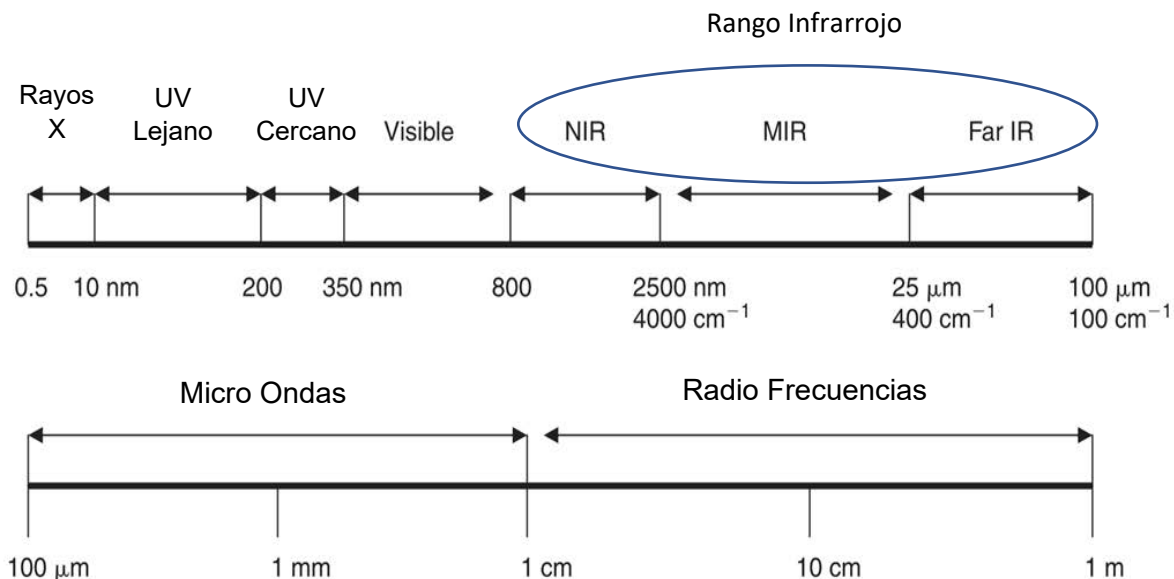


Figura 2.5. Regiones espectrales de interés para fines analíticos (Dufour, 2009)

Para la identificación de los grupos químicos que son característicos de obtenerse en procesos de oxidación es necesario conocer la longitud de onda característica para cada grupo funcional.

Además de los grupos químicos mencionados, la Figura 2.6 orienta mejor la manera de localizar en un espectro infrarrojo los diferentes grupos químicos.

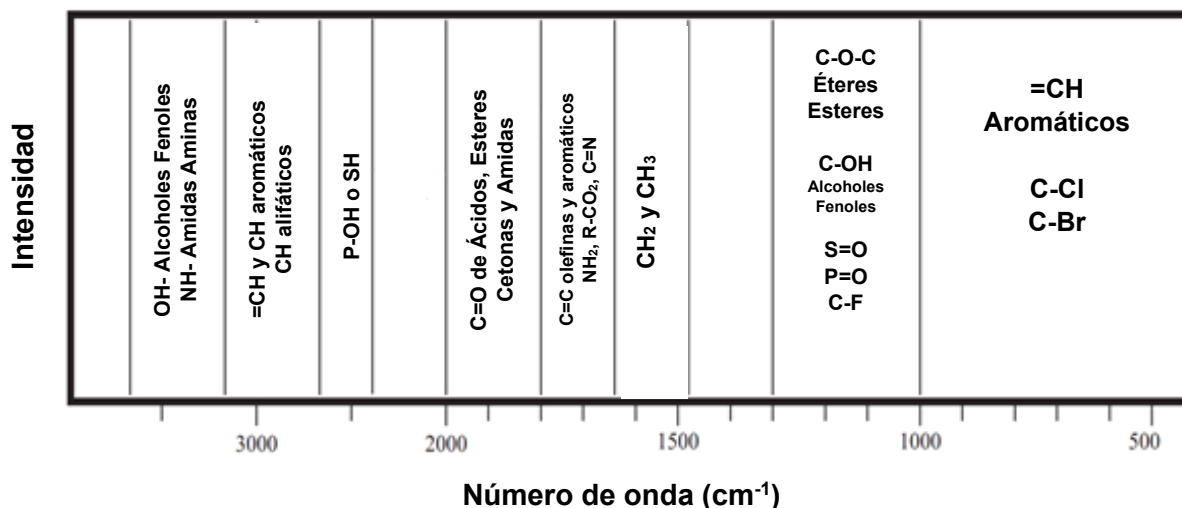


Figura 2.6. Regiones del espectro vibracional fundamental con algunas frecuencias de grupo características (Larkin, 2018)

Varios investigadores han estudiado la captación de oxígeno por las fracciones de asfalto genéricas y la formación de grupos funcionales que contienen oxígeno por reacción con el medio ambiente, permitiendo conocer y caracterizar los grupos funcionales que se generan en el proceso de oxidación (Abadie et al., 2009).

Los radicales libres se combinan con el oxígeno ambiental, causando la formación de oxidantes fuertes (es decir, radicales hidroxilos o perhidroxilo) y grupos oxigenados (es decir, cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos y tipos de 2-quinilol). Además, los grupos sulfóxidos surgen debido a la oxidación del azufre presente en el ligante asfáltico (Fernández-Gómez et al., 2014)

Para la cuantificación de la oxidación en este tipo de mezclas asfálticas o en los asfaltos por sí solos, en especial en donde se emplea el asfalto AC-30 o AC-20, se realiza la medición mediante la aplicación de la espectroscopia FTIR infrarrojo por transformada de Fourier, por sus siglas en inglés) o espectroscopia infrarroja. Así, la oxidación producida a causa de la capacidad de los rayos UV para crear radicales libres, acaba en la producción de anillos aromáticos y enlaces insaturados entre otras especies químicas, los cuales son monitoreados bajo esta técnica (Fernández-Gómez et al., 2014).

La forma en que se oxida el asfalto o el ligante asfáltico es vital para el ingeniero que diseña, ya que las propiedades fisicoquímicas cambian con el proceso de oxidación. El aumento de compuestos derivados de las reacciones de oxidación entre hidrocarburos y el oxígeno provocan endurecimiento y agrietamiento del ligante asfáltico, junto con otros agentes oxidantes como los sulfóxidos (Villegas-Villegas & Loria-Salazar, 2015).

Por tanto, la técnica de FTIR, permite de manera fácil y rápida identificar en el ligante asfáltico según su edad de oxidación o envejecimiento, la cantidad de compuestos oxidados que cambian las propiedades fisicoquímicas del asfalto o ligante asfáltico.

2.7.4. Goniometría.

La goniometría de contacto es un método para determinar el ángulo de contacto entre el interfaz de la muestra, usualmente líquido o vapor, y la interfaz de la superficie sólida o líquida. Dicho contacto es el resultado de las propiedades físicas de las superficies y de las interacciones intermoleculares cuando ambas partes se encuentran juntas. El contacto que se dé va a depender principalmente de la energía que posean las interfaces involucradas (Forch, Schonherr, & Jenkins, 2009) .

Cuando se utiliza una superficie plana, el ángulo de contacto es medido mediante una gota de líquido que sea apta para situarse en dicha superficie. Si el líquido es muy atraído por la superficie sólida, la gota se va a esparcir casi completamente por la superficie, lo que va a provocar que su ángulo de contacto sea casi igual a cero. En cambio, cuando hay una interacción desfavorable, el ángulo de contacto va a ser similar a 90° y cuando no hay interacción del todo, el ángulo va a ser mayor a 90° (Forch et al., 2009). Esto se puede apreciar en la Figura 2.7.

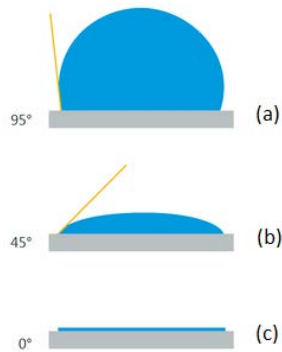


Figura 2.7. Ángulos de contacto de una gota de líquido en una superficie plana cuando hay : (a) mala interacción, (b) interacción intermedia y (c) buena interacción (Scientific Kruss, 2021)

Las mediciones de ángulo de contacto son comúnmente utilizadas para caracterizar superficies y estudiar diversos fenómenos como los mencionados anteriormente. Su medición es sencilla, sin embargo, depende de muchos factores como la preparación de la muestra, las condiciones del entorno y manipulación del equipo durante la medición. Tener un protocolo definido que regule la preparación y acondicionamiento de las muestras y las condiciones y procedimiento de medición dependiendo del tipo de superficie es vital para garantizar reproducibilidad de los datos en el laboratorio (Law & Zhao, 2015).

El ángulo de contacto mide las propiedades macroscópicas de la superficie sólida, no obstante, la interacción con el líquido está definida por las interacciones a nivel molecular microscópico. Por lo tanto, se recomienda complementar la caracterización de la superficie con técnicas como Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) o Microscopio Electrónico de Barrido (SEM) (Law & Zhao, 2015).

Además, la técnica de goniometría permite determinar la energía superficial de un material, de donde se puede obtener información relevante para determinar el daño por humedad al que se expone un material, como lo es el asfalto.

Capítulo 3. Metodología

Se debe establecer una metodología que acerque tanto al investigador como al profesional en Ingeniería al proceso de oxidación y exposición a condiciones ambientales del asfalto, realizando un equilibrio entre diversos aspectos físicos y químicos con la aplicación de técnicas para interpretar los cambios que ocurren en el material.

Para el presente estudio es importante indicar los materiales, equipos y el proceso empleado tanto para la preparación de las muestras, así como también para su respectivo análisis mediante las distintas técnicas experimentales.

De manera introductoria la Figura 3.1 muestra las diferentes etapas de desarrollo del estudio, desde la preparación de muestras hasta el respectivo análisis de los datos experimentales para la obtención del modelo matemático como producto final del estudio.



Figura 3.1. Etapas que componen el desarrollo del estudio.

3.1. Materiales.

Para el desarrollo del estudio se trabajó con muestras de asfalto del lote bajo el código interno del Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa (LanammeUCR) número M -2119-16, clasificado como AC-30. De dicho lote de asfalto se obtuvieron las muestras necesarias para la caracterización del material, así como también para las muestras que se fueron destinadas para la exposición al ambiente.

También se trabajó con las sustancias líquidas de agua, etilenglicol y formamida necesarias para la aplicación del ensayo de goniometría.

Dichos materiales fueron suministrados por el LanammeUCR. En los Cuadros 3.1 y 3.2 se indican las propiedades físicas y químicas de las sustancias empleadas en el estudio, además de la peligrosidad de cada sustancia.

Cuadro 3.1. Propiedades físicas y químicas de las sustancias utilizadas en el estudio.

Sustancia	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Densidad a 25°C (g/mL)
Asfalto	70,0-100,0	480,0	1,000
Agua	0,0	100,0	1,000
Etilenglicol	-13,0	197	1,116
Formamida	2,6	210,0	1,133

Cuadro 3.2. Propiedades físicas y químicas de las sustancias utilizadas en el estudio.

Sustancia	Peligrosidad
Asfalto	Inflamable
Agua	Peligrosa si ingiere en grandes cantidades
Etilenglicol	Causa vómito, náuseas y dolor de cabeza en caso de ingesta Causa vómito y náuseas en caso de ingesta
Formamida	Causa mareos en caso de inhalación por un tiempo prolongado

3.2. Equipos de laboratorio .

Los equipos empleados para el procesamiento de las muestras y la correspondiente obtención de datos experimentales forman parte del Laboratorio de Pavimentos y Materiales del Área de Transportes y Pavimentos LanammeUCR.

El Cuadro 3.3 muestra los equipos utilizados en el procesamiento de muestras y obtención de resultados del presente estudio.

Cuadro 3.3. Equipos utilizados para el procesamiento de muestras del estudio.

Equipo	Fabricante
Balanza analítica	Ohaus
Horno de convección	Humboldt
Espectroscopio Infrarrojo	Thermo Fisher Scientific
Analizador termogravimétrico	TA Instruments
Calorímetro diferencial de barrido	TA Instruments
Goniómetro	Ramé-Hart

3.3. Caracterización del asfalto a utilizar en el estudio.

Para la caracterización del asfalto, se aplicaron las técnicas de espectroscopía infrarrojas (FTIR), termogravimetría (TGA) y calorimetría Diferencial de Barrido (DCS), con el objetivo de conocer en específico ciertas características de interés del material con el que se trabajaría en el estudio, necesarias para comprender cómo la exposición a factores ambientales afecta el proceso de oxidación y su relación con el daño por humedad.

A continuación, se describe el proceder con cada técnica.

3.3.1. Termogravimetría (TGA).

Esta técnica se aplicó con la finalidad de conocer el comportamiento del asfalto ante el efecto de la temperatura y observar a qué temperaturas se presentan las pérdidas más importantes del material.

Para dicha técnica fue necesario usar una pequeña muestra del asfalto para aplicar el ensayo que tuvo una duración de 1,5 horas.

En las Figuras 3.2 y 3.3 se observa el equipo utilizado y una muestra antes de introducirla en el equipo para su análisis.



Figura 3.2. Equipo utilizado para aplicar la técnica de termogravimetría.

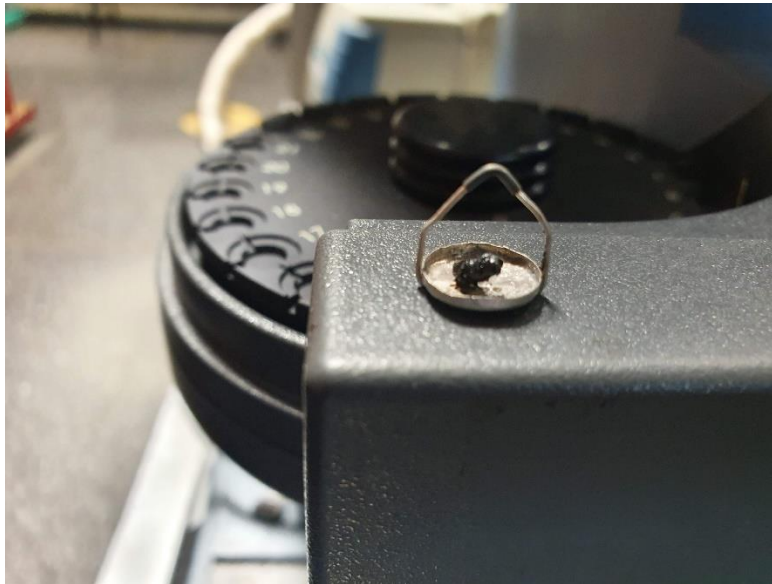


Figura 3.3. Muestra de asfalto lista para ser analizada mediante la técnica de termogravimetría.

Además, mediante la aplicación del ensayo de Termogravimetría (TGA) a una muestra de asfalto sin sufrir alguna exposición a factores que alteraran su composición química y su aspecto físico, el asfalto fue sometido a un cambio gradual de temperatura que partió desde los 0 °C hasta alcanzar una temperatura de 900 °C, la tasa de cambio de temperatura fue 10 °C/min bajo la presencia de una atmósfera inerte.

La Figura 3.4 muestra la curva de descomposición del asfalto obtenido para el asfalto utilizado en el presente estudio.

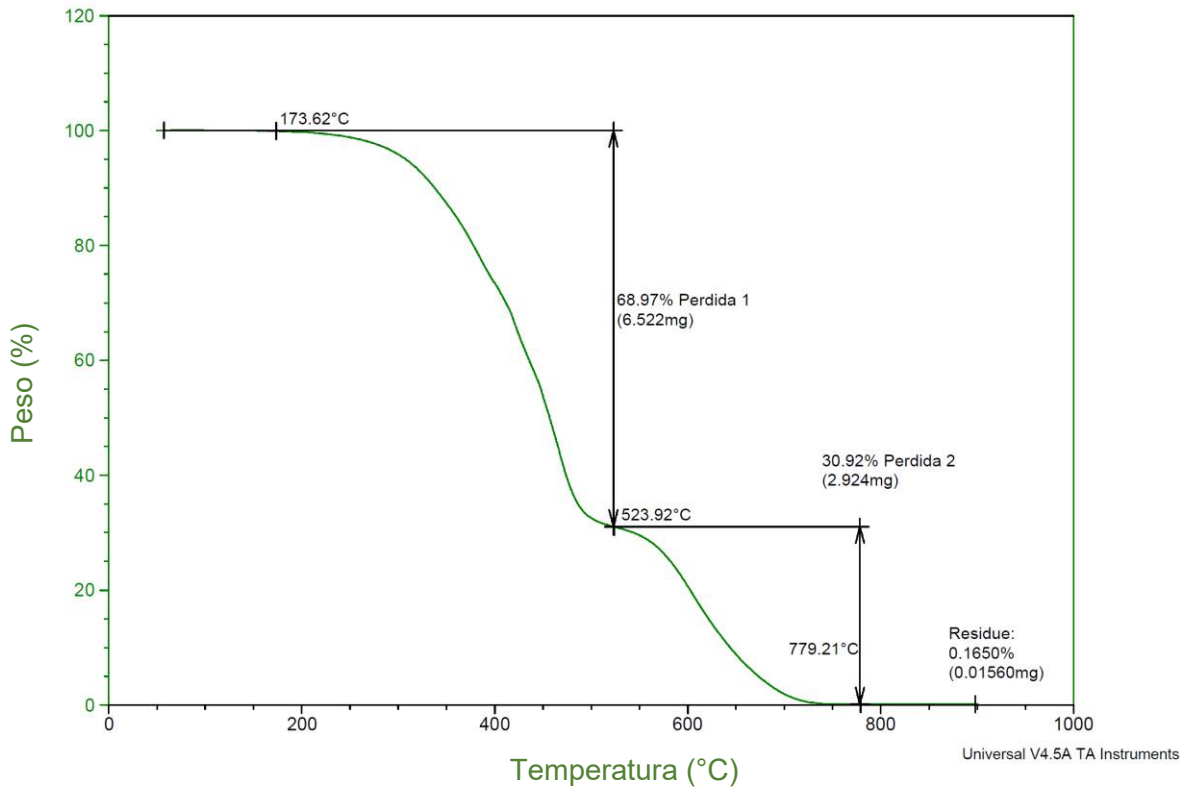


Figura 3.4. Curva de descomposición del asfalto al ser sometido a un intervalo de temperatura de 0 °C a 900 °C.

De la curva que se muestra en la Figura 3.4 se puede apreciar como el asfalto empieza a sufrir la pérdida más importante a una temperatura de 173,62 °C, donde este se extiende hasta alcanzar la temperatura cercana a los 500 °C.

Dicho comportamiento indica que fue necesaria una cantidad importante de energía para que el asfalto empezara a dar señales de afectación a nivel estructural, esto es muestra de que el asfalto es un material que se tiene que someter a temperatura superiores a 400 °C para afectar su estabilidad.

No obstante, posterior a la temperatura de 523,92 °C, se vuelve producir una segunda pérdida de material, lo que permite evidenciar que una vez que se ve afectada de manera importante parte del material, una temperatura más alta provoca que aquellas estructuras que no fueron afectadas inicialmente terminen de descomponerse, y lo más importante al

ser una pequeña cantidad de masa el intervalo de temperatura que fue requerido para terminar el proceso de descomposición fue menor.

A manera de ilustrativa, la Figura 3.5 muestra una fotografía de la muestra antes de ser introducida al equipo de termogravimetría y otra fotografía al finalizar el ensayo, en donde solo quedan las cenizas de la muestra de asfalto.



Figura 3.5. Muestra de asfalto antes y al finalizar el ensayo de termogravimetría.

De esa manera el según ciclo de descomposición para el asfalto se desarrolla desde los $523,92^{\circ}\text{C}$ hasta alcanzar una temperatura de $779,21^{\circ}\text{C}$.

Además, se concluye que la estabilidad térmica del asfalto utilizado en el estudio se empieza a ver afectada al exponer el material a una temperatura superior a los 173°C , donde además se obtiene que el intervalo de descomposición del asfalto es de $173,62^{\circ}\text{C}$ a los $779,21^{\circ}\text{C}$.

3.3.2. Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Al aplicar la calorimetría diferencial de barrido al asfalto en estudio permitió realizar un análisis para determinar la temperatura de transición vítrea del material de manera experimental para ser comparada con la indicada en la literatura.

Además de poder analizar otras transformaciones estructurales o cambios que sobre el material conforme es sometido a un calentamiento.

Para ello se utilizó una muestra de asfalto de $8,6\text{ mg}$, misma que fue colocada en el compartimento que se indica en la Figura 3.6, donde se destaca que siempre se debe de utilizar un porta muestras de referencia para ejecutar el ensayo de manera satisfactoria.

También se aclara que el ensayo fue realizado con una capucha cerrada, donde la muestra fue encapsulada con la ayuda del instrumento que se muestra en la Figura 3.7.



Figura 3.6. Compartimento donde se coloca las muestras a analizar y compartimento con el porta muestras de referencia y la muestra a analizar.

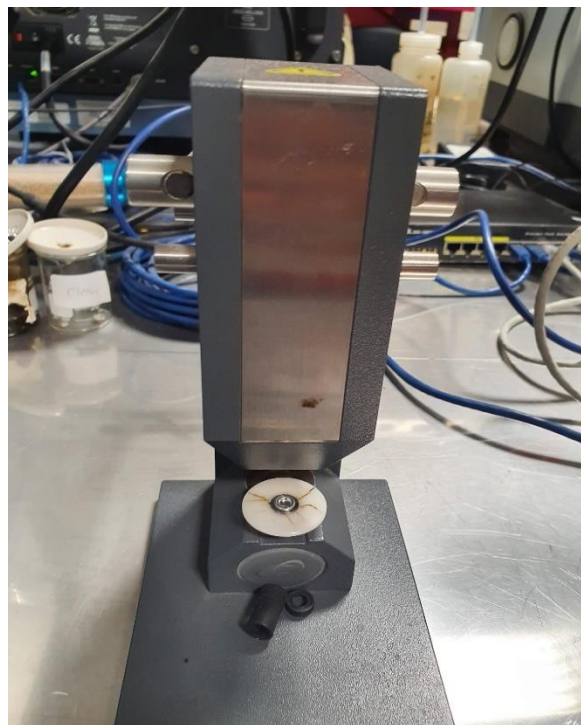


Figura 3.7. Equipo utilizado para encapsular la muestra y aplicar el ensayo mediante capucha cerrada.

