

**PREPARACION Y EVALUACION DE ADITIVOS TIPO NOVOLACA
ESTERIFICADA Y SBS / OLEAMIDA PARA MODIFICACION DEL ASFALTO
DE APIAY**

**CESAR FABIAN CORDERO DAVILA
FABIAN EMILIO VIÑA LOPEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA.
BUCARAMANGA.**

2007

**PREPARACION Y EVALUACION DE ADITIVOS TIPO NOVOLACA
ESTERIFICADA Y SBS / OLEAMIDA PARA MODIFICACION DEL ASFALTO
DE APIAY**

**CESAR FABIAN CORDERO DAVILA
FABIAN EMILIO VIÑA LOPEZ**

**Trabajo de Grado presentado como requisito para optar el titulo de:
Ingeniero Químico.**

Director:

**JORGE ENRIQUE PULIDO
Ingeniero Químico. M.Sc.**

Codirector:

**RAMIRO AUGUSTO SALAZAR LAROTTA
Ph. D. Ingeniero Químico.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE CIENCIAS FISICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERIA QUÍMICA.
BUCARAMANGA.**

2007

AGRADECIMIENTOS

Doy infinitas gracias a Dios por permitirme cumplir esta meta, igualmente agradezco el apoyo y sacrificio dado por mi madre Doris López durante el transcurso de mi carrera.

A Ángela, la mujer que siempre estuvo a mi lado en mis triunfos y fracasos, por darme su amor durante todo este tiempo.

No olvido a los amigos que estuvieron durante toda mi carrera ellos son: Camilo, Elkin, Edwin, Filmar, Marco y Arturo. A ellos gracias.

Fabián Emilio Viña López

Agradezco a toda mi familia los cuales siempre estuvieron a mi lado y me apoyaron en los momentos que lo requerí, doy gracias por encima de todo a Dios por permitirme lograr todos los sueños hasta ahora me he propuesto.

César Fabián Cordero Dávila

Agradecemos a ECOPETROL S.A. Superintendencia de Operaciones Apiay- Coordinación de Plantas de Proceso por su colaboración en el préstamo de sus equipos para la realización de todas las pruebas aplicadas al asfalto Apiay 60-70.

RESUMEN

TITULO: Preparación y evaluación de aditivos tipo Novolaca esterificada y SBS/Oleamida para modificación del asfalto APIAY*.

AUTORES: César Fabián Cordero Dávila, Fabián Emilio Viña López**.

PALABRAS CLAVE: Novolaca Esterificada, SBS/Oleamida, Asfalto, Reología.

CONTENIDO

En la actualidad los problemas en la infraestructura vial son causados por el deterioro de las capas asfálticas utilizadas en la pavimentación vial, dichos problemas presentan en el asfalto deficiencias tales como, envejecimiento prematuro, fisuramiento y ahuellamiento a altas temperaturas. Para nuestro caso se propuso estudiar el cambio de las propiedades del asfalto mediante la adición de polímeros modificados.

En el presente proyecto se seleccionaron dos tipos de polímero Novolaca y SBS, la Novolaca fue modificada por medio de una reacción de esterificación, el SBS por su parte fue disuelto en dibutilamida para obtener un aditivo con mayor afinidad con el asfalto, a continuación se realizaron las mezclas asfálticas a diferentes concentraciones a las que posteriormente se le evaluaron sus propiedades fisicoquímicas y su comportamiento reológico.

La modificación de asfaltos por medio de estos aditivos Novolaca esterificada y SBS/Oleamida, provee al asfalto mejoras en propiedades tales como penetración, temperatura de ablandamiento y disminuye el ahuellamiento por carga a altas temperaturas.

* Proyecto de grado

** Escuela de ingeniería Química. Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas. Director. Jorge Enrique Pulido

ABSTRACT

TITLE: Preparation and evaluation of additives type Esterified Novolac and SBS/Oleamide for modification of APIAY asphalt*.

AUTHORS: César Fabián Cordero Dávila, Fabián Emilio Viña López**.

KEY WORDS: Esterified Novolac, SBS/Oleamide, Asphalt, Rheology.

CONTENT

Nowadays the problems in road infrastructure are caused by deterioration of asphaltic layers used in the road; these problems present in the asphalt such deficiencies as, premature process aging, cracking and rutting to high temperatures. For our case we intended to study the change of the properties of the asphalt by means of addition of modified polymers.

Presently project two polymer types Novolaca and SBS were selected, the Novolaca was modified by means of an esterification reaction, the SBS on the other hand was dissolved in dibutylamide to obtain an additive with more likeness with the asphalt, next they were carried out the asphaltic mixtures to different concentration, to these mixtures were evaluated their physical-chemical properties and its rheological behavior.

The modification of asphalts by means of these additives Esterified Novolac and SBS/Oleamide provide to the asphalt improvements in such properties as penetration, softening temperature and it diminishes the rutting for load to high temperatures.

* Deegre Proyect

** Faculty of Physico-Chemicals Engineerings. School of Chemical Engineering. PULIDO, Jorge Enrique.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	1
1. FUNDAMENTO TEORICO	2
1.1. La Novolaca	
1.1.1. Mecanismos de reacción para la obtención de la Novolaca	3
1.1.2. Novolaca como Agente Modificador de Asfaltos	5
1.1.3. Análisis Químico	5
1.2. SBS	5
1.2.1. Modificación de Asfaltos a partir de copolímeros de bloque	6
1.3. El Asfalto	8
1.3.1. Composición del Asfalto	8
1.3.2. Modificación de Asfaltos	9
1.3.3. Caracterización de Asfaltos.	10
1.3.3.1. Envejecimiento simulado de Asfaltos en Película Delgada Rotatória.	10
1.3.4. Análisis Reológico de Asfaltos	11
2. METODOLOGIA	12
2.1. Reacción de obtención de la Novolaca Esterificada	14
2.2. Obtención del aditivo SBS/Oleamida	17
2.2.1. Reacción de obtención de la Oleamida	17
2.2.2. Aditivo SBS/ Oleamida	18

2.3. Modificación de Asfalto Apiay	18
2.4. Caracterización del Asfalto	18
2.5. Envejecimiento Simulado en Película Delgada Rotatoria	19
2.6. Análisis Químico	19
2.7. Análisis Reológico	19
3. PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS	20
3.1. Caracterización de los Aditivos	20
3.1.1. Caracterización de la Novolaca	20
3.1.2. Caracterización de la Novolaca Esterificada	21
3.1.3. Caracterización de la Oleamida	22
3.2. Caracterización del Asfalto Apiay	24
3.2.1. Caracterización del Asfalto Apiay Original	24
3.3. Caracterización del Asfalto Apiay modificado con Novolaca Esterificada	25
3.3.1. Penetración a 25°C 1/10 mm del Asfalto Apiay Original y Modificado	26
3.3.2. Punto de Ablandamiento por Anillo y Bola, Norma ASTM D36	27
3.3.3. Punto de Llama en Copa Abierta de Cleveland, Norma ASTM D92	28
3.3.4. Curva Reológica Mediante Viscosímetro Rotacional Brookfield, Norma ASTM D4402	29
3.3.5. Envejecimiento Simulado en Película Delgada Rotatoria para el Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada, Norma ASTM D2872	31
3.4. Caracterización del Asfalto Apiay modificado con SBS/Oleamida	33

3.4.1. Penetración a 25°C 1/10 mm del Asfalto Apiay Original y Modificado	33
3.4.2. Punto de Ablandamiento por Anillo y Bola, Norma ASTM D36	34
3.4.3. Punto de Llama en Copa Abierta de Cleveland, Norma ASTM D92	35
3.4.4. Curva Reológica Mediante Viscosímetro Rotacional Brookfield, Norma ASTM D4402	35
3.4.5. Envejecimiento Simulado en Película Delgada Rotatoria para el Asfalto Modificado con SBS/Oleamida, Norma ASTM D2872	37
CONCLUSIONES	40
BIBLIOGRAFIA	41
RECOMENDACIONES	42
ANEXO A. Espectro Infrarrojo de la Novolaca	43
ANEXO B. Calorimetría Diferencial de la Novolaca	44
ANEXO C. Espectro Infrarrojo de la Novolaca Esterificada	45
ANEXO D. Calorimetría Diferencial de la Novolaca Esterificada	46
ANEXO E. Espectro Infrarrojo de la Oleamida	47

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1 Polímeros Utilizados en la Modificación de Asfaltos	7
Tabla 2 Solubilidades de Reactivos.	16
Tabla 3 Normas ASTM para Ensayos de Asfaltos.	19
Tabla 4 Descripción Espectro Novolaca	21
Tabla 5 Descripción Espectro Novolaca Esterificada	21
Tabla 6 Características de la Novolaca Esterificada	22
Tabla 7 Descripción Espectro de la Oleamida	23
Tabla 8 Características de la Oleamida	23
Tabla 9 Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Original	24
Tabla 10 Temperaturas de Mezcla y Compactación para Mezclas del Asfalto Modificadas con Novolaca Esterificada	31
Tabla N 11 Datos de pérdida de masa del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada	31
Tabla 12 Parámetros de Evaluación sobre el Residuo de envejecimiento RTFOT para el Asfalto Apiay Original Y Modificado con Novolaca Esterificada	32
Tabla 13 Temperaturas de Mezcla y Compactación para Asfaltos Modificados	

con SBS/Oleamida 37

Tabla 14. Datos de pérdida de masa del Asfalto Modificado con SBS/Oleamida 38

Tabla 15. Parámetros de Evaluación sobre el Residuo de envejecimiento RTFOT para el Asfalto Apiay Original Y Modificado con SBS/Oleamida. 38

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1 Montaje Obtención de Novolaca y Novolaca Esterificada	15
Figura 2 Montaje del Rotoevaporador	15
Figura 3 Estructura Novolaca Esterificada	17
Figura 4 Montaje Obtención de la Oleamida	21
Figura 5 Estructura Dibutiloleamida	22

LISTA DE GRAFICAS

	Pág.
GRAFICO 1 Curva Reológica del Asfalto Apiay Original	24
GRAFICO 2 Penetración del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada a 25°C	26
GRAFICO 3 Punto de Ablandamiento del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada (°C)	27
GRAFICO 4 Punto de Llama del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada	28
GRAFICO 5 Curvas Reológicas del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada	30
GRAFICO 6 Penetración del Asfalto Modificado con SBS/Oleamida a 25°C	33
GRAFICO 7 Punto de Ablandamiento del Asfalto Modificado con SBS/Oleamida (°C)	34
GRAFICO 8 Punto de Llama del Asfalto Modificado con SBS/Oleamida	35
GRAFICO 9 Curvas Reológicas del Asfalto Modificado con SBS/Oleamida	36

INTRODUCCION

Colombia es un país que en la actualidad cuenta con 5.000 millones de barriles en reservas de crudos pesados y con una producción aproximada a los 25.000 barriles por día (BPD) con la proyección a incrementarla a 70.000 BPD cada 3 años, es decir es un país productor de asfaltos con la consecuencia de mejorar sus usos. Además, los centros de investigación en Colombia desean adelantar más estudios sobre la síntesis de compuestos para mejorar las propiedades de los asfaltos modificados.

Este reto constituye una gran oportunidad para el desarrollo intelectual de los estudiantes al aplicar sus conocimientos académicos y dando un aporte al fortalecimiento de la capacidad científica a nivel nacional y mundial, avanzando en el conocimiento de nuevas alternativas de aplicación de insumos producidos en nuestro país como es el caso del aceite de palma, con su respectiva aplicación en el campo de los asfaltos modificados. Los resultados de esta investigación podrán ser utilizados por la comunidad académica (instituciones relacionadas con el tema), los gremios de cultivadores de palma, quienes tendrán otra alternativa de consumo del aceite de palma.

En el actual trabajo, el caso específico de estudio corresponde al asfalto de la refinería de APIAY de ECOPETROL en Villavicencio donde se lleva a cabo la obtención de productos derivados de crudos pesados.

El asfalto es el insumo principal para la industria asfaltera de Colombia donde se destina gran parte de la producción en la pavimentación de vías, por tal razón es de vital importancia realizar algunas modificaciones para mejorar sus propiedades tales como: Penetración, Viscosidad, Punto de ablandamiento entre otras.

Para el desarrollo de este trabajo se han tomado como referencia proyectos ya ejecutados sobre la modificación de asfaltos, en la necesidad de prolongar la vida útil del asfalto y ampliar el intervalo de temperaturas en las que este puede ser utilizado.

