

## EFFECTO DE LA FOTO-DEGRADACIÓN EN LA MICROESTRUCTURA Y COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO

*Adriana Gamarra E.<sup>1\*</sup>, E. Alexander Ossa<sup>2</sup>*

1: Estudiante de Maestría en ingeniería, Grupo de Investigación en Materiales de Ingeniería, Universidad Eafit, Medellín, Colombia.

2: Profesor asociado, Grupo de Investigación en Materiales de Ingeniería, Universidad Eafit, Medellín, Colombia.

\*Contacto: [agamarra@eafit.edu.co](mailto:agamarra@eafit.edu.co)

### RESUMEN

En este estudio se ha investigado la influencia que tiene la foto-oxidación en el envejecimiento del asfalto. Al estar constituido en su mayoría por componentes orgánicos, este se ve afectado por las condiciones ambientales que causan la degradación de dichos componentes, logrando así deterioro de sus propiedades en el tiempo. El efecto de estas condiciones ambientales ha sido estudiado desde hace algunos años encontrando que los principales mecanismos que afectan su estructura son: termo-oxidación, foto-degradación y volatilización; que son causados por la acción del oxígeno, la temperatura, el tiempo y la radiación solar. A pesar de que estos mecanismos son reconocidos y bien identificados, es poco el conocimiento específico que se tiene sobre el efecto de la foto-degradación. Para esto fueron expuestas muestras de asfalto crudo de origen colombiano en una cámara con lámpara de arco de Xenón (estas reproducen el espectro completo de la luz solar incluyendo ultravioleta, visible e infrarrojo) y se evaluó el efecto de diferentes tiempos de exposición sobre sus características químicas mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) y microestructurales estudiadas mediante análisis topográfico por microscopía de fuerza atómica (AFM).

**Palabras clave:** *Radiación, Envejecimiento, Foto-oxidación, Asfalto, Microestructura*

### ABSTRACT

This work studies the effect of photo-oxidation on bitumen ageing. Bitumen is a complex mixture of hydrocarbons, and heteroatoms within heavy metals. The organic compounds are affected by environmental conditions, undergoing degradation, which results in a reduction of properties. The effect of environmental conditions in bitumen had been studied for years, finding that the main mechanisms that deteriorate their properties are: thermo-oxidation, photo-oxidation and volatilization; the oxygen action, temperature, solar radiation and time being the reasons behind this damage. However, although those mechanisms are recognized, the specific photo-degradation mechanism is not well known yet. In this work, Colombian bitumen samples were exposed in a chamber with xenon light during different time periods in order to evaluate the chemical changes by infrared spectroscopy by Fourier transformer (FTIR) and microstructural characteristics by topographic analysis using atomic force microscopy (AFM) finding a relation between exposure time and chemical and microstructural changes on the material.

