

# Modelo reológico para la transición de fase sol-gel de fracciones pesadas del petróleo termoenvejecidas

## Rheological model for sol-gel phase transition of thermo-aged heavy oil fractions

Xiomara Andrea Vargas Arenas<sup>1</sup>, Natalia Afanasjeva<sup>2</sup> y Mario Álvarez Cifuentes<sup>3</sup>

### RESUMEN

En este artículo se propone un modelo reológico tipo ley de potencia:  $G''(\omega) \sim \omega^n$  y  $G'(\omega) \sim \omega^n$ , que representa el incremento de la conectividad entre las moléculas de asfalto termoenvejecido de manera *in situ* en un reo-reactor, como una de las aplicaciones de la reología sistemática. Los resultados encontrados confirmaron la tendencia de una transición de fase sol-gel a temperaturas menores a 40 °C de los asfaltos envejecidos en la ventana de frecuencia experimental, comportamiento que puede relacionarse con el efecto “estructurante” que le proporciona el proceso de envejecimiento termooxidativo al asfalto durante agitación continua, el cual es adecuadamente descrito por el modelo micelar del asfalto.

**Palabras clave:** reología, modelo reológico, asfalto, envejecimiento.

### ABSTRACT

A power-law rheological model is proposed in this paper:  $G''(\omega) \sim \omega^n$  and  $G'(\omega) \sim \omega^n$ . It represents the increased connectivity between thermo-aged asphalt molecules in a rheo-reactor as one of the applications of systematic rheology. The results confirmed a sol-gel phase transition tendency for aged asphalt in the experimental frequency window at temperatures below 40°C. Such pattern could have been related to the structuring effect arising from the thermo-oxidative asphalt aging process during continuous agitation which has been suitably described by the micellar model of asphalt.

**Keywords:** rheology, rheological model, asphalt, aging.

Recibido: febrero 27 de 2009

Aceptado: febrero 15 de 2010

### Introducción

Algunos investigadores han intentado representar el asfalto mediante modelos con los que se pretende explicar el comportamiento reológico del material asfáltico y así relacionarlo con su composición química. En el SHRP (*Strategic Highway Research Program*) se desarrolló el modelo microestructural. En él se propone que el asfalto es una mezcla de moléculas complejas sin estructura y que la reología del material está relacionada con la intensidad de las fuerzas de las interacciones moleculares polares. De acuerdo con Robertson (1991) y Petersen *et al.* (1994), las moléculas no polares interactúan y le confieren al asfalto propiedades elásticas; por su parte, las moléculas no-polares contribuyen al comportamiento viscoso del asfalto y controlan sus propiedades a temperaturas bajas.

Nellensteyn (1924) fue el primero en proponer que los residuos del petróleo son dispersiones coloidales de asfaltenos en maltenos peptizados por las resinas. Traxler y Coombs (1936) propusieron que el comportamiento no newtoniano de los asfaltos tipo gel se debe al rompimiento de las estructuras coloidales. Basado en estas afirmaciones, Labaout (1950) propuso que los asfaltos con maltenos altamente aromáticos pueden dispersar bien los asfal-

tenos, y a este tipo de asfaltos los denominó tipo sol (newtonianos). En los asfaltos con maltenos poco aromáticos los asfaltenos no se dispersan bien y forman aglomerados, a este tipo de asfalto lo llamó gel (no Newtonianos); el término sol-gel representa un estado intermedio. Labaout trató de explicar con ello el comportamiento reológico del asfalto y adicionó que los asfaltos tipo sol al oxidarse podrían volverse tipo gel. Sin embargo, en la actualidad el modelo micelar de los asfaltos es fuertemente cuestionado por otros investigadores, Leuseur (2002), puesto que según los autores, un asfalto tipo gel no presenta el comportamiento reológico tipo elástico propio de los geles, con una región de meseta en el espectro viscoelástico del material.

Investigadores como Saal y Labaout (1940) usaron una forma modificada del modelo de Burgers para caracterizar asfaltos considerados como una mezcla gel-sol y predijeron con exactitud aceptable ciertos resultados experimentales. Dos años más tarde, Lethersich (1942) utilizó un modelo basado en una analogía mecánica que consiste de dos resortes y dos pistones, percibiendo la necesidad de considerar más de un tiempo de relajación para describir la respuesta reológica del asfalto.

Van der Poel (1954) desarrolló un nomograma con el que se intentó predecir la “rigidez” de varios asfaltos en un amplio interva-

<sup>1</sup> Ingeniera química. M.Sc., en Ingeniería Química. Coordinadora de Investigación en Ingeniería Ambiental y vinculada al Grupo de Investigación Aprovechamiento de Residuos y Fuentes Alternas de Energía, Universidad Manuel Beltrán, Colombia. xiomarandrea@yahoo.es

<sup>2</sup> Química. M.Sc. Ph.D. Profesora asistente, Departamento de Química, Universidad del Valle, Colombia. Vinculada, grupos de investigación GIAS y GICAMP. nafanasjeva@univalle.edu.co

<sup>3</sup> Ingeniero químico. M.Sc. Ph.D., Profesor titular, Universidad Industrial de Santander, Colombia. Vinculado, grupos de investigación GIAS e INTERFASE. malvarez@uis.edu.co, elets1@yahoo.com

lo de temperaturas y tiempos de carga usando como datos de entrada valores del punto de ablandamiento y el índice de penetración. Van der Poel propuso una forma hiperbólica para describir la "rigidez" de los asfaltos en función del tiempo, asumiendo que el asfalto se comporta como un material elástico a temperaturas bajas o a tiempos de carga cortos y como un fluido newtoniano a temperaturas altas o tiempos de carga largos. Sin embargo, este modelo se basa en medidas empíricas como la penetración.