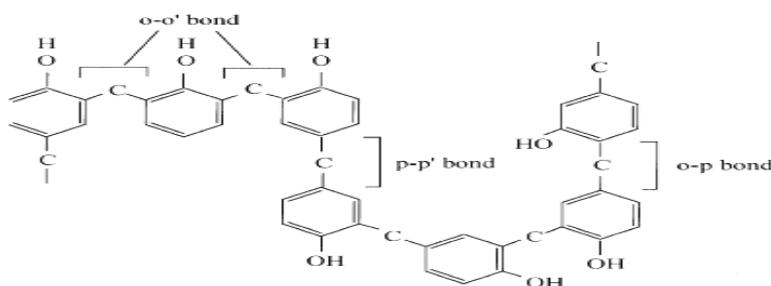
Teniendo en cuenta estas posibilidades, en el presente proyecto se logra la síntesis de aditivos poliméricos modificados con ácido oleico, que le dará un valor agregado a los ácidos que provienen del aceite de palma y una mejora considerable al asfalto Apiay.

1. FUNDAMENTO TEORICO

1.1. La Novolaca

Resinas fenólicas, también llamadas fenoplastos, se forman por una condensación entre el fenol (exceso) y el formaldehído, en presencia de un ácido y calor. Bajo condiciones ácidas los fenol-alcoholes son susceptibles de dar reacciones de condensación, con la formación de dihidroxidifenil-metanos y resinas que son cadenas de dos anillos metilados. Estas resinas son permanentemente solubles y fusibles, pudiendo ser curadas únicamente por la adición de un agente modificante.

El catalizador mas utilizado para la obtención de novolaca es el ácido sulfúrico. Anteriormente se utilizó el ácido clorhídrico, desechado mas tarde por formar en el proceso compuestos clorados.



Debido a la estructura molecular de la Novolaca, la cual consta de anillos aromáticos podemos decir que es un polímero que presenta afinidad con algunos compuestos presentes en el asfalto.

Su estructura presenta grupos hidroxilos libres que pueden ser atacados por un ácido (Oleico) el cual contiene una cadena alifática larga que a su vez es afín con el asfalto.

1.1.1. Mecanismos de Reacción para la obtención de Novolaca

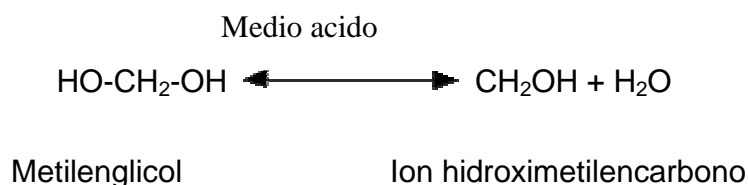
En las reacciones entre el fenol y el formaldehído para producir resinas fenólicas tipo baquelita, es fundamental determinar las condiciones de operación, principalmente el pH y la temperatura, ya que estas tienen un gran efecto sobre el carácter de los productos obtenidos en las reacciones. A continuación se muestran las principales etapas para la obtención de la Novolaca.

- La adición inicial del formaldehído al fenol para formar "metilolfenoles".
- Crecimiento de la cadena mediante condensaciones y adiciones alternativas a temperaturas por debajo de 100 °C.
- Reticulación y endurecimiento de las resinas a temperaturas por encima de 100 °C.

Las diferencias entre estas etapas, dan como resultado la obtención de dos tipos de resinas formofenólicas, las novolacas y los resoles.

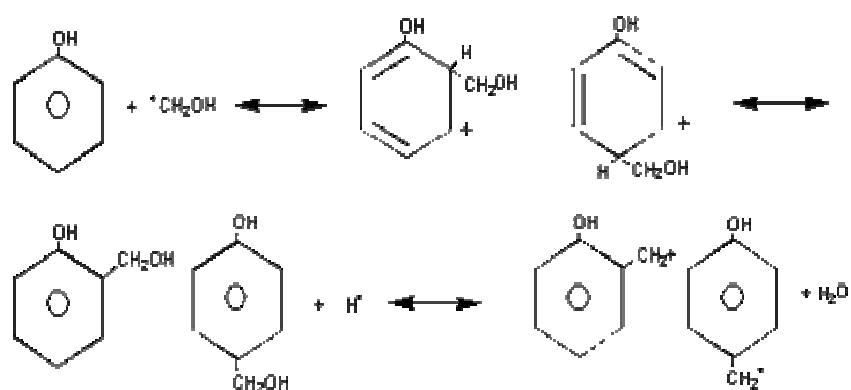
La formación de la novolaca se produce mediante los siguientes pasos:

a) El formaldehído en solución acuosa y medio ácido se encuentra en forma de metilenglicol.

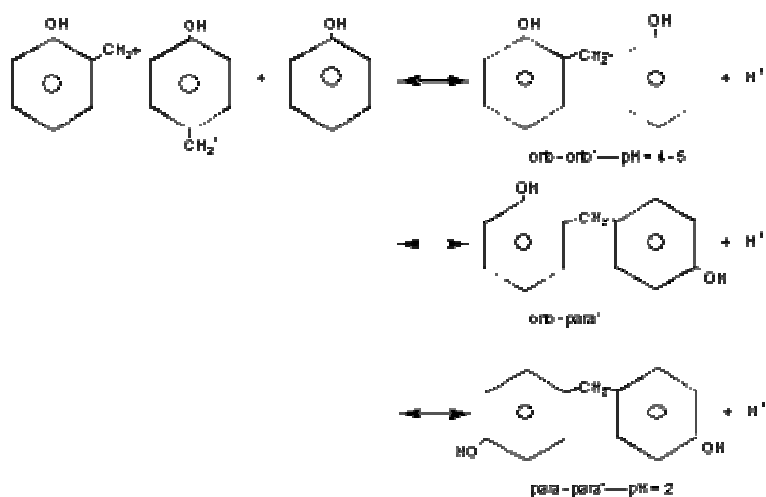


En los procesos industriales, el formaldehído se encuentra en disolución acuosa con metanol como estabilizador. Se han realizado diversos estudios sobre la cinética de reacción de la polimerización del formaldehído en agua.

b) La adición se produce en las posiciones orto y para del fenol, que está en equilibrio con los correspondientes alcoholes bencílicos que bajo condiciones ácidas se presentan como iones carbono bencílicos.



c) Estos productos reaccionan con el fenol dando dihidroxifenilmetanos.



d) Continuando la reacción se llega a la formación de novolacas con un peso menor de 5000.

e) Estos productos son termoplásticos, solubles, fusibles y permanecen estables en almacenamiento.

1.1.2. Novolaca como Agente Modificador de Asfaltos

La novolaca fue utilizada en México como aditivo para asfaltos modificados con bajos contenidos de hule dando como resultado variaciones altas en ensayos tales como penetración y punto de ablandamiento, es decir, que la adición de este aditivo no estabilizó la mezcla asfalto-hule como era esperado. ⁷

1.1.3. Análisis Químico

Para clasificar el polímero se emplean dos tipos de análisis químico: Análisis infrarrojo y el análisis por calorimetría diferencial.

- Análisis infrarrojo

Mediante este análisis es posible determinar la presencia de los grupos funcionales presentes en el polímero. El polímero tipo novolaca tiene en su estructura grupos aromáticos, grupos metilos y grupos hidroxilos entre otros.

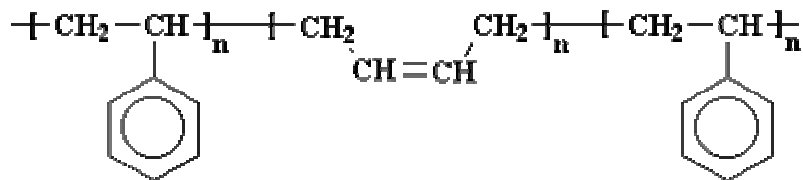
- Análisis por calorimetría diferencial

Mediante este análisis es posible conocer el punto de fusión exacto del polímero así como su punto de degradación.

1.2. SBS

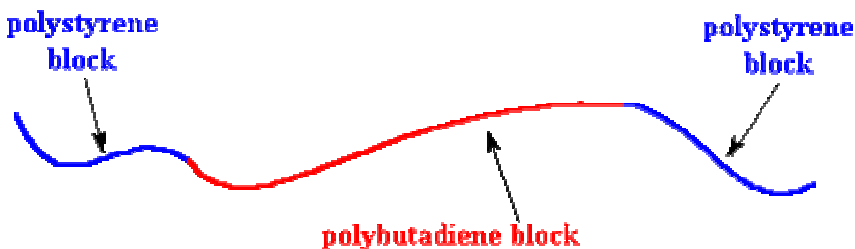
El SBS es el copolímero de bloque mas utilizado para la modificación de asfaltos. Un copolímero es un polímero constituido por más de una clase de monómero, es decir, a partir de dos o más *monómeros*. Un copolímero de bloque es un copolímero en el cual los monómeros se encuentran separados en largas

secciones de la cadena polimérica principal. Cada una de estas secciones, llamadas bloques, se ve como si fuera una especie de homopolímero.



Poli(estireno-butadieno-estireno), conocido como caucho SBS

Un elastómero termoplástico muy común es copolímero de bloque SBS. Esta sigla es la abreviatura en inglés de estireno-butadieno-estireno, puesto que dicho copolímero está constituido por una corta cadena de poliestireno¹, seguida por otra larga cadena de polibutadieno y finalmente por otra corta cadena de poliestireno. Si se pudiera extender una cadena de SBS, se vería como en la figura de abajo.



1.2.1. Modificación de Asfaltos a partir de copolímeros de bloque

La modificación de asfalto es una técnica utilizada para el aprovechamiento efectivo de asfaltos en la pavimentación de vías. Esta técnica consiste en la adición de polímeros a los asfaltos convencionales con el fin de mejorar sus características mecánicas, es decir, su resistencia a las deformaciones por factores climatológicos y del tránsito (peso vehicular).

Los objetivos que se persiguen con la modificación de los asfaltos con polímeros, es contar con ligantes más viscosos a temperaturas elevadas para reducir las deformaciones permanentes (ahuellamiento) de las mezclas que componen las capas de rodamiento, aumentando la rigidez. Por otro lado, disminuir el fisuramiento por efecto térmico a bajas temperaturas y por fatiga, aumentando su elasticidad. Finalmente contar con un ligante de mejores características adhesivas.

Dos clases de polímeros, elastómeros y plastómeros, son usados típicamente en la modificación de asfaltos. El copolímero de tribloque estireno-butadieno-estireno es el mas utilizado para mejorar las propiedades mecánicas y el comportamiento reológico de los asfaltos convencionales.

TABLA 1. Polímeros Utilizados en la Modificación de Asfaltos

TIPO DE POLIMERO	EJEMPLO
Elastómeros	Natural
	SBS
	SBR
	EPDM
	PBD
Elastómeros	EVA
	EMA
	PP
	PE
	Poliestireno

Los polímeros tipo plastómero⁴ tienen como característica principal que al sobrepasar la tensión de fluencia no vuelve a su longitud original. Por otro lado, estos polímeros presentan deformaciones pseudoplásticas con poca elasticidad. A

diferencia de los anteriores, los polímeros tipo elastómero vuelven a su estado original es decir son elásticos.

1.3. El Asfalto

Material café oscuro a negro, de consistencia semisólida y naturaleza orgánica. Existen varios tipos de asfaltos, de origen natural y artificial. Entre los naturales se encuentran las arenas impregnadas con bitumen, gilsonita, grahamita, etc. Mientras que los artificiales son obtenidos a partir del residuo de refinación del petróleo.

1.3.1. Composición del Asfalto

El comportamiento y propiedades del asfalto dependen en gran parte de sus constituyentes principales, los cuales se dividen en grupos de hidrocarburos que difieren unos de los otros por su peso molecular, punto de ebullición entre otras características. Se considera que las partículas de mayor peso molecular, asfaltenos, se encuentran recubiertos por una película de resinas y dispersos en los constituyentes de menor peso molecular, aromáticos y saturados.

Los asfaltenos son partículas sólidas de color negro, insolubles en n-heptano y solubles en tolueno y disulfuro de carbono, que aportan principalmente a las propiedades reológicas del asfalto. Están constituidos por hidrocarburos aromáticos condensados con cadenas alifáticas y contienen heteroátomos asociados a los anillos como nitrógeno y azufre.

La fracción de resinas se obtiene en mezcla con los aromáticos y saturados como filtrado en la precipitación de los asfaltenos, y es separada de esta mezcla, mediante cromatografía líquida en columna empacada. Las resinas son de color

café oscuro brillante, de consistencia pesada y son semisólidas o sólidas a temperatura ambiente.

Los aromáticos son una fracción líquida viscosa con estructura molecular formada por anillos aromáticos que contienen mayor número de estructuras alifáticas asociadas, en comparación con la fracción de resinas. Esta es la fracción que tiene mayor susceptibilidad al envejecimiento.