Para conocer la transición de fases y determinar la temperatura vítrea del material, mediante la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC), el asfalto se sometió una serie de ciclos de temperatura a fin de obtener la respectiva curva de que determina las propiedades de interés, donde se realizó un borrado térmico para posteriormente analizar el comportamiento del material al someterlo a rampas de temperatura que abarcaron los ciclos de 10 °C/min a 150 °C/min, 10 °C/min a -30 °C/min y por último de 5 °C/min a 150 °C/min, a fin de obtener la curva de la Figura 3.8.

En la Figura 3.8 se muestra la curva generada al contrastar el flujo el calor contra la temperatura a la que fue expuesta la muestra de asfalto.

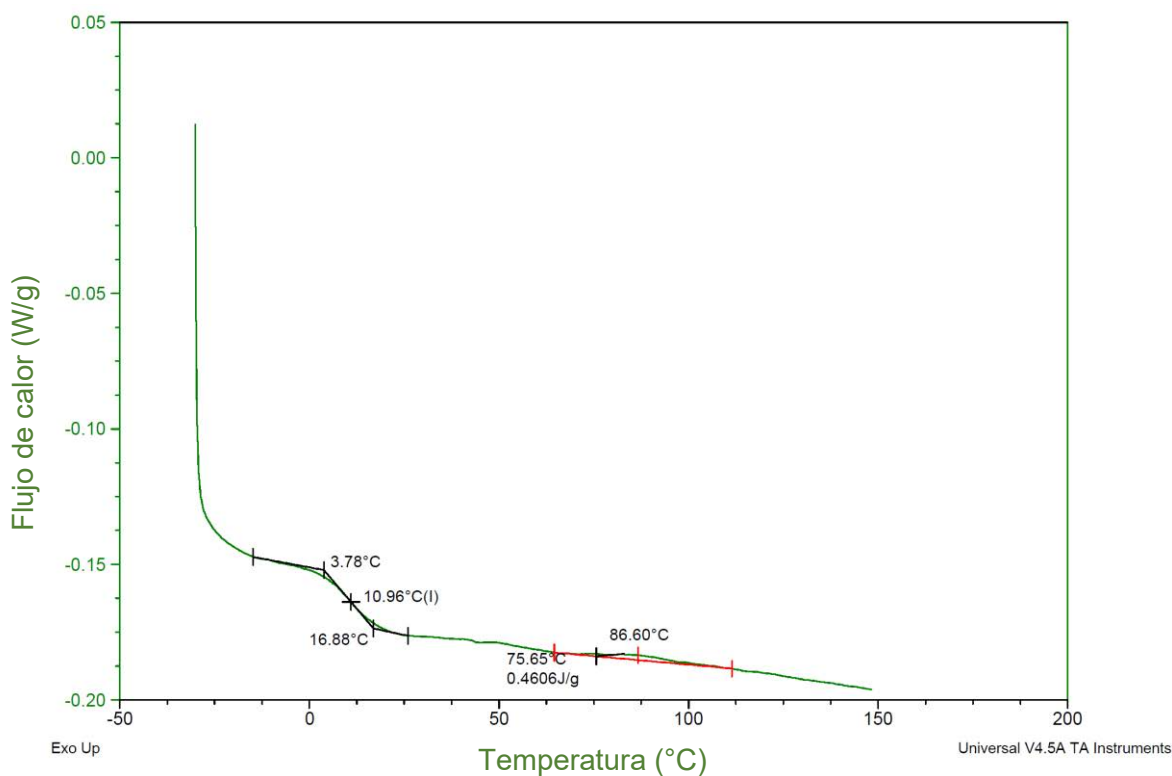


Figura 3.8. Curva de transición de fases para el asfalto utilizado en el estudio.

De la Figura 3.8 se puede observar que el comportamiento de la transición de fases en un intervalo que comprende desde los 3,78 °C hasta los 16,88 °C presenta la temperatura de transición vítrea, en específico a los 10,96°C.

Donde el punto de la temperatura de transición vítrea se aprecia la liberación de energía que permite que pequeños cristales se formen en el asfalto a fin de comenzar a buscar un arreglo estructural más rígido conforme se aplica más temperatura.

Por otro lado, de manera especial, se puede apreciar cómo es hasta alcanzar temperaturas cercanas a los 100 °C, en específico en el intervalo que va desde los 75,65 °C a los 86,60 °C, donde se aprecia una liberación de energía con un valor de 0,4606 J/g, lo cual indica que se presentó una reorganización de la estructura del asfalto, por ende, se alcanzó un estado sólido más estable y en el cual no se podrían presentar más cambios de fase, aunque se siga aumentando la temperatura.

Por lo tanto, a nivel de caracterización del asfalto se obtiene que el asfalto solo presenta dos puntos en los cuales se marca una transición de fases, a saber, en los intervalos de 3,78 °C a 16,88 °C y 75,65 °C a los 86,60 °C, los cuales responden a reorganización estructural más estable y rígida.

Además de obtener una temperatura de transición vítrea experimental del asfalto de 10,96 °C, un valor aceptable para los cementos asfálticos AC-20 o incluso un AC-10 donde se reportan en promedio valores de temperatura de transición vítrea de 12,75 °C.

3.4. Preparación de muestras de asfalto para exposición ambiental.

La preparación de las muestras fue un proceso de baja complejidad. Para ello en un horno de convección se colocó un recipiente de metal con asfalto, a fin de que el material estuviese fluido y pudiese ser vertido en los moldes requeridos para el estudio.

El proceso de vertido del asfalto en los moldes requiere de mucha precisión y rapidez, debido a que se necesita que la muestra de asfalto a colocar no superará una masa de 1 g por cada cavidad de los moldes. Además de evitar que el asfalto se enfríe mientras se realiza el vertido correspondiente en los moldes.

Una vez que se identificaba que el asfalto se enfriaba, el recipiente se volvía a colocar en el horno hasta alcanzar de nuevo una consistencia que permitiera verterlo sin problema en los moldes.

En total se utilizaron 8 moldes de silicón con siete cavidades cada una, para obtener un total de 56 muestras de asfaltos para el desarrollo del estudio, es importante destacar que

una vez que se vertió el asfalto en los moldes, estos se dejaron enfriar a fin de que la consistencia del asfalto se tornará sólida.

En la Figura 3.9 se muestra una fotografía de los moldes una vez que se vertió el asfalto y el mismo se enfrió lo suficiente para poder ser transportados a la estación experimental.

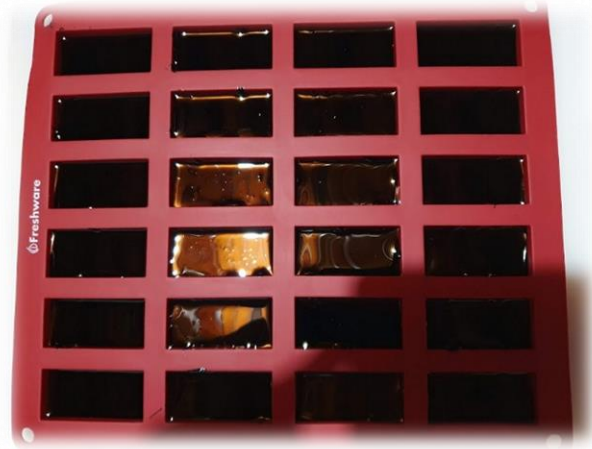


Figura 3.9. Molde con asfalto después de ser enfriado.

3.5. Exposición ambiental de las muestras de asfalto.

Una vez que el asfalto de los moldes se enfrió, se procedió a trasladar los moldes a la estación experimental donde las muestras serían expuestas a factores ambientales como la radiación ultravioleta y la humedad.

Las muestras fueron expuestas al ambiente por 4 meses, donde cada cierto tiempo se retiraba un lote de 7 muestras para ser resguardadas en una caja donde se aislaban de los efectos ambientales indicados en el párrafo anterior.

En específico, las muestras se retiran en 8 periodos, a saber, a los 7 días, 15 días, 22 días, 30 días, 45 días, 60 días, 90 días y a los 120 días, para finalizar los 4 meses de exposición.

Por haber finalizado dicha etapa de exposición ambiental del asfalto, se procedió a comenzar con el análisis de las muestras en el laboratorio y la correspondiente recopilación de datos.

En la Figura 3.10 se muestra una fotografía de la estación experimental donde se colocaron las muestras durante 4 meses para ser expuestas al ambiente.



Figura 3.10. Estación experimental para la exposición de muestras a los distintos factores ambientales.

3.6. Análisis de los datos experimentales.

Una vez listas las muestras, se aplicaron las siguientes técnicas para obtener los datos experimentales necesarios para obtener el insumo necesario para la discusión de los resultados.

Donde para cada muestra se caracterizó y analizó según los diferentes tiempos en los cuales las muestras estuvieron expuestas al ambiente.

Las técnicas aplicadas se describen en las siguientes secciones.

3.6.1. Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

El objetivo de aplicar esta técnica en la caracterización del asfalto fue indicar los valores iniciales de algunos índices de compuestos químicos presentes en el asfalto, los cuales son importantes para analizar el comportamiento del respectivo proceso de oxidación de asfalto una vez que fue sometido a la interacción con el ambiente.

A continuación, las Figuras 3.11 y 3.12 muestran el equipo utilizado que para el análisis de las muestras y el lugar de análisis de estas.



Figura 3.11. Equipo utilizado para la aplicación de la técnica de Espectroscopia Infrarroja (FTIR).



Figura 3.12. Muestra lista para ser analizada mediante la técnica de Espectroscopia Infrarroja.

Para determinar los índices iniciales, mediante el ensayo de espectroscopía infrarroja (FTIR), se obtuvo un espectro al cual se le cuantificó el área de cada una de las curvas que son características a los grupos funcionales sulfóxidos, carbonilos y los compuestos que poseen dobles enlaces entre átomos de carbono presentes en el asfalto, los cuales se espera observar en el intervalo que va de los números de onda de valor 1700 cm^{-1} a 1300 cm^{-1} .

La Figura 3.13 muestra el espectro obtenido para el asfalto antes de ser sometido a los efectos de los factores de radiación ultravioleta y humedad del ambiente.

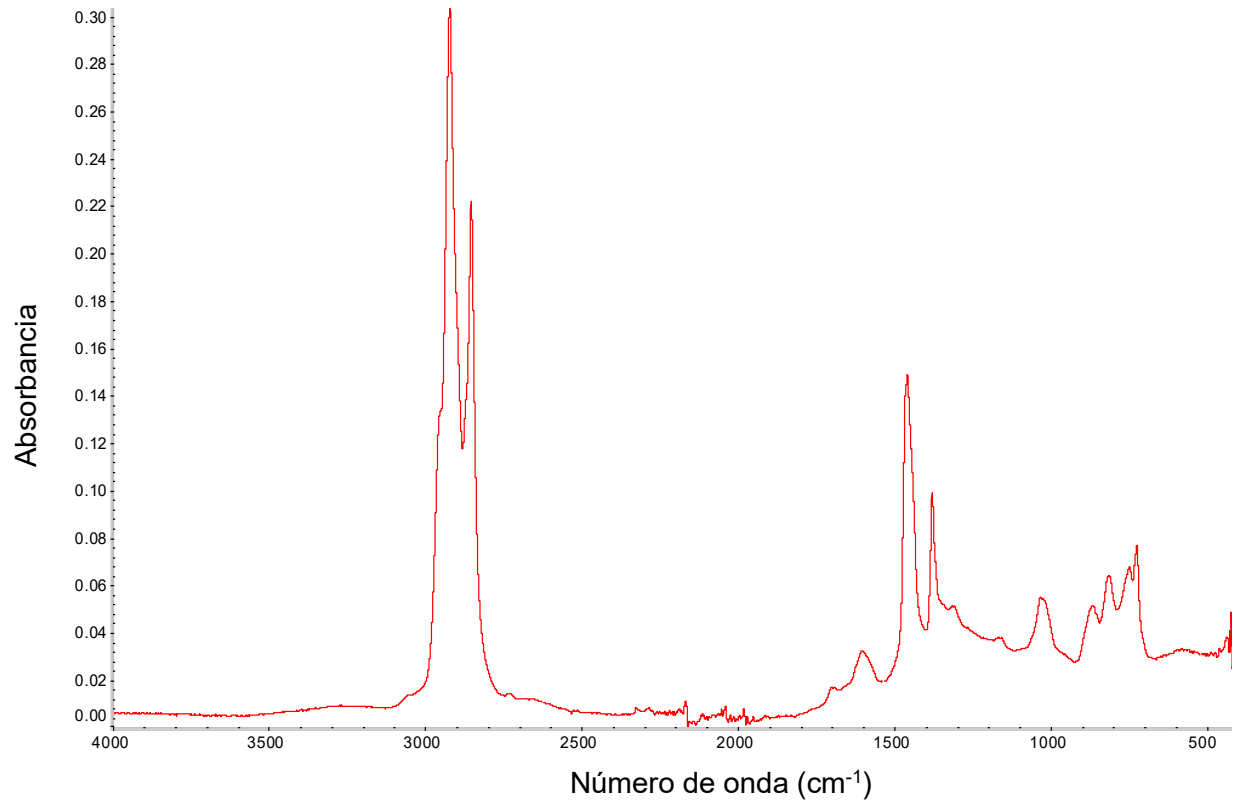


Figura 3.13. Espectro obtenido mediante el ensayo de FTIR del asfalto antes de ser sometido a factores ambientales.

Y la Figura 3.14 muestra el espectro obtenido para el asfalto una vez que finalizó el proceso de exposición de 120 días a los efectos de los factores de radiación ultravioleta y humedad del ambiente.

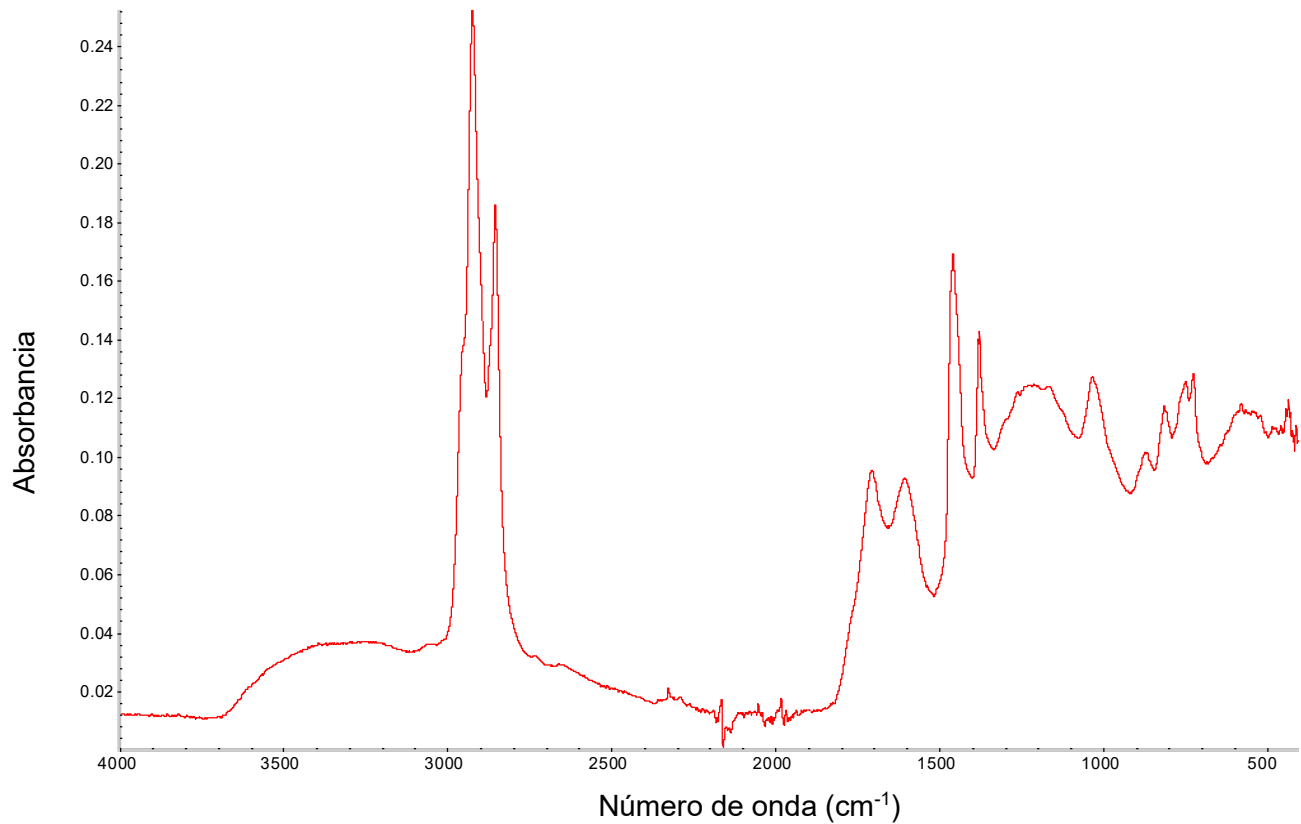


Figura 3.14. Espectro obtenido mediante el ensayo de FTIR del asfalto al finalizar el período de 120 días de ser sometido a factores ambientales.

Una vez interpretado y cuantificado las áreas del espectro se obtuvieron los índices de oxidación de los grupos funcionales sulfóxidos, carbonilos y dobles enlaces entre átomos de carbono.

Los índices de oxidación corresponden a la cuantificación del área bajo la curva de cada señal de interés, los cuales se determinan mediante las ecuaciones que se describen seguidamente para el grupo funcionales sulfóxidos, carbonilos y alqueno o dobles enlaces entre átomos de carbono, respectivamente, además de la cuantificación total de estos índices en el espectro en general, es decir la totalidad de los índices:

$$\text{Índice Sulfóxido} = \frac{A_{1050}}{\text{Total}} \quad (3.1)$$

Donde:

A₁₀₅₀: corresponde al área de la señal características del grupo sulfóxido en un espectro.

Total: corresponde a la suma de áreas de señales de los grupos oxidantes en un espectro.

$$\text{Índice Carbonilo} = \frac{A_{1700}}{\text{Total}} \quad (3.2)$$

Donde:

A₁₇₀₀: corresponde al área de la señal características del grupo carbonilo en un espectro.

Total: corresponde a la suma de áreas de señales de los grupos oxidantes en un espectro.

$$\text{Índice Alqueno} = \frac{A_{1600}}{\text{Total}} \quad (3.3)$$

Donde:

A₁₀₅₀: corresponde al área de la señal características del grupo sulfóxido en un espectro.

Total: corresponde a la suma de áreas de señales de los grupos oxidantes en un espectro.

$$\text{Total} = A_{3050} + A_{2900} + A_{2800} + A_{1600} + A_{1450} + A_{1300} + A_{1030} + A_{870} + A_{810} + A_{750} \quad (3.4)$$

Donde:

A₃₀₅₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 3050 cm⁻¹.

A₂₉₀₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 2900 cm⁻¹.

A₂₈₀₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 2800 cm⁻¹.

A₁₆₀₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 1600 cm⁻¹.

A₁₄₅₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 1450 cm⁻¹.

A₁₃₀₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 1300 cm⁻¹.

A₁₀₃₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 1030 cm⁻¹.

A₈₇₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 870 cm⁻¹.

A₈₁₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 810 cm⁻¹.

A₇₅₀: corresponde al área de la señal ubica alrededor de 750 cm⁻¹.

Por lo que empleando las ecuaciones anteriores y al cuantificar las áreas del espectro mostrado en la Figura 3.13, se obtiene los índices de oxidación de partida o iniciales para el asfalto antes de ser expuesto a los factores ambientales.

Cuadro 3.4. Índices de los grupos funcionales sulfóxidos, carbonilos y dobles enlaces entre átomos de carbono presente en el asfalto antes de ser expuesto a los factores ambientales.

Índice	Valor
Carbonilos (C=O)	0,1492
Sulfóxidos (S=O)	0,0030
Doble enlace carbono (C=C)	0,0034
Total	20,8000

Como se puede apreciar en el Cuadro 3.4, se detecta en el asfalto antes de ser expuesto al ambiente, la presencia de los grupos químicos de interés y actores principales para analizar el proceso de oxidación, los cuales podrían aumentar conforme el asfalto avance en su proceso de oxidación a través del tiempo que se encuentre a la exposición ambiental.

Así pues, al aplicar esta técnica de caracterización, se comprueba que el asfalto que proviene de las plantas productoras de este material presenta una base inicial de los índices de los grupos químicos de interés necesarios para comprender el proceso de oxidación del asfalto.

Por otra parte, a las 56 muestras que se sometieron a exposición ambiental, se tomaron 4 de ellas por cada período de exposición, así un total de 32 muestras se analizaron mediante esta técnica a fin de obtener los respectivos espectros y observar el proceso de oxidación del asfalto.

Donde a los espectros con ayuda del software OMNIC SPECTRA se cuantificó las áreas de las señales de interés para obtener los índices de los compuestos carbonilo, sulfóxidos y los referentes a los grupos alquenos presentes en el asfalto.

3.6.2. Goniometría.

Las restantes 24 muestras de asfalto sometidas a exposición ambiental se analizaron bajo la técnica de goniometría, en la cual a cada período de exposición se le aplicaron 10 mediciones con tres líquidos de referencia, correspondientes a agua, etilenglicol y formamida.

Es decir, por cada período de exposición se contaba con tres muestras de asfalto para realizar 10 mediciones al ángulo de contacto que se producía entre la gota del líquido de referencia y la superficie del asfalto.

Para tales efectos se utilizó el equipo que muestra en la Figura 3.15, donde también en la Figura 3.16 se ilustra como se ven las gotas en la superficie del asfalto antes de ser medidas por parte del equipo.

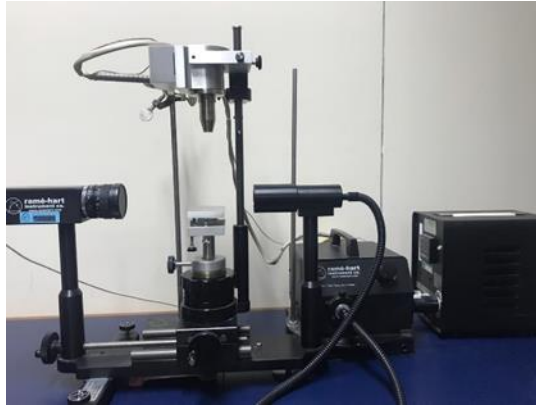


Figura 3.15. Goniómetro.