Gaskins *et ál.* (1960) emplearon el principio de superposición tiempo-temperatura con la función de William-Landel-Ferry para estudiar las propiedades reológicas de los asfaltos. Más adelante, algunos investigadores como Heukelom (1966) y McLeod (1972) modificaron el nomograma propuesto por Van der Poel usando datos de viscosidad; no obstante, se han encontrado discrepancias en los valores de rigidez estimados con el nomograma especialmente a bajas temperaturas y tiempos largos de carga.

Sisko y Burnstrum (1968, 1969) fueron los primeros en comparar los efectos del envejecimiento oxidativo de asfaltos en el laboratorio con los efectos del envejecimiento bajo condiciones reales, mediante técnicas de caracterización de propiedades viscoelásticas. Utilizaron un reómetro con geometría de cono y plato para medir el módulo complejo de asfaltos envejecidos y sin envejecer en un amplio intervalo de temperaturas y frecuencias, concluyendo que la oxidación cambia la dependencia de la temperatura del material y que los cambios tienden a aumentar con el incremento de la temperatura de envejecimiento, coincidiendo con los resultados encontrados por Majidzadeh (1969).

Dickinson y Witt (1969), y más adelante Maccarone (1987), concluyeron que el envejecimiento oxidativo resulta en una distorsión de la forma de la respuesta viscoelástica en las curvas maestras de los asfaltos al ser comparadas con las curvas de muestras sin envejecer, afirmando que tales cambios dependen de la temperatura y, más importante aún, del tipo de envejecimiento.

Dobson (1969) desarrolló un modelo matemático que describe las curvas maestras de asfaltos para pavimentación con base en relaciones empíricas entre el ángulo de fase y el módulo. El modelo se fundamentó en que la pendiente en escala logarítmica del módulo complejo  $G^*$  con respecto a la frecuencia ( $\omega$ ) es una función de la tangente de pérdidas ( $\tan\delta$ ). Adicionalmente, Dobson (1972) observó una relación lineal entre la tangente de pérdidas y el módulo complejo. Aunque el modelo propuesto por este autor no representa directamente el módulo  $G^*$  en función de la frecuencia, desarrolló un expresión razonable para caracterizar la dependencia de la temperatura de los asfaltos que usó para los datos de su modelo reológico.

Años más tarde, Dickinson y Witt (1974) desarrollaron un modelo hiperbólico para representar las curvas maestras del módulo complejo de cementos asfálticos. La ecuación propuesta por los autores para determinar el módulo complejo en función de la frecuencia involucra parámetros que se obtienen mediante regresión lineal. Adicionalmente, usaron la expresión propuesta por Dobson para determinar la dependencia de la temperatura de los cementos asfálticos evaluados. Los autores reportaron un error del 10% en la estimación de  $G^*$ .

En la literatura se encuentran modelos propuestos por autores como Brodnyan *et ál.* (1960), Huet (1963), Sayegh (1965), Vinogradov (1977), Verney *et ál.* (1990), Christensen y Anderson (1992), Stastna y Zanzotto (1994), y Polacco *et ál.* (2003), entre otros, que describen la respuesta viscoelástica del asfalto en

función de la frecuencia y la temperatura, en su mayoría obtenidos con base en el desarrollo de las curvas maestras. Gran parte de modelos que representan las curvas maestras de asfaltos para pavimentación dependen de un número limitado de parámetros y son válidos sólo para asfaltos sin modificar. A continuación se presenta uno de ellos.

Anderson *et ál.* (1994) obtuvieron las curvas maestras de muestras de asfaltos con base en el principio de superposición tiempo-temperatura y encontraron ciertas anomalías en los factores de cambio usados en la construcción de las curvas que atribuyeron a posibles causas como el contenido de parafinas de los asfaltos y al cambio de solubilidad con la temperatura de varios tipos de compuestos químicos presentes en el asfalto. No obstante, Lesueur *et ál.* (1996) consideraron inadecuada la utilización de este principio para la obtención de curvas maestras de los asfaltos envejecidos y sin envejecer debido a que la estructura del asfalto evoluciona con la temperatura en comparación con los polímeros lineales, para los que este principio es aplicable sin restricciones. La cristalización de parafinas y la naturaleza de los asfaltenos presentes en los asfaltos fueron otras razones por las que este principio no se cumple para los asfaltos, según Lesueur.

Por su parte, Shenoy (2002) intentó predecir las propiedades reológicas a temperaturas altas de asfaltos envejecidos a partir de datos de flujo de muestras de asfaltos sin envejecer, con base en el desarrollo de curvas unificadas que, según el autor, son únicas para todos los asfaltos sin modificar. El procedimiento desarrollado pretende eliminar la necesidad de envejecer el asfalto buscando predecir el comportamiento reológico dinámico que tendrían muestras de asfalto envejecidas a partir del uso de datos de flujo, como una nueva alternativa que en la reducción del tiempo que implica envejecer los asfaltos en el laboratorio. El error encontrado fue de  $\pm 10\%$  a temperaturas entre 58-70 °C, a 46 °C el error entre el valor calculado por las ecuaciones y los datos experimentales fue de +30 y +33% en la ventana de frecuencia estudiada. Aunque con esta metodología se intenta disminuir el tiempo de envejecimiento en el laboratorio, se requiere de la previa obtención de las curvas unificadas, además de la cantidad de error que debe ser tolerado.

