

**ACCIÓN DE ADITIVOS INHIBIDORES EN EL PROCESO DE  
ENVEJECIMIENTO DE FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO**

**JULIANA PUELLO MÉNDEZ**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Química**

**Maestría en Ingeniería Química**

**Bucaramanga**

**2004**

**ACCIÓN DE ADITIVOS INHIBIDORES EN EL PROCESO DE  
ENVEJECIMIENTO DE FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO**

**JULIANA PUELLO MÉNDEZ**

**Trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar  
al título de Magíster en Ingeniería Química**

**Directores**

**NATALIA NIKOLAEVNA AFANASJEVA**

**Química, Ph.D.**

**MARIO ÁLVAREZ CIFUENTES**

**Ingeniero Químico, Ph.D.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER**

**Facultad de Ingenierías Fisicoquímicas**

**Escuela de Ingeniería Química**

**Maestría en Ingeniería Química**

**Bucaramanga**

**2004**

## **AGRADECIMIENTOS**

Mi más sincero agradecimiento a la doctora Natalia Afanasieva por su colaboración, apoyo y dirección brindados durante esta investigación.

Al doctor Mario Alvarez por su orientación y colaboración incondicional en mi trabajo.

A los integrantes del Grupo de Investigación en Asfaltos por su ayuda y compañerismo.

A COLCIENCIAS por el apoyo financiero recibido para la ejecución de este proyecto.

A todos aquellos que de una u otra forma me brindaron su apoyo.

A Jhon por su amor, comprensión, apoyo y colaboración incondicionales.

A mis papás Oscar y Alicia, y a mis hermanos Carmenza, Angélica y Rodrigo por el sacrificio que he significado para ellos desde que ingresé a la universidad y por creer en mí aún en los momentos más difíciles.

A mis sobrinitos Andrés, Felipe y Natalia por su cariño.

A la memoria de mi hermana Marcela.

A todos los que esperan algo bueno de mí.

## CONTENIDO

	<b>Página</b>
INTRODUCCIÓN	1
1. MARCO TEÓRICO	3
1.1 GENERALIDADES	3
1.2 TIPOS DE ENVEJECIMIENTO EN LOS ASFALTOS	3
1.3 ADITIVOS INHIBIDORES DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO	8
1.3.1 Antioxidantes primarios	10
1.3.2 Antioxidantes secundarios	11
1.3.3 Estabilizadores de luz UV	13
1.3.3.1 Absorbedores o disipadores UV	13
1.3.3.2 Desactivadores	15
1.3.3.3 Destrucción de hidroperóxidos	15
1.3.3.4 Destrucción de radicales libres	16
1.3.4 Rellenos minerales como modificadores de asfaltos	18
1.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE ASFALTOS	21
1.4.1 Determinación de la consistencia del asfalto mediante la prueba de penetración	22
1.4.2 Composición química – Índice de Inestabilidad Coloidal	23
1.4.3 Ensayos de durabilidad – Envejecimiento acelerado en película fina (Thin Film Oven Test – TFOT)	23
1.4.4 Caracterización de los asfaltos mediante análisis de Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)	25
1.4.5 Caracterización de los asfaltos mediante análisis de Resonancia Magnética Nuclear	28
1.4.5.1 Espectroscopía RMN – <sup>1</sup> H	29
1.4.5.2 Espectroscopía RMN – <sup>13</sup> C	31
1.4.6 Curvas reológicas (Viscosidad dinámica vs Temperatura) de ligantes bituminosos	33

	<b>Página</b>
1.5 PROPIEDADES MECÁNICAS - PROCEDIMIENTO MARSHALL PARA DISEÑO DE MEZCLAS ASFÁLTICAS DENSAS EN CALIENTE (MDC-2)	35
2. PARTE EXPERIMENTAL	38
2.1 OBJETOS DE INVESTIGACIÓN – ASFALTOS INDUSTRIALES PARA PAVIMENTOS	41
2.1.1 Asfalto de APIAY	41
2.1.2 Asfalto del Complejo Industrial de Barrancabermeja	42
2.1.3 Asfalto de Cartagena	42
2.2 SELECCIÓN DE LOS ADITIVOS INHIBIDORES DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO EN LIGANTES DEL PETRÓLEO	44
2.2.1 Cal hidratada $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ó CH	44
2.2.2 Negro de humo o NH	46
2.2.3 Hidroquinona o H	47
2.2.4 Copolímero tipo metacrilato o COP	47
2.3 PREPARACIÓN MEZCLAS ASFALTO-ADITIVO	47
2.4 ENVEJECIMIENTO ACELERADO DE ASFALTOS PUROS Y MEZCLAS ASFALTO-ADITIVO	49
2.4.1 Evaluación de parámetros de envejecimiento en asfaltos puros y mezclas asfalto-aditivo	50
2.5 ANÁLISIS DE ASFALTOS PUROS Y MEZCLAS ASFALTO-ADITIVO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER	50
2.6 ANÁLISIS DE ASFALTO B PURO Y MODIFICADO POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$ Y $^1\text{H}$	53

	<b>Página</b>
2.7 CURVAS REOLÓGICAS DE ASFALTO B PURO Y MODIFICADO	54
2.8 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE ASFALTO	55
2.9 PROCEDIMIENTO MARSHALL PARA DISEÑO DE MEZCLAS ASFÁLTICAS DENSAS EN CALIENTE, EMPLEANDO ASFALTOS MODIFICADOS CON ADITIVOS INHIBIDORES DE ENVEJECIMIENTO	56
3. ANÁLISIS DE RESULTADOS	58
3.1 PENETRACIÓN RETENIDA Y PÉRDIDA DE MASA	58
3.2 ANÁLISIS INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE LOS ASFALTOS PUROS Y MODIFICADOS	66
3.3 RESONANCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (NMR <sup>1</sup> H Y <sup>13</sup> C) DEL ASFALTO B PURO Y MODIFICADO CON CH, NH, Y H	76
3.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA POR CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA EN COLUMNA EMPACADA – ASFALTO B	82
3.5 CURVAS REOLÓGICAS (VISCOSIDAD DINAMICA VS TEMPERATURA) DEL ASFALTO B PURO Y MODIFICADO EN ESTADO INICIAL Y ENVEJECIDO	86
3.6 RESULTADOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS DENSAS EN CALIENTE, EMPLEANDO LOS ASFALTOS B Y C MODIFICADOS CON ADITIVOS INHIBIDORES DE ENVEJECIMIENTO	94
CONCLUSIONES	98
BIBLIOGRAFÍA	101

	<b>Página</b>
ANEXOS	111
Anexo A. Asfaltos A, B y C puros y modificados con los aditivos CH, NH, H y COP. Resultados de penetración antes y después del envejecimiento TFOT. Penetración retenida. Pérdida de masa.	112
Anexo B. Espectros IR asfalto A puro y modificado con los aditivos NH, H y COP	116
Anexo C. Espectros IR asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP	124
Anexo D. Espectros IR asfalto C puro y modificado con los aditivos CH, NH y H	130
Anexo E. Porcentaje de cambio de parámetros estructurales calculados con base en espectros FTIR.	
Gráficos de tendencias y relaciones a partir de análisis FTIR	137
Anexo F. Espectros RMN 1H asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH y H, en su estado inicial y envejecido	143
Anexo G. Espectros RMN 13C asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, y H, en su estado inicial y envejecido	148
Anexo H. Curvas reológicas (viscosidad-temperatura), Índice de susceptibilidad térmica (VTS) e Índice de envejecimiento (IE)	153

	<b>Página</b>
Anexo I. Resultados de fraccionamiento de las muestras de asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP, en su estado inicial y envejecido en ensayo de envejecimiento acelerado en película fina (TFOT).	
Procedimiento para el fraccionamiento del asfalto en asfaltenos, saturados, nafteno-aromáticos y polar-aromáticos (Norma ASTM D 4224 o procedimiento Corbett)	155
Anexo J. Artículos publicados en revistas científicas y trabajos presentados en anales de evento científico-técnico	170

## LISTA DE TABLAS

	Página
<b>Tabla 1.</b> Aditivos empleados como modificadores de diferentes propiedades de los asfaltos	9
<b>Tabla 2.</b> Criterios de aceptabilidad para los resultados obtenidos por envejecimiento acelerado TFOT, para pruebas realizadas por un mismo operador	25
<b>Tabla 3.</b> Asignación de bandas en espectros de infrarrojo (ligantes bituminosos)	27
<b>Tabla 4.</b> Asignación de bandas en espectros RMN- <sup>1</sup> H de fracciones pesadas del petróleo	31
<b>Tabla 5.</b> Asignación de bandas típicas en espectros RMN- <sup>13</sup> C para fracciones del petróleo y carbones líquidos	32
<b>Tabla 6.</b> Criterio de diseño sugerido por el Instituto Nacional de Vías (INVIAS) para el ensayo Marshall (especificaciones para mezclas asfálticas densas preparadas en caliente)	37
<b>Tabla 7.</b> Propiedades fisicoquímicas de los asfaltos APIAY (A), CIB (B) y CAR (C) iniciales y envejecidos en TFOT	62
<b>Tabla 8.</b> Composición general de la Cal Hidratada altamente cálcica y de la Cal Hidratada dolomítica	46
<b>Tabla 9.</b> Características fisicoquímicas generales del Negro de humo (NH)	47
<b>Tabla 10.</b> Mezclas realizadas de asfalto-aditivo	49
<b>Tabla 11.</b> Selección de mezclas para análisis por espectroscopía de infrarrojo	52
<b>Tabla 12.</b> Granulometría para mezclas densas en caliente tipo MDC-2 (INVIAS Artículo 450)	57

	<b>Página</b>
<b>Tabla 13.</b> Parámetros estructurales calculados y valores de intensidad en bandas espectrales de infrarrojo (IR) correspondientes a grupos funcionales, para asfaltos puros y con aditivos, en su estado inicial y envejecido en TFOT (Método línea base)	67
<b>Tabla 14.</b> Asignación de tipos de hidrógeno para los picos de desplazamiento de $^1\text{H}$ RMN para el asfalto B puro y mezclado con los aditivos CH, NH y H, en sus estados inicial y envejecido en TFOT	78
<b>Tabla 15.</b> Integración en espectro $^1\text{H}$ RMN del asfalto B puro y mezclado con los aditivos CH, NH y H, en sus estados inicial y envejecido en TFOT (picos 1 y 2)	78
<b>Tabla 16.</b> Picos presentes en los espectros $^{13}\text{C}$ RMN del asfalto B puro y mezclado con los aditivos CH, NH y H, en sus estados inicial y envejecido	80
<b>Tabla 17.</b> Tendencia de cambio en la intensidad de la tripleta ubicada entre 77-78.2ppm para espectros $^{13}\text{C}$ - RMN del asfalto B puro y mezclado con los aditivos CH, NH y H, después del envejecimiento acelerado TFOT, en comparación con la intensidad de la tripleta en el espectro del asfalto (o mezcla) inicial	81
<b>Tabla 18.</b> Propiedades mecánicas de las mezclas asfálticas preparadas con los asfaltos B y C modificados, en comparación con los asfaltos B y C puros	95
<b>Tabla A.1.</b> Asfalto A puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP. Resultados de penetración antes y después del envejecimiento TFOT; penetración retenida; pérdida de masa.	113
<b>Tabla A.2.</b> Asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP. Resultados de penetración antes y después del envejecimiento TFOT; penetración retenida; pérdida de masa.	114
<b>Tabla A.3.</b> Asfalto C puro y modificado con los aditivos CH, NH y H. Resultados de penetración antes y después del envejecimiento TFOT; penetración retenida; pérdida de masa.	115

	<b>Página</b>
<b>Tabla E.1.</b> Porcentajes de cambio (PC) en los parámetros estructurales debido al envejecimiento de asfaltos y mezclas asfalto-aditivo	138
<b>Tabla H.1.</b> Datos de viscosidad e Índice de susceptibilidad térmica (VTS) del asfalto B puro y modificado con los diferentes aditivos, antes y después del envejecimiento TFOT	154
<b>Tabla H.2.</b> Índices de Envejecimiento (IE) calculados a partir de las viscosidades a diferentes temperaturas, del asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP	154
<b>Tabla I.1.</b> Porcentajes de las fracciones genéricas e Índice de Inestabilidad Coloidal en el asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP	156

## LISTA DE FIGURAS

	<b>Página</b>
<b>Figura 1.</b> Metodología experimental para el estudio del efecto de los aditivos inhibidores de envejecimiento en las propiedades fisicoquímicas de los asfaltos industriales para pavimentos	39
<b>Figura 2.</b> Asignación de picos en espectros de infrarrojo de asfaltos	52
<b>Figura 3.a.</b> Penetración retenida de las mezclas de asfaltos A, B y C con cal hidratada, después de TFOT	59
<b>Figura 3.b.</b> Pérdida de masa en las mezclas de asfaltos A, B y C con cal hidratada, después de TFOT	59
<b>Figura 4.a</b> Penetración retenida de las mezclas de asfaltos A, B y C con negro de humo, después de TFOT	60
<b>Figura 4.b.</b> Pérdida de masa en las mezclas de asfaltos A, B y C con negro de humo, después de TFOT	61
<b>Figura 5.a.</b> Penetración retenida de las mezclas de asfaltos A, B y C con hidroquinona, después de TFOT	62
<b>Figura 5.b.</b> Pérdida de masa en las mezclas de asfaltos A, B y C con hidroquinona, después de TFOT	62
<b>Figura 6.a.</b> Penetración retenida de las mezclas de asfaltos A, B y C con copolímero, después de TFOT	63
<b>Figura 6.b.</b> Pérdida de masa en las mezclas de asfaltos A, B y C con copolímero (COP), después de TFOT	64
<b>Figura 7.</b> Porcentaje de cambio en el Fa después de TFOT	69
<b>Figura 8.</b> Porcentaje de cambio en el GCA después de TFOT	71
<b>Figura 9.</b> Porcentaje de cambio en el GD después de TFOT	16
<b>Figura 10.</b> Porcentaje de cambio en al área del pico de compuestos C=O después de TFOT	74