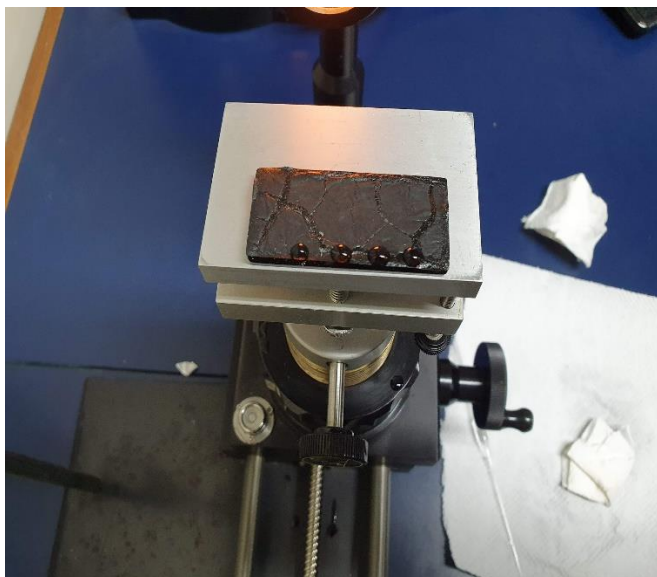


Figura 3.16. Gotas de agua sobre una muestra de asfalto antes de ser medidas por el Goniómetro.

Una vez que la muestra estaba lista para ser medida, mediante una cámara de alta definición y una lámpara incandescente ubicada al frente de la cámara, se toma una fotografía de la gota sobre la superficie, lo indicado se puede apreciar en la Figura 3.17.

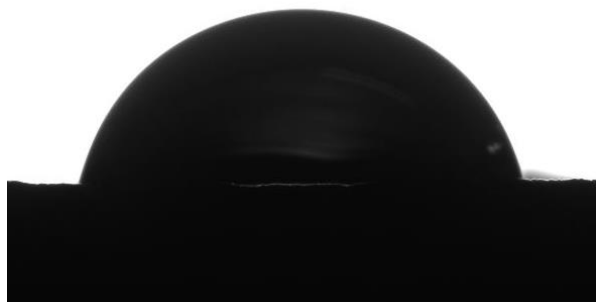


Figura 3.17. Fotografía de una gota de agua sobre la superficie del asfalto captada por el goniómetro.

Al tener lista una fotografía como que se muestra en la Figura 3.17 con ayuda del software DROPImage Advanced y la herramienta de cálculo de ángulo contacto del software, se mide el respectivo ángulo de contacto que forma la gota del líquido con la superficie del asfalto y se tabulan los datos obtenidos.

A manera de ejemplo la Figura 3.18 muestra como el software delimita ciertos límites para calcular el ángulo de contacto.

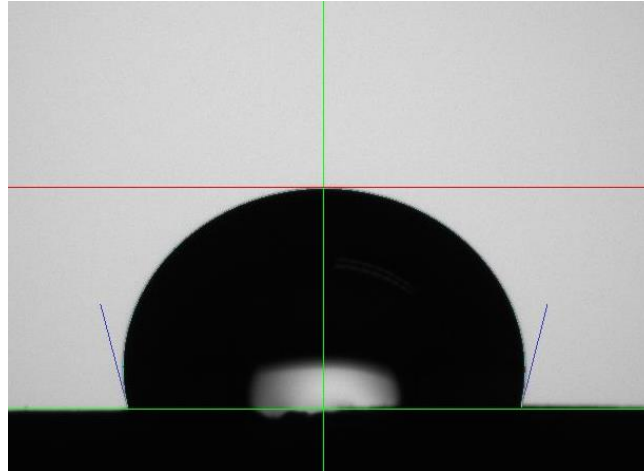


Figura 3.18. Límites que indica el software DROPImage Advanced para el cálculo del ángulo contacto.

Por lo que posterior a obtener los respectivos ángulos de contacto se procede a la determinación de la energía superficial y sus componentes, las cuales son indispensables para determinar el índice de daño por humedad.

Además, es necesario resolver la matriz mostradas en la ecuación 3.5, requerida para la obtención de las componentes dispersiva, ácida y básica como su solución.

$$\begin{array}{cccc}
 0.1282705 & 0.2214906 & 0.0868758 & 1 + \cos \theta_{\text{Agua}} \\
 0.2334821 & 0.0523742 & 0.2716334 & 1 + \cos \theta_{\text{Etilenglicol}} \\
 0.2057439 & 0.0481526 & 0.2795019 & 1 + \cos \theta_{\text{Formamida}}
 \end{array} \quad (3.5)$$

Donde:

θ_{Agua} : corresponde al ángulo de contacto formado por una gota de agua con la superficie del asfalto, rad.

$\theta_{\text{Etilenglicol}}$: corresponde al ángulo de contacto formado por una gota de etilenglicol con la superficie del asfalto, rad.

$\theta_{Formamida}$: corresponde al ángulo de contacto formado por una gota de agua con la superficie del asfalto, rad.

Las ecuaciones empleadas para el cálculo de las variables mencionadas se indican a continuación:

$$\gamma^{LW} = (S_1)^2 \quad (3.6)$$

Donde:

γ^{LW} : corresponde a la componente dispersiva de la energía superficial, J/m².

S_1 : corresponde a la solución 1 que se obtiene de al resolver la matriz de la ecuación 3.5.

$$\gamma^+ = (S_2)^2 \quad (3.7)$$

Donde:

γ^+ : corresponde a la componente ácida de la energía superficial, J/m².

S_2 : corresponde a la solución 2 que se obtiene de al resolver la matriz de la ecuación 3.5.

$$\gamma^- = (S_3)^2 \quad (3.8)$$

Donde:

γ^- : corresponde a la componente básica de la energía superficial, J/m².

S_3 : corresponde a la solución 3 que se obtiene de al resolver la matriz de la ecuación 3.5.

$$\gamma^{TOTAL} = \gamma^{LW} + 2\sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (3.9)$$

Donde:

γ^{TOTAL} : corresponde a la energía superficial, J/m².

γ^{LW} : corresponde a la componente dispersiva de la energía superficial, J/m².

γ^+ : corresponde a la componente ácida de la energía superficial, J/m².

γ^- : corresponde a la componente básica de la energía superficial, J/m².

Una vez que se obtiene los valores para la energía superficial y sus componentes, se tiene los insumos necesarios para el cálculo del índice de daño por humedad en asfalto, el cual corresponde al trabajo de adhesión entre el asfalto y el agregado e indica como la humedad afecta la propiedad ligante del asfalto en la mezcla asfáltica.

La siguiente expresión muestra cómo se calcula el trabajo de adhesión y por ende el índice de daño por humedad.

$$W_{AB} = 2\sqrt{21.8\gamma^{LW}} + 2\sqrt{10\gamma^+} + 2\sqrt{65\gamma^-} \quad (3.10)$$

Donde:

W_{AB} : corresponde al trabajo de adhesión entre el asfalto y el agregado, J/m².

γ^{LW} : corresponde a la componente dispersiva de la energía superficial, J/m².

γ^+ : corresponde a la componente ácida de la energía superficial, J/m².

γ^- : corresponde a la componente básica de la energía superficial, J/m².

3.7. Aplicación de herramientas estadísticas para la formulación del modelo.

Para la obtención del modelo matemático, se empleó el software R Studio, mediante el cual se aplicaron una serie de pruebas y herramientas estadísticas y de análisis de datos de suma importancia para la obtener el modelo matemático, que permita relacionar los índices de oxidación con el indicador de daño por humedad del asfalto, además de brindar el respectivo sustento técnico al producto esperado a obtener.

Así pues, se siguió el procedimiento que se muestra en la Figura 3.19.

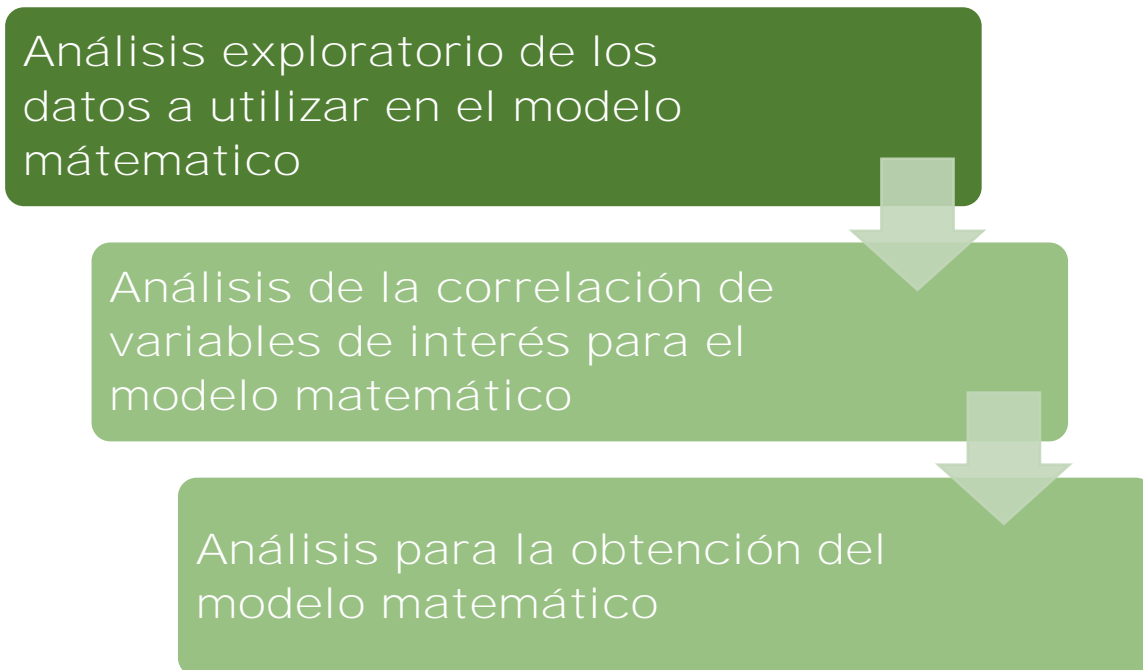


Figura 3.19. Proceso por seguir para la obtención del modelo matemático que permita relacionar los índices de oxidación con el indicador de daño por humedad en asfalto.

De manera específica, para el análisis exploratorio de los datos utilizados en el modelo matemático, se procedió con el análisis del comportamiento de los datos a fin de determinar si existen datos puntuales que pudieran afectar la elaboración del modelo o, como se conocen en el campo del análisis de datos, como valores extremos. Los cuales pudieran inducir a un subajuste o sobre ajuste del modelo matemático y, por supuesto, aplicar las respectivas pruebas de normalidad que validen los datos con los que se trabajarán.

Una vez finalizado el análisis exploratorio, se aplica una matriz de correlación, la cual permite observar la respectiva correlación que existe entre cada una las diferentes variables de interés para la construcción del modelo matemático, y poder discernir si existe alguna variable que no aportaría de manera significativa al modelo matemático.

Al tener en cuenta la correlación de variables, se tienen el insumo necesario para proceder a la determinación de las diferentes combinaciones de variables que pueden formar parte de la modelación y, por ende, las diferentes propuestas de modelos a obtener, de entre los cuales se debe de elegir el modelo que mejor represente la correlación de las variables y

por ende cumplir con el objetivo de relacionar los índices de oxidación con el indicador de daño por humedad que presenta el asfalto.

En vista de lo expuesto, el modelo matemático permitirá brindar una relación entre el índice de daño por humedad con los índices de oxidación de los grupos funcionales sulfóxido, carbonilo y alqueno que presenta el asfalto.

Lo anterior, mediante la aplicación de un modelo de regresión múltiple, esto de acuerdo con la cantidad de datos a analizar, los cuales proviene de aplicar las técnicas de espectroscopía infrarroja y goniometría, por triplicado a las muestras de asfalto según el tiempo de exposición ambiental a las que fueron sometidas.

Todo lo descrito anteriormente, con el objetivo de obtener una herramienta que a partir de la oxidación del asfalto se pueda estimar el daño por humedad al que está expuesto el asfalto.

Capítulo 4. Oxidación del asfalto por exposición a factores ambientales

En el desarrollo y mejoramiento de nuevos ligantes asfálticos y mezclas asfálticas, es de suma importancia conocer las principales respuestas a los factores ambientales a los que se expone el material, una de ellas es la oxidación de los enlaces que componen los hidrocarburos, o también conocido como proceso envejecimiento.

Así pues, conocer esta perspectiva química, brinda un complemento para entender la afectación de los factores ambientales en el asfalto, así como encontrar nuevas herramientas para mejorar el desempeño del material en estudio.

Para efectos del estudio del proceso de envejecimiento, se sometieron muestras de asfalto a la exposición ambiental por un período de cuatro meses, a fin de observar la evolución del proceso de oxidación mediante la cuantificación de los índices de los grupos funcionales sulfóxido, carbonilo y el doble enlace entre átomos de carbono.

4.1. Cuantificación de la totalidad de los índices de oxidación.

Como parte importante para comprender el proceso de oxidación o envejecimiento del asfalto, se debe analizar cómo el total o la totalidad de los índices de los grupos químicos de interés se comportan a lo largo del tiempo en que el asfalto fue expuesto a las condiciones naturales.

Para ello, posterior a la cuantificación de los respectivos espectros obtenidos mediante el ensayo de espectroscopía infrarroja (FTIR) y, por ende, la obtención de los índices de interés, los mismo se procedieron a graficar.

En la Figura 4.1 se muestra el comportamiento de la totalidad de los índices que caracterizan el proceso de oxidación, en este caso, la oxidación del asfalto por un período de cuatro meses.

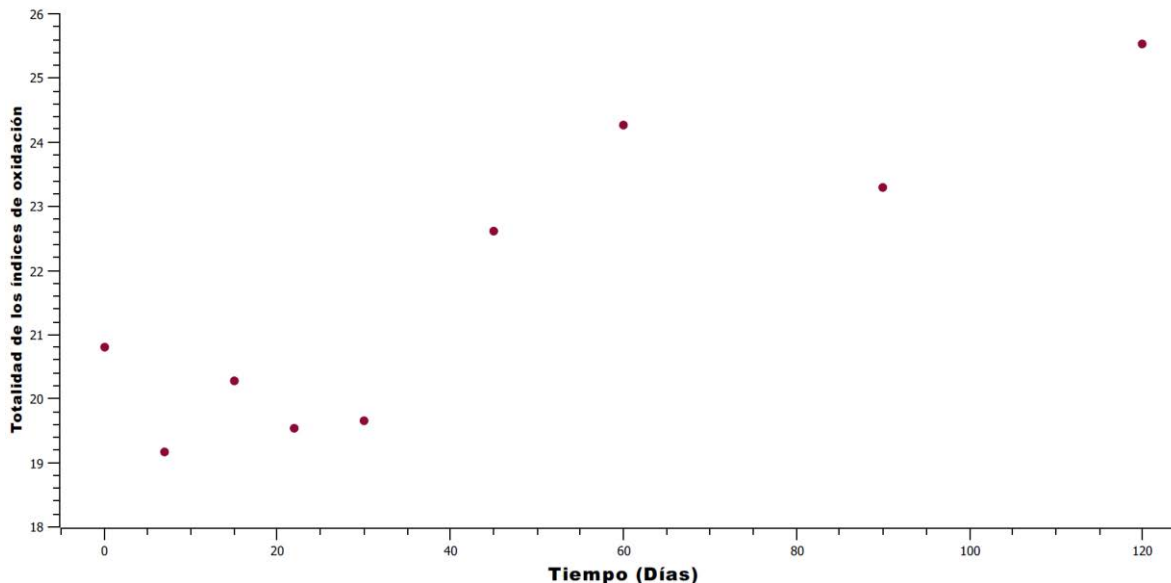


Figura 4.1. Comportamiento de la totalidad de los índices de oxidación del asfalto durante un período de 120 días.

Como se aprecia en la Figura 5.1, conforme avanzó el tiempo de exposición a factores ambientales, tales como la humedad ambiental y la radiación ultravioleta, la totalidad de los índices de los grupos que caracterizan el proceso de oxidación fue en crecimiento.

Este comportamiento es esperable, ya que, al exponer el asfalto al ambiente, este entra en contacto con otros elementos y compuestos, por ejemplo, el oxígeno y el agua que modifican la composición química del asfalto original al reaccionar con la diversidad de especies químicas que se pueden encontrar en el material en cuestión.

Así pues, mediante diversas reacciones químicas se propicia que aumentan la cantidad de compuestos que poseen como grupo funcional al grupo carbonilo, sulfóxido o el aumento en la cantidad de grupos alqueno en el asfalto.

Por lo tanto, el proceso de oxidación o envejecimiento del asfalto se desarrolló de la manera esperada, es decir, donde se observó la aparición y el aumento de aquellas especies químicas que se pueden encontrar durante la oxidación natural del asfalto, como lo son los grupos funcionales sulfóxido, carbonilo y alqueno.

A fin de comprender más a fondo la oxidación y la cuantificación de las especies químicas que son características y representativas del proceso de oxidación, en los siguientes apartados se amplía cada grupo funcional y su respectivo comportamiento.

A manera complemento a lo mostrado en la Figura 4.1, la Figura 4.2 muestra el avance del proceso de oxidación del asfalto durante 120 días, mediante el aumento de los diferentes picos de los espectros obtenidos mediante la aplicación de la técnica de espectroscopía de infrarroja , los cuales son cuantificados para obtener los índices que se analizarán en los siguientes apartados.

Donde en la Figura 4.2 la línea azul representa el asfalto sin comenzar el proceso de oxidación y la línea roja el asfalto una vez que finalizó el proceso de oxidación a los 120 días.

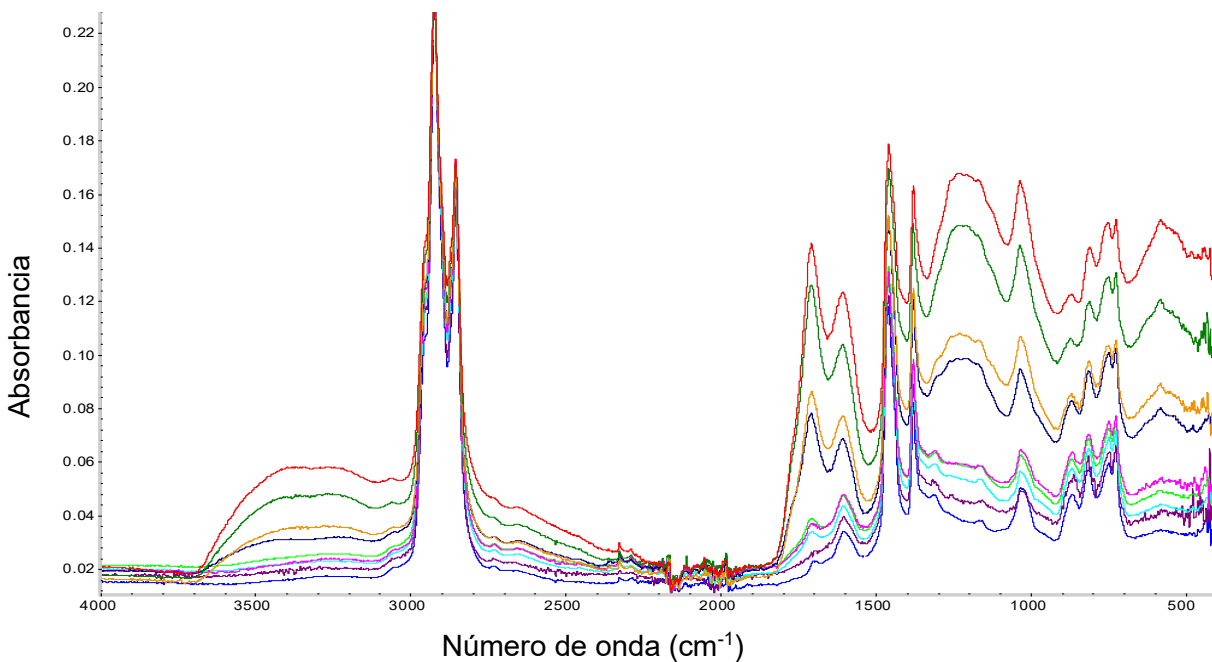


Figura 4.2. Aumento de la intensidad de las señales en los espectros del asfalto durante el proceso de oxidación de 120 días.

4.2. Cuantificación del grupo funcional alqueno en el proceso de oxidación.

Como ya se mencionó, la presencia del grupo funcional alqueno o la presencia de hidrocarburos con doble enlace entre átomos de carbono, es esperable en asfaltos que han sido sometidos a la presencia de diversos factores ambientales, entre ellos la exposición a la radiación solar.

El asfalto al estar compuesto en una gran proporción por hidrocarburos saturados que, brindan la materia prima para que mediante reacciones radicalarias se puede efectuar la transformación de compuestos con enlaces simples a compuestos que tendrán en su estructura el grupo funcional alqueno.

De ahí la necesidad de cuantificar este índice a fin de marcar una tendencia y poder relacionarla con el comportamiento de los otros grupos químicos de interés.

En la Figura 4.3 se muestra el comportamiento del índice que cuantifica la presencia del grupo funcional alqueno en el proceso de oxidación del asfalto durante 120 días.

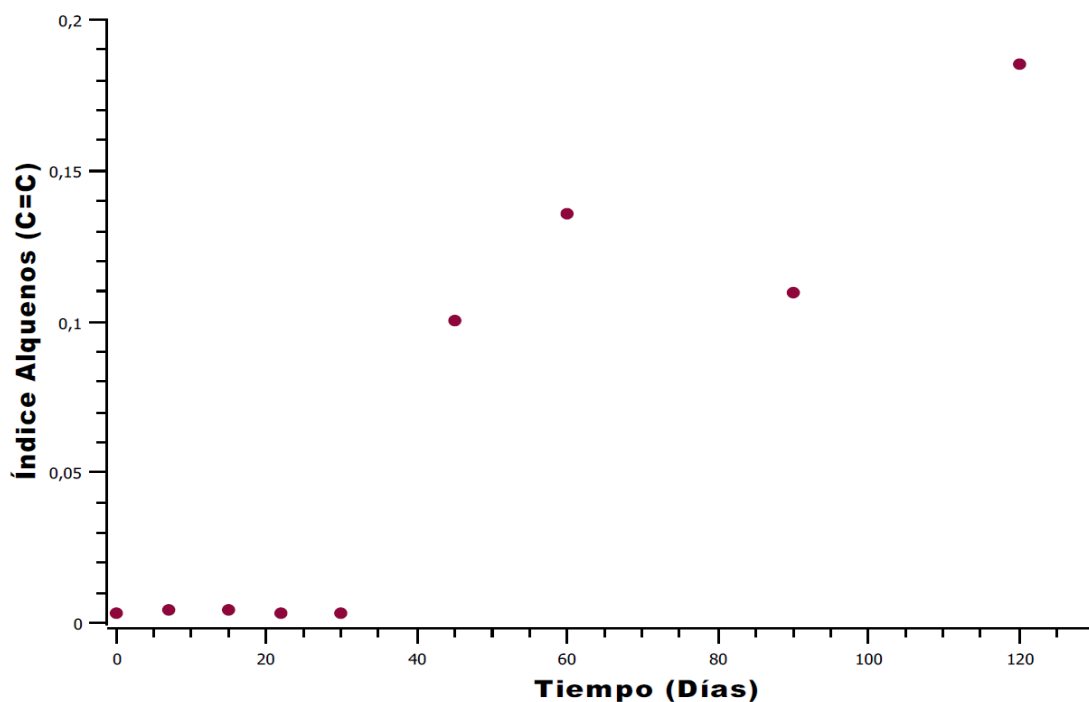


Figura 4.3. Comportamiento de índices del grupo funcional alqueno en el proceso oxidación del asfalto durante un período de 120 días.