La termosimplicidad reológica de los asfaltos, considerada por algunos autores como Stastna y Zanzotto (1999) y Patal *et ál.* (1999), ha sido fuertemente cuestionada por investigadores como Leuseur (2002); sin embargo, muchos autores continúan asumiendo que la respuesta reológica en la región viscoelástica lineal de asfaltos puros y modificados puede ser representada razonablemente mediante curvas maestras empíricas de funciones viscoelásticas lineales puesto que, según estos autores, permite hacerse una idea de su comportamiento en un amplio intervalo de temperatura y de tiempo.

De otra parte, modelos viscoelásticos como el de Boltzmann y los de ley de potencia, son considerados para caracterizar el comportamiento viscoelástico lineal en función del tiempo de materiales asfálticos. Autores como González *et ál.* (2007) propusieron un modelo viscoplastico de pavimentos asfálticos que permite simular la respuesta real del pavimento flexible sometido a esfuerzos repetitivos. Wang y Birgisson (2007) plantearon un modelo de comportamiento viscoelástico lineal cuasi-estático. El modelo lo aplicaron para estudiar la redistribución de la carga inducida por el estrés y sus efectos sobre el rendimiento de grietas en pavimentos asfálticos.

Masad *et ál.* (2008) plantearon un modelo viscoelástico no lineal de asfalto envejecido y sin envejecer, basados en curvas maestras a

temperaturas de 30 °C a partir del principio de superposición tiempo-temperatura. Mun, y Geem (2009), reportaron un procedimiento para determinar las propiedades viscoelásticas de pavimentos asfálticos usando un algoritmo armónico; los resultados demostraron ser consistentes con un modelo tipo ley de evolución. De otra parte, Ye y Yang (2009) estudiaron el comportamiento viscoelástico-plástico no lineal de pavimentos asfálticos, evaluando el efecto de las cargas y la temperatura en el comportamiento de fluencia del material. Los resultados modelados concordaron con los datos experimentales. Otros modelos han sido propuestos para asfaltos modificados, como lo reportan Liu et ál. (2010).

En este trabajo se propone un modelo reológico tipo ley de potencia, desarrollado sin la aplicación del principio de superposición tiempo-temperatura, el cual explica el comportamiento reológico de una muestra de asfalto colombiano sometida a envejecimiento *in situ* bajo condiciones severas en un reo-reactor, en donde se simuló el proceso de mezclado en caliente del asfalto como una de las aplicaciones de la reología sistemática, que busca estudiar el cambio del comportamiento reológico del asfalto durante el procesado (mezclado en caliente) y su relación con la estructura del material, desde el punto de vista de los modelos clásicos del asfalto como son el micelar y el microestructural.

## Metodología

El asfalto de penetración 70/90 usado en este estudio proviene del Complejo Industrial de Barrancabermeja y se denomina CIB. Sometido a envejecimiento de acuerdo con la norma ASTM D 1754 (TFOT), se le llamó CIB-TFOT.

El asfalto CIB fue sometido a termooxidación bajo condiciones de mezclado en un reo-reactor, en el cual es posible reproducir condiciones reales de mezclado (macromezclado y una constante renovación de la superficie libre) y al tiempo exponer la superficie libre del asfalto a una velocidad de flujo de gas constante (oxígeno) a ciertas condiciones de temperatura como: 100 °C, 160 °C, 200 °C y 250 °C. Los asfaltos termooxidados en el reo-reactor reciben los nombres: CIB-100, CIB-160, CIB-200 y CIB-250, respectivamente.

El reo-reactor (Figura 1) consiste en un recipiente cilíndrico (43 mm de diámetro y 75 ml de volumen efectivo) equipado con un agitador de doble cinta helicoidal (40 mm de diámetro y 45 mm de altura). Este tipo de agitador es de espacio-cerrado y se conoce como uno de los más apropiados para el macromezclado de materiales altamente viscosos, además cuenta con buena agitación axial del material en el fondo y en el tope, lo que asegura una permanente renovación de la superficie libre del asfalto. Esta combinación recipiente-agitador es instalada en un reómetro RDA II (*Rheometric Scientific, ahora TA Instruments*). El recipiente es conectado al motor del reómetro y el agitador al transductor del esfuerzo. Un método analítico basado en una analogía de Couette permite el análisis cuantitativo de los datos de torque-velocidad rotacional con el fin de obtener datos reológicos "absolutos" en esta geometría no convencional como reogramas viscosos y espectros mecánicos (Choplin, L., Marchal (1999); Ait-kadi et ál. (2002).

El reo-reactor fue instrumentado con un controlador de flujo másico electrónico (5850 E series, *Brooks Instruments*) para controlar la velocidad de flujo de oxígeno a través del horno de convección forzada del reómetro RDA II, con la cual se garantiza ambiente oxidativo.