	<b>Página</b>
<b>Figura 11.</b> Correlación entre el Porcentaje de cambio en el Fa después de TFOT y el Porcentaje de cambio en el GR después de TFOT	75
<b>Figura 12.</b> Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( <sup>1</sup> H RMN) del asfalto B puro no envejecido	77
<b>Figura 13.</b> Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de <sup>13</sup> C para el asfalto B envejecido en película fina (TFOT)	79
<b>Figura 14.a.</b> Porcentaje de fracciones genéricas del asfalto B puro y modificado	83
<b>Figura 14.b.</b> Índice de inestabilidad coloidal (Ic) del asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP, en su estado inicial y envejecido	83
<b>Figura 15.a.</b> Curvas reológicas del asfalto B puro, en su estado inicial (BI) y envejecido en TFOT (BE)	86
<b>Figura 15.b.</b> Curvas reológicas del asfalto B modificado con CH, en su estado inicial (B6CHI) y envejecido en TFOT (B6CHE)	87
<b>Figura 15.c.</b> Curvas reológicas del asfalto B modificado con NH, en su estado inicial (B15NHI) y envejecido en TFOT (B15NHE)	87
<b>Figura 15.d.</b> Curvas reológicas del asfalto B modificado con H, en su estado inicial (B3HI) y envejecido en TFOT (B3HE)	88
<b>Figura 15.e.</b> Curvas reológicas del asfalto B modificado con COP, en su estado inicial (B15COPI) y envejecido en TFOT (B15COPE)	88
<b>Figura 16.</b> Porcentaje de cambio en el Índice de susceptibilidad térmica (VTS) después de TFOT para el asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP	90
<b>Figura 17.</b> Índice de envejecimiento vs Temperatura para el asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP	91
<b>Figura 18.</b> Relación entre el Índice de Envejecimiento a 60°C y Porcentaje de cambio en asfaltenos después de TFOT	93
<b>Figura A.1</b> Espectro IR del asfalto A inicial (AI)	117

	<b>Página</b>
<b>Figura A.2</b> Espectro IR del asfalto A envejecido (AE)	117
<b>Figura A.3</b> Espectro IR del asfalto modificado A3NH inicial (A3NHI)	118
<b>Figura A.4</b> Espectro IR del asfalto modificado A3NH envejecido (A3NHE)	118
<b>Figura A.5</b> Espectro IR del asfalto modificado A15NH inicial (A15NHI)	119
<b>Figura A.6</b> Espectro IR del asfalto modificado A15NH envejecido (A15NHE)	119
<b>Figura A.7</b> Espectro IR del asfalto modificado A3H inicial (A3HI)	120
<b>Figura A.8</b> Espectro IR del asfalto modificado A3H envejecido (A3HE)	120
<b>Figura A.9</b> Espectro IR del asfalto modificado A15COP inicial (A15COPI)	121
<b>Figura A.10</b> Espectro IR del asfalto modificado A15COP envejecido (A15COPE)	121
<b>Figura B.1</b> Espectro IR del asfalto B inicial (BI)	123
<b>Figura B.2</b> Espectro IR del asfalto B envejecido (BE)	123
<b>Figura B.3</b> Espectro IR del asfalto modificado B3CH inicial (B3CHI)	124
<b>Figura B.4</b> Espectro IR del asfalto modificado B3CH envejecido (B3CHE)	124
<b>Figura B.5</b> Espectro IR del asfalto modificado B6CH inicial (B6CHI)	125
<b>Figura B.6</b> Espectro IR del asfalto modificado B6CH envejecido (B6CHE)	125
<b>Figura B.7</b> Espectro IR del asfalto modificado B3NH inicial (B3NHI)	126

	<b>Página</b>
<b>Figura B.8</b> Espectro IR del asfalto modificado B3NH envejecido (B3NHE)	126
<b>Figura B.9</b> Espectro IR del asfalto modificado B15NH inicial (B15NHI)	127
<b>Figura B.10</b> Espectro IR del asfalto modificado B15NH envejecido (B15NHE)	127
<b>Figura B.11</b> Espectro IR del asfalto modificado B3H inicial (B3HI)	128
<b>Figura B.12</b> Espectro IR del asfalto modificado B3H envejecido (B3HE)	128
<b>Figura B.13</b> Espectro IR del asfalto modificado B15COP inicial (B15COPI)	129
<b>Figura B.14</b> Espectro IR del asfalto modificado B15COP envejecido (B15COPE)	129
<b>Figura C.1</b> Espectro IR del asfalto C inicial (CI)	131
<b>Figura C.2</b> Espectro IR del asfalto C envejecido (CE)	131
<b>Figura C.3</b> Espectro IR del asfalto modificado C3CH inicial (C3CHI)	132
<b>Figura C.4</b> Espectro IR del asfalto modificado C3CH envejecido (C3CHE)	132
<b>Figura C.5</b> Espectro IR del asfalto modificado C15CH inicial (C15CHI)	133
<b>Figura C.6</b> Espectro IR del asfalto modificado C15CH envejecido (C15CHE)	133
<b>Figura C.7</b> Espectro IR del asfalto modificado C3NH inicial (C3NHI)	134
<b>Figura C.8</b> Espectro IR del asfalto modificado C3CH envejecido (C3NHE)	134

	<b>Página</b>
<b>Figura C.9</b> Espectro IR del asfalto modificado C15NH inicial (C15NHI)	135
<b>Figura C.10</b> Espectro IR del asfalto modificado C15NH envejecido (C15NHE)	135
<b>Figura C.11</b> Espectro IR del asfalto modificado C3H inicial (C3HI)	136
<b>Figura C.12</b> Espectro IR del asfalto modificado C3H envejecido (C3HE)	136
<b>Figura D.1.</b> Porcentaje de cambio en el Grado de Sustitución Aromática (GSA) después de TFOT	139
<b>Figura D.2.</b> Porcentaje de cambio en el Grado de Ramificación (GR) después de TFOT	140
<b>Figura D.3.</b> Porcentaje de cambio en el área del pico correspondiente a compuestos tipo sulfóxido (S=O) después de TFOT	141
<b>Figura D.4.</b> Porcentaje de cambio en la intensidad del pico correspondiente a compuestos tipo hidroxilo (-OH) después de TFOT	142
<b>Figura E.1.</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ del asfalto B puro inicial (BI)	144
<b>Figura E.2.</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ del asfalto B puro envejecido (BE)	144
<b>Figura E.3.</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ del asfalto modificado B6CH inicial (B6CHI)	145
<b>Figura E.4.</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ del asfalto modificado B6CH envejecido (B6CHE)	145
<b>Figura E.5.</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ del asfalto modificado B15NH inicial (B15NHI)	146
<b>Figura E.6.</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ del asfalto modificado B15NH envejecido (B15NHE)	146

	<b>Página</b>
<b>Figura E.7.</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ del asfalto modificado B3H inicial (B3HI)	147
<b>Figura E.8.</b> Espectro RMN $^1\text{H}$ del asfalto modificado B3H envejecido (B3HE)	147
<b>Figura F.1.</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del asfalto B puro inicial (BI)	149
<b>Figura F.2.</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del asfalto B puro envejecido (BE)	149
<b>Figura F.3.</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del asfalto modificado B6CH inicial (B6CHI)	150
<b>Figura F.4.</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del asfalto modificado B6CH envejecido (B6CHE)	150
<b>Figura F.5.</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del asfalto modificado B15NH inicial (B15NHI)	151
<b>Figura F.6.</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del asfalto modificado B15NH envejecido (B15NHE)	151
<b>Figura F.7.</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del asfalto modificado B3H inicial (B3HI)	152
<b>Figura F.8.</b> Espectro RMN $^{13}\text{C}$ del asfalto modificado B3H envejecido (B3HE)	152

## LISTA DE ANEXOS

	<b>Página</b>
<b>Anexo A.</b> Asfaltos A, B y C puros y modificados con los aditivos CH, NH, H y COP. Resultados de penetración antes y después del envejecimiento TFOT. Penetración retenida. Pérdida de masa.	112
<b>Anexo B.</b> Espectros IR asfalto A puro y modificado con los aditivos NH, H y COP	116
<b>Anexo C.</b> Espectros IR asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP	124
<b>Anexo D.</b> Espectros IR asfalto C puro y modificado con los aditivos CH, NH y H	130
<b>Anexo E.</b> Porcentaje de cambio de parámetros estructurales calculados con base en espectros FTIR.  Gráficos de tendencias y relaciones a partir de análisis FTIR	137
<b>Anexo F.</b> Espectros RMN 1H asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH y H, en su estado inicial y envejecido	143
<b>Anexo G.</b> Espectros RMN 13C asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, y H, en su estado inicial y envejecido	148
<b>Anexo H.</b> Curvas reológicas (viscosidad-temperatura), Índice de susceptibilidad térmica (VTS) e Índice de envejecimiento (IE)	153

**Anexo I.**

Resultados de fraccionamiento de las muestras de asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP, en su estado inicial y envejecido en ensayo de envejecimiento acelerado en película fina (TFOT).

Procedimiento para el fraccionamiento del asfalto en asfaltenos, saturados, nafteno-aromáticos y polar-aromáticos (Norma ASTM D 4224 o procedimiento Corbett)

155

**Anexo J.**

Artículos publicados en revistas científicas y trabajos presentados en anales de evento científico-técnico

170

## TITULO

**ACCIÓN DE ADITIVOS INHIBIDORES EN EL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO DE FRACCIONES PESADAS DEL PETRÓLEO\***

## AUTOR

**Juliana Puello Méndez\*\***

## PALABRAS CLAVE

Asfaltos, aditivos, oxidación, envejecimiento.

## RESUMEN

La calidad de un asfalto comprende la combinación de las propiedades más importantes requeridas para un desempeño óptimo durante su vida útil y que tenga poca tendencia a los cambios o al deterioro. Las especificaciones industriales sólo proporcionan información sobre algunas características del asfalto, y no definen completamente la durabilidad. Debido a esto se ha despertado un interés creciente por los estudios que generen un conocimiento más preciso sobre los sucesos que tienen lugar a nivel molecular de estas fracciones pesadas del petróleo.

Entre los principales objetivos que se persiguen con la modificación de los asfaltos con aditivos inhibidores está la disminución de la susceptibilidad térmica y el aumento de la durabilidad, o el mejoramiento de su resistencia al envejecimiento con el tiempo. Este proyecto de investigación comprende el modo de selección y evaluación de cuatro aditivos diferentes escogidos y su efecto como modificadores de las propiedades de tres asfaltos industriales para pavimentos (provenientes del Complejo Industrial de Barrancabermeja, refinería de Cartagena y planta de Apiay).

Se profundizó el entendimiento del comportamiento de estos materiales mediante ensayos de envejecimiento acelerado de los asfaltos puros y modificados con cada uno de los aditivos en porcentajes crecientes y con base en el cambio de las propiedades fisicoquímicas y parámetros estructurales. Las técnicas instrumentales utilizadas para detectar cambios en los parámetros estructurales fueron cromatografía líquida en columna empacada, espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ . Finalmente, se siguió el procedimiento Marshall para diseño de mezclas asfálticas densas en caliente, con el fin de determinar aspectos relacionados con el uso de asfaltos modificados en la construcción de pavimentos, tales como condiciones de preparación de las mezclas y especificaciones para uso bajo diferentes niveles de tráfico.

---

\* Tesis de Investigación

\*\* Escuela de Ingeniería Química, Postgrado en Ingeniería Química, Directores: Ph.D. Natalia Afanasjeva y Ph.D. Mario Alvarez

TITLE  
**ACTION OF ADDITIVES FOR INHIBITING THE AGING PROCESS OF HEAVY  
PETROLEUM FRACTIONS \***

AUTHOR  
**Juliana Puello Méndez\*\***

KEYWORDS  
Asphalts, additives, oxidation, aging.

**ABSTRACT**

Asphalts quality comprises combination of main properties that are required for an optimal performance during their service life, and a low tendency to change or deteriorate. Industrial specifications only give information about some asphalts characteristics, and they don't define durability completely. Because of it, an increasing interest on studies generating a more precise knowledge about molecular facts in heavy petroleum fractions has been developed.

The thermal susceptibility decreasing and durability increasing, or resistance improvement along time, are the major objectives that are intended with asphalts modification with additives. This research project comprises selection and evaluation of four different additives and their effect as asphalt modifiers, interacting with three industrial paving asphalts (from Barrancabermeja Industrial Complex, Cartagena refinery and Apiay plant).

Better knowledge on pure and modified asphalt behavior was achieved, on basis of change of physicochemical properties and structural FTIR parameters. Instrumental techniques used for detecting changes in structural parameters were liquid chromatography in packed column, Fourier-transform infrared spectroscopy and  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance. Finally, Marshall procedure for designing hot dense asphalt mixture was followed, to determine aspects related to application of modified asphalts in pavement construction, as mixture preparation conditions and specifications for service under different traffic levels.