Los saturados son líquidos incoloros y están constituidos principalmente por hidrocarburos cíclicos y cadenas alifáticas saturadas, hacen parte de los aceites en los cuales se encuentran dispersos los asfaltenos junto con los aromáticos y las resinas.

1.3.2. Modificación de Asfaltos

La solución para el rápido deterioro de las vías es la modificación química de los asfaltos utilizados en la construcción de pavimentos, mediante la adición de agentes modificadores de las propiedades tanto químicas como físicas de los asfaltos.

Los principales modificadores para asfaltos son los copolímeros de bloque como estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-butadieno-caucho (SBR), etilen-vinil-acetato (EVA)⁴ entre muchos otros los cuales aportan flexibilidad y resistencia.

Las principales causas del interés en la modificación de los asfaltos se basa en que las fuentes de los crudos empleados para la refinación y posterior fabricación de asfaltos cambia constantemente afectando directamente las propiedades químicas y reológicas de los ligantes asfálticos.

Adicionalmente, las vías construidas deben soportar cargas de tráfico mayores a las calculadas inicialmente para su diseño. Los asfaltos, en general para su utilización en pavimentos, deben cumplir una serie de requerimientos mínimos los cuales garanticen el óptimo desempeño de éste una vez sometido a la acción del tránsito y el clima, entre ellos tenemos los siguientes:

- La viscosidad del asfalto es muy importante durante el proceso de mezclado en la planta y durante la puesta en servicio para una eficiente compactación de la mezcla asfáltica.
- A la temperatura de servicio, alrededor de 60°C, todo ligante asfáltico debe tener la suficiente tenacidad para controlar el fenómeno de ahuellamiento, sin que se produzca rigidización a temperatura ambiente que pueda inducir un fisuramiento prematuro.
- A temperaturas medias y bajas el cemento asfáltico debe poseer una baja rigidez y presentar un cierto grado de recuperación elástica ante la acción del tránsito y a los cambios bruscos de temperatura.
- Los asfaltos deben presentar una composición química estable con el propósito de resistir las causas generadoras de envejecimiento y preservar su capacidad adherente con los agregados en presencia de agua.

1.3.3. Caracterización de Asfaltos.

1.3.3.1. Envejecimiento simulado de Asfaltos en Película Delgada Rotatoria.

Conocido por su sigla en inglés RTFOT (Rolling thin film oven test) simula el envejecimiento sufrido por el asfalto cuando se somete al proceso de mezclado en caliente con los agregados.

Determina la pérdida de masa por volatilización u oxidación-deshidrogenación y da a conocer las propiedades del ligante en el momento que empieza a desempeñarse el pavimento.

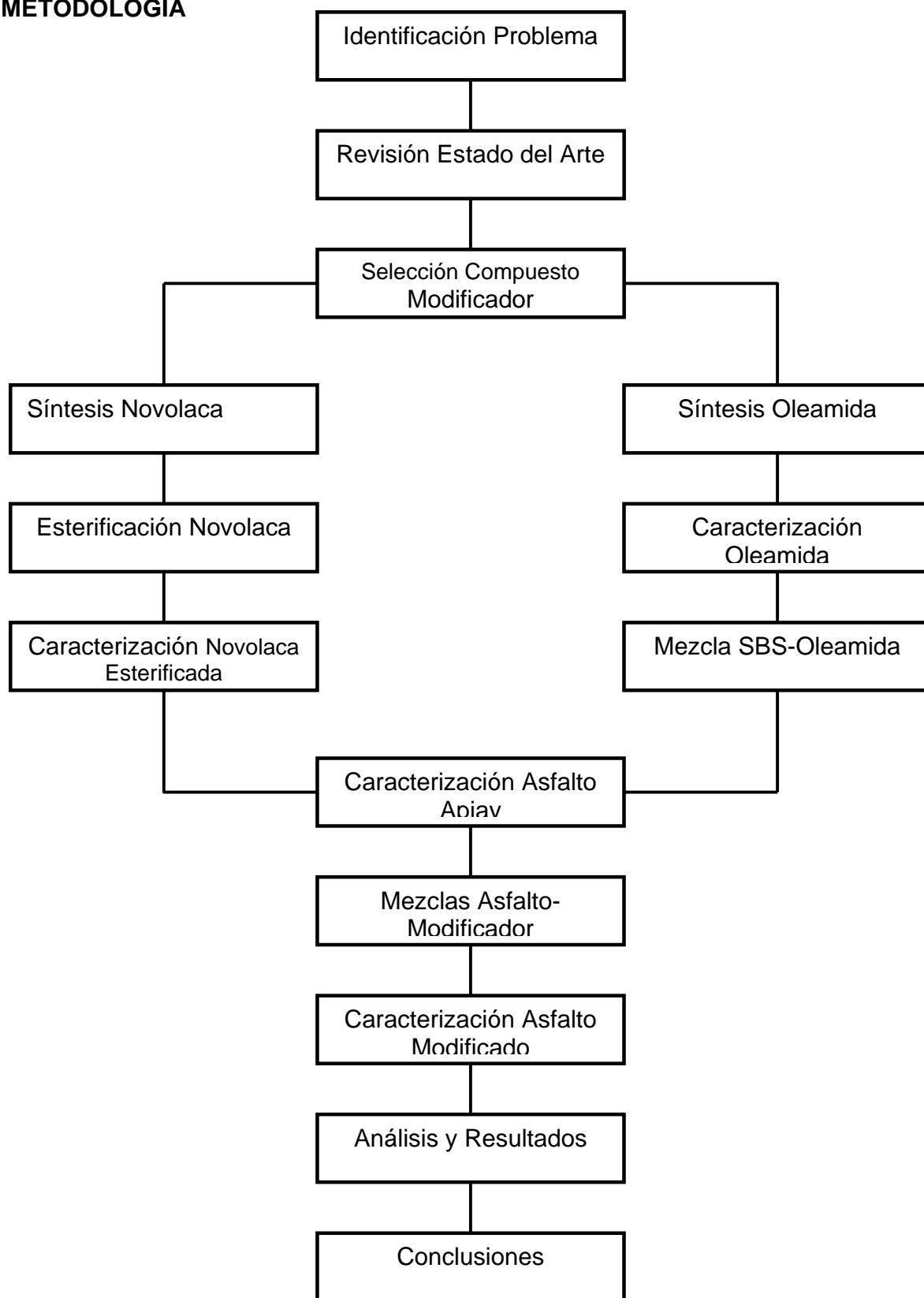
1.3.4. Análisis Reológico de Asfaltos

El análisis reológico de los asfaltos se ha convertido en una herramienta útil para determinar el grado de desempeño del ligante en la capa asfáltica. Los constantes problemas de ahuellamiento y fisuramiento han llevado a desarrollar estudios basados en la reología de los asfaltos.

El asfalto es un fluido newtoniano cuando se encuentra a las condiciones de mezclado con los agregados pétreos. La región viscoelástica lineal describe la resistencia del bitumen a las cargas del tráfico. Finalmente, la región cercana o por debajo de la temperatura de transición vítrea es donde se presentan los problemas de rompimiento térmico. Por tal motivo, el estudio y entendimiento de las propiedades reológicas es uno de los puntos más importantes en la caracterización de los asfaltos para la construcción de vías.

El asfalto es un material viscoelástico lo que significa que a baja temperatura se convierte en un sólido quebradizo, mientras que a alta temperatura es un líquido viscoso, estas propiedades son las que hacen que se presenten los problemas de fisuramiento por baja temperatura y ahuellamiento de la capa asfáltica a temperaturas elevadas de servicio.

2. METODOLOGIA



Para la realización del proyecto se tuvieron en cuenta dos polímeros de diferente estructura los cuales fueron adicionados al asfalto Apiay con el fin de estudiar su efecto en las propiedades fisicoquímicas de dicho asfalto. Los polímeros utilizados fueron la resina fenólica tipo Novolaca y el Estireno-Butadieno-Estireno (SBS).

Se escogió la Novoloca como polímero inicial ya que posee grupos aromáticos libres que son afines con los hidrocarburos del asfalto, en especial los asfaltenos. Además posee grupos hidroxilos libres los cuales pueden ser sustituidos por el ácido oleico que está conformado por una cadena larga alifática, de tal forma que se produce un nuevo compuesto de mayor afinidad con el asfalto.

La primera síntesis realizada fue la obtención de la Novolaca proveniente de la reacción entre el formaldehído y fenol en medio ácido, dicho polímero fue modificado con ácido oleico por medio de una esterificación, lo cual dio a la estructura de la Novolaca un cambio significativo en su afinidad para con el asfalto ya que se reemplazaron los grupos OH por cadenas largas alifáticas provenientes de la estructura del ácido oleico.

El segundo polímero utilizado en la modificación del asfalto Apiay fue el Estireno-Butadieno-Estireno (SBS) el cual fue disuelto en una Amida N-disustituida⁶ de cadena larga obtenida a partir del ácido oleico; esta Amida mejora la solubilidad del SBS en la mezcla ya que el SBS puro presenta alta precipitación en solución con el asfalto.

El asfalto utilizado en el proyecto es el asfalto Apiay al cual se le realizaron pruebas de caracterización fisicoquímicas como penetración, punto de ablandamiento, punto de llama, reología, así como envejecimiento simulado en película delgada rotatoria (RTFOT).

Tanto el polímero tipo Novolaca esterificada como el SBS disuelto en oleamida fueron adicionados al asfalto original en concentraciones de 2, 5 y 8% en peso,

estas mezclas fueron estudiadas por los mismos métodos del asfalto original. Teniendo en cuenta los resultados de dichos estudios se pudo ver la funcionalidad del ácido oleico como agente compatibilizador de mezclas asfalto-polímero, así como el rango de concentraciones en las cuales el asfalto presenta su mejor comportamiento.

2.1. Reacción de obtención de la Novolaca Esterificada

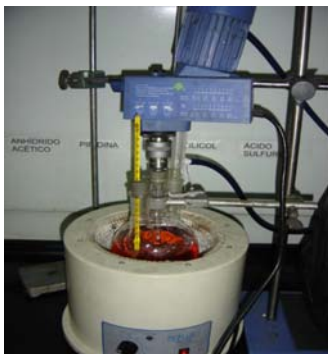
En la elaboración del polímero, fenol-formaldehído, se tienen en cuenta varios aspectos, dentro de estos podemos encontrar el punto de fusión y el tiempo de exposición del polímero a una cierta temperatura. Teniendo en cuenta que si un polímero está expuesto a una temperatura inferior al de su punto de transición vítrea, éste no demostrará sus propiedades elásticas.

El procedimiento utilizado para la obtención de la Novolaca fue encontrado en el trabajo de Prada y Rodríguez¹, el cual hace referencia al mejoramiento de resinas fenólicas.

Los reactivos utilizados fueron: formaldehído (37%), fenol, ácido sulfúrico concentrado e hidróxido de sodio 2.5M.

Para la reacción de obtención de la Novolaca se utilizó un balón de vidrio de 3 bocas esmeriladas con capacidad de 1L, la temperatura se mantuvo mediante una manta de calentamiento, la agitación se hizo mediante un agitador de vidrio de tipo aspa, la reacción fue llevada a cabo a presión atmosférica por reflujo con agua. La temperatura de reacción se mantuvo entre 100 y 105°C ya que a mayores temperaturas en polímero presenta entrecruzamiento. El tiempo de reacción fue de una hora y media. En la Figura 1 se representa el montaje realizado para la reacción.

FIGURA 1. Montaje para la Obtención de Novolaca y Novolaca Esterificada



La recuperación del producto se realizó por medio de rotoevaporación a una presión de 440 mmHg y 100⁰C, el producto final fue neutralizado mediante la adición de hidróxido de sodio 2.5M.

FIGURA 2. Montaje del Rotoevaporador



Al producto se le realizó análisis infrarrojo y calorimetría diferencial para comprobar su obtención.

A continuación se realizó la reacción de obtención de la novolaca esterificada en la cual fueron utilizados los siguientes reactivos: polímero tipo Novolaca, ácido oleico (comercial) y ácido sulfúrico 2N.

En la reacción se utilizó un balón de 3 bocas esmeriladas con capacidad de 1L, la temperatura se mantuvo mediante una manta de calentamiento, la agitación se hizo mediante un agitador de vidrio de tipo aspa, la reacción fue llevada a cabo a presión atmosférica por reflujo con agua. La temperatura de reacción se mantuvo entre 100 y 105°C. El tiempo de reacción fue de una hora. Luego se realizó la neutralización de la mezcla por medio de hidróxido de sodio 2.5M.

La recuperación del producto se realizó mediante lavados en los cuales se arrastraba cada uno de los componentes iniciales hasta obtener la Novolaca esterificada pura. La siguiente tabla muestra las solubilidades de los reactivos.