El protocolo de la termooxidación en el reo-reactor fue el siguiente: 75 ml de asfalto previamente calentado a 110 °C fueron introducidos en el reo-reactor; entonces, la temperatura se incrementó progresivamente hasta la temperatura de termo-oxidación seleccionada. Seguidamente se fijó una velocidad rotacional (del recipiente) correspondiente a una velocidad de corte efectiva y una velocidad de flujo de gas a través del horno de convección forzada, e inmediatamente el proceso de termooxidación fue puesto en marcha durante un período de 7.000 segundos. La viscosidad se registró *in situ* durante el proceso de termooxidación bajo condiciones controladas de macromezclado.

Después del proceso de termooxidación la temperatura redujo progresivamente entre 40 °C y 80 °C y se realizó la caracterización reológica del asfalto termooxidado en el mismo reo-reactor sin necesidad de muestreo: reograma viscoso y espectro mecánico en el dominio viscoelástico lineal del asfalto previamente determinado mediante un barrido de deformación a una frecuencia de 1 rad/s.

## Resultados y discusión

En la figura 2 se muestra un espectro mecánico del asfalto CIB inicial determinado a 60 °C. En la ventana de frecuencia estudiada, el asfalto CIB inicial presenta un comportamiento viscoso con  $G''$  siempre mayor que  $G'$ . A bajas frecuencias este comportamiento es generalmente descrito por el modelo de Maxwell, para el cual los módulos varían con la frecuencia, así,  $G'(\omega) \sim \omega^2$  y  $G''(\omega) \sim \omega$  y corresponde a la llamada 'zona terminal', en el espectro viscoelástico del asfalto.

No obstante, en la ventana de frecuencia estudiada a 40 °C (figura 3), la variación del módulo elástico  $G'$  del asfalto CIB envejecido con respecto a la frecuencia difiere del comportamiento de la zona terminal descrito por el modelo de Maxwell, y en su lugar la dependencia del módulo  $G'$  tiene un comportamiento del siguiente tipo:  $G'(\omega) \sim \omega^n$ . Se aprecia que el envejecimiento termooxidativo y el descenso de la temperatura le proporcionan al asfalto un efecto "estructurante" reflejado en el alejamiento del comportamiento terminal maxwelliano del asfalto. En la ventana de frecuencia estudiada se encontró el siguiente comportamiento del módulo elástico:  $G'(\omega) \sim \omega^{1,21}$ ,  $G'(\omega) \sim \omega^{1,16}$ ,  $G'(\omega) \sim \omega^{0,96}$ ,  $G'(\omega) \sim \omega^{0,87}$ ,  $G'(\omega) \sim \omega^{0,81}$  para los asfaltos CIB-inicial, CIB-TFOT, CIB-160, CIB-200 y CIB-250, respectivamente (Figura 3).

Este comportamiento no mMaxwelliano del asfalto encontrado experimentalmente sugiere un cierto grado de estructuración del material, que puede ser descrito por una ley de potencia aproximada para la cual:  $G'(\omega) \sim \omega^n$ , con  $n$  que depende de la temperatura, pues a medida que ésta se incrementa (60 °C) el exponente  $n$  se acerca al comportamiento terminal y cuando la temperatura disminuye (40 °C) o el asfalto se envejece a temperaturas altas (200-250 °C),  $n$  tiende a ser menor de 2 (Figura 3).

De otra parte, Winter y Chambon (1986, 1987) hallaron que los módulos de pérdidas y de almacenamiento  $G''$  y  $G'$  de polímeros exhiben una dependencia de la frecuencia angular  $\omega$  tipo ley de potencia en el punto gel así:  $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$ , en donde,  $n$ : exponente crítico de relajación

La tangente de pérdidas derivada de la expresión anterior es:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} = \tan\left(\frac{n\pi}{2}\right)$$