De la Figura 5.3 se puede apreciar que la presencia de compuestos que contienen el grupo funcional tiene una tendencia creciente de acuerdo con lo esperado en el proceso de oxidación del asfalto, además que es similar al comportamiento que se mostró para la totalidad de los índices de interés para el proceso de oxidación.

En específico se nota como durante los primeros 30 días del proceso de oxidación este grupo funcional se mantiene sin mostrar cambios importantes, no es sino hasta alcanzar los 30 días donde se aprecia el primer punto de crecimiento del grupo funcional alqueno en el asfalto producto del proceso de oxidación, lo cual permite concluir que para efectos de detectar signos de oxidación hay que esperar hasta 30 días posterior a la exposición del asfalto a factores ambientales.

También se aprecia como posterior a los 90 días se vuelve a tener un crecimiento en este índice, lo que permite detectar la necesidad de contar con período de estudio del proceso de oxidación mayor a los 120 días a fin de obtener más información sobre si sigue aumentando la presencia de compuestos que poseen el grupo alqueno o en determinada cantidad de días se detiene y estabiliza el aumento de este índice de oxidación.

Así pues, se puede concluir que el índice del grupo funcional alqueno crece a partir de un tiempo de oxidación del asfalto de 30 días ante factores ambientales, y presente un nuevo crecimiento importante a los 90 días del proceso de oxidación.

4.3. Cuantificación del grupo funcional carbonilo en el proceso de oxidación.

Otro grupo funcional que caracteriza la oxidación del asfalto es el grupo carbonilo, el cual caracteriza la oxidación en muchos compuestos orgánicos.

El asfalto al tener la posibilidad de reaccionar con el oxígeno presente en el aire genera que conforme avanza el tiempo y la exposición al ambiente, proliferen las reacciones químicas que proceden diversos compuestos que contienen al carbonilo como grupo funcional.

A fin de mostrar el comportamiento del índice del grupo funcional carbonilo se puede observar la Figura 4.4.

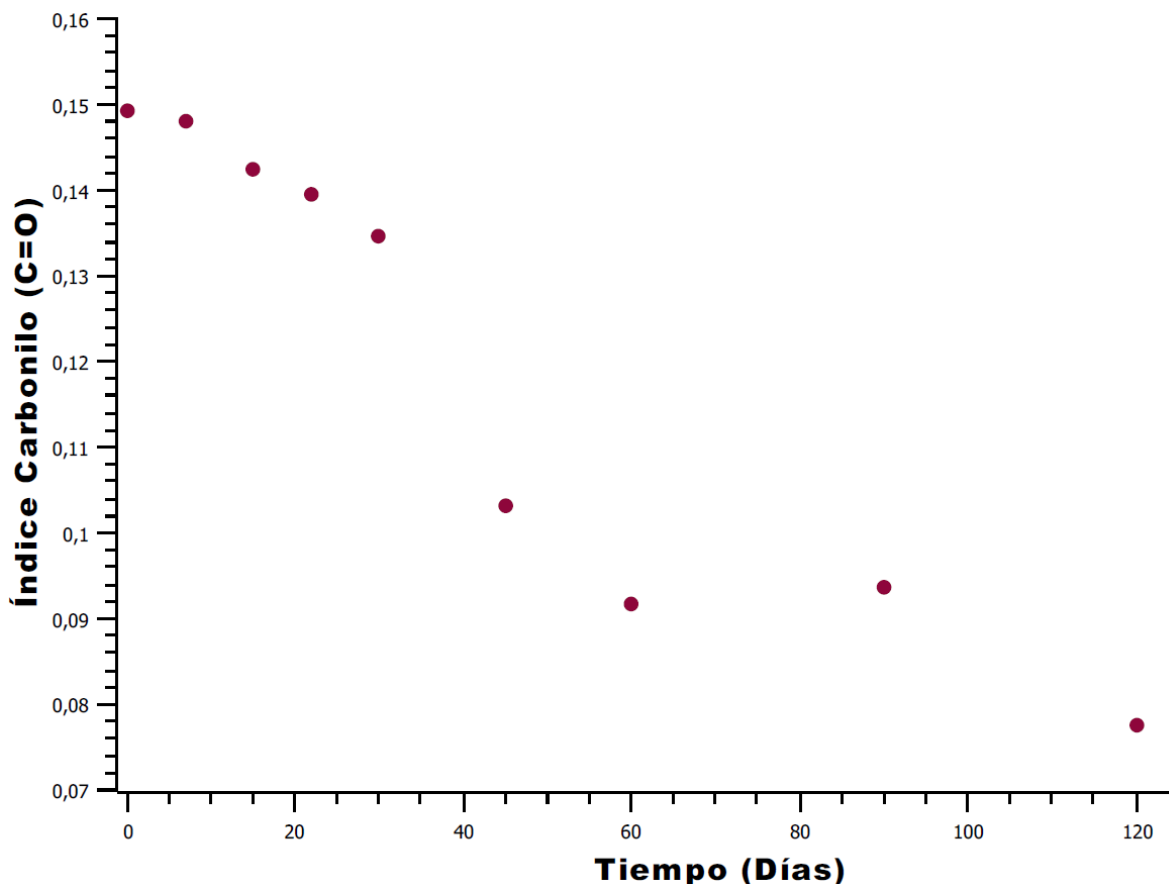


Figura 4.4. Comportamiento de índices del grupo funcional carbonilo en el proceso oxidación del asfalto durante un período de 120 días.

El comportamiento decreciente que muestra el índice del grupo funcional carbonilo, es contrario a la esperado para un proceso de oxidación, donde lo normal sería observar una tendencia creciente conforme aumenta la cantidad de días del proceso de oxidación debido a la exposición a los factores ambientales.

No obstante, no está del todo mal obtener la tendencia que se muestra en la Figura en 5.4, ya que en el fondo del proceso el índice de oxidación tiene un comportamiento creciente que sería acorde al mostrados para la totalidad de los índices de oxidación.

Esto se debe a un enmascaramiento de la señal o pico del grupo alqueno con la señal o del grupo carbonilo a partir de los 30 días en los que el asfalto fue expuesto a condiciones ambientales, lo anterior debido a que ambas señales se presentan en la región con números de onda cercanos a la zona de los 1700 cm^{-1} y 1600 cm^{-1} , donde al momento de calcular el área de las señales, provoca que se sacrifique el aporte de la señal del grupo carbonilo. A

manera de ilustración las Figuras 4.5 y 4.6 muestra cómo se observan estas señales para cada tiempo de oxidación o envejecimiento.

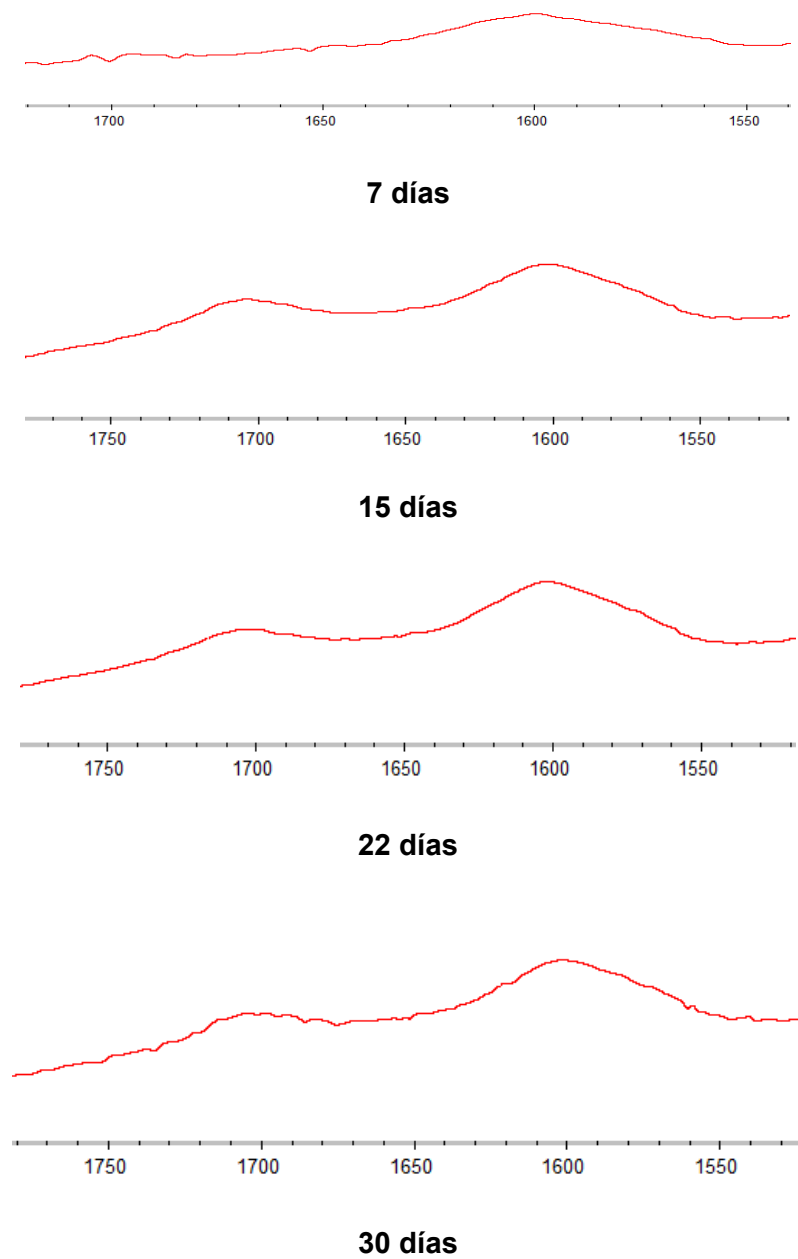
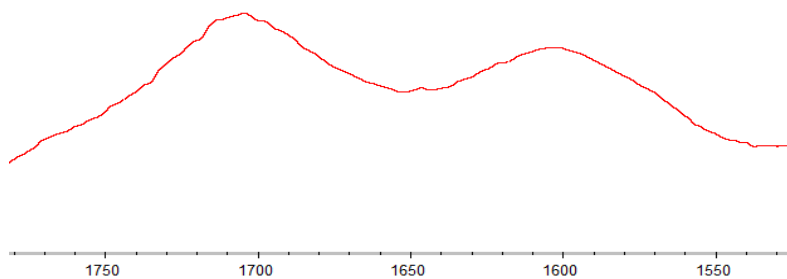
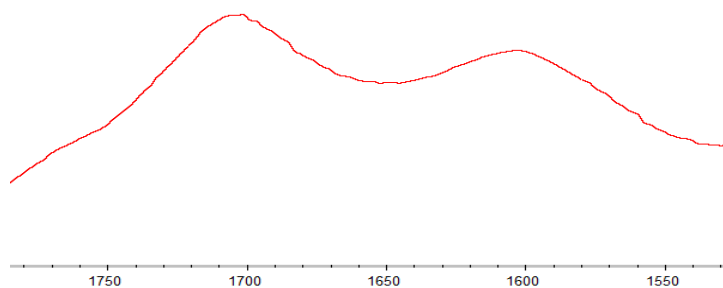


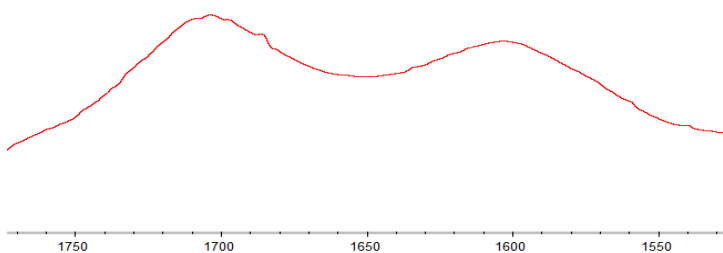
Figura 4.5. Enmascaramiento de las señales de los grupos carbonilo y alqueno para los tiempos de oxidación de 7, 15, 22 y 30 días.



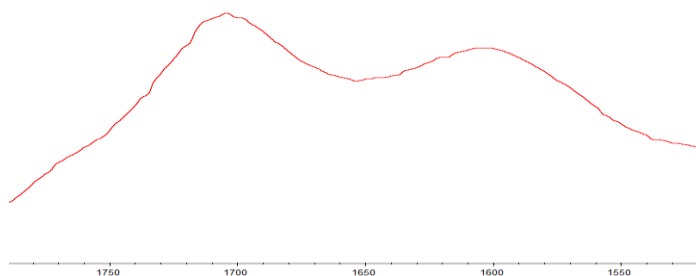
45 días



60 días



90 días



120 días

Figura 4.6. Enmascaramiento de las señales de los grupos carbonilo y alqueno para los tiempos de oxidación de 45,60,90 y 120 días.

Como se aprecia en las Figuras 4.5 y 4.6 el valle que se debería de formar entre los picos de las señales de los grupos carbonilo y alqueno tendría que ser más pronunciado, pero en condiciones donde el asfalto fue sometido a la exposición ambiental, se tiende a presentar dicho enmascaramiento entre las señales de los grupos analizados.

Y se recalca que dicho enmascaramiento de las señales comienza a ser más representativo posterior a los 30 días de exposición ambiental del asfalto, donde este material posee un tiempo avanzado en su proceso de oxidación.

Así pues, para el índice carbonilo se concluye que su comportamiento decreciente y diferente al esperado para el proceso de oxidación se atribuye al enmascaramiento de la señal del grupo alqueno sobre la señal del grupo carbonilo.

Por lo tanto, es recomendable que para futuros estudios donde se requiera cuantificar al grupo carbonilo o alqueno para comprender y analizar el proceso de oxidación de asfaltos, se utilice un software especializado en aislar señales de un espectro o alguna técnica equivalente, que permita, obtener un valor de cada índice más exacto, lo que permitiría entender mejor el proceso de oxidación a partir de la interpretación de los índices implicados en el enmascaramiento de señales.

4.4. Cuantificación del grupo funcional sulfóxido en el proceso de oxidación.

Al igual que en los índices de oxidación anteriores, para el grupo funcional sulfóxido se realizó la correspondiente cuantificación, con el objetivo de observar su tendencia a lo largo del proceso de oxidación al que fue sometido el asfalto.

Entre la composición química del asfalto sobresale la presencia de distintos elementos, como es la presencia del azufre, ante dicha situación el azufre reacciona con el oxígeno que aporta el aire y al avanzar el tiempo de exposición se propicia que se realicen las reacciones químicas necesarias para que el grupo funcional sulfóxido sea parte de la composición química del asfalto conforme se desarrolla la oxidación de este material.

La Figura 4.7. muestra el comportamiento del índice del grupo funcional sulfóxido, posterior a la cuantificación del respectivo índice durante cada período de oxidación de interés para el presente estudio.

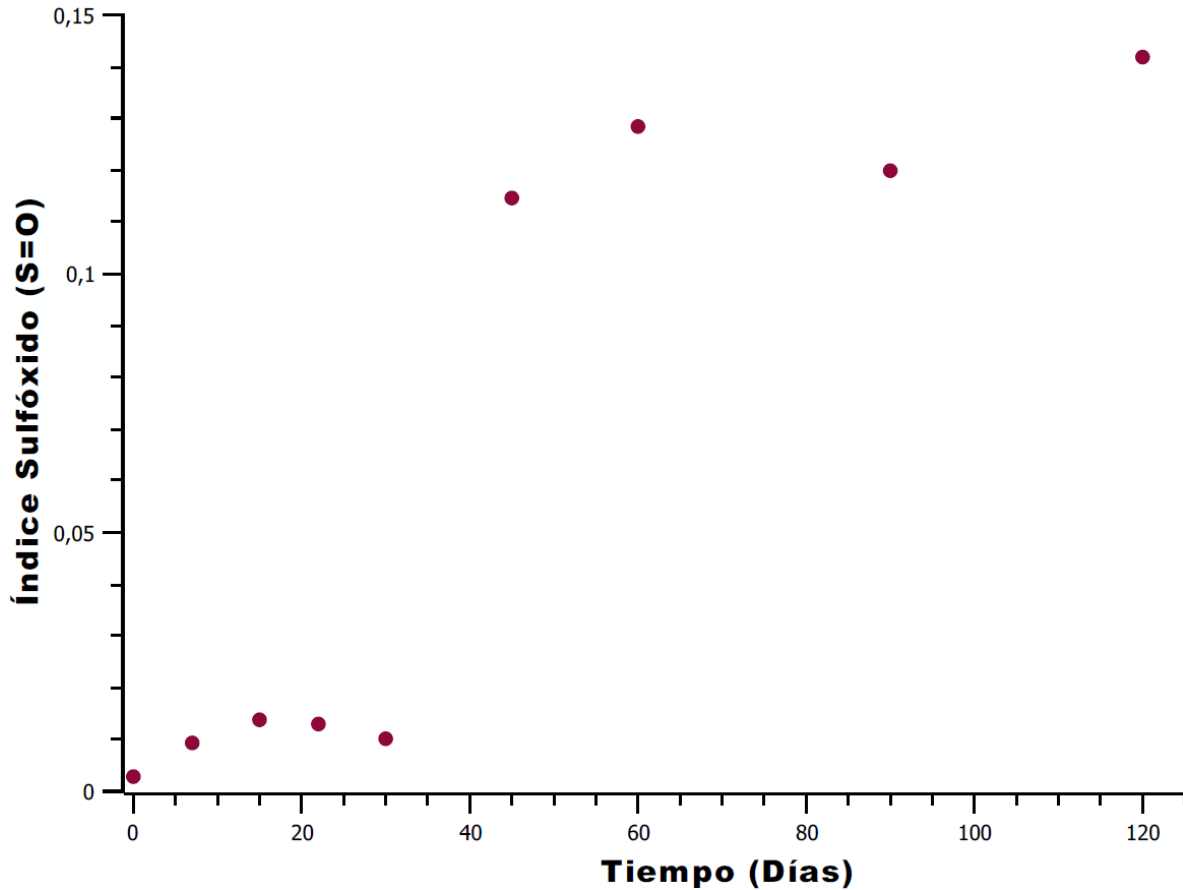


Figura 4.7. Comportamiento de índices del grupo funcional sulfóxido en el proceso oxidación del asfalto durante un período de 120 días.

Al igual que el comportamiento presentado para el índice del grupo funcional alqueno, la Figura 4.7 muestra como para el índice del grupo sulfóxido crece conforme se avanza en el tiempo de oxidación y es acorde no solo a la tendencia mostrada para la totalidad de los índices de oxidación, sino que también para lo esperado en un proceso de oxidación natural del asfalto.

Además, también se comparte la particularidad que al alcanzar el proceso de oxidación los 30 días se da un aumento considerable de este índice, y al alcanzar de nuevo los 90 días crece levemente, así pues, se hace necesario recomendar que para futuros estudios en el proceso de oxidación, se contemple analizar un período mayor a 120 días a fin de observar si la tendencia de crecimiento continúa proporcional al tiempo o en determinado momento se llega a estabilizar y el valor del índice sulfóxido se vuelve estable en el tiempo.

Por lo tanto, al igual que para el índice del grupo funcional alqueno este crece de manera considerable a partir de un tiempo de oxidación del asfalto de 30 días y presente un nuevo crecimiento a los 90 días del proceso de oxidación.

De manera general se ha observado que al cuantificar índices de los grupos funcionales alqueno, carbonilo y sulfóxido como referentes e indicadores del proceso de oxidación se ha demostrado una relación proporcional del aumento de especies químicas oxidadas respecto al tiempo de exposición del asfalto al ambiente.

Donde también se identifican retos, como lo es, el análisis específico de las señales características del grupo carbonilo y alqueno en un espectro infrarrojo, para lo cual se abre la posibilidad de que futuros estudios se indague, desarrolle y apliquen otras metodologías que permitan afinar los resultados que se obtiene en la aplicación de la espectroscopía infrarroja para analizar la oxidación de asfaltos y se evite el enmascaramiento de dichas señales.

Además, como se observó que tanto a los 30 días y 90 días se presentó un crecimiento importante para los índices del grupo funcional alqueno y sulfóxido, es recomendable analizar de manera más seguida las muestras de asfalto a fin de conocer más a fondo de qué manera se da el aumento de dichos índices en el período comprendido entre los 30 y 90 días.

En vista de lo expuesto para el proceso de oxidación y el aumento de las especies oxidantes como lo son los grupos funcionales carbonilo, sulfóxido y alqueno tienen implicaciones en el comportamiento mecánico del asfalto.

Donde el asfalto conforme avanza en su proceso de oxidación provoca que el asfalto se vuelva quebradizo y por ende se afecta tanto la función ligante del asfalto con el agregado, y así un deterioro de la mezcla asfáltica.

Capítulo 5. Susceptibilidad al daño por humedad del asfalto

La energía superficial como de sus componentes, lo cual permite determinar el trabajo de adhesión del asfalto, y por ende determinar el efecto del daño humedad en el asfalto empleado en el presente estudio.

La mezcla asfáltica empleada en la construcción de carreteras y otras obras se ve afectada debido a la presencia de humedad, en específico donde cada uno de los componentes como el agregado y el asfalto sufren afectaciones específicas.

Para el caso de interés con el asfalto, la determinación de la energía superficial y sus componentes brindan la información requerida para determinar como la presencia de agua aportada por el factor ambiental de la humedad afecta este material y por ende se permite determinar el respectivo daño por humedad que se ocasiona en el asfalto.

Para efectos del estudio de la susceptibilidad al daño por humedad, se sometieron las muestras de asfalto a la exposición ambiental por un período de cuatro meses, donde las muestras pudieran tener contacto con la humedad de ambiente.

5.1. Comportamiento de la Energía Superficial.

La energía superficial (γ^{TOTAL}) es una propiedad de diferentes átomos, moléculas y compuestos que se encuentran en la superficie de los materiales, donde se puede interactuar con otros átomos o moléculas que se acerquen a la superficie del material.

Para el caso específico del presente estudio se analiza la interacción de la superficie del asfalto frente a un líquido.