TABLA 2. Solubilidad de Reactivos

ACIDO OLEICO			
	BUENO	MALO	CALIENTE
ETANOL (50%)		X	NO SOLUBILIZO
ETER		X	NO SOLUBILIZO
METANOL (98%)	X		
HEXADECANO	X		
NOVOLACA			
	BUENO	MALO	CALIENTE
METANOL (98%)	X		
ETER	X		
ETANOL (50%)	X		
CETONA	X		
HEXADECANO		X	NO SOLUBILIZO
NOVOLACA ESTERIFICADA SUCIA			
	BUENO	MALO	CALIENTE
METANOL (98%)		X	Se solublizaron las impurezas presentes en la criatura (Novolaca+acido oleico)
HEXADECANO		X	NO SOLUBILIZO
ETER		X	NO SOLUBILIZO
NOVOLACA ESTERIFICADA LIMPIA			
	BUENO	MALO	CALIENTE
METANOL (98%)		X	NO SOLUBILIZO
HEXADECANO		X	NO SOLUBILIZO
ETER		X	NO SOLUBILIZO

Al producto se le realizó análisis infrarrojo y calorimetría diferencial para comprobar la generación de nuevos picos (característicos de los ésteres) en su estructura y su punto de fusión para su posterior uso en la mezcla con el asfalto.

2.2. Obtención del aditivo SBS/ oleamida

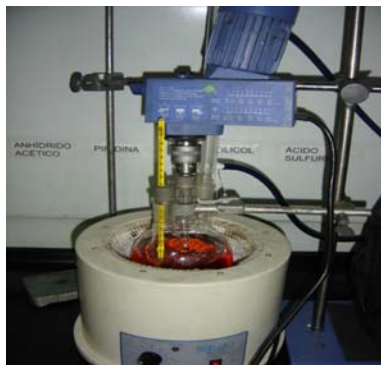
2.2.1. Reacción de obtención de la Oleamida

La reacción de obtención de la Oleamida fue tomada del artículo de Frank Magne², el cual hace referencia a obtención de amidas N-sustituidas.

Los reactivos utilizados fueron: ácido oleico (comercial), Dibutilamina, Tetracloruro de Carbono, solución alcohólica de hidróxido de potasio (4%), Tolueno.

Para la reacción de obtención se utilizó un balón de vidrio esmerilado de fondo redondo con capacidad de 500ml, un baño de aceite, una placa de calentamiento con controlador de temperatura y una trampa de vidrio. La reacción fue llevada a cabo a presión atmosférica por reflujo de agua. La temperatura de reacción fue de 170°C durante 28 horas continuas, el tiempo de reacción estuvo dado por la generación de agua en la reacción. En la Figura 2 se muestra el montaje utilizado para la obtención de la Oleamida.

FIGURA 3. Montaje Utilizado para la Obtención de la Oleamida



La recuperación del producto se realizó en el rotoevaporador a 20mmHg de presión y 160°C hasta la eliminación total de los reactivos iniciales.

Al producto se le realizó análisis infrarrojo para corroborar la obtención de dicha amida, así como su densidad y ph a 25°C.

2.2.2. Aditivo SBS/ Oleamida

Para realizar la mezcla de SBS con la Dibutiloleamida se estableció la relación 50:50 en peso como la ideal para la mezcla de la oleamida con un polímero de bloque tipo SBS⁶. Este valor ha sido probado con éxito en las referencias⁶. Cabe resaltar que para una mejor solubilidad del SBS en la oleamida, se tuvo que llevar el polímero a un tamaño de partícula menor a 1mm.

2.3. Modificación de Asfalto Apiay

Para la modificación de asfaltos se aplican las normas usadas para el mezclado en caliente con una temperatura de 150°C durante 2 horas y agitación constante. Se utilizaron concentraciones de 2, 5, 8% de Novolaca esterificada y 2, 5, 8% con respecto al SBS, es decir concentraciones totales de 4, 10, 16% del aditivo SBS/Oleamida. Se utilizaron 500 g de asfalto original y, de acuerdo a esta cantidad, se obtuvieron las respectivas adiciones de Novolaca esterificada y SBS/Oleamida.

2.4. Caracterización del Asfalto

El asfalto Apiay y los asfaltos modificados fueron caracterizados por medio de las normas internacionales⁸ y fueron realizadas en el Laboratorio de Asfaltos de la Refinería de ECOPETROL Sede Apiay (Villavicencio). Las condiciones se presentan en la siguiente tabla.

TABLA 3. Normas ASTM para Ensayos de Asfaltos

Ensayo	Unidad	Condición	Norma
Penetración	1/10 mm	25°C,100g,5s	ASTM D5
Punto de Chispa	°C	Copa abierta de Cleveland	ASTM D92
Punto de Ablandamiento	°C	Agua destilada	ASTM D36
Curva geológica	Poises	60-180°C	ASTM D4402

2.5. Envejecimiento Simulado en Película Delgada Rotatoria

Para el estudio del envejecimiento RTOF, en película delgada rotatoria, se utilizó un horno AASHTO T240, ASTM D2872, a una temperatura de 163°C durante 85 minutos. Las muestras para este ensayo se vierten en recipientes de vidrio especialmente diseñados para éste. Este horno cuenta con un carrusel rotatorio y una inyección de aire para las muestras.

2.6. Análisis Químico

El análisis químico utilizado en este proyecto fue la espectrometría infrarroja y la calorimetría diferencial, las cuales determinan los enlaces presentes en los productos obtenidos en cada una de las síntesis y su punto de fusión respectivamente.

2.7. Análisis Reológico

Para este análisis se utilizó el reómetro de corte dinámico; para la realización de la prueba se toman 8 ml de la muestra de asfalto y se depositan en una cápsula metálica la cual es montada en el reómetro.

Esta corrida es hecha manualmente ya que deben conocerse rangos de esfuerzos cortantes y como se trató de análisis experimentales fue necesario estabilizar el

equipo manualmente a diferentes temperaturas las cuales fueron: 60, 100, 135, 150, 160,170°C.

Los datos obtenidos por medio del reómetro son los siguientes: viscosidad, velocidad, % par, esfuerzo cortante, temperatura e intervalo de tiempo. Por medio de la viscosidad y temperatura se pudo generar la curva reológica.

3. PRESENTACION Y ANALISIS DE RESULTADOS

3.1. Caracterización de los Aditivos

Para la selección de los polímeros utilizados en el proyecto se tomó como principal argumento su estructura ya que se consideró importante que los dos polímeros usados tuvieran una estructura diferente, para el caso de la Novolaca esterificada que contara con grupos aromáticos y alifáticos en mayor cantidad además de poseer una estructura lineal, por otro lado el SBS posee una estructura de bloque la cual comprende dos partes de estireno y una de butadieno.

3.1.1. Caracterización de la Novolaca

Para el caso de la novolaca se le realizaron dos análisis químicos como lo fueron la espectrometría infrarroja y la calorimetría diferencial el ANEXO A y ANEXO B muestran el espectro infrarrojo y el DSC realizados para la Novolaca respectivamente.

En la TABLA 4 se encuentra la descripción del espectro infrarrojo con las longitudes de onda correspondiente para cada pico presente en el espectro.

TABLA 4. Descripción Espectro Novolaca

No de Onda cm^{-1}	Banda	Asignación	Presente-Ausente
1550 - 1820	C=O	C=O libre	Presente
1020 - 1200	C-OH	Enlaces de grupo OH	Presente
3200-3500	OH	Enlaces de H grupos OH y H ₂ O	Presente
2970-3070	C=CH ₂		Presente
1620-1680	C=C	Anillos aromáticos, posiblemente con conjugaciones de enlaces OH	Presente
2910-2940	C-H ₂	Enlaces C-H alifáticos	Presente

3.1.2. Caracterización de la Novolaca Esterificada

Para la Novolaca esterificada se trabajaron los mismos análisis químicos ya que son el mejor método para la identificación de grupos presentes en compuestos no conocidos. En el ANEXO C Y ANEXO D se muestran el espectro infrarrojo y el DSC para la Novolaca esterificada respectivamente.

En la TABLA 5 se encuentra la descripción del espectro infrarrojo con las longitudes de onda correspondiente para cada pico presente en el espectro.

TABLA 5. Descripción Espectro Novolaca Esterificada

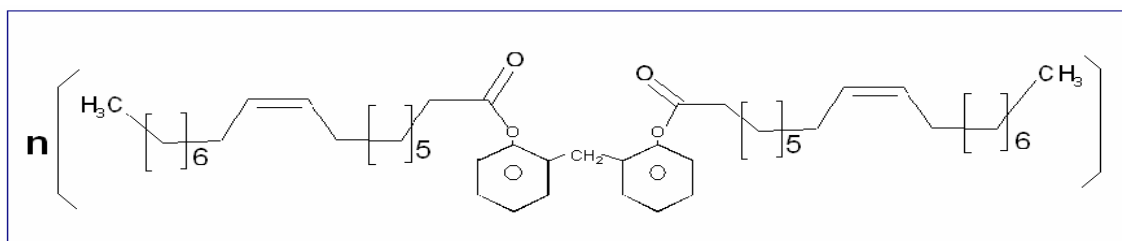
No de Onda cm^{-1}	Banda	Asignación	Presente-Ausente
1550 - 1820	C=O	C=O libre	Presente
1020 - 1200	C-OH	Enlaces de grupo OH	Presente
3200-3500	OH	Enlaces de H grupos OH y H ₂ O	Presente

1700-1725	COOH	Esteres	Presente
1725-1750	C-O-C	Esteres y Éteres	Presente
2970-3070	C=CH ₂		Presente
1620-1680	C=C	Anillos aromáticos, posiblemente con conjugaciones de enlaces OH	Presente
2910-2940	C-H ₂	Enlaces C-H alifáticos	Presente

TABLA 6. Características de la Novolaca Esterificada

Propiedades de la Novolaca Esterificada	
Color	Violeta oscuro
Olor	Característico
Punto de fusión	110 C
Punto de Descomposición	125 C

FIGURA 4. Estructura de la Novolaca Esterificada



3.1.3. Caracterización de la Oleamida

Para la caracterización de la Oleamida se tienen en cuenta análisis físicos tales como densidad y color ya que para la identificación de este compuesto solo se conocían estas propiedades, por otra parte se le realizó el respectivo análisis infrarrojo.

El color de la oleamida fue entre amarillo oscuro y color ámbar y la densidad a 25°C fue de 0.852 g/ml, el ANEXO E muestra el espectro infrarrojo realizado a la Oleamida.

En la TABLA 7 se encuentra la descripción del espectro infrarrojo con las longitudes de onda correspondiente para cada pico presente en el espectro.

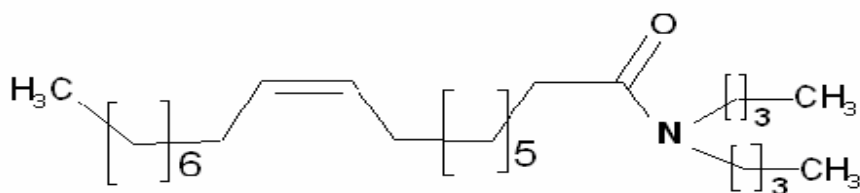
TABLA 7. Descripción Espectro Oleamida

No de Onda cm^{-1}	Banda	Asignación	Presente-Ausente
3400	N-H	Estiramiento de el enlace N-H	Presente
3000-2850	C-H ₂	Metileno	Presente
1650	C=O	C=O libre	Presente
1420-1460	C-H ₂	Vibración del grupo metileno	Presente
1560	N-H	Flexión del enlace N-H	Presente

TABLA 8. Características de la Oleamida

Propiedades de la Oleamida	
Color	Amarillo oscuro
Olor	Característico
Densidad (25°C)	0.852

FIGURA 5. Estructura de la Dibutiloleamida



3.2. Caracterización del Asfalto Apiay

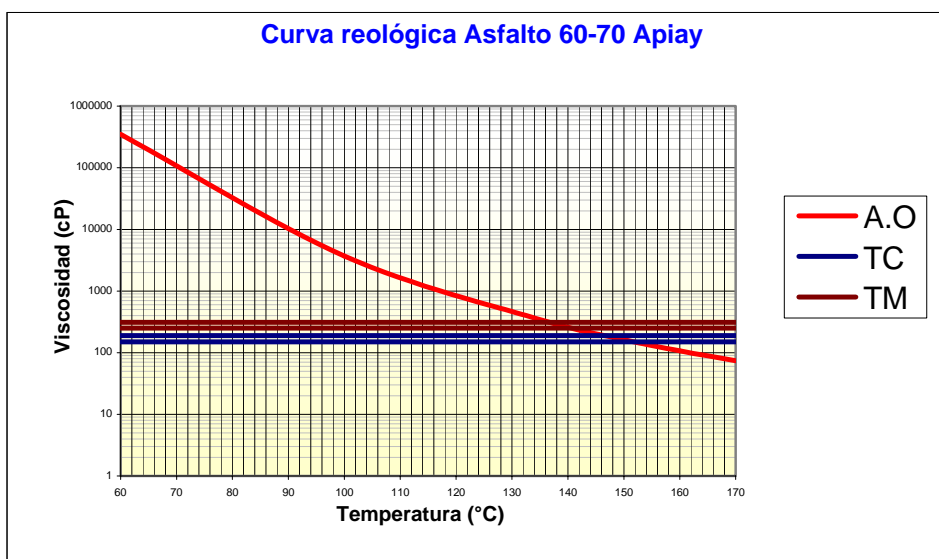
Para la caracterización del asfalto Apiay se tomaron en cuenta las propiedades fisicoquímicas empleadas para la clasificación de asfaltos según las normas ASTM. Además, se ha hecho la caracterización reológica para la determinación del grado de desempeño.