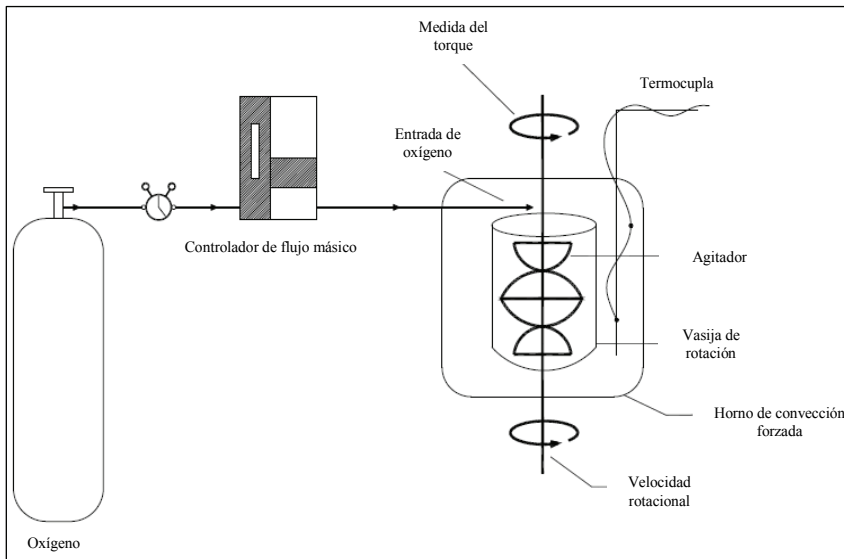


Figura 1. Reo-reactor para el envejecimiento termooxidativo del asfalto

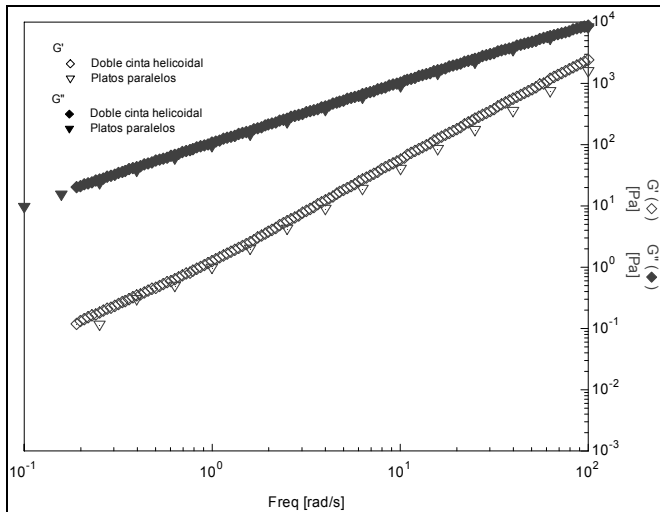


Figura 2. Espectro mecánico del asfalto CIB inicial a 60 °C obtenido con la geometría platos paralelos y en el reo-reactor

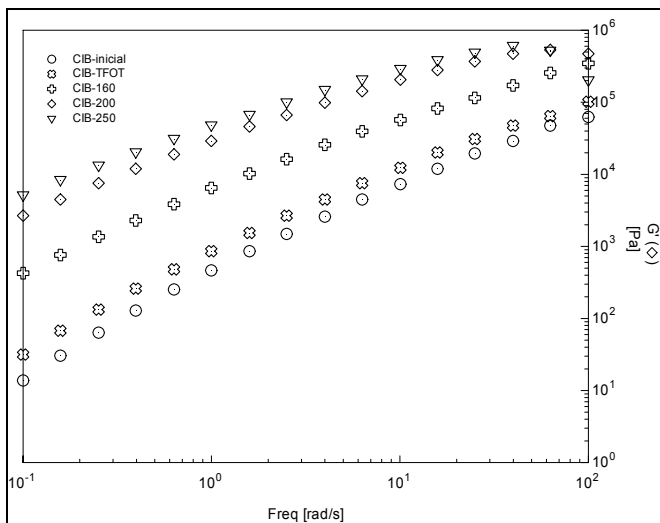


Figura 3. Módulo elástico G' como una función de la frecuencia a 40 °C para el asfalto CIB inicial y muestras de asfalto CIB termooxidadas a diferentes condiciones en el reo-reactor

Un gel con  $n$  que se aproxima a 1 es un gel puramente viscoso, mientras que si  $n$  se aproxima a 0 sugiere un gel puramente elástico (Winter y Chambon, 1986).

El punto gel de un polímero es considerado una transición entre el estado líquido y el sólido (Winter, 1986). De este modo, la  $\tan\delta$  independiente de la frecuencia proporciona un método conveniente de interpolación para determinar el punto gel y el exponente crítico de relajación  $n$ , denominado el criterio de Winter-Chambon.

En este sentido, en la figura 4 se aprecia en la ventana de frecuencia estudiada que los módulos  $G'$  y  $G''$  del asfalto CIB envejecido en el reo-reactor tienden a ser paralelos como consecuencia de la termooxidación a temperaturas elevadas (200 y 250 °C), es decir, al igual que en los polímeros  $G'(\omega) \sim G''(\omega) \sim \omega^n$ . Esta respuesta resulta ser la primera en la aplicación del

criterio de Winter-Chambon en asfaltos envejecidos en un reo-reactor para demostrar el incremento de la conectividad de las moléculas del asfalto inducida por el envejecimiento termooxidativo.

Este resultado es relacionado con el punto gel de los asfaltos modificados por algunos autores como Giavarini et ál. (2000) y García Morales et ál. (2004). Sin embargo, en el asfalto CIB termooxidado en el reo-reactor,  $G'' > G'$ , respuesta que no corresponde al comportamiento puramente elástico de un gel para el cual  $G' > G''$  sino el material asfáltico, conserva su naturaleza viscosa después de la termooxidación en el intervalo de temperatura experimental. A esta temperatura (40 °C), podría denominarse punto de "pseudo gel", porque a temperaturas por debajo de los 40 °C los resultados experimentales sugieren que el módulo  $G'$  podría alcanzar una región de meseta (Figura 5).

Giavarini et ál. (2000) modificaron residuos de fondos de refinería y asfaltos con compuestos fosforados y encontraron este mismo tipo de comportamiento observado en el asfalto CIB envejecido a 200 y 250 °C (Figura 4). Concluyeron que si bien las muestras modificadas resultaron "gelificadas" después de la modificación, no alcanzaron un estado propiamente elástico pues igualmente observaron que  $G'' > G'$ . No obstante, a pesar de los resultados hallados los autores adjudicaron este comportamiento al efecto de la modificación del material asfáltico, desconociendo el comportamiento del asfalto por sí solo.

Si bien el asfalto CIB termooxidado no presenta una transición de estado líquido a sólido en el sentido estricto de una gelificación, el envejecimiento termooxidativo en el reo-reactor ocasiona cambios en la respuesta viscoelástica del asfalto que probablemente sean más pronunciados a temperaturas inferiores a 40 °C, es decir, en ciertas regiones de temperatura el efecto de la termooxidación del asfalto CIB es más evidente que en otras. Estos cambios en la respuesta reológica del asfalto envejecido son el resultado del incremento de las interacciones moleculares que inducen mayor conectividad de las moléculas relacionadas con el comportamiento tipo gel según el criterio de Winter-Chambon, aunque se conserva el comportamiento viscoso del asfalto con  $G'' > G'$  en el intervalo de frecuencia y temperatura estudiado.