Conocer la energía superficial permite estimar el daño por humedad al que se enfrenta el asfalto una vez que comienza a interactuar con el ambiente, ya que su propiedad ligante se ve afecta una vez que el agua aportada por la humedad entra en contacto con la mezcla asfáltica, al punto que el agua crea una interfase entre el asfalto y el agregado de la mezcla favoreciendo la separación del asfalto del agregado, y por ende reduciendo la vida útil de la mezcla asfáltica.

La energía superficial se compone de tres factores, a saber, la componente dispersiva, la componente ácida y la componente básica, componentes que se abordarán en las siguientes secciones del presente capítulo y como se apreció en la Ecuación 3.9.

En la Figura 5.1 se puede apreciar como la energía superficial se comportó a lo largo del tiempo en que el asfalto fue expuesto al ambiente, donde tuvo interacción con la humedad del medio, la cual aportó la presencia de agua en la superficie del material y sus alrededores.

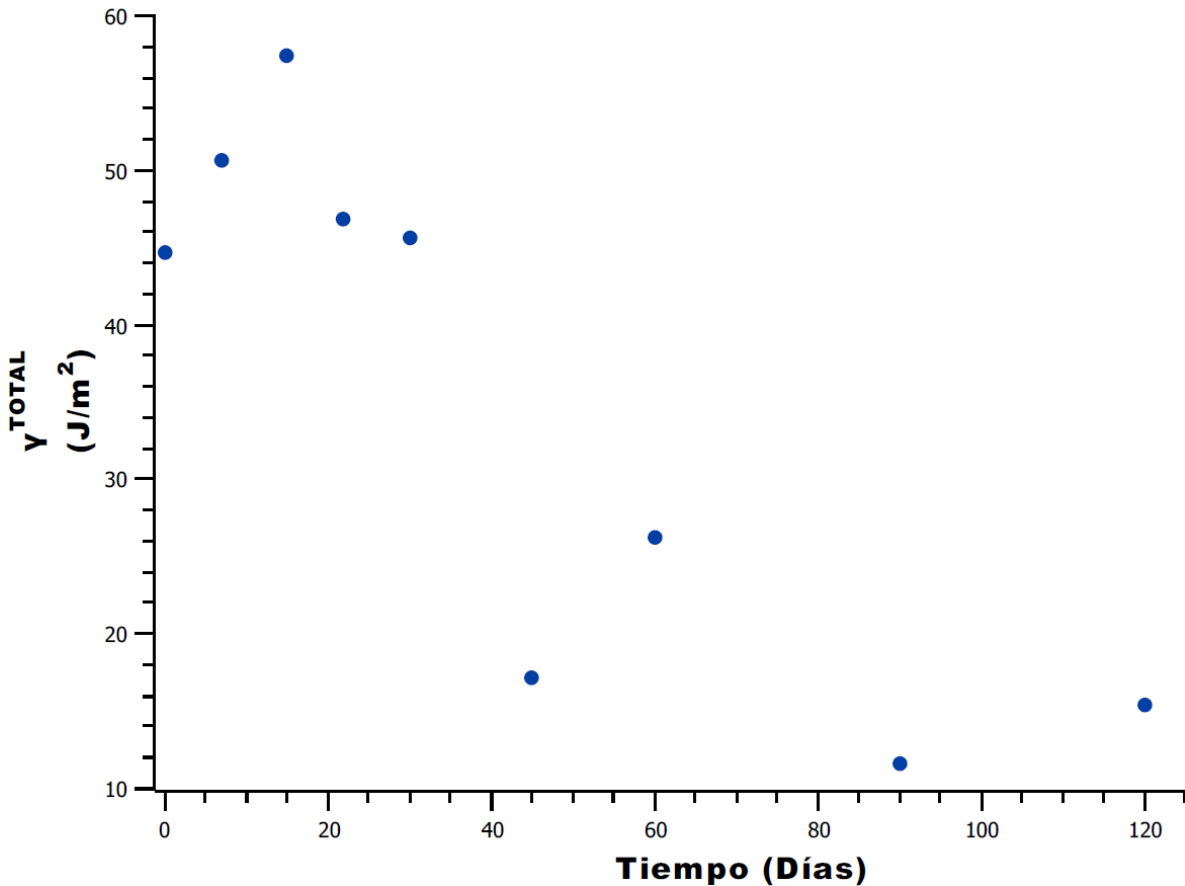


Figura 5.1. Comportamiento de la energía superficial durante el período de exposición ambiental del asfalto

Como se aprecia en la Figura 5.1. la energía superficial presentó una tendencia decreciente conforme fue avanzando el tiempo de exposición al ambiente.

Dicho comportamiento indica que en alrededor del 40% del tiempo en el que estuvo expuesto el asfalto al ambiente, la energía superficial muestra un crecimiento, su diferencia radica en la velocidad de dicho aumento, pero al final del período se nota como el valor inicial disminuyó al finalizar el período de exposición.

Por tanto, a manera global sobresale que la tasa de pérdida de la energía superficial es baja, lo que puede indicar que la interacción entre el agua y el asfalto baja proporcionalmente al tiempo e inhibe la capacidad de interacción de la superficie del asfalto con la superficie de otro material, por lo que a efectos prácticos, este se podría extrapolar a una mala interacción del asfalto con el agregado que se utilizó para la mezcla asfáltica empleada en la construcción de carreteras, lo que puede repercutir en la función de ligante del asfalto y generar en el mediano plazo la aparición de fisuras o grietas en la mezcla asfáltica.

Con el fin de analizar como contribuyen cada uno de los componentes de la energía superficial, las siguientes secciones muestran tanto el aporte a la energía superficial de cada componente como también el comportamiento que se presentó durante el proceso de exposición ambiental del asfalto.

5.2. Aporte de la componente dispersiva a la energía superficial y su comportamiento durante el proceso de exposición ambiental.

La componente dispersiva (Y^{LW}) de la Energía Superficial se caracteriza por ser representativa en la interacción de compuestos no polares, por tanto, su aporte es de suma importancia para comprender como evoluciona la interacción del asfalto con el agua que aporta la humedad durante el proceso de exposición ambiental, a fin de también poder relacionar el comportamiento de este componente con el crecimiento de los índices de oxidación que se analizaron en el capítulo anterior.

En la Figura 5.2 se puede apreciar el comportamiento de la componente dispersiva de la energía superficial a lo largo de los 120 días en lo que fue expuesto el asfalto al ambiente.

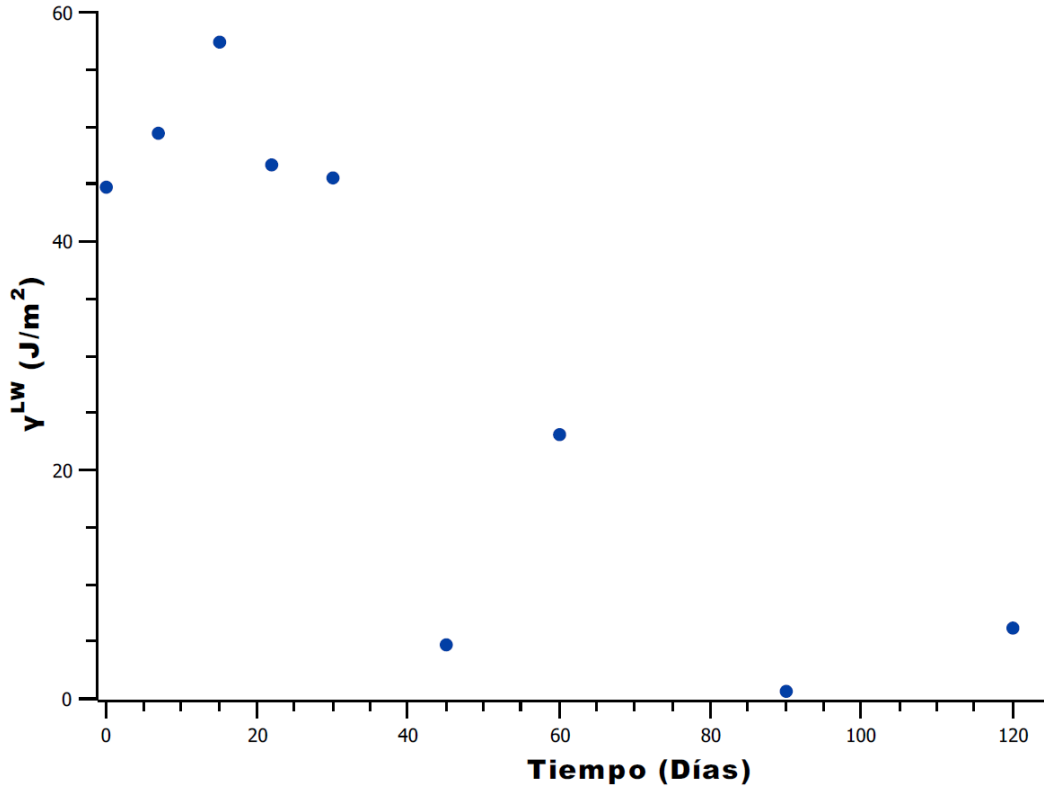


Figura 5.2. Comportamiento de la componente dispersiva de la energía superficial durante el período de exposición ambiental del asfalto.

No es de extrañar, que el comportamiento que presenta la componente dispersiva sea similar o casi el mismo al que se obtuvo para la energía superficial, esto se debe a que la componente dispersiva representa casi la totalidad o el porcentaje mayoritario de la Energía Superficial, tal y como se indica en el Cuadro 5.1.

Cuadro 5.1. Aporte de la componente dispersiva a la energía superficial.

Período de exposición al ambiente (Días)	γ^{TOTAL} (J/m ²)	γ^{LW} (J/m ²)	Porcentaje de aporte (%)
7	50,62	49,48	97,75%
15	57,36	57,33	99,96%
22	46,82	46,59	99,50%
30	45,63	45,46	99,63%
45	17,22	4,65	27,01%
60	26,29	23,13	87,99%
90	11,65	0,59	5,15%
120	15,35	6,24	40,66%

Tal y como se indicó anteriormente, la componente dispersiva representa el mayor porcentaje de la energía superficial, como se puede apreciar en el Cuadro 6.1, a excepción de los períodos de 60 y 120 días, donde el aporte es muy bajo si se compara con otros períodos, dicho comportamiento tiene explicación y se relaciona con las componentes ácida y base de la energía superficial, las cuales se analizarán en las secciones siguientes.

Por otro lado, también sobresale que el porcentaje de aporte de la componente dispersiva a la energía superficial disminuye conforme aumenta la exposición al ambiente, este comportamiento posee una relación directa con el aumento de los índices de oxidación en el asfalto, ya que, al aumentar la cantidad de compuestos polares, hace que la interacción de compuestos no polares disminuya, repercutiendo en la baja de la componente dispersiva.

De ahí que, conforme avanza la oxidación, la componente dispersiva aporta un porcentaje representativo de la energía superficial, se puede concluir que la disminución de la Energía Superficial es inversamente proporcional al avance de la oxidación del asfalto, medido mediante la cuantificación de los índices de oxidación.

Y, por lo tanto, se deja en evidencia que conforme más se oxide un asfalto, más propenso es a que la humedad afecte la interacción este material ligante con otros materiales, como, por ejemplo, para mantener unido el agregado que se empela en la mezcla asfáltica utilizada como material de construcción de carretas.

Dicho comportamiento se abordará durante el análisis y propuesta del modelo matemático que permitirá relacionar los índices de oxidación con el índice de daños por humedad, el cual se abordará más adelante.

5.3. Aporte de las componentes ácida y básica a la energía superficial y su comportamiento durante el proceso de exposición ambiental.

La componente ácida (γ^+) y la componente básica (γ^-) de la Energía Superficial se caracterizan por ser representativas de la interacción con compuestos polares, de acuerdo con la definición de ácidos y bases de Lewis, donde dichas interacciones se basan en la transferencia de electrones entre las superficies de los compuestos que interactúan.

El comportamiento de las componentes ácida y básica de la energía superficial se puede apreciar en las Figuras 5.3 y 5.4.

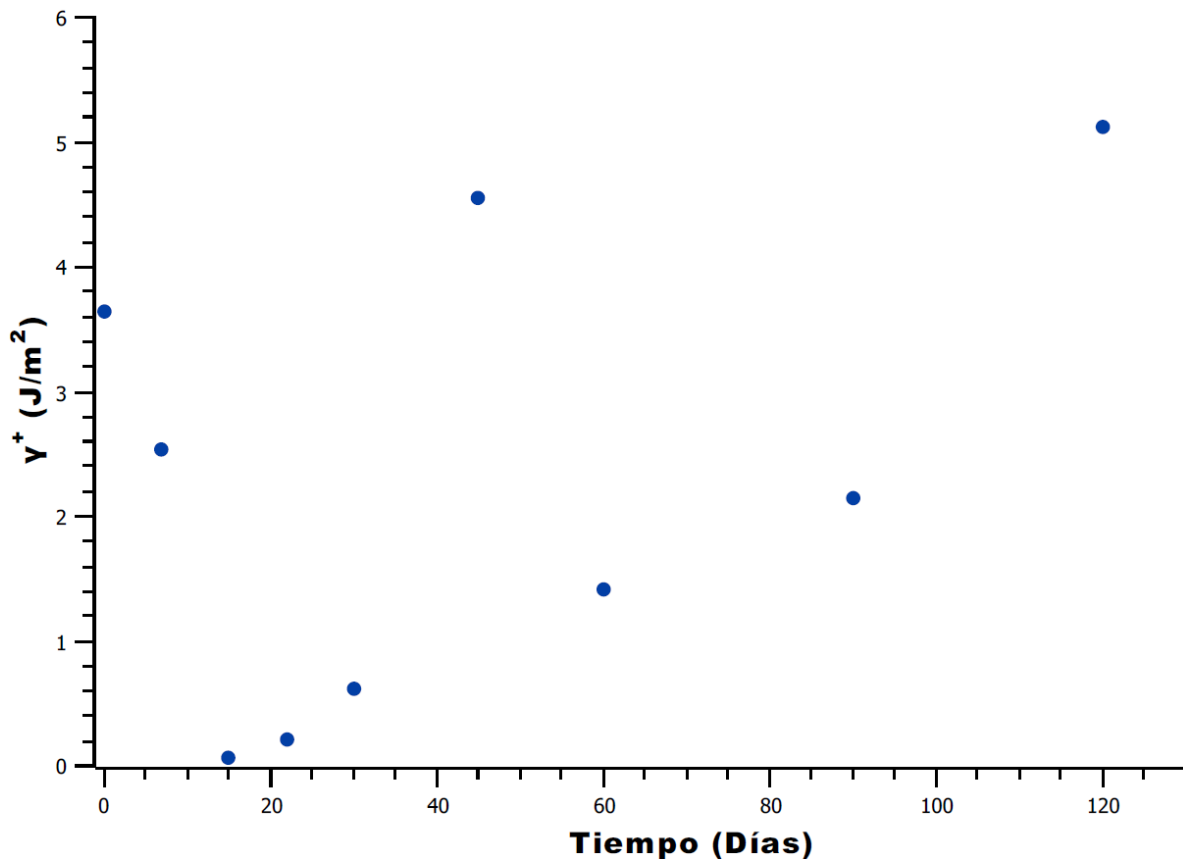


Figura 5.3. Comportamiento de la componente ácida de la energía superficial durante el período de exposición ambiental del asfalto

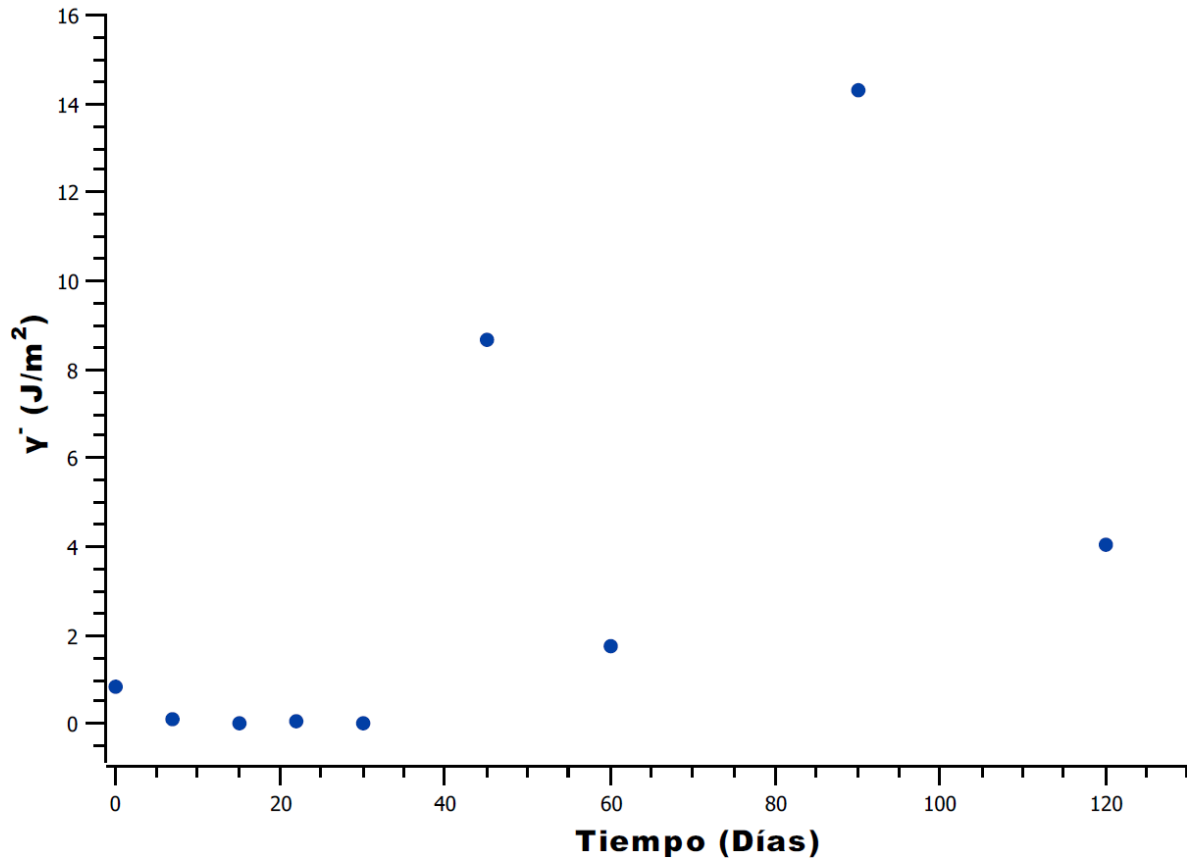


Figura 5.4. Comportamiento de la componente básica de la energía superficial durante el período de exposición ambiental del asfalto

Como se muestra en las Figuras 5.3 y 5.4, el comportamiento de las componentes ácida y básica de la energía superficial no presentan una tendencia creciente definida. En ambos casos se muestran puntos que no siguen la tendencia esperable

Lo anterior se explica, ya que, para los periodos de exposición de 45, 90 y 120 días los valores de las componentes ácida y básica no fueron lo esperado, es decir, tanto la componente ácida como básica debieron tener una tendencia creciente uniforme debido al aumento de los compuestos químicos oxidantes referentes a los grupos funcionales carbonilo sulfóxido y alqueno. Y contrario a lo descrito se salieron del comportamiento marcado desde el inicio de la exposición ambiental.

De manera específica, al utilizar tres líquidos de referencia para medir los diferentes ángulos de contacto de las gotas de cada líquido de referencia sobre la superficie del asfalto y, por ende, con la información del ángulo de contacto de cada uno de los tres líquidos de

referencia obtener las componentes de la energía superficial. Se notó como para los períodos mencionados en el párrafo anterior, el líquido de referencia formamida, fue el líquido que más se alejó del comportamiento mostrado en los demás periodos de exposición ambiental, esto debido que para el caso de los ángulos obtenidos para los líquidos de referencia de agua y etilenglicol se mantuvo un comportamiento creciente del ángulo y no así para el ángulo de contacto de la formamida, el cual en los períodos de 45, 90 y 120 días se alejó un poco de la tendencia creciente descrita para los otros líquidos de referencia.

A fin de ilustrar el comportamiento de los ángulos de contacto indicados en el párrafo anterior, se puede observar la información que se encuentra del Cuadro A.10 al A.16 de la sección de apéndices.

Ante dicha situación es recomendable para futuros estudios sustituir la formamida, por algún otro líquido de referencia que comparta propiedades de volatilidad y humectabilidad similares a las del agua o el etilenglicol, los cuales fueron los otros líquidos de referencia empleados para la determinación de las componentes de la energía superficial, donde las gotas de estos líquidos mostraron mantener un comportamiento constante para cada período de exposición del asfalto al ambiente, en específico en su propiedad de volatilidad y humectabilidad, a fin de asegurar que el líquido no se evapore rápidamente y se genera un buen contacto con la superficie del asfalto y se obtenga un adecuado ángulo de contacto.

A pesar de que estas componentes no se comportaron de la manera esperada, donde se observara una tendencia creciente de la componente básica y ácida conforme avanzó el período de exposición ambiental. El aporte a la energía superficial de las componentes ácida y básica no es representativo en comparación con la componente dispersiva, , esto se puede observar en el Cuadro 5.2.

Cuadro 5.2. Aporte de las componentes ácida y básica a la energía superficial.

Período de exposición al ambiente (Días)	Υ^{TOTAL} (J/m ²)	Υ^+ (J/m ²)	Υ^- (J/m ²)	Porcentaje de aporte de Υ^+ (%)	Porcentaje de aporte de Υ^- (%)
7	50,62	2,53	0,12	5,01%	0,253%
15	57,36	0,06	0,002	0,12%	0,004%
22	46,822	0,21	0,064	0,46%	0,139%
30	45,63	0,62	0,011	1,37%	0,026%
45	17,22	4,54	8,69	26,41%	50,439%
60	26,29	1,40	1,76	5,36%	6,731%
90	11,65	2,13	14,29	18,35%	122,606%
120	15,35	5,11	4,05	33,31%	26,425%

Como se puede apreciar en el Cuadro 5.2, los porcentajes de aporte de dichas componentes a la energía superficial son muy inferiores a los mostrados por la componente dispersiva, a excepción del valor mostrado por la componente básica en el período de exposición ambiental de 90 días, en donde se indica un aporte superior al 100%, dicho porcentaje responde a que como se observó en la ecuación 3.9., el aporte de la componente básica va dentro de una raíz y al calcular el porcentaje de aporte incluyó ruido que repercutió en el porcentaje de aporte, aunado también a que en el período de exposición ambiental de 90 días se ha analizado su inusual comportamiento al determinar la energía superficial y sus componentes.