3.2.1. Caracterización del Asfalto Apiay Original

TABLA 9. Propiedades Fisicoquímicas del Asfalto Apiay Original

ENSAYO	RESULTADO
Penetración (25°C) 1/10 mm	64
Punto de Chispa (°C)	262
Punto de Ablandamiento (°C)	49
Perdida de Masa (g)	1.0254

GRAFICO 1. Curva Reológica del Asfalto Apiay Original



AO: Asfalto Original

TC: Temperatura de Compactación

TM: Temperatura de Mezclado

La curva reológica nos muestra la tendencia de la viscosidad a diferentes temperaturas además nos permite observar las temperaturas óptimas para la compactación y mezcla del asfalto⁷. La viscosidad óptima para la mezcla está entre 250 y 310 cp, mientras que la viscosidad óptima para la compactación del asfalto está entre 150 y 190 cp.

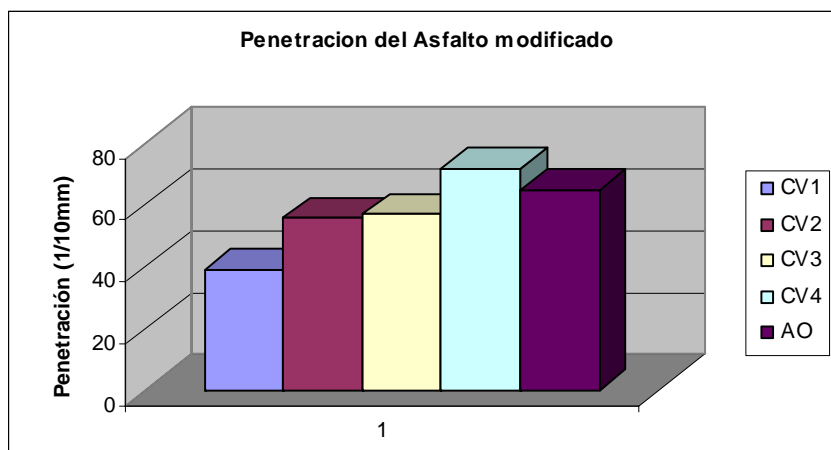
En el GRAFICO 1 se observa que para estas viscosidades se alcanza una temperatura de mezcla entre 147-152°C y una temperatura de compactación entre 136-141 °C para el Asfalto Apiay Original.

3.3. Caracterización del Asfalto Apiay modificado con Novolaca Esterificada

La modificación del asfalto se hizo agregando Novolaca pura al 5% en peso y concentraciones de 2, 5, 8% en peso de Novolaca esterificada para determinar el cambio generado por la adición de los grupos alifáticos del ácido oleico presentes en la Novolaca Esterificada. Después de realizar las mezclas y dejar un periodo de reposo de 8 días, se observó que la mezcla de asfalto Novolaca pura al 5% mostraba una baja estabilidad respecto a las demás mezclas, A 100 °C las mezclas de asfaltos-Novolaca Esterificada fueron totalmente homogéneas y no presentaron precipitación del agente modificador mientras que la mezcla asfalto-Novolaca pura al 5% presentó grumos en su fondo, indicando la no estabilidad de la mezcla.

3.3.1. Penetración a 25°C 1/10 mm del Asfalto Apiay Original y Modificado

GRAFICO 2. Penetración del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada a 25°C



CV1: Asfalto Modificado con Novolaca Pura al 5%

CV2: Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada al 2%

CV3: Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada al 5%

CV4: Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada al 8%

AO: Asfalto Original

La penetración en un asfalto es la medida de su dureza y consistencia. La penetración a 25°C es la más representativa debido a que es la usada para la clasificación de asfaltos, la penetración indica la tendencia al endurecimiento del asfalto con la adición de Novolaca Esterificada.

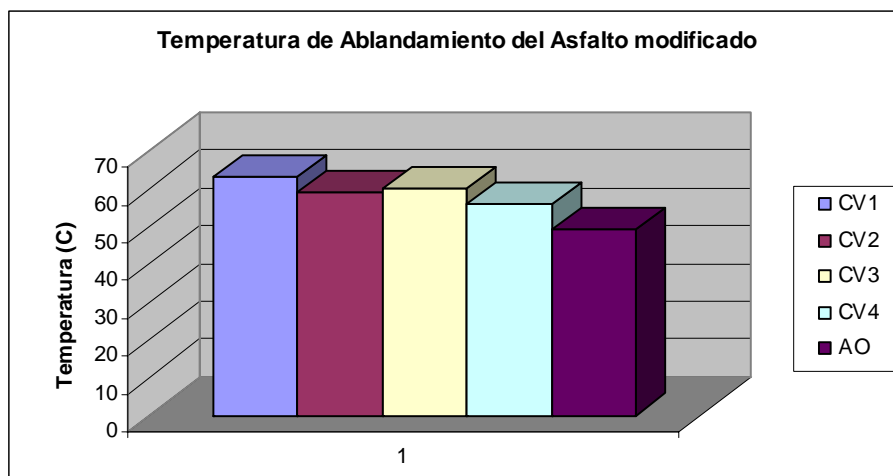
La tendencia es el aumento de la penetración a medida que se agrega Novolaca Esterificada, el caso de la Novolaca pura muestra que para este asfalto la dureza va a ser mayor debido a que su penetración fue menor.

La penetración se mantiene en un rango cuando se trabaja con 2 y 5% de Novolaca esterificada y por lo tanto no endurece demasiado el asfalto a

temperatura ambiente, además se mantiene en el rango de penetración del asfalto original.

3.3.2. Punto de Ablandamiento por Anillo y Bola, Norma ASTM D36

GRAFICO 3. Punto de Ablandamiento del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada (°C)

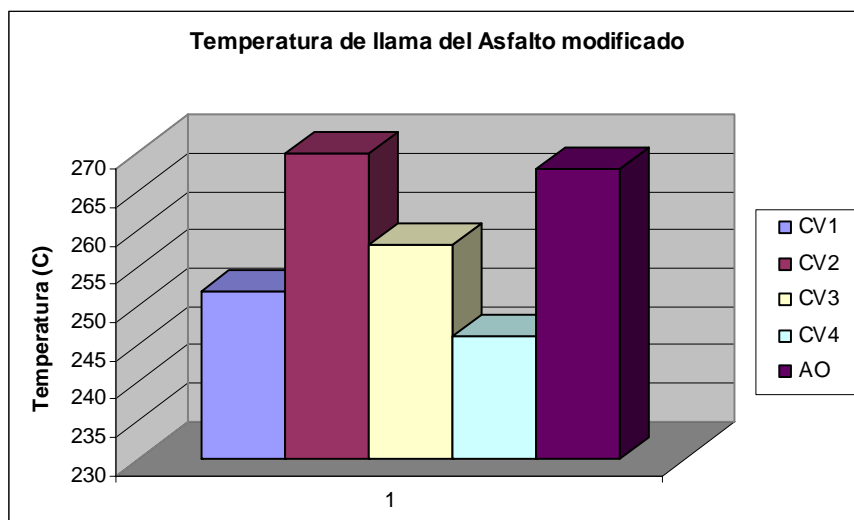


Para nuestro caso el punto de ablandamiento es mayor en todas las mezclas preparadas que para el asfalto original, lo cual indica una buena mejora ya que el asfalto puede soportar una mayor temperatura antes de presentar deformación, siendo el asfalto CV1 el que presenta el punto de ablandamiento mas alto, sin embargo las mezclas CV2 y CV3 tienen buen rango de temperatura cercano a la mezcla CV1, pero las CV2 y CV3 son mas estables que la CV1.

Se puede decir que la mejora del punto de ablandamiento es gracias a la presencia de la Novolaca y que el porcentaje de Novolaca cambia el punto pero en pocos grados, es decir la concentración no modifica considerablemente esta propiedad.

3.3.3. Punto de Llama en Copa Abierta de Cleveland, Norma ASTM D92

GRAFICO 4. Punto de Llama del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada



El punto de llama se usa para determinar la seguridad del asfalto en la planta de mezclado, el mínimo permitido por las normas AASHTO es de 230°C.

De acuerdo a los datos obtenidos todas las mezclas cumplen con la norma, sin embargo, la mezcla que presenta menor peligro de inflamación a altas temperaturas es la de 2% de Novolaca Esterificada, además es la única que se encuentra por encima del punto de llama del asfalto original, la mezcla que presenta menor punto de llama es la de 8% de Novolaca Esterificada.

Se observa una tendencia de la disminución del punto de llama de la mezcla asfáltica con el aumento de la concentración del aditivo.

3.3.4. Curva Reológica Mediante Viscosímetro Rotacional Brookfield, Norma ASTM D4402

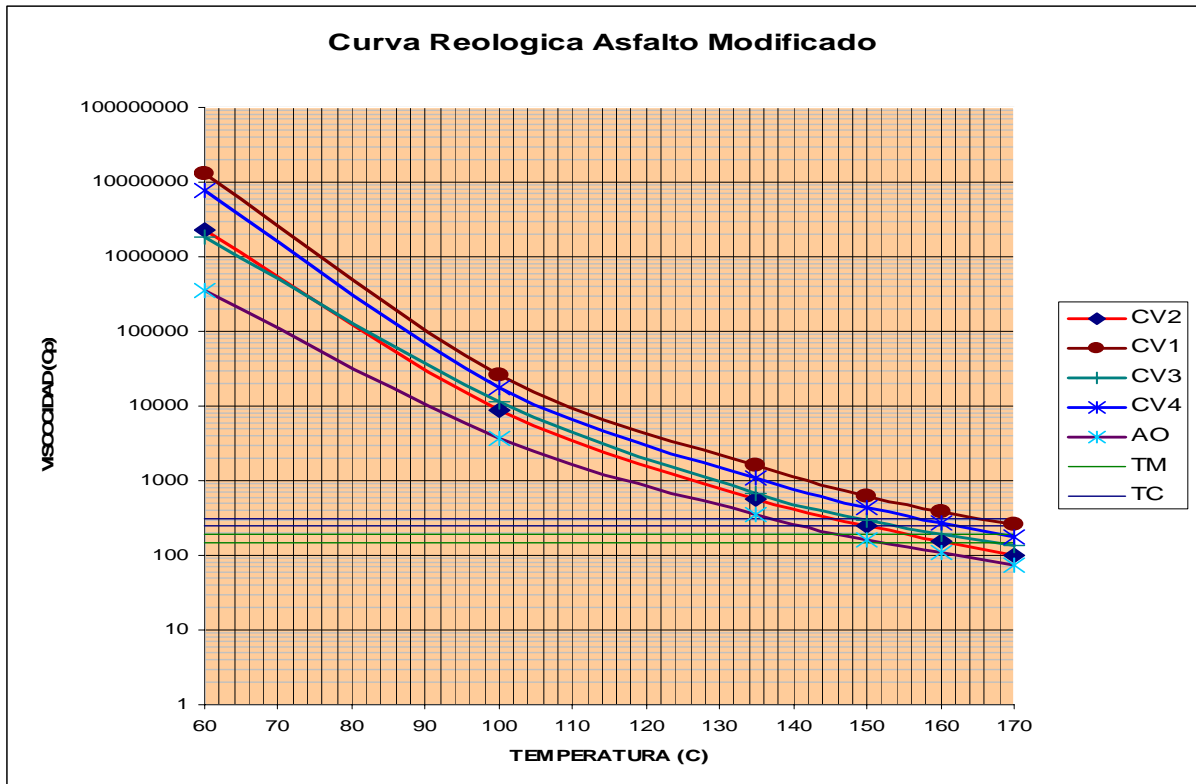
La medida de la viscosidad es de gran importancia para conocer las características de flujo del asfalto a altas temperaturas para el bombeo en las refinerías y en las plantas de mezclado.