No obstante, el comportamiento viscoso del asfalto CIB continúa después de la termooxidación en el reo-reactor, en la ventana de temperatura experimental, y los módulos  $G'$  y  $G''$  se aproximan

especialmente cuando el asfalto es envejecido a temperaturas elevadas (Figuras 4 y 5), hecho que sugiere el paso de la "región terminal" hacia la "región de transición a flujo" en el espectro viscoelástico del material. En otras palabras, este comportamiento observado corresponde a la transición hacia un estado más ordenado inducida por el envejecimiento termooxidativo en el reo-reactor.

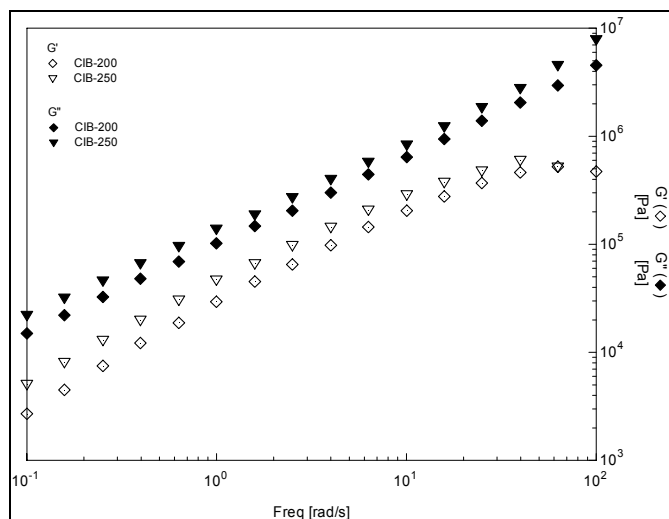


Figura 4. Comparación del espectro mecánico a 40 °C del asfalto CIB termooxidado en el reo-reactor a 200 °C y 250 °C

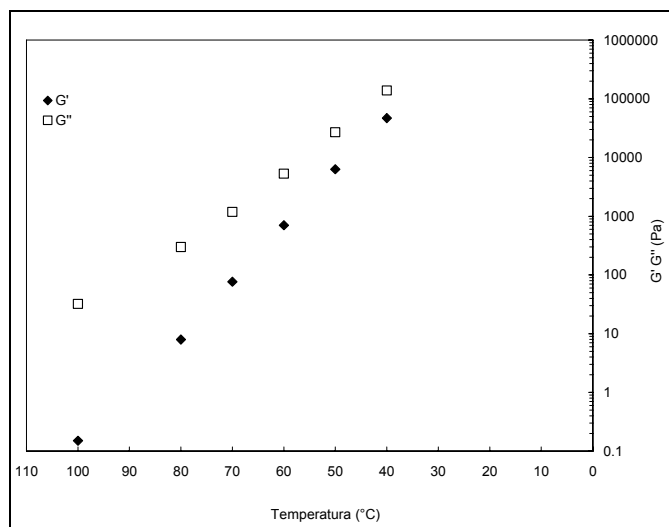


Figura 5. Ventana de observación del comportamiento reológico del asfalto CIB

Como se indicó, el asfalto CIB envejecido bajo condiciones severas en el reo-reactor experimenta una transición de la "zona terminal" hacia la "región de transición". Sin embargo, a temperaturas más bajas es probable que el módulo  $G'$  del asfalto CIB termooxidado alcance una región de meseta propia de los geles, de manera que no es posible descartar solamente con base en los datos experimentales que el asfalto CIB termooxidado experimente o no una transición sol-gel sugerido en el modelo micelar de los asfaltos (modelo heterogéneo del asfalto) y que ha sido fuertemente refutada por otros autores (Lesueur, 2009).

Por su parte, el modelo microestructural (modelo homogéneo del asfalto) logra explicar el comportamiento reológico observado a lo largo de toda la ventana experimental; no obstante, basados en los resultados experimentales, como se expuso anteriormente, no se

puede desconocer que a temperaturas más bajas es probable que el módulo  $G'$  alcance una región de meseta propia de los geles, hecho que ha sido fuertemente cuestionado en otras investigaciones.

### Conclusiones

La respuesta viscoelástica del asfalto inicial y envejecido en un reo-reactor pudo ser representada por primera vez en la ventana de frecuencia experimental, mediante una ley de potencia ( $G'(\omega) \sim \omega^n$ ,  $G''(\omega) \sim \omega^1$ ) cuyos valores decrecientes del exponente  $n$  sugieren el grado de envejecimiento alcanzado por el asfalto. La variación de los valores de dicho exponente ( $n$ ) es un indicador de la evolución de la estructura del asfalto promovida por el envejecimiento termooxidativo y por el descenso de la temperatura, que inducen un cambio en el comportamiento viscoelástico del asfalto. Este modelo permite predecir la influencia del envejecimiento del asfalto en la estructura del material, en su durabilidad y en la respuesta del material ante esfuerzos repetitivos durante su uso, a través del cambio del comportamiento reológico del asfalto.