Dicha situación responde al comportamiento atípico de esta componente, y por ende al comportamiento no esperado, así pues se refuerza la recomendación de cambiar el líquido de referencia de formamida para futuros estudios, y así esperar obtener información más clara, aunque está no represente un aporte significativo al comportamiento de la energía superficial, pero si podrá arrojar datos de interés para comprender como se comportan las componentes ácidas y básicas en el proceso de exposición ambiental del asfalto.

Por tanto, se puede concluir que las componentes ácidas y básicas presentan un aporte pequeño en comparación a la componente dispersiva, donde las componentes ácida y dispersiva afectan de manera muy pequeña el comportamiento de la energía superficial del asfalto conforme fue expuesto al ambiente, y en específico a la humedad.

5.4. Comportamiento del trabajo de adhesión del asfalto en presencia de agua.

La adhesión es una propiedad de los materiales en donde se unen dos superficies cuando entran en contacto y se mantienen unidas mediante fuerzas intermoleculares, para el caso en estudio, es interés conocer el comportamiento de la superficie del asfalto al entrar en contacto con el agua.

Para ello, posterior a obtener la energía superficial y cada uno de sus componentes, se poseen los insumos necesarios para determinar el trabajo de adhesión del asfalto ante la presencia de agua, en específico para analizar el comportamiento del trabajo de adhesión del asfalto, cuando se expone a la humedad que aporta el ambiente.

Por lo que, para la determinación del del trabajo de adhesión se emplea la ecuación 3.10, donde a partir de las componentes de la energía superficial se puede obtener el valor de este índice de daño por humedad para cada muestra de asfalto según el período de exposición ambiental.

Por lo tanto, la Figura 5.5 muestra como el trabajo de adhesión varió durante los 120 días en los cuales se sometió al asfalto a la exposición ambiental, y donde se tuvo la presencia de la humedad como la fuente que aportó agua al asfalto.

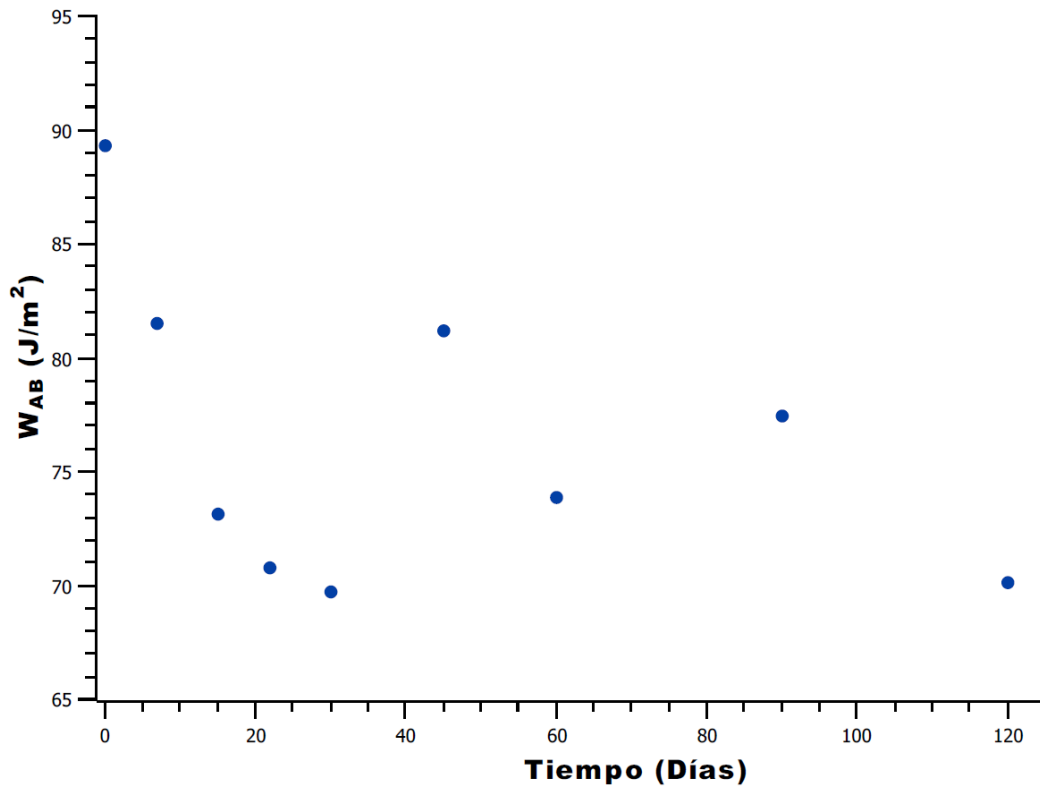


Figura 5.5. Comportamiento del trabajo de adhesión del asfalto ante la presencia de agua.

Como se aprecia en la Figura 6.5, el trabajo de adhesión entre el agua y el asfalto disminuye de manera drástica durante los primeros 30 días de exposición, lo que expone de manera clara como la fuerza de adhesión entre la superficie del asfalto al estar en contacto con el agua disminuye, y por ende se esperaría que la función ligante del asfalto también disminuya.

Al analizar el comportamiento posterior a los 30 días, se presentan un aumento del trabajo de adhesión, lo cual es atípico al comportamiento mostrados y se asocia a la afectación del efecto de las gotas de formamida que no se comportaron de manera adecuada e influyó en el comportamiento esperado al momento de determinar algunas componentes de la energía superficial, en específico para los períodos de exposición de 45, 60 y 120 días, tal y como se mencionó en la sección anterior.

No obstante, también se nota que posterior a los 45 días de exposición ambiental, el comportamiento vuelve a disminuir, y al finalizar el período de exposición ambiental del

asfalto, el trabajo de adhesión alcanza valores inferiores a los mostrados a los 30 días de exposición ambiental.

Al tomar en cuenta que las muestras de asfalto fueron expuestas en clima que se puede caracterizar de húmedo a muy húmedo, donde la presencia de agua fue constante tanto por parte de la humedad como de la lluvia por un período de 120 días entre los meses de septiembre a enero.

Permite reafirmar como la presencia de agua incide en que el asfalto pierda su capacidad ligante, y ya que el agua que afectó a las muestras de asfalto la aportó la humedad durante un período de exposición ambiental de 120 días, se observa cuan susceptible es este material a los efectos de la humedad.

Por lo tanto, se concluye que conforme el asfalto aumenta su exposición a la humedad y demás factores ambientales, el trabajo de adhesión del asfalto disminuye proporcionalmente conforme aumenta el período de exposición y por ende se evidencia la susceptibilidad del asfalto a la humedad ambiental.

Por lo que también se deriva la conclusión de que la susceptibilidad del asfalto a la humedad aumenta conforme más tiempo el asfalto está expuesto al ambiente.

De ahí la importancia de que para futuros estudios se recomiende ampliar el tiempo de exposición del asfalto al ambiente por un tiempo superior a los 120 días, a fin de obtener más evidencia sobre el aumento de la susceptibilidad del asfalto a la humedad, además de verificar la posibilidad de obtener un tiempo de exposición donde el trabajo de adhesión terminaría de disminuir y podría converger a un valor estable.

Capítulo 6. Modelado matemático para la relación de los índices de oxidación con los indicadores de daño por humedad

El análisis del comportamiento de los índices de oxidación del asfalto y del trabajo de adhesión como un indicador de daño por humedad en el asfalto permitieron acercarse al estudio a observar los cambios químicos en el asfalto durante su exposición ambiental.

Con el fin de generar una herramienta que permita relacionar las variables analizadas en capítulos anteriores, se procede a la determinación de un modelo matemático mediante la aplicación de herramientas utilizadas en el área de estadística y de análisis de datos.

Así pues, en las siguientes secciones se aborda el proceso de construcción del modelo de interés para el presente estudio.

6.1. Análisis exploratorio de los datos a utilizar en el modelo matemático.

Para el análisis exploratorio de los datos se realizó un análisis de estadística descriptiva a un conjunto de datos conformado por un total de nueve observaciones y cinco variables complementado con un análisis de normalidad y de datos atípicos o valores que extremos que pudieran tener una afectación en la determinación del modelo que interesa obtener.

Las variables para estudiar correspondieron a la cantidad de días de exposición ambiental, los índices de oxidación de los grupos carbonilo, sulfóxido y alqueno y el trabajo de adhesión del asfalto con el agregado como índice de daño por humedad en el material en estudio.

Dichas variables descritas en el párrafo anterior son de especial interés para elaborar un modelo que con información fácil de obtener permita relacionar el índice de daño por humedad con los índices de oxidación de los grupos carbonilo, sulfóxido y alquenos presentes en el asfalto cuando es expuesto a condiciones ambientales.

6.1.1. Determinación de valores extremos en los datos a utilizar para el modelo matemático.

Para detectar la presencia de valores atípicos o extremos en el conjunto de datos a utilizar en el modelo y detectar algún punto que esté fuera de la tendencia mostrada por la mayoría del grupo que pueda afectar la determinación del modelo de interés para el presente estudio, se hace necesario una revisión preliminar del conjunto de datos que aportan las

variables de los índices de oxidación de los grupos carbonilo, sulfóxido, alqueno, el índice de daño por humedad y por último la variable del tiempo.

Por lo que, mediante el uso de gráficos de caja, se pueden observar si en cada grupo de observaciones por cada variable en estudio hay algún valor que se pueda considerar como valor atípico o extremo.

En la Figura 6.1 se puede apreciar el respectivo gráfico de caja para cada variable en estudio que se empleará para la elaboración del modelo matemático que permitirá relacionar los índices de oxidación con el indicador de daño por humedad en asfalto.

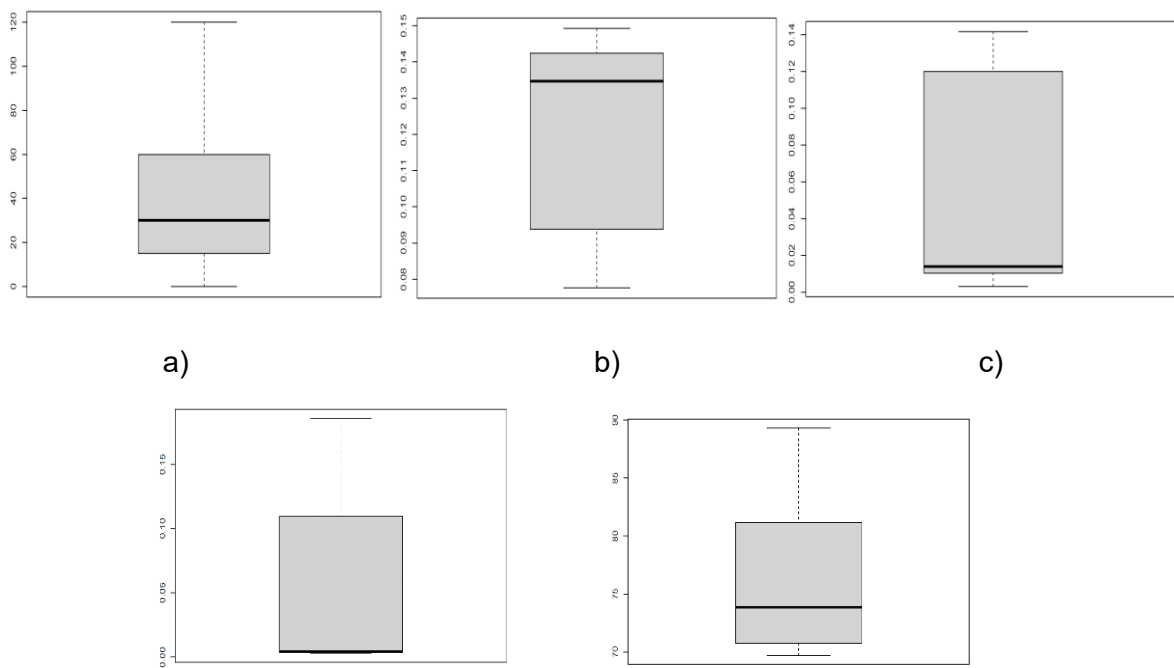


Figura 6.1. Gráfico de caja para el conjunto de datos de la variable a) días, b) índice de oxidación del grupo funcional carbonilo, c) índice de oxidación del grupo funcional sulfóxido, d) índice de oxidación del grupo funcional alqueno y e) variable del trabajo de adhesión entre el asfalto y el agregado.

Tal y como se aprecia en las Figuras anteriores, en los gráficos de caja para cada una de las variables de interés, no se aprecian puntos fuera de la caja, lo que indica que los datos a emplear en la elaboración del modelo no poseen ningún dato atípico o extremo que pueda afectar al modelo que se espera obtener en el presente estudio.

Por lo tanto, no se requiere de aplicar ningún método estadístico para la eliminación de un dato específico bajo una justificación técnica y se pueden realizar las pruebas de normalidad a todo el conjunto original de datos.

6.1.2. Aplicación de las pruebas de normalidad a los datos a utilizar en el modelo matemático.

En el área de la estadística y análisis de datos, la normalidad de los datos nos permite referirnos a que los datos siguen una distribución normal, o forman la campana de Gauss si se refiere a una representación gráfica, donde esta posee la característica de tener simetría alrededor de la media de los datos.

Contar con datos normales en la elaboración del modelo permite la posibilidad de inferir datos de las variables en estudio a partir de un conjunto de observaciones específicas.

Así pues, para determinar la normalidad de los datos se emplearon cuatro pruebas, las cuales se enlistan a continuación:

1. *Prueba de normalidad de Cramer-von Mises*
2. *Prueba de normalidad de Lilliefors (Kolmogorov-Smirnov)*
3. *Prueba de normalidad de Shapiro-Francia*
4. *Prueba de normalidad de Anderson-Darling*

Para la determinación de si un conjunto de datos presenta normalidad, se plantean dos hipótesis, las cuales se indica a continuación:

H_0 : Los datos provienen de una distribución normal

H_1 : Los datos no provienen de una distribución normal

Además, en la aplicación de las pruebas de normalidad se trabajó con un nivel de significancia de 0.05, es decir $\alpha=0.05$, lo que se traduce en obtener resultados con un 95% de confianza, bajo el criterio de decisión que se indica a continuación:

Si el valor "p" es menor a alfa, se rechaza H_0

Si el valor "p" es mayor o igual a alfa, no se rechaza H_0

Una vez definidas las hipótesis y el criterio de decisión, en el Cuadro 6.1 se muestran los valores “p” obtenidos para cada grupo de datos según cada variable de interés para el modelo.

Cuadro 6.1. Valores “p” obtenidos en las pruebas de normalidad aplicadas para los datos según cada variable de interés.

Prueba de normalidad	Variable				
	Días	Índice de oxidación Carbonilo (C=O)	Índice de oxidación Sulfóxido (S=O)	Índice de oxidación Alqueno (C=C)	Trabajo de Adhesión entre el asfalto y el agua (W_{AB})
Cramer-von Mises	0.3647	0.07584	0.005515	0.01318	0.3419
Lilliefors (Kolmogorov-Smirnov)	0.5087	0.09372	0.004159	0.003491	0.3674
Shapiro-Francia	0.3228	0.1391	0.01596	0.02573	0.2348
Anderson-Darling	0.36376	0.08352	0.004222	0.01182	0.2925

Como se aprecia en el Cuadro 6.1, solo los datos de las variables de días, índice de oxidación carbonilo y el trabajo de adhesión entre el agua y el asfalto presentan una distribución normal.

Con respecto a los datos de las variables índice de oxidación sulfóxido e índice de oxidación alqueno al no presentar una distribución normal, deberán de ser normalizados a fin de trabajar con un conjunto de datos con distribución normal en la elaboración del modelo que permita relacionar los índices de oxidación con el indicador de daño por humedad del asfalto.

6.2. Correlación de las variables de interés para el modelo matemático.

Para comprender y determinar si las variables de interés que se quieren relacionar en el modelo poseen alguna correlación se aplica una matriz de correlación mediante el método de Pearson.

Dicha matriz también en un caso extremo podría determinar que las variables no tienen relación entre sí, en caso de un obtener un cero, por lo que la obtención de un modelo se vería truncada.

A fin de mostrar el resultado de la matriz obtenida para las variables de estudio, se puede observar la Figura 6.2.



Figura 6.2. Matriz de correlación para las variables de los índices de oxidación, índice de daño por humedad y el tiempo de exposición ambiental

Para comprender la información que se muestra en la Figura 6.2, se debe saber que entre más cerca de 1 o -1 sea el valor de la relación entre cada variable, más correlacionadas se encuentran, además el signo positivo o negativo indica la tendencia de los datos, es decir, si estos decrecen o crecen, respectivamente.

Así pues, se aprecia cómo entre las variables de los índices de oxidación su correlación es fuerte, esto debido a que provienen de un proceso que comparte propiedades similares en su desarrollo como lo fue la oxidación del asfalto.

Por otro lado, la baja correlación que presenta el trabajo de adhesión respecto a los demás variables, como lo son el tiempo de exposición ambiental mostrado en días y los índices de oxidación del grupo carbonilo, sulfóxido y alqueno sugiere que la variable de trabajo de adhesión posee un comportamiento contrario o opuesto, e incluso al no llegar a mostrar valores muy cercanos a 0 entre la correlación del trabajo de adhesión y los demás variables ya mencionadas, se infiere que al relacionar el trabajo de adhesión con los índices de oxidación, se puede obtener una herramienta de utilidad que permita tanto a los investigadores como a los profesionales en el área de la ingeniería del asfalto estimar la susceptibilidad al daño por humedad mediante la determinación de la oxidación del material.

No obstante, en vista de las recomendaciones brindadas en capítulos anteriores sobre aumentar el tiempo de estudio del proceso de exposición ambiental del asfalto, esto podría mejorar la correlación de las variables en estudio, lo anterior debido a que la cantidad de observaciones aumentaría y aportaría un análisis de datos robusto, donde se esperaría afinar la correlación entre las variables de interés.

Bajo la misma línea y en el marco de un estudio con más tiempo y recursos, se podría aumentar la cantidad de observaciones por variable, lo que determinaría una base de datos más robusta para alimentar la propuesta de modelo a la que se quiere llegar en el presente estudio, el cual tiene por objetivo la evaluación del efecto de la oxidación sobre la susceptibilidad al daño por humedad del asfalto.

6.3. Análisis para la propuesta del modelo matemático.

Tal y como se ha discutido en las secciones anteriores de este capítulo, se puede inferir una relación entre las variables de los índices de oxidación con el indicador de susceptibilidad al daño por humedad.

Pero solo un grupo de datos de un par de variables posee una distribución normal en sus datos, ante lo cual, como buena práctica en el análisis y manejo de datos, con solo tener un grupo que presente una distribución no normal, todo el conjunto de datos a utilizar para el modelo, deberá de ser normalizados, con el fin de no recurrir a técnicas de modelamiento más complejas.

Para dicha normalización es necesario contar con dos variables descriptivas de los datos, como la media y la desviación estándar para las observaciones de cada variable de interés, donde para el proceso de normalización se utiliza la Ecuación 6.1.

$$N_n = \frac{O_0 - \mu}{D_s} \quad (6.1)$$

Donde:

N_n : corresponde al dato normalizado de la variable de interés.

O_0 : corresponde al dato original de la variable de interés.

μ : corresponde a la media del conjunto de datos de la variable de interés.

D_s : corresponde a la desviación estándar del conjunto de datos de la variable de interés.

Una vez normalizados los datos, se procede con la determinación del modelo, en donde se pueden explorar las siguientes posibles combinaciones de variables, donde como mínimo se cuenta con dos variables relacionadas al índice de oxidación para relacionarlas con el índice de susceptibilidad al daño por humedad.

A continuación, se indican las posibles propuestas para el modelo de interés:

Propuesta de modelo 1	$T = aC + bS + cA + dD$
Propuesta de modelo 2	$T = aC + bS + cA$
Propuesta de modelo 3	$T = aC + bS + dD$
Propuesta de modelo 4	$T = aC + cA + dD$
Propuesta de modelo 5	$T = bS + cA + dD$
Propuesta de modelo 6	$T = aC + bS$
Propuesta de modelo 7	$T = aC + cA$
Propuesta de modelo 8	$T = aC + dD$
Propuesta de modelo 9	$T = bS + cA$
Propuesta de modelo 10	$T = bS + dD$
Propuesta de modelo 11	$T = cA + dD$

Además, seguidamente se indica el significado de cada variable asociada para las propuestas de modelo presentadas, donde:

T: Trabajo de adhesión.

C: Índice de oxidación del grupo carbonilo.

S: Índice de oxidación del grupo sulfóxido.

A: Índice de oxidación del grupo alqueno.

D: Tiempo de exposición ambiental expresado en días.

Para determinar cuál de las propuestas es la más adecuada, se procede a aplicar una regresión lineal múltiple, ya que es la más adecuada debido a la cantidad de datos con las que se trabaja.

Además, es importante indicar que, ante una cantidad mayor de datos, se aplicarán otras técnicas para el manejo de los datos más complejos y la elaboración del modelo que permita relacionar el índice de daño por humedad y los índices de oxidación de los grupos carbonilo, sulfóxido y alqueno.

Mediante el uso del software RStudio, empleado para el manejo de los datos, se aplica la respectiva normalización de datos a usar para las propuestas del modelo, las cuales, para tener validez al aplicar la técnica de regresión lineal múltiple, deben de poseer un valor “p” mayor a una significancia de 0,05, es decir $\alpha=0,05$, lo que se traduce en obtener posibles modelos con un 95% de confianza en el modelo obtenido.

Por lo tanto, en el Cuadro 6.2 se indican los resultados más importantes para cada modelo propuesto.

Cuadro 6.2. Valores “p” y coeficiente de determinación múltiple obtenido para cada modelo propuesto

Propuesta	Valor “p”	Coeficiente de determinación múltiple (r²)
Modelo 1	0,2741	0,6556
Modelo 2	0,1343	0,6424
Modelo 3	0,1496	0,6254
Modelo 4	0,424	0,402
Modelo 5	0,4847	0,3622
Modelo 6	0,06423	0,5995
Modelo 7	0,3829	0,2738
Modelo 8	0,4287	0,246
Modelo 9	0,7776	0,08042
Modelo 10	0,2755	0,3493
Modelo 11	0,269	0,3544

Los resultados del modelamiento para cada propuesta muestran que todas cumplen con el requisito de que el valor “p” sea mayor a la significancia de 0,05, lo cual demuestra que cada propuesta tiene validez estadística.

No obstante, cada una de las propuestas presentó diferencias en el coeficiente de determinación múltiple, donde solo las propuestas para el modelo 1, 2, 3 y 6 presentaron un coeficiente de terminación razonable, es decir, obtuvieron los coeficientes más altos y que demuestran el mejor ajuste de los datos a cada propuesta. Lo que implica que las propuestas de modelo indicadas representan de manera adecuada una relación entre el índice de daño por humedad y los índices de oxidación de los grupos carbonilo, sulfóxido y alqueno

Pero sobresale que, entre las propuestas de modelo, la 1 y 2 presentan los mejores ajustes, por lo que para identificar alguna diferencia significativa en cada propuesta se modelo se procedió a aplicar un análisis de comparativo ANOVA.