**Keywords:** *Radiation, Ageing, Photo-oxidation, Bitumen, Microstructure*

## **1 INTRODUCCIÓN**

El envejecimiento del asfalto involucra un complejo proceso fisicoquímico que tiene como resultado que el material se endurezca y posteriormente se fragilice y este sujeto a fallas. Entre los factores que afectan el desempeño del asfalto se encuentran las características del asfalto como la fuente de la cual se extrae, las condiciones de mezclado y las condiciones ambientales. Todos estos factores operan al mismo tiempo, lo cual hace al proceso de envejecimiento del asfalto muy complejo (Lu & Isacson, 2002). Se sabe que la exposición a altas temperaturas es el principal factor que causa envejecimiento oxidativo del asfalto durante el proceso de mezclado, transporte y aplicación. Este envejecimiento es comúnmente llamado envejecimiento a corto plazo. La radiación es un fenómeno relacionado a la degradación del asfalto en servicio ocasionando envejecimiento a largo plazo (Mastrofini & Scarsella, 2000). Varios ensayos de laboratorio han sido desarrollados para simular de manera acelerada el envejecimiento oxidativo del asfalto como ensayo de capa delgada en horno en movimiento (RTFOT, ASTM D-3872) y capa delgada en horno (TFOT, ASTM D-1754) que se han usado para estimar el envejecimiento a altas temperaturas a corto plazo. El ensayo de envejecimiento en recipiente a presión (PAV), el cual fue desarrollado durante el “*Strategic Highway Research Program*” (SHRP), es utilizado para estimar la degradación del asfalto en servicio. Algunos estudios han mostrado que los efectos foto-oxidativos producto de la radiación solar y la radiación ultravioleta son diferentes a los que resultan del proceso termo-oxidativo (TFOT seguido de PAV). Esto indica que el resultado de la exposición foto-química generalmente, no puede ser reproducido por el envejecimiento termo-oxidativo, particularmente para mezclas asfálticas que son susceptibles al envejecimiento UV y en regiones donde la exposición a la radiación solar es muy alta (Shaopeng, Ling, gang, & Jiqing, 2010). Entonces debe ser necesario combinar técnicas de envejecimiento foto-químicas con procedimientos que simulan el envejecimiento a largo plazo. Por lo tanto, se ha puesto más atención recientemente en ensayos de laboratorio que incluyen los efectos de la radiación. Así, el objetivo de este estudio es investigar los niveles de degradación oxidativa del asfalto expuesto al espectro completo de radiación solar (incluyendo ultravioleta, visible e infrarrojo), para determinar el efecto degradante de este, pues los efectos de la termo-oxidación ya se conocen. Este artículo se enfoca en analizar los efectos de la radiación a diferentes tiempos de exposición (hasta 168 horas), observando la evolución en cuanto a la composición química con la espectroscopia de infrarrojo y los cambios en la microestructura del asfalto mediante la microscopia de fuerza atómica.

## **2 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

Fue utilizado asfalto crudo producido por la empresa Ecopetrol S.A. refinería de Barrancabermeja. Sus propiedades físicas se presentan en la tabla 1.

**Tabla 1.** Características del asfalto Crudo

Propiedades	Asfalto 80-100	Especificación
Penetración a 25°C( ddm)	83	ASTM D561
Punto de Ablandamiento (°C)	48	ASTM D3626
Viscosidad a 140°C/ (Pa.s)	246	ASTM D4402

## 2.2 Procedimiento de Envejecimiento por radiación

Las muestras de asfalto crudo fueron expuestas a un envejecimiento acelerado por radiación. Esto consiste en una cámara con lámpara de Xenón de 1500W marca Atlas, modelo SUNTEST CPS+. Las muestras de asfalto con 1mm de espesor aproximadamente fueron puestas en platos de vidrio, la temperatura durante la prueba fue de 80°C y la intensidad de la radiación fue  $786\mu\text{W}/\text{cm}^2$ . Las muestras fueron expuestas durante periodos de 24, 48, 72, 96, 144 y 168 horas.

## 2.3 Análisis FTIR

Para la determinación de la composición del asfalto con diferentes niveles de envejecimiento, se empleó la técnica de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, con la cual es posible monitorear la presencia de grupos carbonilo y sulfóxido, asociados al envejecimiento oxidativo. El equipo utilizado fue Infrarrojo con Transformada de Fourier, Marca Perkín Elmer, modelo Spectrum one, en el cual se realizó el análisis de las muestras implementando el método de espectrometría líquida, diluyendo 0.5 gramos de muestra en solvente tricloroetileno (grado analítico) en una concentración aproximada de 1% en volumen y se aplicó una gota en una ventana de Seleniuro de Zinc de 3.2 mm de espesor y se deja secar hasta que se evapore el solvente. Todos los espectros fueron obtenidos por 16 barridos, con una resolución de  $4\text{cm}^{-1}$ , en un rango de número de onda en un rango de 4000 a  $400\text{cm}^{-1}$  (este procedimiento se realizó por triplicado).