La gelificación de un asfalto envejecido está relacionada con una mayor conectividad de las moléculas del material la cual no es más que el resultado del incremento de las interacciones moleculares. La posible transición sol-gel propuesta en el modelo micelar y así mismo relacionada con el paso hacia la "zona de transición a flujo" en el espectro viscoelástico del asfalto envejecido no puede ser refutada, puesto que la gelificación del asfalto envejecido debe relacionarse con el incremento de la conectividad de las moléculas de asfalto y no estrictamente con una transición de estado líquido a sólido. Por lo tanto, los modelos micelar y microestructural intentan explicar adecuadamente el comportamiento reológico del asfalto desde un punto de vista microscópico; sin embargo, el modelo micelar se aproxima aún más, pues los datos experimentales sugieren la probabilidad de que a temperaturas inferiores a 40 °C el módulo  $G'$  alcance un región de meseta.

Adicionalmente, el proceso de envejecimiento *in situ* bajo condiciones de agitación controladas del asfalto propuesto en este trabajo puede ser extendido con el fin de reemplazar las técnicas convencionales de envejecimiento, puesto que además de poder hacer reología *in situ* en el reo-reactor (reología sistemática), es posible realizar estudios cinéticos en condiciones de agitación controladas y modificación de diversos materiales como asfaltos, polímeros y materiales nanoestructurados bajo determinados parámetros de interés sin necesidad de muestreo.

### Agradecimientos

Al Laboratoire de génie chimique des milieux rhéologiquement complexes (GEMICO), de l'Ecole nationale supérieure des industries chimiques (ENSIC), del Institut national polytechnique de lorraine (INPL), Nancy-Francia, por las valiosas discusiones y por permitir el desarrollo de esta investigación en sus instalaciones; Instituto colombiano para el desarrollo de la ciencia y la tecnología "Francisco José de Caldas", Colciencias y la Embajada de Francia, por el apoyo financiero para el desarrollo de la investigación, la cual se desarrolló en el marco del programa bomplan y el programa apoyo a la comunidad científica a través de doctorados nacionales.