---

\* Research Thesis

\*\* Chemical Engineering Faculty, Chemical Engineering Postgrade, Directors: Ph.D. Natalia Afanasjeva and Ph.D. Mario Alvare

## INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha producido un desarrollo significativo en las técnicas de aplicación de los asfaltos, debido a que durante su vida útil estos materiales son sometidos a condiciones cada vez más severas. Esto, sumado al continuo incremento de los costos, hace necesario, cuando las circunstancias así lo aconsejan, modificar las características de los asfaltos para lograr que cumplan con las exigencias impuestas.

Generalmente se encuentra que, dentro de la gran variedad de aplicaciones finales que tienen los asfaltos dependiendo de sus especificaciones, está implícita la exposición del material a la intemperie. Los factores climáticos, tales como la temperatura, presión atmosférica, precipitaciones y radiación solar, así como el contacto con el oxígeno del aire, promueven el envejecimiento químico del asfalto, debido a que originan las reacciones de oxidación a nivel molecular (envejecimiento foto-oxidativo y termo-oxidativo), las cuales finalmente se manifiestan en la pérdida de las propiedades viscoelásticas y en el endurecimiento y rigidización del ligante. Para retardar este proceso de envejecimiento oxidativo se recurre al uso de diferentes alternativas, tales como nuevas tecnologías de refinación, el empleo de aditivos rejuvenecedores y el empleo de aditivos inhibidores de envejecimiento, siendo esta última una opción que puede ofrecer mejoras en el manejo y la vida útil del ligante, debido a que reduce la velocidad de formación de radicales libres y compuestos oxigenados, que son los principales responsables del cambio de las propiedades fisicoquímicas en los asfaltos.

Las primeras aplicaciones de los aditivos mejoradores de algunas propiedades de los asfaltos se conocen desde los años 1910 a 1920. Desde

su aparición se han generado esfuerzos en cuanto al empleo de nuevas y mejores combinaciones de una gran variedad de materiales usados tradicionalmente, para el mejoramiento o conservación de la calidad de los asfaltos. Muchos trabajos están dedicados al proceso de rejuvenecimiento o reciclaje de asfaltos envejecidos, y hasta el momento, la mayoría de las investigaciones han estudiado los efectos que tiene la incorporación de aditivos en el asfalto en cuanto al desempeño de las mezclas para la construcción de pavimentos, pero son pocos los estudios relacionados con los cambios que tienen lugar en los ligantes del petróleo a nivel molecular, al inicio del proceso de envejecimiento y en condiciones reales.

Este trabajo de investigación fue desarrollado dentro del marco del proyecto “Estudio del envejecimiento de los asfaltos colombianos bajo la acción de diferentes factores climáticos”, financiado por Colciencias-UIS y con el apoyo del Grupo de Investigación en Asfaltos (GIAS), y comprende desde el modo de elección y búsqueda de aditivos inhibidores que se pueden emplear para mejorar la durabilidad de los asfaltos industriales antes que inicie el proceso de envejecimiento. Su aporte consiste en el estudio de los cambios que tienen lugar en los asfaltos modificados a nivel molecular, con base en la comparación de varios parámetros estructurales y composicionales determinados mediante análisis instrumentales (espectroscopía de infrarrojo con transformada de Fourier FTIR, resonancia magnética nuclear RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  y cromatografía líquida en columna empacada), y la determinación de propiedades viscoelásticas y mecánicas para el diseño de mezclas asfálticas densas preparadas en caliente, tanto para asfaltos puros como modificados, en su estado envejecido y sin envejecer.

## 1. MARCO TEÓRICO

### 1.1 GENERALIDADES

El envejecimiento de los asfaltos se manifiesta mediante el cambio continuo de propiedades por acción de diversos agentes, y es un aspecto que tiene gran importancia en muchas aplicaciones del mismo, ya sean viales o industriales [1, 2, 3]. Dicho cambio de propiedades tiene estrecha relación con la durabilidad del material en servicio, siendo esta una propiedad de fundamental importancia desde el punto de vista técnico y económico [4].

El proceso de envejecimiento de los ligantes asfálticos tiene lugar por la acción combinada de varios factores, entre los cuales se pueden mencionar la acción del oxígeno del aire, la luz, el agua y agentes químicos, así como la pérdida de volátiles, siendo el envejecimiento oxidativo uno de los principales contribuyentes al deterioro de los asfaltos durante su servicio [3, 5].

Es un hecho conocido que la calidad de un asfalto depende principalmente del crudo de origen [6]. Por esta razón, el cambio en la composición de los asfaltos con el tiempo, implica cambios tanto en las propiedades físicas como en el desempeño de los mismos [6-8].

### 1.2 TIPOS DE ENVEJECIMIENTO EN LOS ASFALTOS

En el envejecimiento de los asfaltos existen fenómenos relacionados con el envejecimiento físico y el envejecimiento químico [9]. El envejecimiento físico se debe principalmente a arreglos moleculares que pueden alterar el comportamiento viscoelástico del material, y el envejecimiento químico se atribuye a la oxidación del asfalto por reacciones químicas irreversibles que involucran a los componentes del asfalto y el oxígeno de la atmósfera, y

cuya velocidad se puede aumentar en presencia de la luz ultravioleta [10-13]. Se han propuesto varios mecanismos para la oxidación de los asfaltos: oxidación por radicales libres, foto-oxidación y oxidación molecular [1, 5, 7, 13-15]. De acuerdo con las investigaciones adelantadas por Wang y Boucher [16], los dos primeros procesos involucran la participación de radicales libres, mientras que el tercero no. La diferencia es importante para establecer qué clases de agentes inhibidores pueden ser efectivos para disminuir el proceso de oxidación. Según el modelo de difusión propuesto por Tuffour e Ishai [17], los radicales libres se inhiben ante la presencia de diversos tipos de antioxidantes, mientras que la oxidación molecular requiere del uso de sustancias disipadoras de oxígeno o de la remoción del componente reactivo al oxígeno. En medios muy viscosos, como el asfalto, los antioxidantes pueden tener una eficacia limitada para radicales oxidantes [14]. En los hidrocarburos, las reacciones de termoxidación son exotérmicas y el mecanismo propuesto por Gun y otros [1], que se basa en la formación de radicales libres es el siguiente:

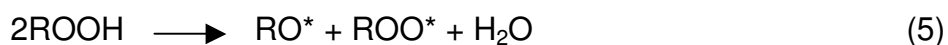
- Iniciación de cadena



- Propagación

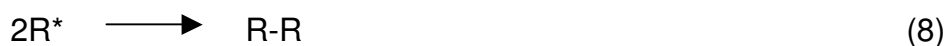
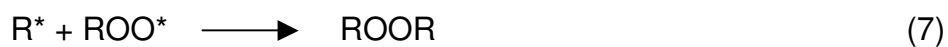


- Ramificación de cadena



- Terminación





Durante la oxidación de los asfaltos se presentan reacciones de aromatización, deshidrogenación y formación de enlaces de hidrógeno entre grupos polares a nivel intermolecular e intramolecular [2, 7, 13, 1, 18,19]. Los principales grupos funcionales que se producen durante el envejecimiento incluyen cetonas, ácidos carboxílicos, alcoholes, anhídridos y sulfóxidos. De estas, los sulfóxidos son producidos al inicio del envejecimiento, en un corto período de tiempo [13].

De esta forma, las reacciones de oxidación aumentan el contenido de compuestos oxigenados, y esto a su vez se manifiesta en un incremento del pico de absorción localizado entre  $1650-1820 \text{ cm}^{-1}$ , correspondiente al grupos carbonilo en el espectro de infrarrojo [15]. Moon Sun Lin [20] utilizó el contenido de grupos carbonilos como indicador de oxidación para estudiar la cinética de envejecimiento en los asfaltos.

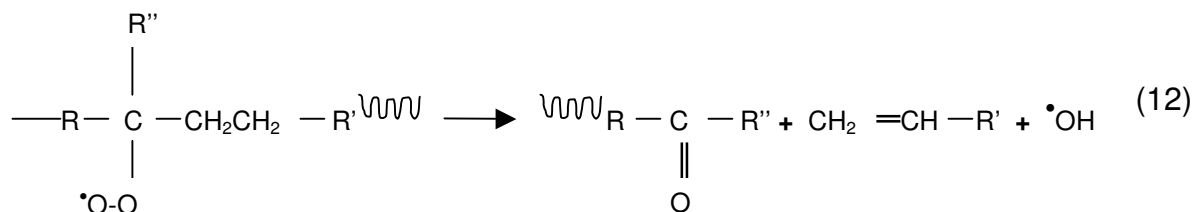
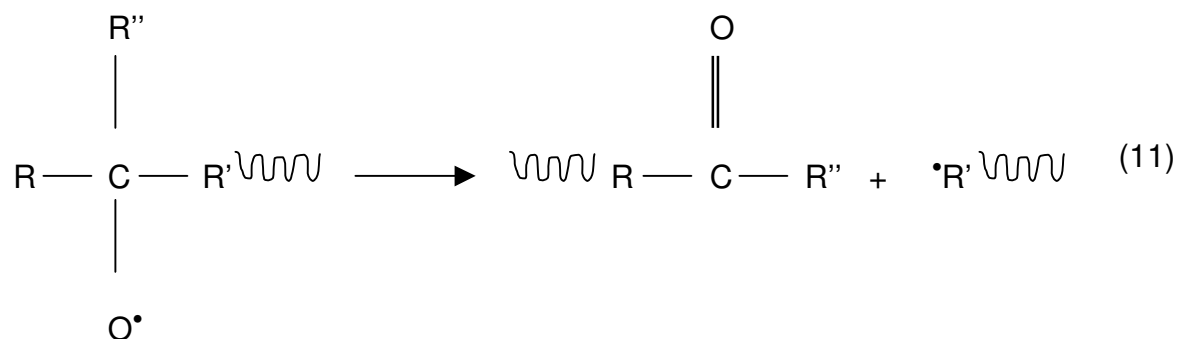
Aparte de las reacciones de oxidación, en los asfaltos tienen lugar también las reacciones de asociación, las cuales promueven la formación de asfaltenos, debido a que cierta porción de la fase de maltenos se va tornando más polar y menos soluble en solventes orgánicos, como el n-hexano [21, 22]. Además del contenido de carbonilo, el contenido de asfaltenos se ha usado para caracterizar la composición química de los asfaltos, en estudios sobre las correlaciones fisicoquímicas de estos materiales [14, 23]. Los resultados indican que un mayor contenido de asfaltenos está asociado con un rápido detrimento de las propiedades fisicoquímicas del asfalto, tales como la penetración, punto de ablandamiento y viscosidad, entre otras [24]. Por otra parte, los compuestos que poseen heteroátomos (metales) y que están presentes en los asfaltos influyen en la formación de radicales libres

durante la oxidación, sobre todo los que difieren en una unidad en cuanto a sus números de oxidación ( $\text{Fe}^{+2}/\text{Fe}^{+3}$ ,  $\text{Co}^{+2}/\text{Co}^{+3}$ ,  $\text{Mn}^{+2}/\text{Mn}^{+3}$ ,  $\text{Cu}^{+1}/\text{Cu}^{+2}$ ), de la siguiente manera [19]:

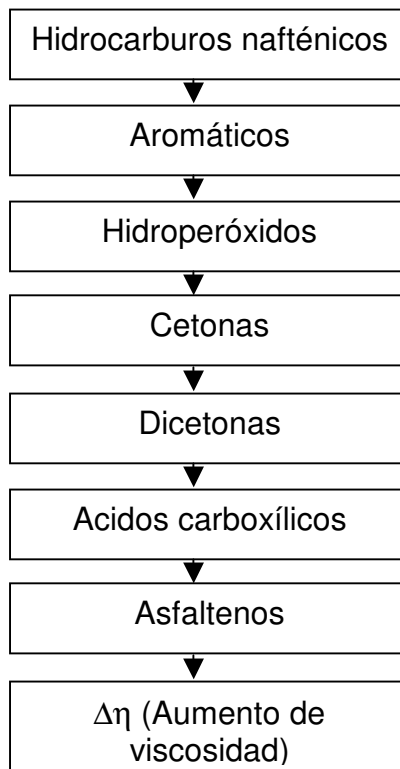


En investigaciones previas [10, 14, 15] se ha encontrado que la tendencia de cambio en las fracciones genéricas de los asfaltos durante el envejecimiento acelerado presenta un aumento prácticamente simultáneo de los asfaltenos y de la fracción polar-aromática, mientras que el contenido de nafteno-aromáticos disminuye mientras los saturados se mantienen prácticamente constantes, por lo que se concluye que parte de los nafteno-aromáticos es convertida a polar-aromáticos, y que a partir de estos se forman nuevos asfaltenos.

El efecto de la oxidación en las fracciones del asfalto también puede deberse a las reacciones de entrecruzamiento o ruptura de cadena, lo cual se explica de la siguiente manera [12, 24]:



Otro factor que afecta la durabilidad de los asfaltos consiste en los ciclos térmicos a los que es sometido el material durante su servicio. Los ciclos que cubren temperaturas en un intervalo amplio o medio también pueden llevar a un deterioro gradual del asfalto por fatiga térmica [4, 7, 25]. En trabajos previos relacionados con el envejecimiento natural de los asfaltos bajo la acción de los factores climáticos [5, 26, 27] se ha encontrado el siguiente mecanismo, que explica el aumento de la viscosidad del asfalto a medida que aumenta la concentración de algunos compuestos con grupos funcionales típicos formados como resultado de las reacciones de fotooxidación y termooxidación:



### 1.3 ADITIVOS INHIBIDORES DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO

La conservación de los asfaltos adquiere cada día mayor importancia debido a las necesidades de nuevos materiales más resistentes y cuyo uso ofrezca varias ventajas al mismo tiempo. El asfalto, por lo general, es un ligante del petróleo con propiedades termoplásticas, ya que a temperaturas normales es sólido o semisólido, tornándose fluido y suave a medida que recibe calor, y endureciéndose por las disminuciones de la temperatura [6]. Estos factores aceleran el deterioro estructural, por lo que se requiere de un asfalto modificado, con baja susceptibilidad térmica y alta resistencia al clima, es decir, que no sea excesivamente rígido a bajas temperaturas y que no se deforme ante los aumentos de temperatura [28].