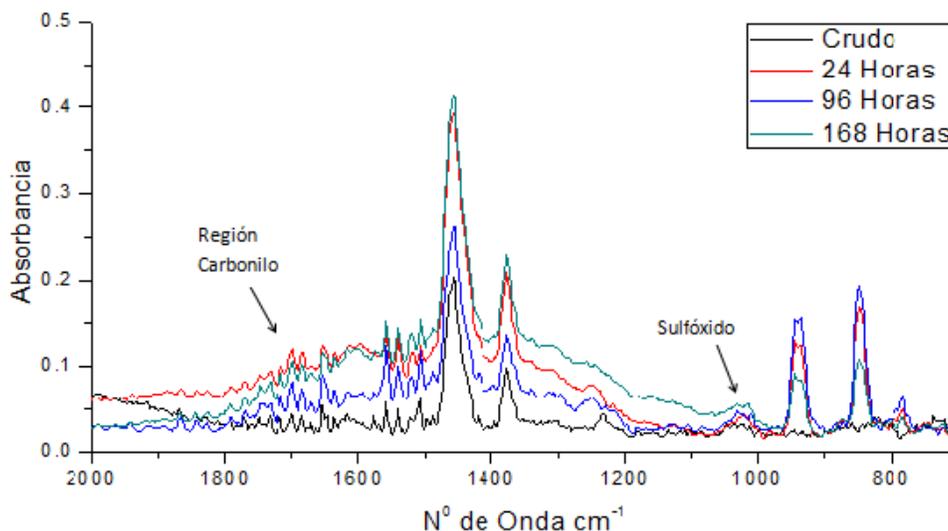
## 2.4 Análisis de AFM

El microscopio de fuerza atómica Nanosurf Easyscan 2 fue utilizado para investigar la morfología del asfalto. El asfalto fue ubicado en un porta objetos de vidrio a 100°C hasta formar una superficie lisa apta para la medición, luego se dejó enfriar hasta llegar a temperatura ambiente (cerca de 21 °C) y se dejó reposar un período mínimo de 24 horas. Las imágenes topográficas se obtuvieron en modo dinámico utilizando un cantiléver de silicio con recubrimiento de aluminio en la superficie reflectiva y una constante de rigidez nominal de 48 N/m. Las imágenes fueron procesadas mediante el software libre WSxM, versión 6.2.

### 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para investigar los efectos de la radiación en el asfalto, como se muestra en la figura 1, se señala la presencia del grupo carbonilo y sulfóxido. Estos se generan en el envejecimiento del asfalto, y debido a que la foto-oxidación es una reacción de las sustancias con el oxígeno, además está influenciada por la luz solar, produciendo así cambios en el pico carbonilo y el sulfóxido. Estos cambios pueden ser asociados con el grado de oxidación del asfalto (Feldman, 2002).