## Bibliografía

- Aït-kadi, A., Marchal, Ph., Chrissemant, A. S., Bousmina, M., Choplin, L., Quantitative Analysis of Mixer-type Rheometers Using Couette Analogy., *Canadian Journal of Chemical Engineering*, Vol. 80, 2002, pp. 1166-1174.
- Anderson, D. A., Christensen, D. W., Bahia, H. B., Dongre, R., Sharma, M.G., Antle, Ch. H. Binder Characterization and Evaluation Volume 3: Physical Characterization., SHRP A-369 Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C., 1994.
- Brodnyan, J. G., Gaskins, F. H., Philippoff, W., The rheology of asphalt. III. Dynamic mechanical properties of asphalt., *Trans. Soc. Rheol.*, Vol. 4, 1960, pp. 279-296.
- Choplin, L., Marchal, P. H., Rheo-reactor for in situ Rheological Follow-up of Chemical or Physical Processes., *Annual Transaction of the Nordic Rheology, Society*, Vol. 7, 1999, pp. 5-12.
- Christensen, D. W., Anderson D. A., Interpretation of dynamic mechanical test data for paving grade asphalt cements., *J. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, Vol. 61, 1992, pp. 67-98.
- Dickinson, E. J., Witt, H. P., The Dynamic Shear Modulus of Paving Asphalts as a Function of Frequency., *Transactions of the Society of Rheology*, Vol. 18, No. 4, 1974, pp. 591-606.
- Dickinson, E. J., Witt, H. P., The Viscoelastic Behavior of Confined Thin Films of Bitumen in Tension Compression., *Transactions of the Society of Rheology*, Vol. 13, 1969, pp. 485-515.
- Dobson, G. R., The dynamic mechanical properties of bitumen., *Proc. Assoc. Asphalt Paving Techn.*, Vol. 38, 1969, pp. 123-135.
- Dobson, G. R., On the Development of Rational Specifications for the Rheological Properties of Bitumens., *Journal of the Institute of Petroleum*, Vol. 58, No. 559, 1972, pp. 24.
- García-Morales, M., Partal, P., Navarro, F. J., Martínez-Boza, F., Gallegos, C., Linear Viscoelasticity of Recycled EVA-Modified Bitumens, *Energy and Fuels*, Vol. 18, 2004, pp. 357-364.
- Gaskins, F. H., Brodnyan, J. G., Philippoff, W., Thelen, E., The rheology of asphalt II, flow characteristics of asphalt., *Transactions of the Society of Rheology IV*, 1960 pp. 265-278.
- Glavari, C., Mastrofini, D., Scarsella, M., Barré, L., Espinat, D., Macrostructure and Rheological Properties of Chemically Modified Residues and Bitumens., *Energy and Fuels*, Vol. 14, 2000, pp. 495-502.
- González, J. M. J., Miquel Canet, S., Oller, R., Miró. A viscoplastic constitutive model with strain rate variables for asphalt mixtures—numerical simulation., *Computational Materials Science*, Vol. 38, No. 4, 2007, pp. 543-560.
- Heukelom, W., Observations on the Rheology and Fracture of Bitumens and Asphalt Mixes., *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 36, 1966, pp.390-397.
- Huet, C., Etude par une Méthode d'Impédance du Comportement Viscoélastique des Matériaux Hydrocarbonés., Thèse Univ. Paris, France, 1963.
- About, J. W. A., Constitution of Asphaltic Bitumen, The Properties of Asphaltic Bitumen., Elsevier, New Cork, 1950 pp.13-48.
- Lacoste, C., Choplin, L., Cassagnau, P, Michel, A., Rheology innovation in the study of mixing conditions of polymer blends during chemical reaction., *Applied Rheology*, Vol.15, 2005, pp.314-325.
- Lesueur, D., La Rhéologie des Bitumes: Principes et Modification., *Rhéologie*, Vol. 2, 2002, pp. 1-30.
- Lesueur, D., Propriétés mécaniques des liants routiers, Relations Structure-Propriétés., Thèse de Doctorat, Lyon: INSA de Lyon, 1996.
- Lesueur, D., The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification., *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol.145, 2009, pp. 42-82.
- Lethersich, W., The mechanical behavior of bitumen., *Journal of the Society of Chemical Industry*, Vol. 61, 1942, pp.101-108.
- Liu, Sh., Ma, Ch., Cao, W., Fang, J., Influence of aluminate coupling agent on low-temperature rheological performance of asphalt mastic., *Construction and Building Materials*, Vol. 24, No. 5, 2010, pp. 650-659.
- Maccarone, S., Rheological Properties of Weathered Asphalts Extracted from Sprayed Seals Nearing Distress Conditions., *Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 56, 1987, pp. 654-687.
- Majidzadeh, K., Rheological Aspects of Aging-2., *Nat. Acad. Sciences-Nat Research Council-Highway Research Rec.*, 273, 1969, pp. 28-41.
- Masad, E., Huang, Ch-W., Airey, G., Muliana, A., Nonlinear viscoelastic analysis of unaged and aged asphalt binders., *Construction and Building Materials*, Vol. 22, No. 11, 2008, pp. 2170-2179.
- McLeod, N. W., A 4 Year Survey of Low Temperature Transverse Pavement Cracking on Three Ontario Test Roads., *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 41, 1972, pp. 424-493.
- Nellensteyn, F. J., The Constitution of Asphalt., *Inst. Petrol. Techno.*, Vol. 10, 1924, pp. 311-325.
- Partal, P., Martínez-Boza, F., Conde, B., Gallegos, C., Rheological characterization of synthetic binders and unmodified Bitumen., *Fuel*, Vol. 78, 1999, pp. 1-10.
- Petersen, J. C., Robertson, R. E., Branthaver, J. F., Harnsberger, P. M., Duvall, J. J., Kim, S. S., Anderson, D. A., Christiansen, D. W., Bahia, H. U., Binder Characterization and Evaluation., Volume 1. SHRP A-367. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C.. 1994.
- Polacco, G., Vacin, O.T., Biondi, D., Stastna, J., Zanzotto, L. Dynamic Master Curves of Polymer Modified Asphalt from Three Different Geometries. *Appl. Rheol.*, Vol.13, 2003, pp. 118-124.
- Robertson, R. E., Properties of Asphalts and Their Relationship to Pavement Performance., SHRP-A/UWP-91. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C., 1991.
- Saal, R. N. J., About, J. W. A., Rheological properties of asphaltic bitumens., *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 44 (2), 1940, pp. 149-165.
- Shenoy, A., Prediction of High Temperature Rheological Properties of Aged Asphalts from the Flow Data of the Original Unaged Samples., *Construction and Building Materials*, Vol. 16, 2002, pp. 509-517.
- Sayegh, G., Contribution à l'Etude des Propriétés Viscoélastique des Bitumes Purs et des Bétons Bitumineux., Thèse Univ. Paris, France, 1965.
- Sisko, A. W., Brunstrum, L. C., The Rheological Properties of Asphalts in Relation to Durability and Pavement Performance., *Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 37, 1968, pp. 448-475.
- Stastna, J, Zanzotto, L., Linear response of regular asphalt to external harmonic fields., *J Rheol.*, Vol. 43, 1999, pp. 719-34.

- Stasna, J., Zanzotto, L., Ho, K., Fractional complex modulus manifested in asphalt., *Rheol. Acta*, Vol. 33, 1994, pp. 344-354.
- Sungho, M., Zong, W. G., Determination of viscoelastic and damage properties of hot mix asphalt concrete using a harmony search algorithm., *Mechanics of Materials*, Vol. 41, No. 3, 2009, pp. 339-353.
- Traxler, R. N., Coombs, C. E., The Colloidal Nature of Asphalt as Shown by its Flow Properties., The Barber Asphalt Company, Maurer New Jersey, June 11, 1936.
- Van der Poel, C., A General System Describing the Viscoelastic Properties of Bitumens and Its Relation to Routine Test Data., *Journal of Applied Chemistry*, Vol. 4, 1954, pp. 221-236.
- Verney, V., Michel A., Planche J.-P., Influence de la température sur la viscosité complexe d'un bitume routier., *Cahiers Rhéol.*, Vol. 41, 1990, pp. 811-819.
- Vinogradov, G. V., Isayev, I., Zolotarev, V. A., Rheological properties of road bitumens., *Rheol. Acta*, Vol. 16, 1977, pp. 266-281.
- Winter, H. H., Chambon, F., Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point., *Journal of Rheology*, Vol. 30, 1986, pp. 367-382.
- Ye, Y., Yangand, X., Chen, Ch., Experimental researches on visco-elastoplastic constitutive model of asphalt mastic., *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 10, 2009, pp. 3161-3165.