Aunque se han adelantado muchos estudios sobre la modificación de asfaltos, no se cuenta con un programa (ni en Colombia ni Latinoamérica) para la investigación de la interacción entre ligantes y aditivos inhibidores de envejecimiento, enfocado al mejoramiento de la calidad de los asfaltos desde el inicio del proceso de envejecimiento bajo condiciones reales de clima tropical [29].

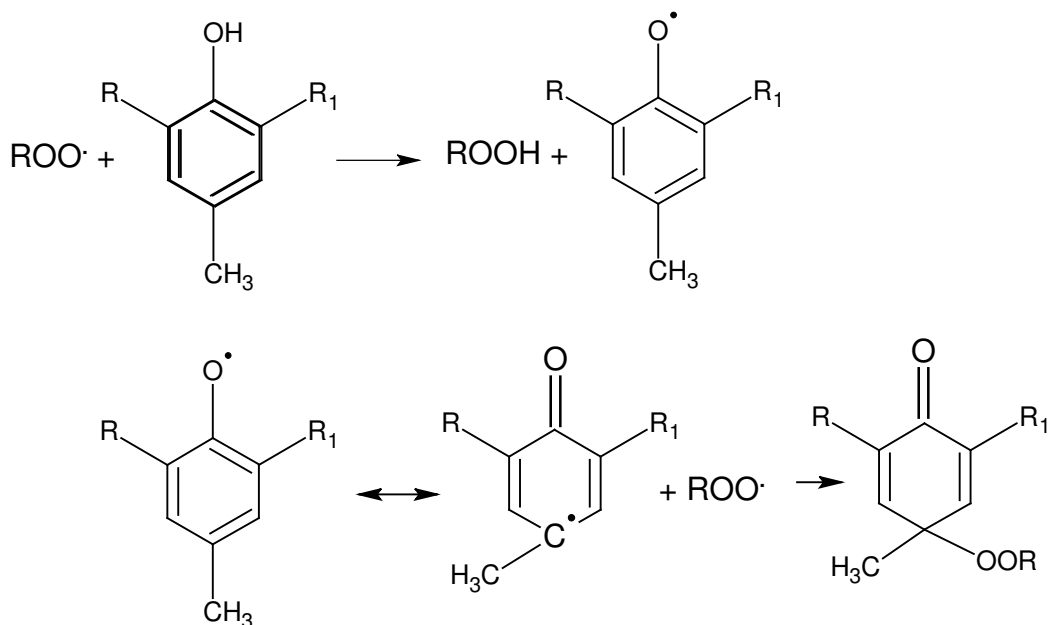
Las familias de aditivos empleados como modificadores de algunas características de los asfaltos incluyen fibras, llenantes, hidrocarburos, aceites rejuvenecedores, agentes anti-desprendimiento, extendedores y antioxidantes. En la Tabla 1 se mencionan los diferentes tipos de aditivos que han sido evaluados para la modificación de diferentes propiedades de los asfaltos [30, 31, 32]. La bibliografía reporta los mecanismos de acción por parte de los antioxidantes en materiales orgánicos de naturaleza polimérica [12]. Entre los antioxidantes se distinguen dos categorías: antioxidantes primarios (AP) y antioxidantes secundarios (AS) [22, 33-35].

**Tabla 1.** Aditivos empleados como modificadores de diferentes propiedades de los asfaltos

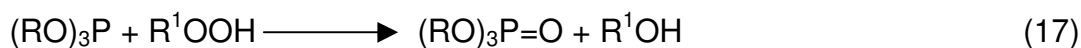
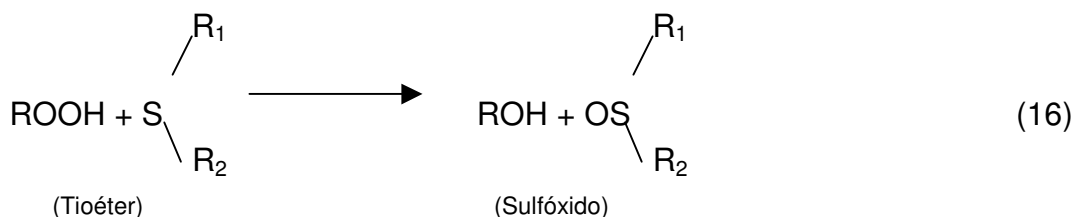
Tipo	Ejemplos
Antioxidantes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sales de calcio</li> <li>- Carbono</li> <li>- Compuestos plomados</li> </ul>
Agentes antidesprendimiento	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Aminas</li> <li>- Cal</li> </ul>
Combinaciones	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Mezclas de plásticos</li> <li>- Mezclas de cauchos</li> </ul>
Extendedores	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Lignina</li> <li>- Azufre</li> </ul>
Fibras	<p>Procesadas:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Celulosa</li> <li>- Fibra de vidrio</li> <li>- Minerales</li> <li>- Poliéster</li> <li>- Polipropileno</li> </ul> <p>Naturales:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Asbestos</li> <li>- Lana de roca</li> </ul>
Rellenos	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Negro de humo</li> </ul> <p>Rellenos minerales:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Finos (trituración)</li> <li>- Cenizas volantes</li> <li>- Cal</li> <li>- Cemento portland</li> </ul>
Hidrocarburos	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Asfaltos naturales y endurecidos</li> <li>- Aceites reciclantes y rejuvenecedores</li> </ul>
Oxidantes	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sales de manganeso</li> </ul>
Plásticos	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Copolímeros etilen - acrilato</li> <li>- Etileno – propileno</li> <li>- Etil vinil acetato</li> <li>- Polietileno/polipropileno</li> <li>- Poliolefinas</li> <li>- Cloruro de polivinilo</li> </ul>
Cauchos - Copolímeros bloque - Latex natural - Reciclados - Látex sintético	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Caucho natural</li> <li>- Estireno – Butadieno</li> <li>- Latex de policloropreno</li> <li>- Estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno</li> <li>- Partículas de caucho</li> </ul>
Materiales de desecho	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Vidrio</li> <li>- Llantas recicladas</li> <li>- Ripio de impermeablización</li> </ul>
Misceláneos	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Productos de licuefacción del carbón</li> <li>- Componentes de aceite de esquistos</li> <li>- Gránulos descongelantes de cloruro de calcio</li> </ul> <p>Destilados del petróleo:</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Diesel y otros aceites derivados del petróleo</li> <li>- Gasolina</li> <li>- Naftas</li> <li>- Disolvente stoddard</li> <li>- Residuos de aceite y alquitrán de esquistos</li> <li>- Siliconas</li> </ul>

1.3.1 Antioxidantes primarios: Son conocidos como antioxidantes “rompedores de cadena” debido a que interrumpen el proceso de degradación, interceptando radicales libres. La mayoría de los antioxidantes son fenoles con impedimento estérico o aminas aromáticas secundarias [34, 36, 37]. Son capaces de reaccionar con radicales peroxi, como se muestra en las reacciones 13 y 14. Como se puede observar, la estabilización se alcanza cuando la reacción 13 compite con la reacción 3 (propagación de cadena) y transforma el radical peroxi (muy reactivo) en un radical fenoxi (menos reactivo), el cual reacciona con un segundo radical peroxi de acuerdo con la reacción 14.

Transformación del radical peroxi en radical fenoxi



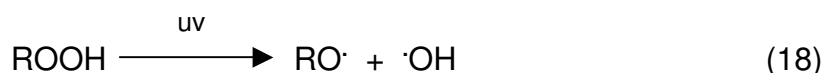
1.3.2 Antioxidantes secundarios: Son conocidos también como destructores de peróxido. Principalmente son compuestos con azufre (éteres y ésteres del ácido tiodipropiónico) o triésteres de ácidos fosforosos (fosfitos) [12]. Ambos tienen la propiedad de reaccionar con hidroperóxidos para producir sustancias no radicales mediante las siguientes reacciones propuestas:



La fotooxidación en los asfaltos se produce posiblemente por un mecanismo análogo a la formación de radicales libres como el propuesto por Gun y otros (para la termooxidación) [1]. La presencia de iones metálicos y/o de compuestos que poseen átomos metálicos en los asfaltos también promueve la oxidación en los mismos. Parece ser que los iones metálicos ejercen su efecto catalítico mediante la formación de complejos inestables con alquil hidroperóxidos, seguido de transferencia de electrones para dar lugar a radicales. Dependiendo del metal y su estado de oxidación, se pueden presentar reacciones de oxidación-reducción [19], como las que se describen en las reacciones 9 y 10. Un agente reductor fuerte puede reaccionar y formar radicales  $\text{RO}^\bullet$ , mientras que un agente oxidante reacciona con hidroperóxidos para formar  $\text{RO}_2$ . En varios casos no es posible distinguir la estabilización por desactivación de metales, del efecto del estabilizador sobre la descomposición de hidroperóxido. Ambos son mecanismos preventivos que reducen la velocidad de la iniciación de peróxidos. Los derivados de la

oxamida y de la p-fenilendiamina se utilizan como desactivadores de metales [19].

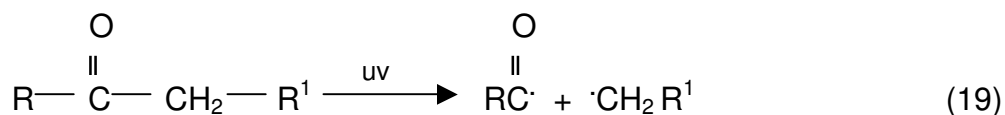
Los grupos químicos (grupos cromóforos) que resultan de la oxidación térmica incluyen a los peróxidos, hidroperóxidos, aldehídos, cetonas y ácidos. Estos grupos son sensibles a la luz solar, la cual (por debajo de los 360 nm) rompe los enlaces de hidroperóxidos, dando lugar a reacciones de ramificación (ver reacción 4).



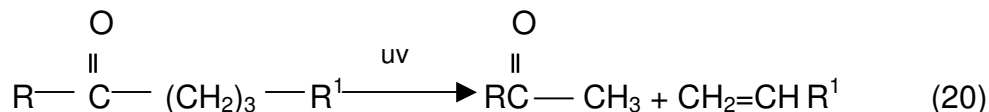
Al igual que los peróxidos, los hidroperóxidos son una fuente de productos intermedios que afectan la velocidad de ruptura de la cadena en la reacción de fotooxidación.

Se sabe que las cetonas alifáticas se descomponen fotolíticamente por dos reacciones primarias: Norrish I y Norrish II [38]:

#### Norrish I



#### Norrish II

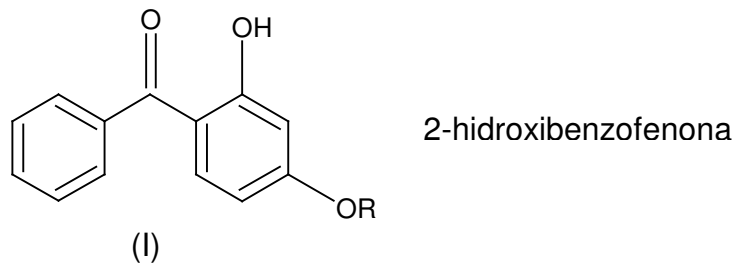


En la reacción Norrish I, el enlace entre el grupo carbonilo y el carbono adyacente se divide homolíticamente formándose dos radicales libres. La reacción Norrish II no produce de manera directa radicales libres, sino que se forma una olefina y una cetona de menor tamaño.

1.3.3 Estabilizadores de luz UV: Por analogía con los polímeros, los estabilizadores UV se podrían incorporar al asfalto para protegerlo de la luz UV, ya sea absorbiendo la radiación, disipando energía o destruyendo estados excitados, grupos cromóforos, radicales libres o combinaciones de estos procesos. En la literatura se reporta el uso de  $\beta$ -naftol como estabilizador de la radiación UV en los asfaltos [10, 21, 39].

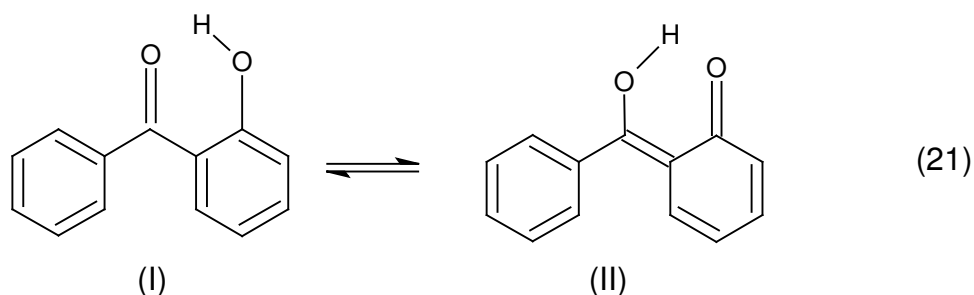
La primera posibilidad de protección contra la luz UV es prevenir la absorción de la luz UV o reducir la cantidad de luz absorbida por los cromóforos. La segunda consiste en reducir la velocidad de iniciación a través de la desactivación de los estados excitados de los grupos cromóforos. La tercera incluye la transformación de hidroperóxidos en compuestos más estables, sin generar radicales libres [10]. Esto significa también reducir la velocidad de iniciación y se considera uno de los pasos más importantes de la estabilización UV. La cuarta y última posibilidad de detener la degradación fotooxidativa consiste en destruir a los radicales libres tan pronto como sea posible. Los estabilizadores UV más comunes que existen para polímeros o compuestos de alto peso molecular son: disipadores de luz UV, desactivadores, destructores de hidroperóxidos y destructores de radicales libres.