Actualmente este ensayo se realiza en con un sistema de cilindro rotacional coaxial, el cual mide la viscosidad mediante la aplicación de esfuerzos de un cilindro que rota dentro de la muestra de asfalto.

Como se muestra en el GRAFICO 5, todas las curvas reológicas presentan rango de viscosidades entre 150 y 190 cp, el cual, determina la temperatura de mezclado y compactación. Sin embargo, la Novolaca pura y la Novolaca esterificada al 8% presentan temperaturas elevadas para estos rangos de viscosidad esto indica que la manipulación de dichas mezclas será compleja.

Para las mezclas de Novolaca Esterificada al 2, 5% se presentan valores similares de viscosidad para temperaturas por encima de 140°C. Por otro lado las mezclas de 2, 5% de Novolaca Esterificada poseen tanto punto óptimo de compactación como de mezclado. En la TABLA 10 se presentan los resultados para temperatura de mezcla y compactación de los asfaltos CV2 y CV3

GRAFICO 5. Curvas Reológicas del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada



CV1: Asfalto Modificado con Novolaca Pura al 5%

CV2: Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada al 2%

CV3: Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada al 5%

CV4: Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada al 8%

AO: Asfalto Original

TM: Temperatura de Mezclado

TC: Temperatura de Compactación

TABLA 10. Temperaturas de Mezcla y Compactación para Mezclas de Asfalto Modificadas con Novolaca Esterificada

MEZCLA	PUNTO DE COMPACTACION (°C)	PUNTO DE MEZCLADO (°C)
CV2	145-150	155-160
CV3	148-154	160-166

Es lógico que para las mezclas CV2 y CV3 se presentaran valores parecidos de viscosidad ya que sus puntos de ablandamiento son cercanos, esto indica que el punto en el que las mezclas empiezan a fluir es muy próximo y su comportamiento reológico puede ser similar.

Se observó la tendencia del aumento de la viscosidad de la mezcla al aumentar las concentraciones de aditivo, y al mismo tiempo se observó la disminución de la viscosidad respecto al asfalto CV1, dando a entender que el efecto de la presencia de la cadena alifática es favorable para las mezclas CV2, CV3 y CV4; corroborando la estabilidad y homogeneidad de dichas mezclas.

3.3.5. Envejecimiento Simulado en Película Delgada Rotatoria para el Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada, Norma ASTM D2872

Esta prueba se le realizó a las diferentes mezclas preparadas, a continuación se muestran los resultados de pérdida de masa.

TABLA 11. Datos pérdida de masa del Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada

Muestra	Variación de la masa %
A.O.	1,0251
CV1	0,8001

CV2	1,1966
CV3	1,2143
CV4	1,3723

Debido a la disponibilidad de equipos se le realizaron las pruebas de penetración y punto de ablandamiento solo a las mezclas asfálticas envejecidas mas estables y que presentaran la menor variación de masa, debido a esto y a los resultados obtenidos se tomaron las mezclas asfálticas CV2 y CV3.

A continuación se muestran los resultados de penetración y punto de ablandamiento para las mezclas CV2 y CV3 envejecidas con respecto al asfalto original envejecido.

TABLA 12. Parámetros de Evaluación sobre el Residuo de envejecimiento RTFOT para el Asfalto Apiay Original Y Modificado con Novolaca Esterificada

Propiedad	A.O.	CV2	CV3	Especificación
Variación de la masa %	1,0251	1,1966	1,2143	Max. 1
Penetración residual a 25°C	55.38	58,93	61,4	Min. 52
Incremento del Punto de Ablandamiento	7	13	11	Max. 9

Los cambios sufridos por el Asfalto Original de Apiay se ven con claridad en la TABLA 12. Aunque para las mezclas CV2 y CV3 se presenta una mayor pérdida de masa lo cual no es favorable, la penetración residual y el incremento del punto de ablandamiento muestran resultados que favorecen al asfalto ya que la penetración no fue muy baja, haciendo que el asfalto envejecido no presente

fisuramiento prematuro y pueda resistir altas temperaturas a las cuales es sometido en su ciclo de uso.

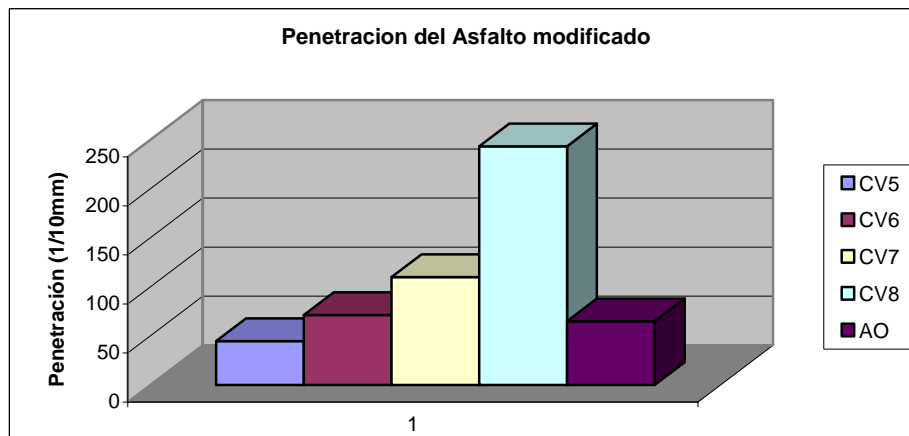
3.4. Caracterización del Asfalto Apiay modificado con SBS/ Oleamida

La modificación del asfalto se hizo agregando SBS puro al 5% en peso y concentraciones de 4, 10, 16% en peso de SBS/ Oleamida.

Las mezclas que utilizaron Oleamida fueron mas homogéneas y estables que la mezcla que contenía solo SBS, esto quiere decir que la oleamida si funciona como agente compatibilizante entre el SBS y el asfalto.

3.4.1. Penetración a 25°C 1/10 mm del Asfalto Apiay Original y Modificado

GRAFICO 6. Penetración del Asfalto Modificado con SBS/Oleamida a 25°C



CV5: Asfalto Modificado con Novolaca Pura al 5%

CV6: Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada al 2%

CV7: Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada al 5%

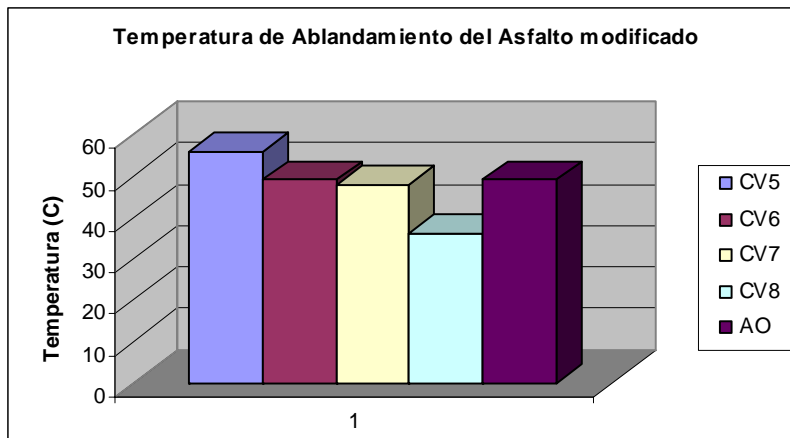
CV8: Asfalto Modificado con Novolaca Esterificada al 8%

AO: Asfalto Original

La tendencia es el aumento de la penetración a medida que se agrega SBS/Oleamida, en el caso del SBS puro muestra que la dureza va a ser mayor debido a que su penetración fue menor. La penetración a concentraciones totales de 4, 10, 16% de SBS/Oleamida es demasiado variable debido a que la oleamida pura es líquida y afecta la estabilidad del asfalto, sin embargo, la concentración de 4% posee una penetración cercana a la del asfalto original y por lo tanto no endurecerá demasiado el asfalto a temperatura ambiente. Las concentraciones de 10 y 16% de SBS/Oleamida poseen una alta penetración por lo cual tienen usos diferentes al de la pavimentación vial.

3.4.2. Punto de Ablandamiento por Anillo y Bola, Norma ASTM D36

GRAFICO 7. Punto de Ablandamiento del Asfalto Modificado con SBS/Oleamida (°C)

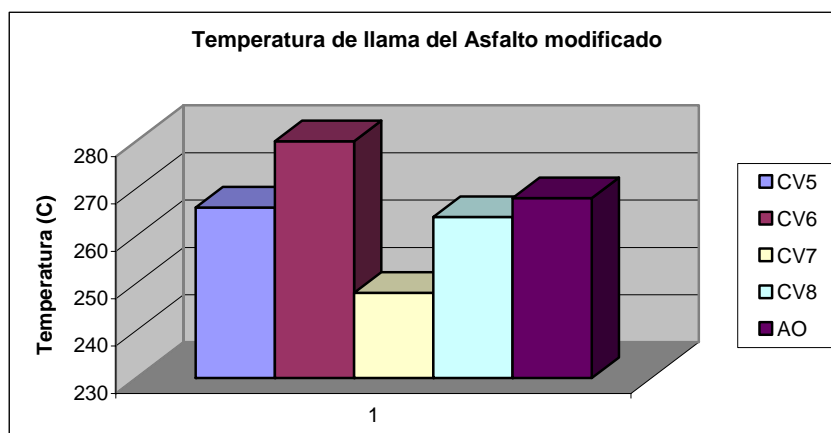


El punto de ablandamiento para el SBS puro presenta el mayor valor, sin embargo las concentraciones de 4 y 10% de SBS/Oleamida poseen puntos de ablandamiento un poco mayores al punto de ablandamiento del asfalto original, por lo tanto pueden soportar una mayor carga a temperatura mas altas. Se puede

decir que la concentración de SBS/Oleamida afecta directamente el punto de ablandamiento y lo modifica considerablemente.

3.4.3. Punto de Llama en Copa Abierta de Cleveland, Norma ASTM D92

GRAFICO 8. Punto de Llama del Asfalto Modificado con SBS/Oleamida

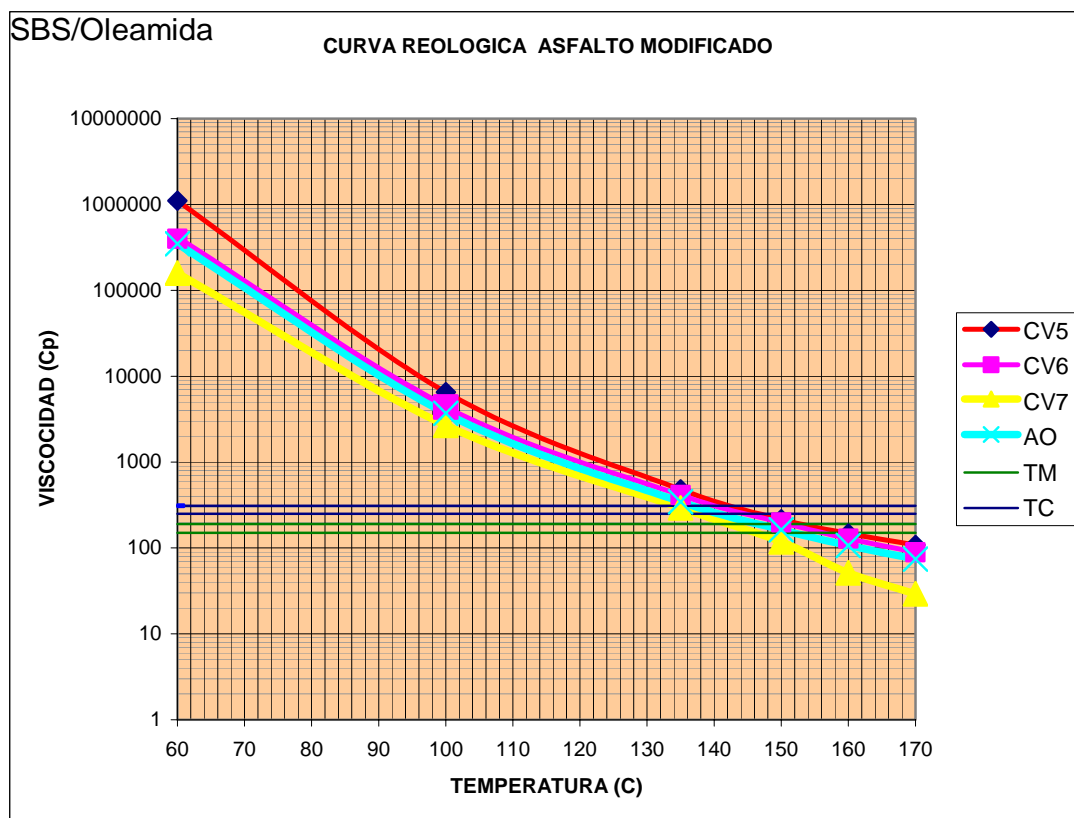


De acuerdo a los datos obtenidos todas las mezclas cumplen con la norma, sin embargo, la mezcla que presenta mayor peligro de inflamación en mezclado a altas temperaturas es la de 10% de SBS/Oleamida. La única que se encuentra por encima del punto de llama del asfalto original es la mezcla de 4% de SBS/Oleamida, por lo tanto presenta la mayor estabilidad a altas temperaturas.