Para el análisis comparativo de los modelos es importante indicar que si el valor “p” es menor a una significancia de 0.05, los modelos presentan una diferencia estadísticamente significativa para un 95% de confianza, caso contrario si el valor “p” es mayor a la significancia se tiene suficiente evidencia estadística para indicar que entre los modelos no existe una diferencia significativa.

Por tanto, para el caso de interés al aplicar el análisis comparativo ANOVA entre la propuesta de modelo 1 y 2, se obtuvo un valor “p” de 0,7153, el cual es mayor a la

significancia de 0,05 y por ende se concluye que entre las propuestas de modelo 1 y 2 no hay una diferencia significativa.

Ahora bien, a fin de definir el mejor modelo y aunque la propuesta de modelo 1 y 2 no difieren estadísticamente, se escoge la propuesta de modelo 1, ya que fue la que obtuvo el mejor coeficiente de determinación múltiple, y por lo tanto indica un mejor ajuste entre todas las propuestas para modelo.

Por lo que se concluye que el modelo que relaciona los índices de oxidación con el indicador de susceptibilidad por humedad se describe mediante la siguiente ecuación:

$$T = 5.953C + 4.306S + 0.9557A + 0.4894D$$

Como recomendación y en vista de mejorar el modelo que relaciona los índices de oxidación y el indicador de susceptibilidad al daño por humedad, en futuros estudios se deberá de aumentar tanto el período de exposición ambiental, como también la cantidad de observaciones, sin olvidar que el presente estudio ya define una herramienta base para aquellos estudios que se realizan a futuro.

Una vez definido el modelo matemático como herramienta para relacionar los índices de oxidación y el indicador de susceptibilidad al daño por humedad, este permite estimar los grupos químicos carbonilo, sulfóxido y alqueno, los cuales tienen un papel importante durante la vida útil del asfalto, ya propician que el asfalto se vuelva más quebradizo.

Además, se debe recalcar que de las variables más importantes que posee el modelo sobresalen los índices de oxidación de los grupos carbonilo, sulfóxido y alqueno, ya que son las variables que alimentarán la herramienta propuesta para estimar el daño por humedad junto con que son variables muy fáciles de obtener a través de la aplicación de una técnica fácil y sencilla como lo es la espectroscopía infrarroja (FTIR).

También se destaca que el modelo matemático presenta las siguientes limitaciones, a saber, que el modelo se puede utilizar en asfaltos que cumplan con las características de un asfalto tipo AC y donde dicho material fue expuesto a un clima que posea un clima húmedo o muy húmedo.

Capítulo 7. Conclusiones y recomendaciones.

Posterior al análisis de los resultados obtenidos en el presente estudio, se presentan a continuación las principales conclusiones y recomendaciones.

7.1. Conclusiones.

- 1) La presencia de grupos químicos oxidantes como los grupos funcionales carbonilo, sulfóxido y alqueno en el asfalto o ligante asfáltico, permitió evidenciar un cambio importante en la composición química de este material, lo anterior mediante la cuantificación de los respectivos índices de oxidación, los cuales mostraron una tendencia al aumento conforme avanzó el tiempo de exposición al ambiente de este material.
- 2) El asfalto o ligante asfáltico conforme aumentó el tiempo de exposición al ambiente presenta un comportamiento decreciente en la energía superficial, lo que influye de manera directa en la susceptibilidad al daño por humedad en este material donde se disminuye la capacidad de adhesión entre el asfalto y el agregado en la mezcla asfáltica ante la presencia de una interfase de agua que interactúa con el asfalto producto de la humedad del ambiente y las lluvias.
- 3) El modelo matemático propuesto brinda una herramienta que permite relacionar de manera adecuada los índices de oxidación y el indicador de susceptibilidad al daño por humedad, lo que permite tener una herramienta de utilidad para estimar como la propiedad mecánica de adhesión del asfalto con el agregado en una mezcla asfáltica se puede afectado conforme avanza el tiempo y comienza a aparecer grupos químicos oxidantes que afectan la vida útil de este material.

7.2. Recomendaciones.

- 1) Se recomienda que en futuros estudios donde se requiera la cuantificación de la señal del grupo carbonilo o alqueno para comprender y analizar el proceso de oxidación de asfaltos, se utilice un software especializado en aislar señales de un espectro o alguna técnica equivalente, para obtener valor de cada índice más exacto, lo que permite entender mejor el proceso de oxidación a partir de la interpretación de los índices implicados en el enmascaramiento de señales.

- 2) Se recomienda para futuros estudios sustituir la formamida por algún otro líquido de referencia que comparta propiedades de volatilidad y humectabilidad similares a las del agua o el etilenglicol, los cuales fueron los otros líquidos de referencia empleados para la determinación de las componentes de la energía superficial, donde estos líquidos mostraron mantener un comportamiento constante para cada período de exposición del asfalto al ambiente, en específico en su propiedad de volatilidad, a fin de asegurar que el líquido no se evapore rápidamente y se genera un buen contacto con la superficie del asfalto y se obtenga un adecuado ángulo de contacto.
- 3) Se recomienda ampliar el tiempo de exposición del asfalto al ambiente por un tiempo superior a los 120 días, con el fin de obtener más evidencia sobre el aumento de la susceptibilidad del asfalto a la humedad, además de verificar la posibilidad de obtener un tiempo de exposición donde el trabajo de adhesión terminaría de disminuir y podría converger a un valor estable.
- 4) Se recomienda aumentar la cantidad de observaciones por variable involucrada en el modelo propuesto en el presente estudio, con el objetivo de mejorar el modelo en futuros estudios que tomen esta herramienta.

Capítulo 8. Nomenclatura

8.1. Mayúsculas

A, valor del índice de oxidación del grupo alqueno
C, valor del índice de oxidación del grupo carbonilo
C=C, grupo funcional alqueno
C=O, grupo funcional carbonilo
D, días
Ds, desviación estándar de la variable de interés
N, dato normalizado de la variable de interés
O, dato original de la variable de interés
S, valor del índice de oxidación del grupo sulfóxido
S=O, grupo funcional sulfóxido
T, Trabajo de adhesión
W, Trabajo de adhesión J/m^2

8.2. Minúsculas

a, coeficiente de la variable del índice carbonilo en el modelo
b, coeficiente de la variable del índice sulfóxido en el modelo
c, coeficiente de la variable del índice alqueno en el modelo
d, coeficiente de la variable días en el modelo

8.3. Griegas

Y, Energía Superficial o sus componentes J/m^2
 θ , Ángulo de contacto rad
 μ , media del conjunto de datos de la variable de interés

8.4. Superíndices

TOTAL, referente a la Energía Superficial
LW, referente a la componente dispersiva de la Energía Superficial
+ , referente a la componente ácida de la Energía Superficial
- , referente a la componente básica de la Energía Superficial

8.5. Subíndices

N, referente al dato normalizado
BW, referente a asfalto-agua
0, referente al dato original de la variable de interés

Capítulo 9. Bibliografía

- Abadie, C. D., Arnold, T. S., Braham, A. F., Christensen, D. W., Copeland, A. R., D'Angelo, J. A., ... Hazlett, D. G. (2009). A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation, (October).
- Baker, I., & Ashby, M. F. (2019). *Fifty Materials That Make the World by Ian Baker*. *MRS Bulletin* (Vol. 44). <https://doi.org/10.1557/mrs.2019.146>
- Castro López, Rondón Quintana, B. C. (2016). Evaluación de las propiedades reológicas y térmicas de un asfalto convencional y uno modificado con un desecho de PEBD
Evaluation of rheological and thermic properties, *21*(1), 7–18.
- Centeno, G., Trejo, F., Ancheyta, J., & Carlos, A. (2004). Precipitación de asfaltenos del crudo Maya en un sistema a presión. *Revista de La Sociedad Química de México*, *48*(3), 179–188.
- Colegio Federado de Ingenieros y Arquitectos de Costa Rica. (2019). Resumen Ejecutivo Análisis de infraestructura vial para desarrollo de Plan Vial CR.
- de Celis, G., & Albornoz, Y. (2014). Penetración de los asfaltos.
- Decreto-26501-MEIC-MOPT. (1997). RTCR 248:1997. Productos del Petróleo. Cementos asfálticos. Retrieved from <https://www.recope.go.cr/wp-content/uploads/2020/04/LA-GACETA-Publicación-08.12.1997.-RTCR-asfalto-Reglamento-Técnico-Costa-Rica-1.pdf>
- Dufour, É. (2009). *Principles of Infrared Spectroscopy. Infrared Spectroscopy for Food Quality Analysis and Control* (1st ed., Vol. #volume#). Elsevier Inc. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-374136-3.00001-8>
- Fernández-Gómez, W. D., Alexander, H., Quintana, R., Enrique, C., Alberto, F., & Lizcano, R. (2014). The effects of environmental aging on Colombian asphalts, *115*, 321–328. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.07.009>
- Forch, R., Schonherr, H., & Jenkins, T. A. (2009). Appendix C: Contact Angle Goniometry. *Surface Design: Applications in Bioscience and Nanotechnology*, 471–473. <https://doi.org/10.1002/9783527628599.app3>

Ibañez, H. E. (2003). Uso De Emulsiones En Pavimentos Asfálticos; Asfaltos Calientes Y Frios. *Universidad Austral De Chile Facultad De Ciencias De La Ingenieria Escuela De Construccion Civil "Uso*, 53(9), 287.

Instituto Meteorológico Nacional. (2017). El Clima y las Regiones Climáticas de Costa Rica. *Instituto Meteorológico Nacional de Costa Rica*. Retrieved from <https://www.imn.ac.cr/documents/10179/31165/clima-regiones-climat.pdf/cb3b55c3-f358-495a-b66c-90e677e35f57>

Kök, M. V., Varfolomeev, M. A., & Nurgaliev, D. K. (2018). Isoconversional methods to determine the kinetics of crude oils -thermogravimetry approach. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 167(April), 480–485. <https://doi.org/10.1016/j.petrol.2018.04.040>

Larkin, P. J. (2018). *Introduction. Infrared and Raman Spectroscopy*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-804162-8.00001-X>

Law, K. Y., & Zhao, H. (2015). *Surface wetting: Characterization, contact angle, and fundamentals. Surface Wetting: Characterization, Contact Angle, and Fundamentals*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-25214-8>

Miranda-Argüello, F., Loria-Salazar, L., José, P., & Leiva-Padilla, P. (2015). Measurement of G * in Fine Asphalt Mixes Dynamic Mechanical Analyzer Shear Test Implementation. *A*, (2507), 39–49. <https://doi.org/10.3141/2507-05>

Orozco, G. E. (2007). Zonificación climática de Costa Rica para la gestión de infraestructura vial. *Congreso Ibero Latinoamericano Del Asfalto - CILA 2007*, 1–20.

Reglamento Técnico Centroamericano. (2005). Productos de petróleo, asfalto y especificaciones, 2005(142), 24.

Scientific Kruss. (2021). Kruss: Advancing your Surface Science. Retrieved from <https://www.kruss-scientific.com/services/education-theory/glossary/contact-angle/>

Shi, H., Xu, T., Zhou, P., & Jiang, R. (2017). Combustion properties of saturates, aromatics, resins, and asphaltenes in asphalt binder. *Construction and Building Materials*, 136, 515–523. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.01.064>

- Sliney, D. H., & Chaney, E. (2006). Basic Concepts of Radiation. *Environmental UV Radiation: Impact on Ecosystems and Human Health and Predictive Models*, 5–23. https://doi.org/10.1007/1-4020-3697-3_2
- Speight, J. G. (2016a). *Asphalt Chemistry. Asphalt Materials Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800273-5.00006-4>
- Speight, J. G. (2016b). *History, Use, and Production. Asphalt Materials Science and Technology*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800273-5.00002-7>
- Speight, J. G. (2016c). Uses of Asphalt. *Asphalt Materials Science and Technology*, 341–359. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800273-5.00008-8>
- The Asphalt Institute. (1989). *The Asphalt Handbook Manual Series No. 4 (MS-4)*.
- Urán, L. C. (2015). Coke formation during thermal cracking of a heavy crude oil. *Universidad Nacional de Colombia*, 118.
- Venegas, D. (2017). Calorimetria diferencial de barrido. *Termodinámica*, (May), 1–6. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12849.79204>
- Villegas-villegas, R. E., & Loria-salazar, L. G. (2015). ESTUDIO DEL ENVEJECIMIENTO Y OXIDACIÓN DE ASFALTOS CON FTIR Y SU RELACIÓN CON LOS PARÁMETROS REOLÓGICOS. *Memorias XVIII CILA*.
- Wright, J. (2009). Mapas de radiación ultravioleta en Costa Rica. *Uniciencia*. Retrieved from <https://www.revistas.una.ac.cr/index.php/uniciencia/article/view/6737>
- Yarranton, H. (2000). *Asphaltene deposition. Canadian International Petroleum Conference 2000, CIPC 2000*. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-800273-5.00007-6>

Apéndices

A. Datos experimentales obtenidos

Cuadro A. 1. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 7 días.

Número de onda de la señal (cm ⁻¹)	Área de la réplica				Promedio
	1	2	3	4	
3500	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3050	0.0000	0.0280	0.0000	0.0000	0.0070
2900	8.2250	9.0930	8.9910	8.7370	8.7615
2800	2.6500	2.9010	2.9120	2.8740	2.8343
1700	0.0000	0.1120	0.0000	0.0000	0.0280
1600	0.5610	0.8390	0.6560	0.7610	0.7043
1450	3.6480	4.3680	4.1410	4.2140	4.0928
1380	1.0080	1.0910	1.0710	1.0350	1.0513
1300	0.0710	0.0950	0.0860	0.0910	0.0858
1030	0.3500	0.5990	0.3580	0.5060	0.4533
870	0.5430	0.5520	0.5330	0.4930	0.5303
810	0.3350	0.4450	0.3980	0.3780	0.3940
750	0.2500	0.2360	0.2100	0.2100	0.2265
720	0.1990	0.2550	0.2610	0.2490	0.2410

Cuadro A. 2. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 15 días.

Número de onda de la señal (cm ⁻¹)	Área de la réplica				Promedio
	1	2	3	4	
3500	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3050	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2900	8.8750	8.9960	8.9480	9.0150	8.9585
2800	2.8450	2.8910	2.8890	2.9160	2.8860
1700	0.4850	0.2550	0.2110	0.1730	0.2810
1600	0.8780	0.7110	0.7870	0.7270	0.7758
1450	4.2640	4.2950	4.2990	4.1930	4.2628
1380	1.0940	1.0730	1.0940	1.1000	1.0903
1300	0.0870	0.0870	0.1070	0.0870	0.0920
1030	1.103	0.6190	1.108	0.6130	0.8608
870	0.4700	0.4810	0.5010	0.4820	0.4835
810	0.3910	0.4020	0.3300	0.3730	0.3740
750	0.2160	0.2100	0.1980	0.2090	0.2083
720	0.2380	0.2450	0.2410	0.2430	0.2418

Cuadro A. 3. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 22 días.

Número de onda de la señal (cm ⁻¹)	Área de la réplica				Promedio
	1	2	3	4	
3500	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3050	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2900	9.1130	8.8230	7.0610	9.3400	8.5843
2800	2.9330	2.7890	2.1840	3.0270	2.7333
1700	0.2070	0.2890	0.2950	0.2250	0.2540
1600	0.7140	0.7580	1.1470	0.6730	0.8230
1450	4.2780	4.0640	3.7680	4.4250	4.1338
1380	1.0990	1.0170	0.9040	1.0980	1.0295
1300	0.0790	0.0680	0.0650	0.0560	0.0670
1030	0.5930	0.9950	1.6470	0.2930	0.8820
870	0.4790	0.4500	0.2800	0.5080	0.4293
810	0.3830	0.3810	0.3440	0.3960	0.3760
750	0.2140	0.2110	0.2630	0.2130	0.2253
720	0.2570	0.2320	0.1930	0.2700	0.2380

Cuadro A. 4. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 30 días.

Número de onda de la señal (cm ⁻¹)	Área de la réplica				Promedio
	1	2	3	4	
3500	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
3050	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
2900	9,9460	8,9660	9,0980	7,8580	8,9670
2800	2,2878	2,9250	2,9460	2,4480	2,6515
1700	0,0980	0,1840	0,0500	0,4830	0,2038
1600	0,2790	0,8380	0,6910	1,0330	0,7103
1450	4,7810	4,1060	4,2400	3,9240	4,2628
1380	0,4090	0,9840	1,0930	1,0040	0,8725
1300	0,0460	0,0920	0,0760	0,0310	0,0613
1030	0,4810	0,5980	1,0070	1,5150	0,9003
870	0,1920	0,4710	0,4710	0,3540	0,3720
810	0,1520	0,3770	0,3840	0,9340	0,4618
750	0,0960	0,2050	0,2080	0,2550	0,1910
720	0,1010	0,2330	0,2480	0,1980	0,1950

Cuadro A. 5. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 45 días.

Número de onda de la señal (cm ⁻¹)	Área de la réplica				Promedio
	1	2	3	4	
3500	0.5850	0.0000	3.7450	4.1300	2.1150
3050	0.0210	0.0230	0.0460	0.0300	0.0300
2900	6.7110	9.0600	6.0060	7.0670	7.2110
2800	2.1740	2.8740	1.7920	2.1580	2.2495
1700	2.4760	0.0910	4.8720	3.4930	2.7330
1600	1.0210	0.8350	1.4480	1.2480	1.1380
1450	3.5160	4.2180	3.2370	3.6040	3.6438
1380	0.7910	1.0810	0.8060	0.9000	0.8945
1300	0.1010	0.0880	5.8330	4.2800	2.5755
1030	1.2950	0.4160	1.6910	1.586	1.2470
870	0.3270	0.4890	0.2230	0.3050	0.3360
810	0.3360	0.3900	0.3690	0.3900	0.3713
750	0.2180	0.2190	0.0050	0.2580	0.1750
720	0.1960	0.2390	0.1710	0.1760	0.1955

Cuadro A. 6. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 60 días.

Número de onda de la señal (cm ⁻¹)	Área de la réplica				Promedio
	1	2	3	4	
3500	6.6550	3.474	4.324	4.9500	4.8508
3050	0.0350	0.3300	0.0260	0.0260	0.1043
2900	6.7220	7.9180	7.0790	7.1130	7.2080
2800	2.0160	2.4800	2.1920	2.1480	2.2090
1700	4.2530	2.2480	2.8800	3.1900	3.1428
1600	1.6160	1.1410	1.1610	1.4960	1.3535
1450	3.5960	3.7470	3.4500	3.5670	3.5900
1380	0.9190	0.9860	0.8950	0.9480	0.9370
1300	5.1190	2.5060	2.2570	3.5280	2.3580
1030	1.8310	1.3020	1.5200	1.5280	1.5453
870	0.1810	0.3630	0.2900	0.2790	0.2783
810	0.1310	0.3580	0.3300	0.3470	0.2915
750	0.2840	0.2410	0.2380	0.2360	0.2498
720	0.1770	0.2090	0.1870	0.1810	0.1885

Cuadro A. 7. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 90 días.

Número de onda de la señal (cm ⁻¹)	Área de la réplica				Promedio
	1	2	3	4	
3500	4.0970	8.8540	2.9650	4.3760	5.0730
3050	0.0290	0.0240	0.0280	0.0280	0.0273
2900	6.9480	6.9440	7.9600	7.7620	7.4035
2800	2.2000	1.4300	2.4710	2.3830	2.1210
1700	2.6100	5.0650	1.8840	2.0160	2.8938
1600	1.1560	1.7940	1.2120	1.3830	1.3863
1450	3.4960	2.8040	3.9390	3.6710	3.4775
1380	0.8940	0.7350	1.0440	0.9950	0.9170
1300	2.9550	6.6030	0.0650	1.4170	2.7600
1030	1.4390	1.4920	1.5010	1.3500	1.4455
870	0.3280	0.1140	0.3780	0.2960	0.2790
810	0.3880	0.3090	0.3770	0.3110	0.3463
750	0.2520	0.2380	0.2330	0.2260	0.2373
720	0.1820	0.1400	0.2290	0.2050	0.1890

Cuadro A. 8. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el período de oxidación de 120 días.

Número de onda de la señal (cm ⁻¹)	Área de la réplica				Promedio
	1	2	3	4	
3500	7,8580	8,8980	8,8020	4,9260	7,6210
3050	0,0390	0,0310	0,0340	0,0370	0,0353
2900	6,0660	6,4270	6,4050	7,2980	6,5490
2800	1,7940	1,8970	1,9260	2,2670	1,9710
1700	4,1190	4,2050	3,6880	2,5440	3,6390
1600	1,9090	2,0390	1,8770	1,4440	1,8173
1450	3,2430	3,2520	3,4060	3,5700	3,3678
1380	0,8770	0,8840	0,9110	0,9650	0,9093
1300	5,1070	5,9060	4,8720	3,1940	4,7698
1030	1,8490	1,6510	1,4750	1,5930	1,6420
870	0,1560	0,1530	0,2090	0,3150	0,2083
810	0,3520	0,3850	0,3470	0,3930	0,3693
750	0,2930	0,2660	0,2380	0,2430	0,2600
720	0,1590	0,1670	0,1760	0,2110	0,1783

Cuadro A. 9. Cuantificación del área de las señales de espectro infrarrojo para el para la muestra de asfalto original o sin exposición ambiental.

Número de onda de la señal (cm ⁻¹)	Área de la réplica
3500	0,0000
3050	0,0000
2900	9,2750
2800	3,1040
1700	0,0630
1600	0,7030
1450	4,2490
1380	1,0470
1300	0,0710
1030	1,1570
870	0,4880
810	0,4660
750	0,1770
720	0,3440

Cuadro A. 10. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 7 días.

Réplica	Líquido de referencia		
	Ángulo de contacto del Agua (°)	Ángulo de contacto del Etilenglicol (°)	Ángulo de contacto del Formamida (°)
1	73.40	34.60	51.40
2	73.30	34.70	51.65
3	73.30	34.60	51.35
4	73.40	34.60	51.35
5	73.40	34.60	51.35
6	73.30	34.60	51.35
7	73.50	34.60	51.35
8	73.40	34.60	51.35
9	73.40	34.60	51.35
10	73.40	34.60	51.40
Promedio	73.38	34.61	51.39

Cuadro A. 11. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 15 días.