1.3.3.1 Absorbedores o disipadores UV: El mecanismo de protección de estos estabilizadores se basa, esencialmente, en absorber la radiación UV y disiparla en forma menos dañina (calor, por ejemplo). Estos compuestos aparte de tener una alta capacidad de absorción deben ser muy estables a la luz para que no se consuman rápidamente. Las hidroxibenzofenonas e hidroxifenil benzotriazoles son los absorbedores más comunes; los de tipo benzofenona son derivados de 2-hidroxibenzofenona.

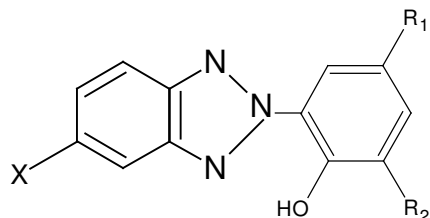


donde  $R = H, CH_3$  hasta  $C_{12}H_{25}$

A través de la selección del grupo alquil R puede ser posible optimizar la protección y la compatibilidad con el asfalto que se desea estabilizar. El mecanismo aceptado para el funcionamiento de estos absorbedores de luz UV en los polímeros consiste en lo siguiente:



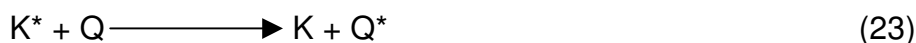
La 2-hidroxibenzofenona (I) se transforma en enol (II) al absorber luz UV y regresa a su estado original mediante la pérdida de calor, con casi el 100% de eficiencia. La existencia de puentes de hidrógeno en (I) y (II) influye para un fototautomerismo rápido y eficiente. La única diferencia estructural importante entre (I) y (II) es la distribución de electrones; por tanto, el intercambio de hidrógeno es muy rápido. Otro absorbedor UV es el benzotriazol; el más importante es el derivado del 2-(2' hidroxifenil)-benzotriazol.



X = H, Cl  
 R<sub>1</sub> = CH<sub>3</sub> hasta C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>  
 R<sub>2</sub> = H y alquil ramificado

2-(2' hidroxifenil)-benzotriazol.

1.3.3.2 Desactivadores: Los estabilizadores (Q) son compuestos capaces de tomar la energía absorbida por los cromóforos (K), presentes en el material plástico, y disiparla para prevenir la degradación. La energía se disipa como calor o radiación fosforescente o fluorescente.



La transferencia de energía se produce de un cromóforo excitado (donador) al desactivador (receptor). Este último debe tener estados de energía más bajos que el donador [12]. Desde un punto de vista práctico, los desactivadores son importantes debido a que su acción es independiente del espesor de la muestra. Por ello estos aditivos son especialmente útiles para la estabilización de artículos delgados como películas y fibras, tales como cinta adhesiva, cubiertas plásticas para alimentos, etc..

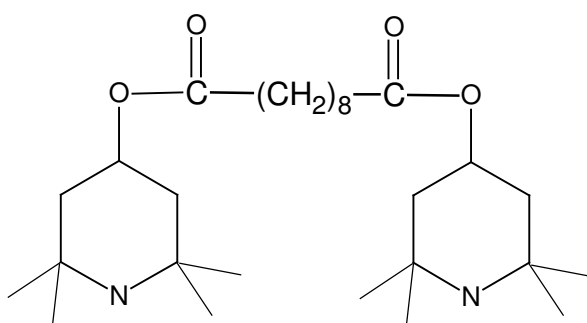
1.3.3.3 Destrucción de hidroperóxidos: Los hidroperóxidos tienen una función importante en la degradación fotooxidativa de los asfaltos, por lo que su destrucción o inhibición de la velocidad de su formación puede ayudar a proteger los ligantes del petróleo. Los destructores de hidroperóxidos

conocidos para los compuestos de alto peso molecular son principalmente compuestos a base de complejos metálicos con azufre [35].

1.3.3.4 Destrucción de radicales libres: Aparte de la absorción de radiación UV, la desactivación de estados excitados y la descomposición de hidroperóxidos, la destrucción de radicales libres es otra posibilidad de estabilización, análoga a la que se utiliza en la degradación térmica [10, 34].

La terminación de cadena de la fotodegradación oxidativa no inhibida comprende la reacción de dos radicales, usualmente radicales peróxido ( $\text{ROO}^\bullet$ ). Varios pasos de propagación pueden presentarse antes de que ocurra la terminación. Mediante la adición de destructores de radicales, el número de pasos de propagación, y por tanto, la velocidad de oxidación se reducen considerablemente (ver mecanismo de oxidación).

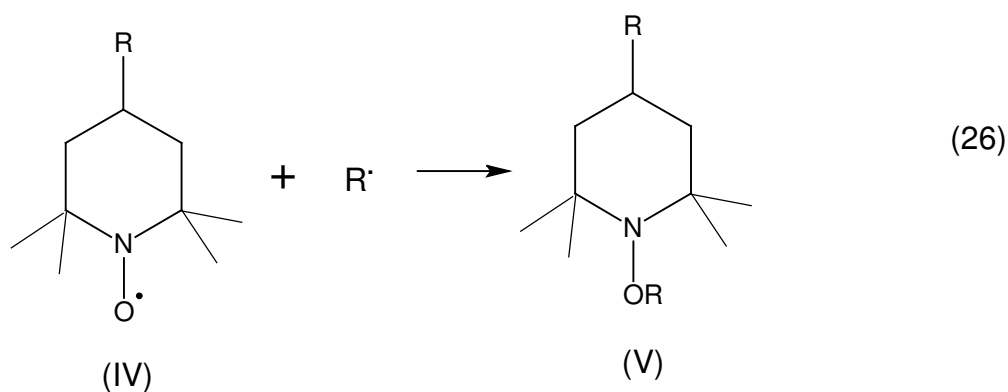
La última innovación en este campo está representada por compuestos tipo aminas con impedimento estérico conocidas como HALS (hindered amine light stabilizers) [12]. Un ejemplo es el compuesto bis – (2,2,6,6 – tetrametil – 4 piperidil) sebacato (III):



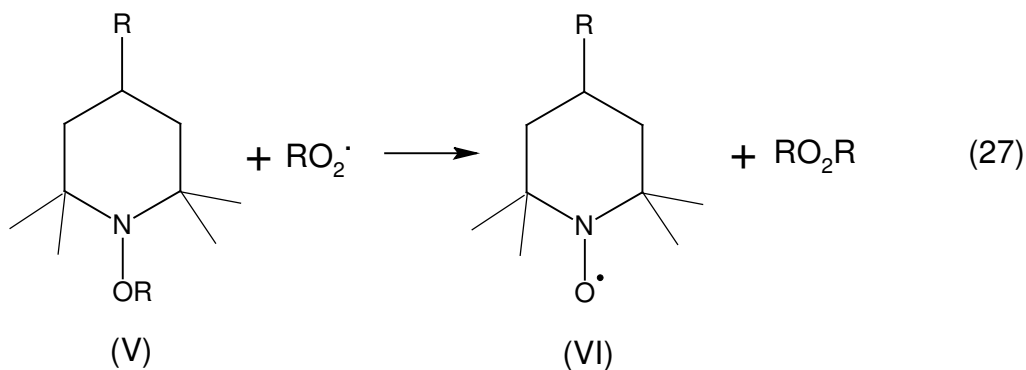
(III)

bis – (2,2,6,6 – tetrametil – 4 piperidil) sebacato

Este compuesto no absorbe radiación sobre los 250 nm y no puede considerarse como un absorbedor UV o un desactivador de estados excitados. Existen varios estudios sobre los mecanismos de protección de las HALS [40]. Con base en mediciones espectroscópicas ESR se concluye que, bajo condiciones fotooxidativas, las aminas se convierten en radicales nitroxilo (IV). Se piensa que estos radicales, a través de la reacción 26, son los verdaderos grupos estabilizadores que intervienen en los mecanismos de protección.



Otra explicación incluye a los éteres hidroxilamina (V) formados en la reacción 26 [41]. Los radicales peroxi pueden reaccionar muy rápidamente con (V) en la regeneración de los radicales nitroxilo resultando en una disminución de las reacciones comunes de oxidación (reacción 27).



La formación de asociaciones entre aminas e hidroperóxidos y la reacción de dichas asociaciones con radicales peroxilo representa otra posibilidad de retardar la fotooxidación.

Se han propuesto otros mecanismos, por ejemplo la interacción de HALS con compuestos carbonilo  $\alpha$ ,  $\beta$  insaturados o la formación de complejos de transferencia de carga entre HALS y radicales peroxi en los polímeros [12]. Sin embargo, no se conocen resultados de investigación sobre la interacción de estos aditivos con los ligantes del petróleo.

#### 1.3.4 Rellenos minerales como modificadores de asfaltos

El uso de la cal hidratada en mezclas asfálticas está asociada con su efecto como promotor de adhesión o mejorador de adherencia frente a la acción deterioradora del agua. Es una práctica corriente en muchos países el uso de cal para este fin específico [42]. En 1971, el Departamento de caminos del estado de UTAH de los E.E.U.U. informó que en mezclas asfálticas empleadas en pavimentos, a los que se les había incorporado cal, mostraron un decrecimiento en la velocidad de endurecimiento [28]. Trabajos posteriores de Plancher [43], Dickinson [44] y Edler [45] coinciden en el efecto beneficioso de la cal en la reducción del endurecimiento de los asfaltos en pavimentos por efectos de la oxidación. Según Plancher, la cal reduce la formación de compuestos que contienen grupos funcionales carbonilo, tales como cetonas, ácidos carboxílicos, anhídridos dicarboxílicos, etc., formados a causa de las reacciones de oxidación. En un estudio realizado por Petersen en 1976 [46], se afirma que la cal adsorbe en su superficie componentes del asfalto altamente polares, que de otra manera actuarían como promotores de envejecimiento reaccionando con los productos formados durante la oxidación, dando origen a cetonas, anhídridos, etc., que son los que provocan el incremento de la viscosidad en los asfaltos.

Otro efecto conocido de la cal, que debe ser tenido en cuenta en cuanto a las cantidades a incorporar al asfalto, es su capacidad para incrementar la rigidez del sistema asfalto-llenante [25, 47]. La adición de cal tiene un efecto químico que aumenta la durabilidad de los asfaltos, mientras que sobre la rigidez de los ligantes es un efecto físico. Los resultados obtenidos muestran una clara evidencia de los beneficios plásticos que se obtienen por el uso de la cal. Sin embargo, el efecto de la cal no es igual para todos los asfaltos [48]. Si bien en todos los casos se consigue una reducción en la velocidad de endurecimiento con el tiempo, por efecto de la oxidación, en algunos asfaltos, dependiendo del crudo de origen, el efecto es menos significativo que en otros.

La literatura reporta el empleo de porcentajes de cal hidratada entre 6 y 12% en peso total de la mezcla asfalto-aditivo [4, 42-48], por esta razón, en este estudio se emplearon porcentajes de cal hidratada entre 3 y 15%.

Otro relleno mineral probado como modificador de ligantes asfálticos y mezclas asfálticas es el negro de humo [49]. El negro de humo es un producto comercial muy conocido, siendo su mayor mercado la industria del caucho. Se obtiene por la combustión parcial de fracciones pesadas del petróleo, ricas en compuestos aromáticos [50]. Esencialmente está constituido por carbono elemental (97% o más), tiene muy bajo tamaño de partícula, comprendido entre 0.01 a 0.5 micrones, y además posee una elevada superficie específica del orden de 15 a 100 m<sup>2</sup>/g [51]. Debido a los materiales de origen, los métodos de producción y su gran superficie específica, el negro de humo comercial contiene típicamente cantidades variables de subproductos adsorbidos en los procesos de producción, particularmente compuestos aromáticos. También se considera que las

partículas de negro de humo poseen la capacidad de absorber luz ultravioleta [4, 52, 53].

El empleo del negro de humo en mezclas asfálticas fue estudiado por Rostler en 1977, quien demostró mediante ensayos de laboratorio la mejora en la resistencia al desgaste que provoca el negro de humo adicionado a los asfaltos. Posteriormente, Vallerga [49] informa de las modificaciones que se logran con este material, en lo que respecta a la disminución de la susceptibilidad térmica de los asfaltos y aumento de durabilidad. Khoska [52] confirma lo hallado anteriormente poniendo de manifiesto que el agregado negro de humo proporciona mezclas con valores más altos del módulo resiliente a mayores temperaturas sin afectar mayormente los valores del módulo a temperaturas de servicio más bajas. Además, las mezclas con negro de humo presentan mayor resistencia a la fatiga y menores deformaciones permanentes asociadas con las cargas del tránsito a temperaturas elevadas, donde los pavimentos son más susceptibles a tales deformaciones [53, 54]. Generalmente el negro de humo se adiciona máximo en un 20% en peso de la mezcla asfalto-aditivo [49-54].