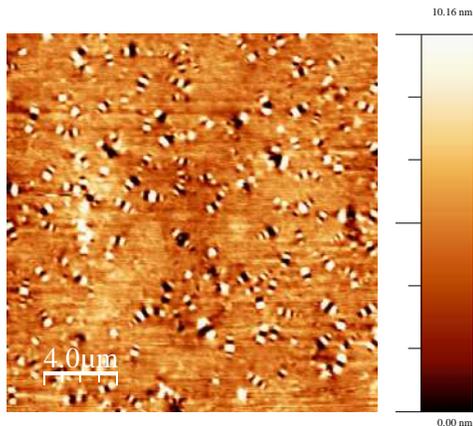
El pico de absorción de la función carbonilo C=O centrado en  $1700\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a las cetonas es una región difícil de analizar en los asfaltos oxidados, porque en esta región se encuentra en la misma frecuencia de absorción los ácidos carboxílicos ( $1730\text{ cm}^{-1}$ ). Los anhídridos de carboxílicos se forman también en el envejecimiento oxidativo, sus bandas de absorción a  $1725$  y  $1765\text{ cm}^{-1}$  también son imposibles de observar en un espectro de infrarrojo típico. Unidos, estos tres grupos funcionales involucran una parte integral relativa al envejecimiento oxidativo (Shaopeng, Ling, gang, & Jiqing, 2010). Aunque no se logra apreciar claramente una diferencia sustancial entre los espectros que se sometieron a envejecimiento foto-oxidativo, si se observa una diferencia con respecto al asfalto crudo en las intensidades de los picos relacionados con el grupo carbonilo. La banda de absorción a  $1030\text{ cm}^{-1}$ , determina la formación de sulfóxido en la oxidación. Este también presenta un aumento en el tamaño de la banda de absorción entre el asfalto crudo y los foto-oxidados. Las otras bandas de mayor absorción que se encuentran centradas en  $3000$ ,  $1400$ ,  $900$  y  $700$  hacen parte de los compuestos hidrocarburos alifáticos y aromáticos que están presentes en el asfalto (Petersen, 2009).



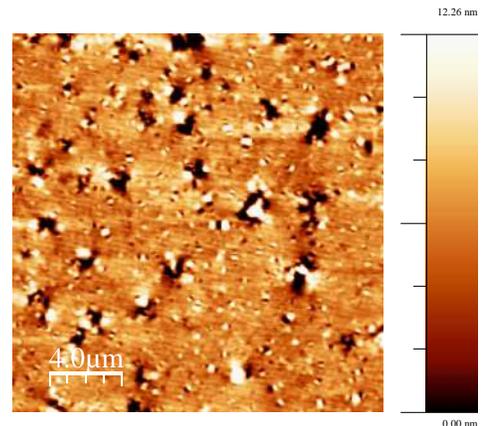
**Figura 1.** Efecto de la radiación en el espectro FTIR del asfalto.

Las figuras 2 a 5 presentan las muestras de asfalto analizadas luego de 0, 24, 96 y 168 horas de exposición. En estas se observan unas estructuras en forma de cadenas blancas con negro las cuales han sido denominadas Estructuras “tipo abeja” (Loeber, Sutton, Morel,

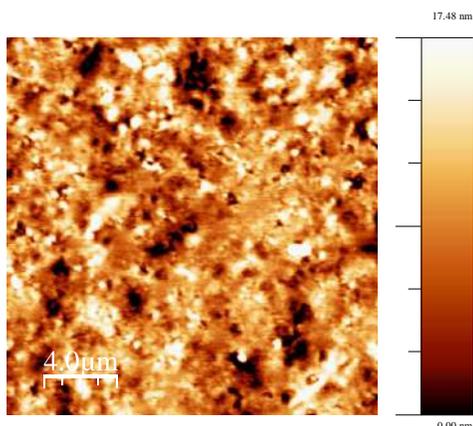
Valleton, & Muller, 1996). Como se muestra en la figura 2, se observan dos fases una matriz y la estructura “tipo abeja” y a medida que se incrementa el tiempo de exposición a la radiación se presenta una transformación de estas fases, donde la estructura “tipo abeja” que tiene un tamaño de aproximadamente  $1\mu\text{m}$  en la figura 2 se vuelve más pequeña (figuras 3 y 5) y aparecen otras formaciones de mayor tamaño ( $2\mu\text{m}$ ) y un contraste marcado. En la figura 4 no se definen claramente las fases “tipo abeja”. Las dimensiones de la estructura “tipo abeja” tiene una marcada disminución entre la figura 2 y 5, lo que puede ser debido al envejecimiento, donde ocurren simultáneamente algunas reacciones químicas y cambios en las estructuras moleculares. La oxidación es el mecanismo de envejecimiento más importante, este puede ser la oxidación del metileno y la degradación de las cadenas insaturadas o de los sistemas de anillos nafténicos de benceno que inducen a la formación de cetonas y ácidos carboxílicos, respectivamente y la oxidación de tio-eteres a sulfóxido (Lu & Isacson, 2002). Si estas funcionalidades se forman introducirán un incremento en la polaridad global, lo cual puede reforzar la solubilidad entre la matriz y el dominio dispersado del asfalto, consecuentemente la estructura “tipo abeja” llega a ser más pequeña.