Réplica	Líquido de referencia		
	Ángulo de contacto del Agua (°)	Ángulo de contacto del Etilenglicol (°)	Ángulo de contacto del Formamida (°)
1	88.20	37.40	54.40
2	88.20	37.40	54.30
3	88.20	37.35	54.25
4	88.10	37.20	54.15
5	88.20	37.35	54.40
6	87.90	37.25	54.30
7	88.10	37.40	54.25
8	87.90	37.40	54.15
9	88.20	37.40	54.15
10	88.00	37.30	54.15
Promedio	88.10	37.35	54.25

Cuadro A. 12. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 22 días.

Réplica	Líquido de referencia		
	Ángulo de contacto del Agua (°)	Ángulo de contacto del Etilenglicol (°)	Ángulo de contacto del Formamida (°)
1	90.00	46.60	60.20
2	90.00	46.60	59.75
3	90.00	46.60	60.05
4	90.00	46.60	60.30
5	90.00	46.60	60.10
6	90.00	46.60	60.05
7	90.00	46.60	60.30
8	90.00	46.60	60.10
9	90.00	46.60	60.45
10	90.00	46.60	60.15
Promedio	90.00	46.60	60.15

Cuadro A. 12. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 30 días.

Réplica	Líquido de referencia		
	Ángulo de contacto del Agua (°)	Ángulo de contacto del Etilenglicol (°)	Ángulo de contacto del Formamida (°)
1	87.05	49.90	63.40
2	87.25	49.80	59.95
3	87.10	49.80	63.00
4	87.15	49.90	63.00
5	87.25	49.90	63.50
6	87.30	49.80	63.05
7	87.05	49.80	63.10
8	87.10	49.80	63.00
9	87.15	49.80	63.60
10	87.35	49.80	63.40
Promedio	87.18	49.83	62.90

Cuadro A. 13. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 45 días.

Réplica	Líquido de referencia		
	Ángulo de contacto del Agua (°)	Ángulo de contacto del Etilenglicol (°)	Ángulo de contacto del Formamida (°)
1	89.70	65.50	68.35
2	89.70	65.40	68.35
3	89.70	65.40	68.15
4	89.70	65.40	68.10
5	89.70	65.40	68.35
6	89.70	65.40	68.20
7	89.70	65.40	68.35
8	89.70	65.40	68.15
9	89.70	65.40	68.10
10	89.70	65.40	68.45
Promedio	89.70	65.41	68.26

Cuadro A. 14. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 60 días.

Réplica	Líquido de referencia		
	Ángulo de contacto del Agua (°)	Ángulo de contacto del Etilenglicol (°)	Ángulo de contacto del Formamida (°)
1	90.50	56.90	65.40
2	90.40	56.80	65.35
3	90.30	56.80	65.30
4	90.20	56.90	65.00
5	90.20	56.80	65.15
6	90.20	57.00	65.35
7	90.30	56.80	65.20
8	90.20	56.90	65.15
9	90.20	56.90	65.35
10	90.10	56.90	65.30
Promedio	90.26	56.87	65.26

Cuadro A. 15. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 90 días.

Réplica	Líquido de referencia		
	Ángulo de contacto del Agua (°)	Ángulo de contacto del Etilenglicol (°)	Ángulo de contacto del Formamida (°)
1	104,40	73,40	72,85
2	104,40	73,50	73,50
3	104,30	73,55	73,60
4	104,40	73,50	73,45
5	104,40	73,50	73,50
6	104,30	73,60	73,30
7	104,40	73,40	72,85
8	104,40	73,50	73,50
9	104,40	73,40	73,60
10	104,40	73,50	73,45
Promedio	104,38	73,49	73,36

Cuadro A. 16. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia para el período de exposición ambiental del asfalto de 120 días.

Réplica	Líquido de referencia		
	Ángulo de contacto del Agua (°)	Ángulo de contacto del Etilenglicol (°)	Ángulo de contacto del Formamida (°)
1	90,15	75,50	78,90
2	90,30	75,55	79,25
3	90,50	75,45	79,45
4	90,00	75,60	79,10
5	90,30	75,60	79,35
6	90,40	75,60	79,20
7	90,15	75,50	79,55
8	90,05	75,50	79,45
9	90,00	75,70	79,10
10	90,10	75,70	79,35
Promedio	90,20	75,57	79,27

B. Datos Intermedios

Cuadro B. 1. Índices de oxidación para el período de oxidación de 7 días.

Réplica	Índice Total	Índice C=O	Índice S=O	Índice C=C
1	17,6610	0,150048129	0,031764906	0,004020157
2	20,3590	0,142492264	0,005501253	0,004666241
3	19,3560	0,150444307	0,000000000	0,004443067
4	19,2990	0,148919633	0,000000000	0,004715270
Promedio	19,1688	0,14797608	0,00931654	0,004461180

Cuadro B. 2. Índices de oxidación para el período de oxidación de 15 días.

Réplica	Índice Total	Índice C=O	Índice S=O	Índice C=C
1	20,7080	0,137386517	0,023420900	0,004201275
2	20,0230	0,144533786	0,012735354	0,004345003
3	20,4720	0,141119578	0,01030676	0,005226651
4	19,8880	0,146621078	0,008698713	0,004374497
Promedio	20,2728	0,142415240	0,013790432	0,004536857

Cuadro B. 3. Índices de oxidación para el período de oxidación de 22 días.

Réplica	Índice Total	Índice C=O	Índice S=O	Índice C=C
1	20,0920	0,145978499	0,010302608	0,003931913
2	19,8450	0,140539179	0,014562862	0,003426556
3	17,9580	0,121617107	0,016427219	0,003619557
4	20,2540	0,149451960	0,011108917	0,002764886
Promedio	19,5373	0,139396686	0,013100402	0,003435728

Cuadro B. 4. Índices de oxidación para el período de oxidación de 30 días.

Réplica	Índice Total	Índice C=O	Índice S=O	Índice C=C
1	18,7670	0,121862844	0,005221932	0,002451111
2	19,7460	0,148131267	0,009318343	0,004659171
3	20,2640	0,145380971	0,00246743	0,003750493
4	19,8390	0,123393316	0,024345985	0,001562579
Promedio	19,6540	0,134692100	0,010338423	0,003105839

Cuadro B. 5. Índices de oxidación para el período de oxidación de 45 días.

Réplica	Índice Total	Índice C=O	Índice S=O	Índice C=C
1	18,9870	0,114499394	0,130405014	0,005319429
2	19,7840	0,145268904	0,004599677	0,004448039
3	26,3280	0,068064418	0,185050137	0,221551200
4	25,3190	0,085232434	0,137959635	0,169043011
Promedio	22,6045	0,103266288	0,114503616	0,100090420

Cuadro B. 6. Índices de oxidación para el período de oxidación de 60 días,

Réplica	Índice Total	Índice C=O	Índice S=O	Índice C=C
1	26,7030	0,075497135	0,159270494	0,191701307
2	23,6200	0,104995766	0,095173582	0,106096528
3	22,3180	0,098216686	0,129043821	0,101129133
4	24,4060	0,088011145	0,130705564	0,144554618
Promedio	24,2618	0,091680183	0,128548365	0,135870397

Cuadro B. 7. Índices de oxidación para el período de oxidación de 90 días.

Réplica	Índice Total	Índice C=O	Índice S=O	Índice C=C
1	22,6950	0,096937651	0,115003305	0,130204891
2	27,5520	0,051901858	0,183834204	0,239655923
3	21,0920	0,117153423	0,089322966	0,003081737
4	21,8380	0,109121714	0,092316146	0,064886894
Promedio	23,2943	0,093778662	0,120119155	0,109457361

Cuadro B. 8. Índices de oxidación para el período de oxidación de 120 días.

Réplica	Índice Total	Índice C=O	Índice S=O	Índice C=C
1	25,8040	0,069524105	0,159626415	0,197915052
2	27,0960	0,070010334	0,155188958	0,217965751
3	25,3880	0,075862612	0,14526548	0,191901686
4	23,8630	0,095000629	0,106608557	0,133847379
Promedio	25,5378	0,077599420	0,141672352	0,185407467

Cuadro B. 9. Índices de oxidación para la muestra de asfalto original o sin exposición ambiental.

Índice	Valor
Total	20,8000
C=O	0,149230769
S=O	0,003028846
C=C	0,003413462

Cuadro B. 10. Ángulo de contacto de los líquidos de referencia en radianes necesarios para el cálculo de la Energía Superficial y sus componentes.

Período de exposición ambiental (Días)	Líquido de referencia		
	Ángulo de contacto del Agua (rad)	Ángulo de contacto del Etilenglicol (rad)	Ángulo de contacto del Agua (rad)
7 días	1,280722605	0,604058454	0,896924703
15 días	1,537635071	0,651793209	0,946841119
22 días	1,570796327	0,813323431	1,049728279
30 días	1,521490775	0,869697566	1,097812100
45 días	1,565560339	1,141619864	1,191274481
60 días	1,575334183	0,992568746	1,138914603
90 días	1,821774673	1,282555201	1,280373539
120 días	1,574199719	1,318945316	1,383522498

Cuadro B. 11. Ecuaciones para la matriz Della Volpe necesarios para el cálculo de la Energía Superficial y sus componentes.

Líquido de referencia	Ecuación 1 (x ₁)	Ecuación 2 (x ₂)	Ecuación 3 (x ₃)
Agua	0,1282705	0,2214906	0,0868758
Etilenglicol	0,2334821	0,0523742	0,2716334
Formamida	0,2057439	0,0481526	0,2795019

Cuadro B. 12. Valores de tensión superficial de los líquidos de referencia utilizados para el cálculo de la Energía Superficial y sus componentes, además del trabajo de adhesión del asfalto ante la presencia de agua.

Líquido de referencia	Tensión Superficial (mN/m)
Agua	72,8
Etilenglicol	48,0
Formamida	58,0

Cuadro B. 13. Energía Superficial y sus componentes para el asfalto.

Período de exposición ambiental (Días)	γ^{TOTAL} (J/m ²)	γ^{LW} (J/m ²)	γ^{+} (J/m ²)	γ^{-} (J/m ²)
7 días	50,62137182	49,4810938	2,534566138	0,128250156
15 días	57,36370223	57,3380314	0,067575444	0,002437982
22 días	46,82668782	46,5913287	0,213420915	0,064888091
30 días	45,63415806	45,4631783	0,624288004	0,011706967
45 días	17,22896344	4,6534388	4,549557844	8,690065319
60 días	26,29290756	23,1344905	1,409195123	1,769733277
90 días	11,65597798	0,5997165	2,138432908	14,2909461
120 días	15,35958	6,2451436	5,116828264	4,058810782

Cuadro B. 14. Trabajo de adhesión entre el asfalto y el agua.

Período de exposición ambiental (Días)	W_{BW} (J/m ²)	γ_{BW} (J/m ²)
7 días	89,29614687	28,22142285
15 días	81,53017857	41,89119325
22 días	73,15005226	57,01364998
30 días	70,76902092	48,8576669
45 días	69,70519878	48,72895928
60 días	81,16738541	8,861578026
90 días	73,87317571	25,21973185
120 días	77,43628497	7,019693004

Cuadro B.15. Media y desviación estándar de los datos de las variables a utilizar en el modelo que relacionará los índices de oxidación con el indicador de susceptibilidad por daño por humedad en asfalto.

Variable	Media	Desviación estándar
Días	43,2222	40,2640
Índice de oxidación carbonilo (C=O)	0,1200	0,0281
Índice de oxidación sulfóxido (S=O)	0,0616	0,0617
Índice de oxidación alqueno (C=C)	0,0611	0,0718
Trabajo de adhesión (W_{AB})	76,3394	6,6069

Cuadro B. 16. Datos normalizados utilizados en las propuestas del modelo matemático.

Variable				
Días	Índice de oxidación carbonilo (C=O)	Índice de oxidación sulfóxido (S=O)	Índice de oxidación alqueno (C=C)	Trabajo de adhesión (W_{AB})
-1,07	1,04	-0,948	-0,802	1,96
-0,900	0,997	-0,846	-0,788	0,786
-0,701	0,799	-0,774	-0,787	-0,483
-0,527	0,691	-0,785	-0,802	-0,843
-0,328	0,523	-0,830	-0,807	-1,00
0,0442	-0,596	0,856	0,543	0,731
0,417	-1,01	1,08	1,04	-0,373
1,16	-0,935	0,947	0,673	0,166
1,91	-1,51	1,30	1,73	-0,940

Cuadro B. 17. Coeficientes para las propuestas del modelo matemático.

Propuesta	Coeficiente "a"	Coeficiente "b"	Coeficiente "c"	Coeficiente "d"
Modelo 1	5,953	4,306	0,9557	0,4894
Modelo 2	4,942	3,598	1,106	No aplica
Modelo 3	5,737	4,871	No aplica	0,6651
Modelo 4	1,292	No aplica	2,008	-1,056
Modelo 5	No aplica	0,4062	0,6199	-1,356
Modelo 6	4,233	3,979	No aplica	No aplica
Modelo 7	2,388	No aplica	2,112	No aplica
Modelo 8	-0,7392	No aplica	No aplica	-1,123
Modelo 9	No aplica	0,7626	-0,9732	No aplica
Modelo 10	No aplica	0,8703	No aplica	-1,197
Modelo 11	No aplica	No aplica	1,046	-1,389

C. Muestra de cálculo

C.1. Muestra de cálculo para la determinación de la Energía Superficial.

- a) La Energía Superficial se obtiene resolviendo la siguiente matriz con las ecuaciones de la matriz Della Volpe que se indica en el Cuadro B, 11, la matriz a resolver se indica a continuación:

$$\begin{array}{llll} 0,1282705 & 0,2214906 & 0,0868758 & 1 + \cos \theta_{\text{Agua}} \\ 0,2334821 & 0,0523742 & 0,2716334 & 1 + \cos \theta_{\text{Etilenglicol}} \\ 0,2057439 & 0,0481526 & 0,2795019 & 1 + \cos \theta_{\text{Formamida}} \end{array} \quad (\text{A,1})$$

- b) Utilizando los valores para ángulo de contacto que se muestran en el Cuadro B, 10, indicados en la fila 1 columnas 1, 2 y 3 se obtiene la siguiente matriz a resolver:

$$\begin{array}{llll} 0,1282705 & 0,2214906 & 0,0868758 & 1 + \cos(1,280722605) \\ 0,2334821 & 0,0523742 & 0,2716334 & 1 + \cos(0,604058454) \\ 0,2057439 & 0,0481526 & 0,2795019 & 1 + \cos(0,896924703) \end{array} \quad (\text{A,2})$$

- c) Además, para el cálculo de las componentes y la Energía Superficial se necesita la matriz inversa de las ecuaciones de la matriz Della Volpe que se indica en el Cuadro B, 11, donde mediante la función *MINVERSA* en una hoja de cálculo de Excel, se obtiene la matriz inversa que se muestra a continuación:

$$\begin{array}{lll} -0,8494005 & 21,4532575 & -30,303785 \\ 5,10660081 & -9,7959153 & 7,93289304 \\ -0,2545131 & -21,465397 & 24,5180144 \end{array} \quad (\text{A,3})$$

- d) Mediante la función *MMULT* en una hoja de cálculo de Excel, se obtienen los valores para las componentes de Energía Superficial que se indican en el Cuadro B,13,

- e) Una vez calculadas las componentes de la Energía Superficial, mediante la ecuación A,4 se procede a calcular la Energía Superficial,

$$\gamma^{TOTAL} = \gamma^{LW} + 2 \sqrt{\gamma^+ \gamma^-} \quad (\text{A,4})$$

- f) Tomando la ecuación A,4 y los valores de indicados en el Cuadro B,13 en la fila 1 y columnas 3, 4 y 5 se sustituyen valores y se obtiene la ecuación A,5:

$$\gamma^{TOTAL} = 49,4810938 + 2 \sqrt{2,534566138 * 0,128250156} \quad (\text{A,5})$$

- g) Una vez sustituidos los valores y realizado el cálculo de la ecuación A,5, se obtiene el valor que se muestra en el Cuadro B, 13 en la fila 1 columna 2, tal y como se muestra en la ecuación A,6,

$$\gamma^{TOTAL} = 50,6213718 \quad (\text{A,6})$$

C.2. Muestra de cálculo para la normalización de datos.

- a) Para la normalización se utiliza la expresión que muestra en la ecuación A,7:

$$N_n = \frac{O_0 - \mu}{D_s} \quad (\text{A,7})$$

- b) Con el dato del Cuadro B,15 en la fila 2 y columna 2 se obtiene el dato de media y en la fila 2 y columna 3 se obtiene el dato para la desviación estándar, por lo que se sustituyen dichos valores en ecuación A,7 para el dato de 7 días,

$$N_n = \frac{7 - 43,2222}{40,2640} \quad (\mathbf{A,8})$$

- c) Una vez que se resuelve la ecuación A,8 se obtiene el valor indicado en la ecuación A,9, donde el dato corresponde al valor ubicado en la fila 3 y columna 1 del Cuadro B,16,

$$N_n = -1,07 \quad (\mathbf{A,9})$$

C.3. Código utilizado en el software R Studio para el análisis de datos y determinación del modelo matemático.

C.2.1. Código utilizado para la determinación de valores atípicos, prueba de normalidad y matriz de correlación para los daros necesarios .

```
1 setwd("C:/Users/German Rojas/Desktop/Modelo Matemático")
2 library(readxl)
3 Prueba <- read_excel("C:/Users/German Rojas/Desktop/Modelo Matemático/Prueba.xlsx")
4 view(Prueba)
5
6 #Análisis de valores atípicos o extremos
7 boxplot(Prueba$Días)
8 boxplot(Prueba$`C=0`)
9 boxplot(Prueba$`S=0`)
10 boxplot(Prueba$`C=C`)
11 boxplot(Prueba$WAB)
12
13 #Pruebas de normalidad
14
15 library(nortest)
16
17 #Crammer-von Mises
18 cvm.test(Prueba$Días)
19 cvm.test(Prueba$`C=0`)
20 cvm.test(Prueba$`S=0`)
21 cvm.test(Prueba$`C=C`)
22 cvm.test(Prueba$WAB)
23
24 #Lilliefors
25 lillie.test(Prueba$Días)
26 lillie.test(Prueba$`C=0`)
27 lillie.test(Prueba$`S=0`)
28 lillie.test(Prueba$`C=C`)
29 lillie.test(Prueba$WAB)
30
31 #Shapiro-Francia
32 sf.test(Prueba$Días)
33 sf.test(Prueba$`C=0`)
34 sf.test(Prueba$`S=0`)
35 sf.test(Prueba$`C=C`)
36 sf.test(Prueba$WAB)
37
38 #Anderson-Darling
39 ad.test(Prueba$Días)
40 ad.test(Prueba$`C=0`)
41 ad.test(Prueba$`S=0`)
42 ad.test(Prueba$`C=C`)
43 ad.test(Prueba$WAB)
44
45 #Matriz de correlación
46 library(dplyr)
47 library(corrplot)
48 correlacion <- cor(Prueba)
49 corPlot(datos.num, cex = 1.2, main = "Matriz de correlación")
50 corrplot(correlacion,method ="number")
```

C.2.2. Código utilizado para la determinación de la media, desviación estándar y normalización de los datos para la determinación de las propuestas de los modelos matemáticos.

```
1 setwd("C:/Users/German Rojas/Desktop/Modelo Matemático")
2 library(readxl)
3 Prueba <- read_excel("C:/Users/German Rojas/Desktop/Modelo Matemático/Prueba.xlsx")
4 view(Prueba)
5
6 #Normalización de datos
7
8 #Determinación de medias
9
10 Media.dias <- mean(Prueba$Días)
11 Media.Carbo <- mean(Prueba$`C=O`)
12 Media.Sulfo <- mean(Prueba$`S=O`)
13 Media.Alque <- mean(Prueba$`C=C`)
14 Media.Traba <- mean(Prueba$WAB)
15
16 #Determinación Desviación Estandar
17
18 ds.dias <- sd(Prueba$Días)
19 ds.Carbo <- sd(Prueba$`C=O`)
20 ds.Sulfo <- sd(Prueba$`S=O`)
21 ds.Alque <- sd(Prueba$`C=C`)
22 ds.Traba <- sd(Prueba$WAB)
23
24 #Datos Normalizados
25
26 Datos.n <- Prueba
27
28 Datos.n$Días <- (Prueba$Días-Media.dias)/ds.dias
29 Datos.n$`C=O` <- (Prueba$`C=O`-Media.Carbo)/ds.Carbo
30 Datos.n$`S=O` <- (Prueba$`S=O`-Media.Sulfo)/ds.Sulfo
31 Datos.n$`C=C` <- (Prueba$`C=C`-Media.Alque)/ds.Alque
32 Datos.n$`WAB` <- (Prueba$`WAB`-Media.Traba)/ds.Traba
33
34 Datos.n
--
```


C.2.3. Código utilizado para la determinación de la propuesta de modelo, su valor “p” y el coeficiente de determinación múltiple.

```
36 #Modelos
37 |
38 library(dplyr)
39 Datos <- Datos.n%>%
40   select(Días, `C=0`, `S=0`, `C=C`, WAB)
41
42 #Modelo 1
43
44 fit1 <- lm( WAB ~ Días + `C=0` + `S=0` + `C=C` , data=Datos)
45 summary(fit1)
46
47 #Modelo 2
48
49 fit2 <- lm( WAB ~ `C=0` + `S=0` + `C=C` , data=Datos)
50 summary(fit2)
51
52 #Modelo 3
53
54 fit3 <- lm( WAB ~ Días + `S=0` + `C=0` , data=Datos)
55 summary(fit3)
56
57 #Modelo 4
58
59 fit4 <- lm( WAB ~ Días + `C=0` + `C=C` , data=Datos)
60 summary(fit4)
61
62 #Modelo 5
63
64 fit5 <- lm( WAB ~ Días + `S=0` + `C=C` , data=Datos)
65 summary(fit5)
66
67 #Modelo 6
68
69 fit6 <- lm( WAB ~ `C=0` + `S=0` , data=Datos)
70 summary(fit6)
71
72 #Modelo 7
73
74 fit7 <- lm( WAB ~ `C=0` + `C=C` , data=Datos)
75 summary(fit7)
76
77 #Modelo 8
78
79 fit8 <- lm( WAB ~ Días + `C=0` , data=Datos)
80 summary(fit8)
81
82 #Modelo 9
83 fit9 <- lm( WAB ~ `S=0` + `C=C` , data=Datos)
84 summary(fit9)
85
86 #Modelo 10
87
88 fit10 <- lm( WAB ~ Días + `S=0` , data=Datos)
89 summary(fit10)
90
91 #Modelo 11
92
93 fit11 <- lm( WAB ~ Días + `C=C` , data=Datos)
94 summary(fit11)
```