A diferencia de los rellenos minerales convencionales, el negro de humo se distingue por su muy buena compatibilidad con el asfalto en razón de su naturaleza hidrofóbica [55]. Todas estas propiedades le permiten actuar como un microfiller cuando es mezclado con el asfalto, llegando a hacer parte integral de éste [52, 56]. Con base en estos mecanismos de acción inhibidora de envejecimiento en los asfaltos por parte de los diversos tipos de modificadores, se buscó establecer un mecanismo aproximado acerca del efecto de los aditivos utilizados para este estudio.

#### 1.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE ASFALTOS

Los ensayos utilizados para determinar las propiedades fisicoquímicas de los cementos asfálticos convencionales (sin modificar) y modificados se describen en las normas de la American Society for Testing and Materials (ASTM) [57]:

- Ensayos para medir la consistencia: Penetración a 25°C y 40°C, Viscosidad a 60°C y a 135°C, Punto de ablandamiento por anillo y bola, Densidad a 15°C y 25°C, Ductilidad a 0°C y 25°C [26].
- Ensayos de durabilidad: Envejecimiento acelerado en película fina a 163°C durante cinco horas (TFOT), Envejecimiento acelerado en película fina rotatoria a 163°C durante dos horas (RTFOT), Envejecimiento a Presión (PAV).
- Ensayos de pureza: Solubilidad en Tricloroetileno, Ensayo de la Mancha (Oliensis)
- Ensayos de seguridad: Punto de chispa y Punto de llama o punto de ignición.
- Ensayos para determinación de composición química: fraccionamiento del asfalto en Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos (Análisis SARA, Norma ASTM D 4124) [57, 58, 59]; fraccionamiento del asfalto en Asfaltenos-Acidafinas I-Acidafinas II-Bases nitrogenadas (Procedimiento Rostler) [1, 2, 60, 61].

Otros ensayos analíticos especiales comprenden técnicas instrumentales, tales como Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR), Espectroscopía Ultravioleta-Visible (UV-VIS), Análisis de termogravimetría (TGA) Resonancia Magnética Nuclear  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$ ), Cromatografía líquida de alta resolución acoplada a espectrometría de masas (HPLC-EM) y otros [6, 18, 60, 62-67].

A continuación se describen los ensayos y métodos empleados para el estudio del efecto de los aditivos mejoradores de las propiedades de los asfaltos.

#### 1.4.1 Determinación de la consistencia del asfalto mediante la prueba de penetración

La penetración es un ensayo usado para medir la consistencia del cemento asfáltico a temperaturas medias de servicio según la norma ASTM D-5 [61]. El ensayo consiste en mantener una muestra de asfalto a 25°C o a una temperatura definida con anterioridad) en un baño termostataado de agua. Una aguja normalizada de 100g se hace penetrar en la superficie de la muestra durante un tiempo de 5 segundos. La penetración se mide como la distancia en décimas de milímetro que la aguja penetra el cemento asfáltico durante este tiempo. El ensayo también se puede realizar a otras temperaturas, tales como 0, 4 y 46°C, aunque la carga o el tiempo de penetración pueden variar [57]. Esta es una prueba no destructiva. Con base en los resultados de penetración a 25°C es posible calcular varios parámetros de calidad de los asfaltos, como son el Índice de Penetración (IP, cuyo valor determina la naturaleza coloidal del asfalto, y para calcularlo se requiere también del valor del punto de ablandamiento por anillo y bola), el Índice de Susceptibilidad Térmica o VTS, y la Penetración Retenida o PR, que se calcula con la siguiente ecuación:

$$PR = \left( \frac{PE}{PI} \right) * 100 \quad (\text{Ecuación 1})$$

Donde:

PR = Penetración retenida (%).

PE = Penetración del material después del envejecimiento TFOT (mm / 10).

PI = Penetración del material antes del envejecimiento TFOT (mm / 10).

#### 1.4.2 Composición química – Índice de Inestabilidad Coloidal (Ic)

Otra caracterización de gran importancia es el análisis de composición química. El procedimiento más ampliamente usado para este fin consiste en separar el asfalto en las cuatro fracciones genéricas que lo constituyen (Saturados, Aromáticos, Resinas, Asfaltenos) por cromatografía líquida en columna empacada [1, 2, 58]. La descripción detallada de este procedimiento se encuentra en la Norma ASTM D-4124 (Anexo H del presente trabajo).

El índice de inestabilidad coloidal o de Gaestel (Ic) da una idea del grado de gelificación de los asfaltos o del cambio de la estructura coloidal y de la susceptibilidad térmica o resistencia al clima; experimentalmente se ha determinado un valor máximo de 0.6; si este valor es mayor, el asfalto se comporta como del tipo gel y es más pobre su estabilidad coloidal, sin embargo no se conoce un valor óptimo de inestabilidad coloidal para los asfaltos en general. La ecuación usada para hallar los valores de índice de inestabilidad coloidal está basada en la composición química de los asfaltos y se define como:

$$Ic = (\%Asfaltenos + \%Saturados) / (\%Aromáticos + \%Resinas) \quad (Ecuación 2)$$

#### 1.4.3 Ensayos de durabilidad – Envejecimiento acelerado en película fina (Thin Film Oven Test – TFOT)

En cuanto a los ensayos de durabilidad, estos son utilizados para medir de manera aproximada el grado de envejecimiento de un cemento asfáltico. El ensayo de película delgada (TFOT), de acuerdo con la norma ASTM D-1754, consiste en colocar una película de asfalto (previamente calentado) de 3mm de espesor en un recipiente con dimensiones estándar para después mantenerlo durante cinco horas dentro de un horno a una temperatura de

163°C. Antes y después de este procedimiento se determinan las propiedades fisicoquímicas de interés (penetración, viscosidades a 60°C y 135°C, punto de ablandamiento, ductilidad, punto de chispa, densidad, composición química y pérdida de masa, siendo esta última un parámetro que es posible calcular después del envejecimiento, por diferencia en la masa de asfalto dentro del recipiente estandarizado para envejecimiento acelerado TFOT), con el fin de establecer los cambios en dichas propiedades, ocasionados por el proceso de envejecimiento acelerado [1, 57]. La pérdida de masa se calcula con la Ecuación 3:

$$PM = \left( \frac{MI - ME}{MI} \right) * 100 \quad (\text{Ecuación 3})$$

Donde:

PM = Pérdida de masa (%).

MI = Masa del material antes del envejecimiento TFOT (g).

ME = Masa del material después del envejecimiento TFOT (g).

El grado de envejecimiento de un asfalto, sea puro o modificado se puede cuantificar por la diferencia en el valor de la viscosidad después del envejecimiento TFOT, respecto al valor de la viscosidad antes del envejecimiento TFOT

$$IE = \frac{V_{TFOT} - V_I}{V_I} \quad (\text{Ecuación 4})$$

Donde

IE = Índice de envejecimiento relativo.

$V_{TFOT}$  = Viscosidad dinámica después de envejecimiento en TFOT (a una temperatura dada), Poise.

$V_1$  = Viscosidad dinámica antes de envejecimiento en TFOT (a una temperatura dada), Poise.

Los criterios para juzgar la aceptabilidad de los resultados de viscosidad a 60°C y a 135°C, del cambio en la penetración a 25°C y de la pérdida de masa obtenidos en el ensayo TFOT se presentan en la Tabla 2 [57].

**Tabla 2.** Criterios de aceptabilidad para los resultados obtenidos por envejecimiento acelerado TFOT, para pruebas realizadas por un mismo operador.

Índice o propiedad	Desviación estándar	Diferencia máxima entre resultados de dos pruebas realizadas a iguales condiciones	Coefficientes de variación	Diferencia máxima entre resultados de dos pruebas realizadas a iguales condiciones (porcentaje del valor medio)
Porcentaje de penetración retenida (PR)	1,43	4,0	---	---
Pérdida de masa				
Menor que 0,4%(máximo)	0,014	0,04	---	---
Mayor que 0,4%	---	---	2,9	8,0
Viscosidad a 60°C	---	---	3,3	9,3
Viscosidad a 135°C	---	---	2,0	5,7

#### 1.4.4 Caracterización de los asfaltos mediante análisis de Espectroscopía de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía de infrarrojo es un método analítico que se usa principalmente para análisis comparativos y semicuantitativos. Con los instrumentos actualmente disponibles, se pueden hacer análisis realmente cuantitativos. En los espectros se representa el porcentaje de transmitancia o absortividad versus la frecuencia ( $\text{cm}^{-1}$ ). La transmitancia, T, o porcentaje de transmitancia, se define como la relación de la luz transmitida sobre la luz

incidente. Por otro lado, la absorbancia,  $A$ , es proporcional a la concentración, y por eso se usa para mediciones cuantitativas. Las dos están relacionadas por la ecuación:

$$A = -\log_e(T)$$

Actualmente es más común registrar la absorbividad aparente,  $A_{app}$ ,

$$A_{app} = -\log_{10}(T)$$

A una concentración suficientemente baja, es válida la ley de Beer:

$$-\log_{10}(T)_v = c \cdot l \cdot \epsilon_v$$

Donde  $v$  es la longitud de onda de la luz,  $c$  la concentración,  $l$  el espesor de la muestra, y  $\epsilon_v$  el coeficiente de absorción molecular (aparente) para la misma longitud de onda. El coeficiente de absorción molecular real es proporcional al logaritmo natural de la transmitancia. La espectroscopía de infrarrojo (IR) es relativamente económica, simple y rápida. Aunque ordinariamente se usa para la identificación de compuestos puros, también puede contribuir en el área de las fracciones pesadas del petróleo, proporcionando información rápida sobre la distribución de varios grupos estructurales y funcionales en una muestra [63]. El envejecimiento oxidativo de los asfaltos se manifiesta químicamente por la aparición de los productos de oxidación, que consisten en compuestos con grupos carbonilo (C=O), sulfóxido (S=O) e hidroxilo (-OH). En la Tabla 3 se especifican las asignaciones para las bandas en los espectros de infrarrojo de los ligantes bituminosos del petróleo [2, 60].

Los resultados de IR con Transformada de Fourier (FT) pueden complementar los datos obtenidos por resonancia magnética nuclear (RMN) para obtener rápidamente información detallada sobre la distribución de los grupos  $CH_n$ .

**Tabla 3.** Asignación de bandas en espectros de infrarrojo (ligantes bituminosos) [60]

<b>Grupos alifáticos y aromáticos</b>		<b>Grupos funcionales oxigenados</b>	
Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación	Número de onda (cm <sup>-1</sup> )	Asignación
		3300	Grupos hidroxilo
3030	C-H Aromático		
2950 (hombro)	CH <sub>3</sub>		
2920	CH Alifático		
2850	CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub>		
		1835	C=O, Anhídrido
		1775-1765	C=O, éster con aislamiento de un grupo de electrones, adyacente a un enlace simple de oxígeno $\text{Ar}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$
		1735	C=O, ésteres
		1690-1720	C=O, cetonas, aldehidos y -COOH
		1650-1630	C=O altamente conjugado $\text{Ar}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Ar}$
1600	Estrechamiento en anillos aromáticos	~1600	C=O enlazado a hidrógenos conjugados
		1560-1590	-COO de grupos carboxilo en sales
1490 (hombro)	Estrechamiento en anillos aromáticos		
1450	Flexión en CH <sub>2</sub> y CH <sub>3</sub> , posibles modos de anillos aromáticos.		
		1300-1110	Estrechamiento de C-O y flexión de O-H en estructuras fenoxi, éteres
		1100-1000	Éteres alifáticos, alcoholes
900-700	Modos de flexión fuera del plano de C-H aromático		
860	C-H aromático aislado		
833 (débil)	Grupos de aromáticos sustituidos en las posiciones 1,4		
815	2 o 3 enlaces C-H aromáticos adyacentes		
750	Cuatro C-H aromáticos adyacentes		
720	Vibración esquelética de más de cuatro grupos metileno		

Adicional a lo anterior, hay trabajos [18] en los que se establecen ciertos parámetros estructurales de los asfaltos, así como de sus fracciones genéricas mediante relaciones entre las absorbancias o áreas de los picos localizados en determinadas longitudes de onda (las longitudes de onda están dadas en unidades de  $\text{cm}^{-1}$ ):

- Factor de Aromaticidad:  $A_{1600}/A_{1450}$
- Grado de condensación aromática:  $A_{810}/A_{870}$
- Grado de disustitución:  $A_{750}/A_{870}$
- Grado de sustitución aromática:  $(A_{810}/A_{870})/(A_{750}/A_{870})$
- Grado de ramificación:  $A_{1360}/A_{1450}$
- Grado de extracción de la parte alifática respecto a grupos carbonilo:  $A_{1720-1700}/A_{2920-2852}$
- Grado de extracción de la parte aromática respecto a grupos carbonilo:  $A_{1720-1700}/A_{1600}$

Normalmente, las muestras de asfalto que se analizan por IR se disuelven en solventes como tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) o disulfuro de carbono ( $\text{CS}_2$ ); las cantidades empleadas para preparar las soluciones analizadas en este estudio se detallan en la parte experimental (capítulo 2, sección 2.6). También es usual la elaboración de pastillas con bromuro de potasio (KBr). En trabajos previos [6, 68] se reportan resultados de análisis de grupos funcionales presentes en los asfaltos colombianos.