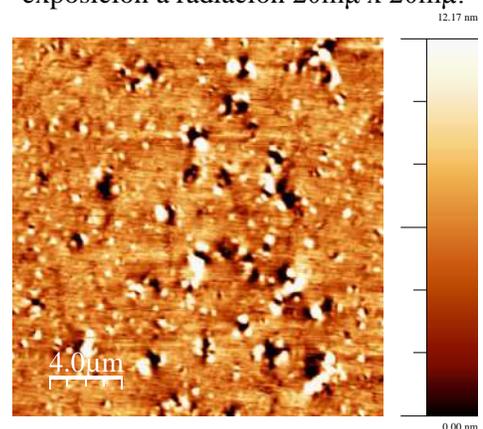
**Figura 2.** Imagen Topográfica asfalto crudo  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ .



**Figura 3.** Imagen Topográfica asfalto 24 horas de exposición a radiación  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ .



**Figura 4.** Imagen Topográfica asfalto 96 Horas de exposición a radiación  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ .



**Figura 5.** Imagen Topográfica asfalto 168 Horas de exposición a radiación  $20\mu\text{m} \times 20\mu\text{m}$ .

#### 4 CONCLUSIONES

La influencia de la radiación en la morfología del asfalto fue evaluada y se hizo una relación entre los cambios micro-estructurales y químicos que se presentan como consecuencia del envejecimiento oxidativo del asfalto. Aunque en este estudio no se realizó una medición de la dureza del asfalto se conoce que la oxidación conlleva a un aumento en la rigidez del asfalto, haciendo la superficie menos viscosa, lo que contribuye a que se den fallas asociadas al agrietamiento. La formación de una fase definida diferente a la fase “tipo abeja” que se observa después de someter las muestras a radiación aún no han sido reportadas y pueden constituir una ayuda a futuras investigaciones, ya que en esta solo se tuvo en cuenta el efecto de la radiación, pero es bien sabido que los mecanismos que constituyen el envejecimiento del asfalto son variados y se dan simultáneamente. Sin embargo, los cambios que incluyen la formación de compuestos carbonilos y sulfóxido no son consistentes con la morfología, pues, esta última cambió sustancialmente, lo que no se evidenció en la espectroscopia de infrarrojo.

#### 5 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Feldman, D. “Polymer Weathering: Photo-Oxidation”. *Journal of Polymers and the Environment*, 163-173, 2002.
2. Lamontagne, L., Dumas, P., Mouillet, V., & Kister, J. “Comparison by Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy of different ageing techniques: application to road bitumens”. *Fuel*, 483-488, 2001.
3. Loeber, L., Sutton, O., Morel, J., Valleton, J. M., & Muller, G. 2. “New direct observations of asphalt binders by scanning electron microscopy and atomic force microscopy”. *Journal of Microscopy*, 182, 32-39, 1995.
4. Lu, X., & Isacson, U.. “effect of aging on bitumen chemistry and rheology ”. *Construction and Building Materials* , 15-22, 2002.
5. Mastrofini, D., & Scarsella, M.. “ The application of rheology to the evaluation of bitumen ageing”. *Fuel*, 1005-1015, 2000.
6. Petersen, J. “A Review of the Fundamentals of Asphalt Oxidation”. Washington, DC: Transportation Research Board, 2009.
7. Shaopeng, W., Ling, P., gang, L., & Jiqing, Z. “Laboratory Study on Ultraviolet Radiation Aging of Bitumen”. *journal of materials in civil engineering*, 767-772, 2010.