3.4.4. Curva Reológica Mediante Viscosímetro Rotacional Brookfield, Norma ASTM D4402

Al asfalto modificado con 16% de SBS/Oleamida no se le realizó viscosidad ya que su inestabilidad era demasiado alta.

GRAFICO 9. Curvas Reológicas de Asfaltos Modificados con SBS/Oleamida



CV5: Asfalto Modificado con SBS al 5%

CV6: Asfalto Modificado con SBS/Oleamida al 2%

CV7: Asfalto Modificado con SBS/Oleamida al 5%

CV8: Asfalto Modificado con SBS/Oleamida al 8%

AO: Asfalto Original

TM: Temperatura de Mezclado

TC: Temperatura de Compactación

La curva reológica muestra que para el SBS puro y para la mezcla de SBS/Oleamida al 4% existe la mayor viscosidad y se encuentran por encima de la

curva reológica del asfalto original, mientras, la mezcla de SBS/Oleamida al 10% presenta una buena curva reológica pero un poco por debajo del asfalto original.

Sin embargo, tiene buena temperatura de mezcla como de compactación y no se descarta para su posible uso en pavimentación vial. Para las mezclas de SBS/Oleamida al 4 y 10% y de SBS puro al 5% se presentan valores similares de viscosidad para temperaturas por encima de 120°C. Por otro lado todas las mezclas poseen tanto punto óptimo de compactación como de mezclado. En la TABLA 13 se presentan los resultados para temperatura de mezcla y compactación de los asfaltos CV5, CV6 y CV7

TABLA 13. Temperaturas de Mezcla y Compactación para Asfaltos Modificados con SBS/Oleamida

MEZCLA	PUNTO DE COMPACTACION (°C)	PUNTO DE MEZCLADO (°C)
CV5	142-147	152-160
CV6	140-144	150-156
CV7	135-138	142-147

Es lógico que para las mezclas CV5 y CV6 se presentaran valores parecidos de viscosidad ya que sus puntos de ablandamiento son cercanos, esto indica que el punto en el que las mezclas empiezan a fluir es muy próximo y su comportamiento reológico puede ser similar.

3.4.5. Envejecimiento Simulado en Película Delgada Rotatoria para el Asfalto Modificado con SBS/Oleamida, Norma ASTM D2872

Esta prueba se le realizó a las diferentes mezclas preparadas, a continuación se muestran los resultados de pérdida de masa.

TABLA 14. Datos perdida de masa del Asfalto Modificado con SBS/Oleamida

Muestra	Variación de la masa %
A.O.	1,0251
CV5	0,9201
CV6	1,2514
CV7	1,1519
CV8	1,9501

Debido a la disponibilidad de equipos se le realizaron las pruebas de penetración y punto de ablandamiento solo a las mezclas asfálticas envejecidas mas estables y que presentaran la menor variación de masa, debido a esto y a los resultados obtenidos se tomaron las mezclas asfálticas CV6 y CV7.

A continuación se muestran los resultados de penetración y punto de ablandamiento para las mezclas CV6 y CV7 envejecidas respecto al asfalto original envejecido.

TABLA 15. Parámetros de Evaluación sobre el Residuo de envejecimiento RTFOT para el Asfalto Apiay Original Y Modificado con SBS/Oleamida.

Propiedad	A.O.	CV6	CV7	Especificación
Variación de la masa %	1,0251	1,2514	1,1519	Max. 1
Penetración residual a 25°C	55.38	50,70	47,27	Min. 52
Incremento del Punto de Ablandamiento	7	21	11	Max. 9

Los cambios sufridos por el Asfalto Original de Apiay se ven con claridad en la TABLA 15. Aunque para las mezclas CV6 y CV7 se presenta una mayor pérdida de masa, lo cual no es favorable, los datos de Penetración residual están por debajo de la especificación indicando que el asfalto envejecido tendrá problemas

de fisuramiento en su etapa de uso. Según los resultados obtenidos para el incremento del punto de ablandamiento el asfalto envejecido sufriría efectos considerables de ahuellamiento causados durante su uso en las carreteras.

CONCLUSIONES

- La adición de Novolaca Esterificada tiene un efecto significativo en las propiedades del asfalto Apiay, ya que produce cambios tales como disminución en la penetración con tendencia creciente a medida que aumenta la concentración del aditivo y un aumento en su punto de ablandamiento con tendencia decreciente al aumento de la concentración del aditivo.
- Para mezclas Asfálticas con concentraciones mayores al 10% de SBS/Oleamida, se presentan efectos desfavorables en las propiedades del asfalto como penetración y punto de ablandamiento, no haciendo viable su uso en la pavimentación vial.
- La adición tanto de Novolaca Esterificada en concentraciones menores al 8% como de SBS/Oleamida al 4% mejora la resistencia a los problemas de ahuellamiento por aplicación de cargas a altas temperaturas.
- Se comprobó que un cambio en la estructura molecular de la Novolaca por medio de la adición de cadenas largas alifáticas provenientes del ácido oleico mejoran su afinidad con el asfalto generando así cambios favorables en las propiedades fisicoquímicas del asfalto.
- La Dibutiloleamida tuvo resultados favorables para su uso como compatibilizador de mezclas Asfalto-SBS, aunque sus beneficios hacia las propiedades fisicoquímicas del asfalto se limitan a concentraciones por debajo del 10%.
- Para concentraciones menores del 5% de mezclas Asfalto-Novolaca Esterificada se obtienen curvas reológicas que poseen temperaturas de compactación y mezclado dentro del rango establecido por la industria asfaltera colombiana.
- La relación de la concentración de SBS/Oleamida y temperatura de compactación y mezclado es inversamente proporcional, ya que a medida que aumenta la concentración de aditivo disminuyen dichas temperaturas.

RECOMENDACIONES

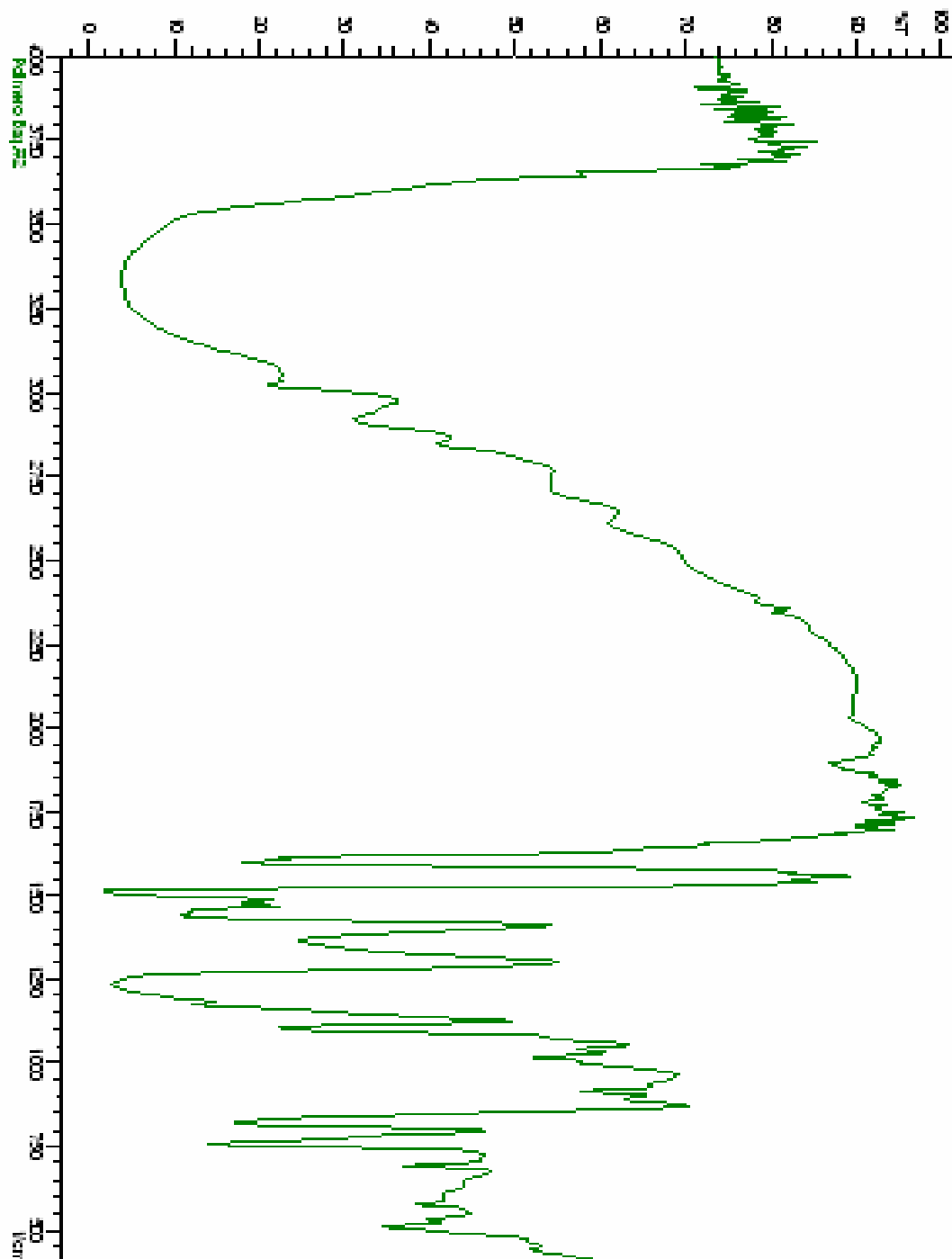
- La conversión para reacciones de esterificación en medio de ácido cuando los OH del alcohol están enlazados a un grupo aromáticos es bajo por lo tanto se recomienda utilizar otro método de reacción para la adición de la cadena alifática proveniente del ácido oleico a la estructura de la Novolaca.
- La pérdida de compuestos volátiles del asfalto a temperaturas mayores a 120°C es considerable y afecta su tiempo de vida ya que aumenta su envejecimiento, por tal motivo se recomienda realizar la adición de los polímeros al asfalto mediante solventes que tengan un punto de ebullición por debajo de 100°C.
- Se recomienda realizar un estudio financiero costo/beneficio que determine la viabilidad de producción de los aditivos comparados con el aumento del tiempo de vida de las nuevas mezclas asfálticas.