#### 1.4.5 Caracterización de los asfaltos mediante análisis de Resonancia Magnética Nuclear

Los métodos de Resonancia Magnética Nuclear (RMN) han ganado un lugar prominente en el análisis composicional de las fracciones del petróleo. Entre sus aplicaciones básicas, la RMN es una herramienta idónea para obtener información sobre la estructura molecular de los compuestos. Mediante esta

técnica es posible medir directamente los carbonos aromáticos (totales y en términos de estructuras mono, di y poli-aromáticas) y alifáticos, así como las distribuciones de hidrógeno en posiciones estructurales definidas. Además, se pueden determinar agrupamientos estructurales de Carbono e Hidrógeno.

Los núcleos  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  son los más comúnmente usados en la espectroscopia RMN; en ocasiones se han empleado núcleos  $^{15}\text{N}$ ,  $^{14}\text{N}$  y  $^{33}\text{S}$  para aplicaciones especiales en fracciones del petróleo. Para el análisis RMN de asfaltos, se disolvieron las muestras de asfaltos puros y modificados en deuterocloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ), con base en los procedimientos experimentales reportados en la bibliografía. En la literatura se encuentran revistas indexadas en las que se reportan análisis RMN de fracciones pesadas del petróleo [18, 64-67].

1.4.5.1 Espectroscopía RMN- $^1\text{H}$ . La RMN de protón hidrógeno ha sido ampliamente usada en el análisis estructural de compuestos y mezclas orgánicos, incluyendo las fracciones del petróleo. Con esta técnica se puede medir la distribución de hidrógeno en grupos aromáticos y alifáticos, así como algunos subgrupos. En particular, permite distinguir los hidrógenos asociados a carbonos alifáticos próximos a un anillo aromático (posición  $\alpha$ ), carbonos que están en posiciones más alejadas, átomos de hidrógeno en mono y poli-aromáticos e hidrógenos olefínicos.

Se requiere muy poca cantidad de la muestra, usualmente 10 mg. Una solución de la muestra en deuterio-cloroformo, contenida en un tubo de vidrio de 5 mm de diámetro, se coloca en un campo magnético homogéneo, donde está rodeado por uno o más alambres. Los alambres sirven para someter la muestra a un campo débil de radiofrecuencia (rf) perpendicular a la dirección del campo magnético principal. Los núcleos de hidrógeno de la muestra se pueden visualizar como magnetos cuyo eje de rotación se orienta en

dirección del campo magnético fuerte. Cuando la radiofrecuencia es igual a la frecuencia de orientación hay resonancia entre las dos, y el eje de rotación se inclina. Esta resonancia la detecta un alambre receptor (que con frecuencia es el mismo de la radiofrecuencia).

Las condiciones de resonancia para los protones en grupos químicos diferentes difiere ligeramente (en 1-10ppm) debido al ambiente electrónico en la molécula. El espectro de resonancia nuclear se obtiene a partir de la variación medida de la potencia de la radiofrecuencia por el alambre receptor, que tiene una frecuencia dada a una fuerza de campo magnético constante. La posición de un pico de resonancia de la muestra se compara con la del tetrametilsilano (TMS) como material de referencia, y la diferencia entre estas posiciones se reporta como “desplazamiento químico” ( $\delta$ ), que es un número adimensional e independiente del campo magnético, y se expresa en términos de diferencia de ppm a una frecuencia dada con base en la referencia. En la Tabla 4 se muestran las asignaciones de banda aceptadas en la actualidad para espectros RMN de  $^1\text{H}$  de fracciones pesadas del petróleo.

**Tabla 4.** Asignación de bandas en espectros RMN-<sup>1</sup>H de fracciones pesadas del petróleo [60]

Tipo de Hidrógeno	Desplazamiento químico (ppm)
H Aromático	6.0-9.0
H Triaromático	7.8-8.3
H Diaromático	7.2-7.8
H Monoaromático	6.6-7.25
H Fenólico	5.0-9.0
H en CH <sub>2</sub> α respecto a 2 anillos aromáticos	3.4-5.0
H en CH <sub>3</sub> α respecto a un anillo aromático	1.9-3.4
H en un CH <sub>2</sub> α	2.4-2.8
H en un CH <sub>2</sub> y CHα	2.3-4.0
H en un CH <sub>3</sub> α	1.9-2.3 ó 2.1-2.4
H en CH <sub>2</sub> y CH β y β <sup>+</sup>	1.0-1.9 ó 1.1-2.1
H en β-CH <sub>3</sub> y en CH <sub>2</sub> y β-CH y más lejos de un anillo aromático. También CH en parafinas CH <sub>2</sub>	
H en β-CH y β-CH <sub>2</sub>	1.6-2.0
H en CH <sub>3</sub> γ o más lejos de un anillo aromático. También CH <sub>3</sub> en parafinas	0.5-1.0 ó 0.5-1.1

#### 1.4.5.2 Espectroscopía RMN-<sup>13</sup>C

La instrumentación básica para la RMN-<sup>13</sup>C es la misma que para la RMN-<sup>1</sup>H, excepto en que en la RMN-<sup>13</sup>C hay dos campos de radiofrecuencia ortogonales (en ángulo recto) al campo magnético principal, uno para observar los núcleos <sup>13</sup>C y el otro para el desacoplamiento de los núcleos <sup>1</sup>H. La poca abundancia de <sup>13</sup>C entre los isótopos (1.1%) y el menor radio giromagnético del <sup>13</sup>C hace que la señal sea más débil en más de dos órdenes de magnitud; y, más aún, los núcleos de carbono tienen mayores tiempos de relajación. En su forma más simple, la RMN-<sup>13</sup>C puede distinguir entre carbonos alifáticos y aromáticos. En la Tabla 5 se muestran las asignaciones típicas de banda para espectros RMN-<sup>13</sup>C para carbonos líquidos e hidrocarburos de alto y bajo punto de ebullición.

**Tabla 5.** Asignación de bandas típicas en espectros RMN-<sup>13</sup>C para fracciones del petróleo y carbones líquidos [60]

Tipo de Carbono	Desplazamiento químico (ppm)		
	B <sup>a</sup>	M <sup>b</sup>	A <sup>c</sup>
Carbonilo	170-210		
C-OH aromático	148-168	150-157.3	
C aromático enlazado a un N heterocíclico		150-157.3	
C aromático cuaternario		124-148	
C aromático sustituido en la periferia con un C, CH o CH <sub>2</sub>	138-148	138-150	140-155
C aromático periferal asociado a un C nafténico		135.3-138	
C aromático periferal sustituido con un metilo		133.1-135.3	131-139
C aromático interno		127.1-133.1	
C aromático periferal sustituido con un metilo y C aromático interno		124-135	
C aromático interno interno		123-125	
C-H de carácter principalmente aromático (C aromático periferal no sustituido)	115-129.5	119-129	120-131
C aromático en posición <i>para</i> respecto a un C-OH		116.9-122.0	
C aromático en posición <i>meta</i> respecto a un N heterocíclico		116.9-122.0	
C-H aromático en posición <i>orto</i> respecto a un C-OH	100-115	106.9-116.9	
CH y CH <sub>2</sub> nafténicos	25-60		
C o CH nafténico interno (cabeza de puente)	37-60		
CH en cadenas laterales alquilo (no isopropílicas ni isobutílicas)	37-60		
CH <sub>2</sub> en cadenas laterales alquilo adyacente a un CH	37-60		
Metileno agregado en un anillo	32-43		
CH nafténico	25-50		
CH <sub>2</sub> nafténico	22.5-37		
CH <sub>2</sub> parafínico	22.5-37		
CH <sub>3</sub>	10-24		
CH <sub>2</sub> para carbono $\gamma^+$ en cadenas alquilo $\geq C_6$			29-30
CH <sub>2</sub> para carbono $\delta, \epsilon$ en cadenas alquilo $\geq C_8$	29.7		
CH <sub>2</sub> $\alpha$ respecto a dos anillos aromáticos	32.1-54.2		
C, CH y CH <sub>2</sub> $\alpha$ respecto a un anillo aromático		32.1-54.2	
CH <sub>2</sub> en grupo butilo $\beta$ respecto a un anillo aromático		32.1-54.2	

<sup>a</sup> Establecido para carbones líquidos, pero no restringido a ellos.

<sup>b</sup> Establecido para carbones líquidos, pero no restringido a ellos.

<sup>c</sup> Establecido para hidrocarburos de bajo punto de ebullición, pero no restringido a ellos

**Tabla 5.** Asignación de bandas típicas en espectros RMN-<sup>13</sup>C para fracciones del petróleo y carbones líquidos (Continuación) [60]

Tipo de Carbono	Desplazamiento químico (ppm)		
	B <sup>a</sup>	M <sup>b</sup>	A <sup>c</sup>
CH <sub>2</sub> β respecto a un CH <sub>3</sub> terminal en cadenas ≥5		31.5-32.6	
CH <sub>2</sub> en grupo propilo α respecto a un anillo aromático		30.8-32.1	
CH <sub>2</sub> en grupo etilo α respecto a un anillo aromático		26.9-30.8	
CH <sub>2</sub> escudado α respecto a un anillo aromático	24-27.5		
CH <sub>2</sub> β en cadenas laterales propílicas	24-27.5		
CH <sub>2</sub> β en cadenas laterales isopropílicas	24-27.5		
CH <sub>3</sub> en grupos nafténicos e hidroaromáticos	18-24		
CH <sub>2</sub> cercano a un CH <sub>3</sub> terminal en cadenas ≥4	22.5-24		22.5-23.5
CH <sub>3</sub> cercano a un CH terminal en cadenas ≥6	22.5-24		22.5-22.7
CH <sub>3</sub> α no escudado por grupos adyacentes	20.5-22.5	20.4-21.9	
CH <sub>3</sub> α escudado por uno anillo o grupo adyacente	18-22.5		
CH <sub>3</sub> β respecto a un CH en cadenas ≥6			18-20
CH <sub>3</sub> β respecto a un anillo aromático	15-18	14.3-17.2	
CH <sub>3</sub> γ <sup>+</sup> respecto a un anillo y CH aromáticos	11-15	8.5-14.3	13-15
CH <sub>3</sub> γ <sup>+</sup> respecto a un anillo aromático pero β respecto a un CH			10.5-11.4

<sup>a</sup> Establecido para carbones líquidos, pero no restringido a ellos.

<sup>b</sup> Establecido para carbones líquidos, pero no restringido a ellos.

<sup>c</sup> Establecido para hidrocarburos de bajo punto de ebullición, pero no restringido a ellos

#### 1.4.6 Curvas reológicas (Viscosidad dinámica vs Temperatura) de ligantes bituminosos

La viscosidad del asfalto varía con la temperatura en mayor o menor grado (susceptibilidad térmica) y su estudio es muy importante y de interés práctico porque en todas las aplicaciones del asfalto (almacenamiento, transporte, mezclado, compactación) se debe modificar su viscosidad utilizando calentamiento [69].

La variación de la viscosidad con la temperatura en los asfaltos no sigue la ecuación de Arrhenius ( $\eta = Ae^{-E/RT}$ ), por lo que se han ideado varias ecuaciones con objeto de que su representación sea una línea recta. Una de

las más utilizadas es la fórmula de Walter, empleada en la norma ASTM D-2493, en la que se representa en ordenadas el logaritmo de la viscosidad y en abscisas el logaritmo de la temperatura.

A altas temperaturas el asfalto se considera como un fluido viscoso mientras que a temperaturas bajas de servicio se considera como un material sólido con propiedades elásticas. Desde el punto de vista de su empleo, se podría definir un asfalto "ideal", en el que la susceptibilidad a la temperatura fuese mínima en el intervalo de las temperaturas de servicio (0-60°C), y que por encima de este hubiese una caída rápida de la viscosidad.

La susceptibilidad térmica se puede determinar a partir del diagrama de log(Viscosidad) vs log(Temperatura), mediante el cálculo de la pendiente de la recta obtenida, parámetro que se conoce como "viscosity-temperature susceptibility" (VTS).

$$VTS = \frac{\log(V_{135}) - \log(V_{60})}{\log 135 - \log 60} \quad (\text{Ecuación 5})$$

El mezclado a temperaturas bajas conlleva a un recubrimiento deficiente de la superficie del agregado ya que la composición asfáltica es heterogénea (estado coloidal inestable), provocando una baja resistencia al agua y un alto grado de agrietamiento. Con el incremento de la temperatura de mezclado, la viscosidad del asfalto disminuye obteniéndose una mezcla más homogénea, con mayor estabilidad y alta resistencia al agrietamiento. Un aumento superior a la temperatura óptima de mezclado produce una intensa oxidación pues la película del asfalto que cubre el agregado es muy delgada (aprox. 30 micrones) [7], provocando un acelerado envejecimiento del asfalto, el cual se manifiesta en la resistencia al agrietamiento y el incremento de otros parámetros como resistencia a la compresión.

## 1.5 PROPIEDADES MECANICAS - PROCEDIMIENTO MARSHALL PARA DISEÑO DE MEZCLAS ASFÁLTICAS DENSAS EN CALIENTE (MDC-2)

El método Marshall se emplea para dosificar mezclas en caliente de agregados pétreos y cemento asfáltico, con y sin la adición de llenante mineral [70, 71]. El método puede utilizarse tanto para diseños en laboratorio como para controles de campo. El objetivo del diseño de una mezcla asfáltica es determinar la proporción adecuada de cemento asfáltico en la mezclas, que asegure que está presente:

- a) Suficiente estabilidad como para satisfacer las exigencias del servicio sin desplazamiento o distorsiones.
- b) Suficiente asfalto para asegurar la obtención de un pavimento durable que resulte del recubrimiento completo de las partículas de agregado pétreo, impermeabilizando y ligando las mismas entre sí, bajo una compactación adecuada.
- c) Suficiente trabajabilidad para permitir una eficiente colocación de la mezcla con que se pavimentará, sin que se produzca segregación.
- d) Suficientes vacíos con aire en la mezcla compactada, para proveer una reserva de espacio que impida exudaciones y pérdidas de estabilidad al producirse una pequeña compactación adicional bajo las cargas del tránsito, como los posibles aumentos de volumen del asfalto a altas temperaturas.