BIBLIOGRAFIA

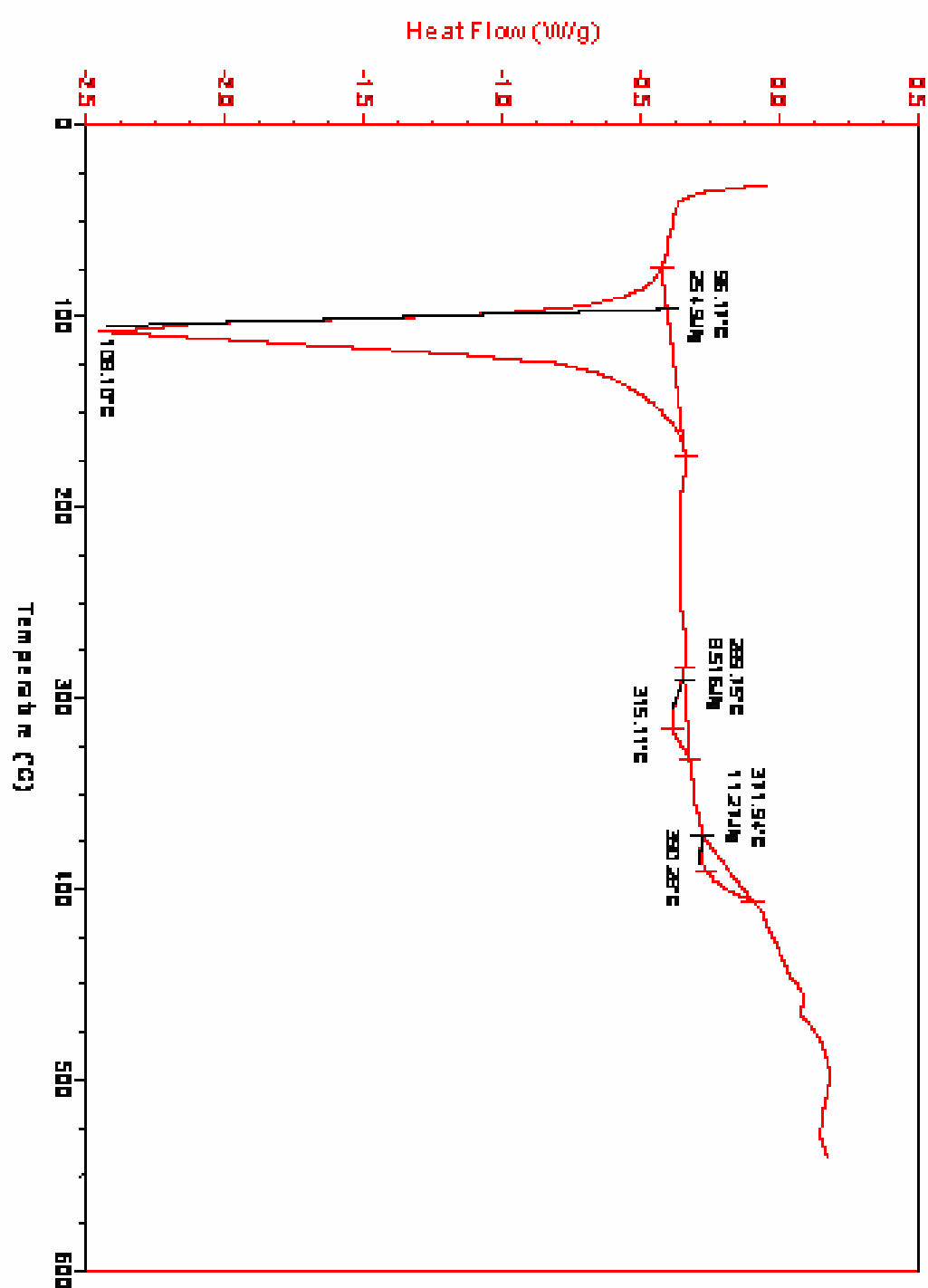
1. Prada Serrano, Ludwing Hernán, Rodríguez Uribe, Luís Roberto. Mejoramiento de las resinas fenólicas y Melamínicas utilizadas en la fabricación de laminados de alta presión en la planta S.C.A. Tesis de Grado Universidad Industrial de Santander. 1988.
2. Frank.C. Magne, Robert.R. Mod, Evald.L. Skau. Some N-Disubstituted Amides of Long-chain Fatty Acids as Vinyl Plasticizers, Industrial and Engineering Chemistry, Vol 50 No4, Pgs, 617-618, Abril 1958.
3. D´ALELIO, GF , Sustancias Plásticas Experimentales y resinas sintéticas.1948.
4. Lee Henry , New Linear Polymers, Pgs, 56-112, 1967.
5. J.Agnusdei, O.Iosco. Durabilidad de Mezclas Asfáltica Preparadas con Ligante Modificados con Polímeros. Comisión de Investigaciones Científicas. Lemit. Buenos Aires, Argentina.1990.
6. SILTZ, G. E, Process for the production of polymer-modified asphalts and asphalts emulsions, United States Patent, Patent number: 5,019,610 Date of Patent: May 28th, 1991.
7. Rodríguez, Rogelio, Castaño, Víctor, Desarrollo de aditivos para asfaltos modificados con bajo contenido de hule. Secretaria de Comunicaciones y Transportes Instituto Mexicano de Transporte. Publicación técnica No 160. 2001.
8. Cartilla Práctica para el manejo de los asfaltos Colombianos. ECOPETROL.1999.
9. <http://www.pslc.ws/spanish/tpe.htm>.
- 10.QP12779
11. Walter, Iewald, Robert, Porzio, Experiencias en mejoramiento de asfalto con SBR, BASF, The Chemical Company, 2004.
12. Delson, Braz, Ricardo, Lopes, An evaluation of the effect of adding polymer SBS to asphaltic mixtures used in paving, Elsevier, pgs, 725-729, 2001.
13. Paul, Gamica, Horacio, Delgado, Comportamiento de mezclas asfálticas modificadas con SBR, Publicación técnica, No.254, Sanfadilla, Qro 2004.

14. Yoshiki, Sato, Yoichi, Kodena, Effect of polystyrene addition on the monomer recycling of phenol novolac, elsevier, pgs, 315-322, 2002.
15. Guian, Wen, Yong, Zhang, Rheological characterization of storage-stable SBS-modified asphalts, Elsevier, pgs, 295-302, 2002.
16. Rajesh, Vama, Hideo Takeichi, Miscibility studies on blends of Kraton block copolymer and asphalt, Elsevier, pgs, 4667-4671, 2002.
17. Lia, Londoño, Adición de carbón mineral como modificados de asfaltos, tesis de maestría, Universidad Industrial de Santander, 2004.

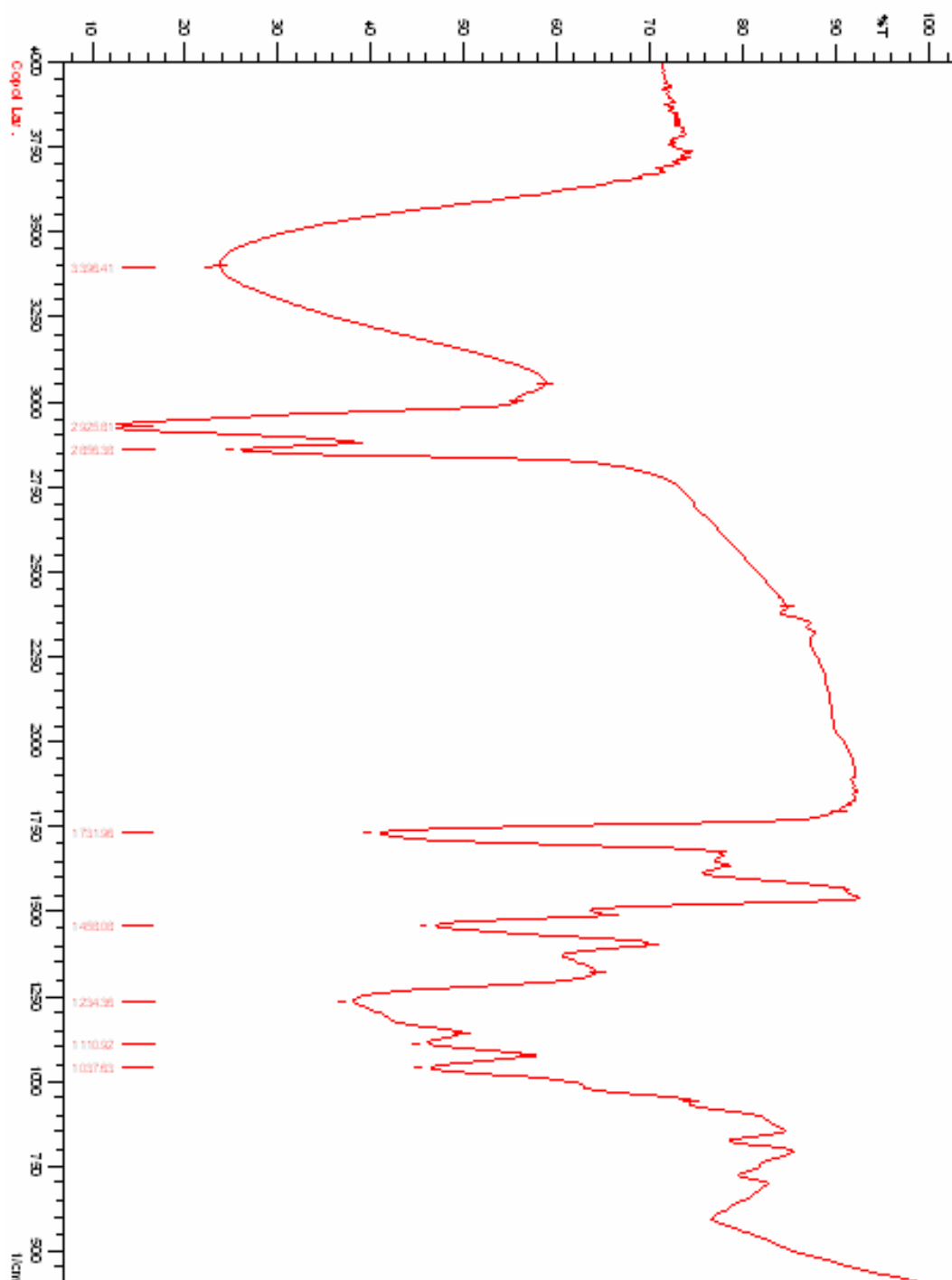
ANEXO A. Espectro Infrarrojo de la Novolaca



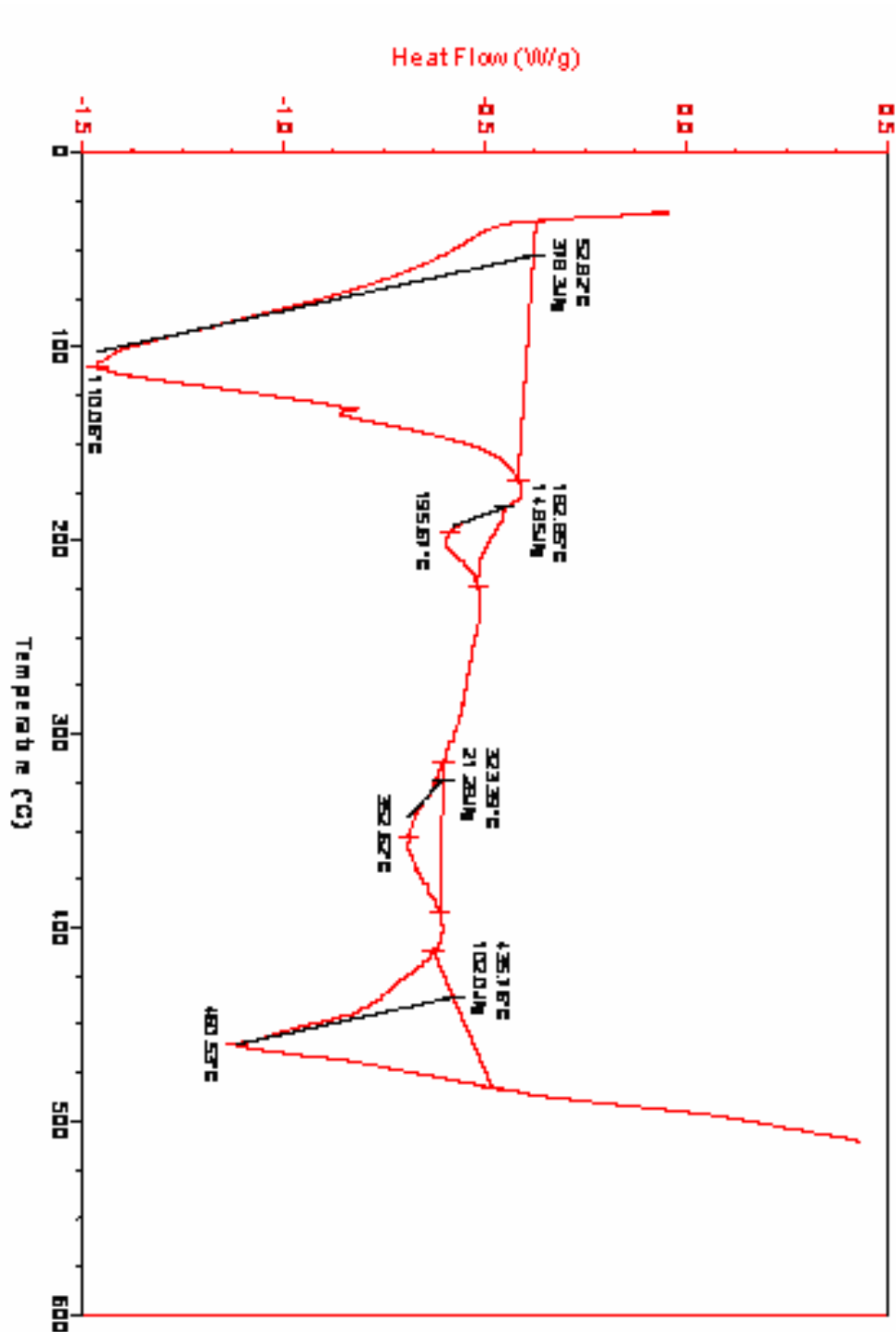
ANEXO B. Calorimetría Diferencial de la Novolaca



ANEXO C. Espectro Infrarrojo de la Novolaca Esterificada



ANEXO D. Calorimetría Diferencial de la Novolaca Esterificada



ANEXO E. Espectro Infrarrojo de la Oleamida