El porcentaje óptimo de asfalto (puro o modificado) para la mezcla con agregado se determinó de la siguiente manera, de acuerdo con las recomendaciones del Manual del Instituto del Asfalto [61]:

- Se graficaron los datos de Estabilidad vs Porcentaje de asfalto (puro o modificado); Densidad global vs. Porcentaje de asfalto (puro o modificado); Porcentaje de vacíos vs. Porcentaje de asfalto (puro o modificado).
- Para cada propiedad de la mezcla (estabilidad, flujo y porcentaje de vacíos) se obtuvo un porcentaje óptimo de asfalto (puro o modificado), de acuerdo con

los criterios establecidos en el procedimiento Marshall para diseño de mezclas asfálticas densas preparadas en caliente tipo MDC-2, que son los siguientes: Máxima densidad, Máxima estabilidad y Porcentaje de vacíos entre 3 y 5.

- Teniendo los tres porcentajes óptimos de asfalto (puro o modificado), se calculó el promedio aritmético, que corresponde al porcentaje óptimo global de asfalto para la preparación de la mezcla con agregados pétreos.

- Con el porcentaje óptimo global se interpolaron los valores correspondientes para las propiedades que debe tener la mezcla asfáltica (estabilidad, flujo, densidad global y porcentaje de vacíos) a partir de las curvas que se construyeron previamente.

En el método se emplearon muestras estándar de 2 ½ pulgadas de altura por 4 de diámetro (cada probeta pesó  $1200 \pm 50$  g), las cuales se prepararon siguiendo un procedimiento especificado para calentar, mezclar y compactar las mezclas de agregados de origen aluvial (piedra de río) y cemento asfáltico.

Las dos características principales del ensayo son un análisis de Densidad- Porcentaje de vacíos, y una prueba de Estabilidad-Flujo. La estabilidad es la máxima resistencia a la carga que la muestra normal soporta a 60°C cuando se ensaya, mientras que el flujo es la deformación total que se produce en la muestra, desde la carga cero hasta la carga máxima [70]. La Tabla 6 presenta las especificaciones que debe cumplir la mezcla asfáltica según las condiciones de tráfico para las que va a ser construida.

El INVIAS ha impuesto especificaciones para los cementos asfálticos modificados con polímeros. En general, la especificación exige que la penetración del asfalto modificado con polímero se encuentre entre 55 y 70 0,1xmm, y la pérdida de masa sea máximo de 1%. En caso de incorporar productos modificadores de la reología de una mezcla densa en caliente

elaborada con cemento asfáltico convencional, fibras por ejemplo, los estudios técnicos del proyecto determinarán su dosificación, así como la del ligante utilizado, de manera que el comportamiento de la mezcla sea semejante al que se obtendría al emplear un cemento asfáltico modificado con polímeros [71].

**Tabla 6.** Criterio de diseño sugerido por el Instituto Nacional de Vías (INVIAS) para el ensayo Marshall (especificaciones para mezclas asfálticas densas preparadas en caliente) [71]

CARACTERISTICAS	TRANSITO DE DISEÑO (N) Ejes equivalentes de 80 kN		
	Tráfico pesado	Tráfico medio	Tráfico liviano
	$>5 \times 10^6$	$5 \times 10^5 - 5 \times 10^6$	$<5 \times 10^5$
Compactación (golpes/cara)	75	75	75
Estabilidad mínima (kg)	900	750	600
Flujo (mm)	2-3.5	2-4	2-4
Vacíos con aire:			
Capa de rodadura (%)	4-6	3-5	3-5
Base asfáltica (%)	4-8	4-8	4-8
Vacíos llenos de asfalto (%)	65-75	65-78	65-80

Con base en la información del marco teórico, es posible establecer la hipótesis de que en los asfaltos modificados el crecimiento del área correspondiente a compuestos oxigenados tipo carbonilo, ubicada entre 1650 y 1820  $\text{cm}^{-1}$  en el espectro de infrarrojo, manifestará un menor crecimiento después del envejecimiento acelerado TFOT, en comparación con los asfaltos puros.

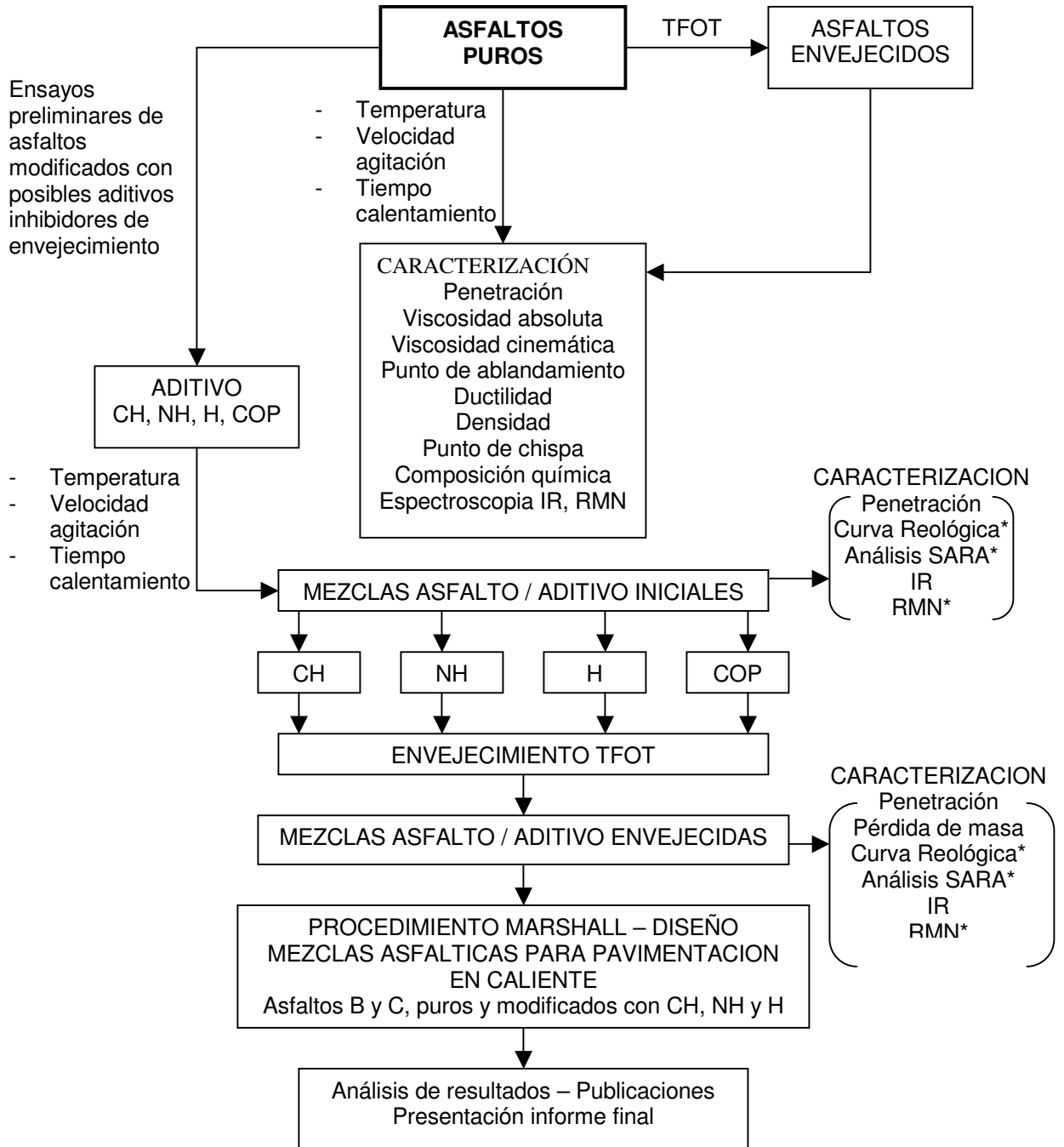
## 2. PARTE EXPERIMENTAL

En la Figura 1 se representa esquemáticamente la metodología experimental que se siguió durante esta investigación para cumplir con los objetivos y demostrar el cumplimiento de la hipótesis. Inicialmente se caracterizaron tres tipos de asfaltos industriales colombianos para pavimentos –APIAY (A); CIB (B) y CAR (C)- antes y después del ensayo de envejecimiento acelerado en película fina a 163 °C. Dicha caracterización consistió en la determinación de la penetración a 25 °C, punto de ablandamiento por anillo y bola, densidad a 25 °C, viscosidad absoluta a 60 °C, viscosidad cinemática a 135 °C, ductilidad a 25 °C, punto de chispa, penetración retenida y pérdida de compuestos volátiles (estas dos últimas después del envejecimiento acelerado o TFOT).

A los compuestos seleccionados como posibles aditivos inhibidores del proceso de envejecimiento en asfaltos se les hicieron pruebas de pureza (en el caso de la Cal hidratada ó CH) y de tamaño de partícula (para los cuatro tipos de aditivos : CH, Negro de humo ó NH, Hidroquinona ó H y Copolímero o COP), con el fin de emplear el mismo tamaño ( $d < 75 \mu\text{m}$ ).

Posteriormente se prepararon mezclas individuales de cada uno de los tres asfaltos (A, B y C) con porcentajes crecientes de los cuatro aditivos seleccionados, los cuales comprenden compuestos de naturaleza orgánica y compuestos de naturaleza inorgánica, y que fueron utilizados con el propósito de mejorar la resistencia al envejecimiento de los ligantes asfálticos desde el momento inicial de servicio. Las mezclas se prepararon bajo las mismas condiciones de temperatura (de 100 a 110 °C), velocidad de agitación (150 rpm) y tiempo de agitación (30 minutos).

**Figura 1.** Metodología experimental para el estudio del efecto de los aditivos inhibidores de envejecimiento en las propiedades fisicoquímicas de los asfaltos industriales para pavimentos



\*Las muestras analizadas fueron asfalto B puro y modificado con CH(6%), NH(15%) y H(3%), en estado inicial y envejecido en TFOT

Se empleó un agitador eléctrico de doble hélice. El recipiente utilizado está fabricado en aluminio y sus dimensiones son 15 cm de alto y 8 cm de diámetro. Los asfaltos puros fueron sometidos a las mismas condiciones de preparación antes de ser caracterizados inicialmente.

Después de adicionar el posible inhibidor de envejecimiento, una parte de la mezcla fue servida en vasos de penetración, y la otra parte se distribuyó en platos para el ensayo de envejecimiento acelerado en película delgada TFOT. Se midió la penetración de la mezcla en su estado inicial a 25°C y se determinó la masa de la mezcla en cada plato para envejecimiento, con una exactitud de  $\pm 0,0005$  g. Cada mezcla se sometió a condiciones de envejecimiento acelerado TFOT durante 5 horas, a 163°C, para después determinar la penetración de la mezcla envejecida, así como la pérdida de masa por evaporación de compuestos volátiles. El procedimiento de preparación de las mezclas asfalto-aditivo se encuentra detallado en la sección 2.3.

Con base en los resultados de máxima penetración retenida y de mínima pérdida de masa por evaporación de compuestos volátiles, se seleccionaron los porcentajes óptimos de mezcla para cada sistema asfalto+aditivo. Estos ensayos preliminares fueron la base de un estudio que consistió en el montaje y seguimiento de un banco de pruebas al aire libre para el estudio comparativo del envejecimiento natural de los asfaltos puros y modificados bajo la acción de los factores climáticos, cuyos resultados ya han sido publicados [72, 73].

Finalmente, mediante espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier, y resonancia magnética nuclear de  $^1\text{H}$  Y  $^{13}\text{C}$ , se analizaron los asfaltos puros y modificados con los posibles aditivos inhibidores del proceso de envejecimiento, en su estado inicial y envejecido. También se

determinaron las curvas reológicas del asfalto B puro y modificado con cada uno de los cuatro aditivos seleccionados, en su estado inicial y envejecido.

Con el fin de evaluar la resistencia de los asfaltos modificados bajo condiciones de carga, se siguió el procedimiento Marshall para diseño de mezclas asfálticas densas preparadas en caliente, empleando los asfaltos B y C puros y modificados con cal hidratada (CH), negro de humo (NH) e hidroquinona (H), y agregados de tipo aluvial. Se determinaron y compararon las propiedades fisicomecánicas, tales como densidad bulk, estabilidad, flujo y porcentaje de vacíos.

A medida que se obtuvieron y analizaron los diferentes resultados, se presentaron avances de investigación en eventos y en publicaciones periódicas [74-78].

## 2.1 OBJETOS DE INVESTIGACION - ASFALTOS INDUSTRIALES PARA PAVIMENTOS

Los ligantes empleados para la modificación con los compuestos seleccionados como aditivos inhibidores, comprenden los tres asfaltos industriales para pavimentación producidos en el país, los cuales presentan grados de penetración de 60-70 (Asfaltos A y B) y 80-100 (Asfalto C), y cuyas propiedades fisicoquímicas se reportan en la Tabla 7.

### 2.1.1 Asfalto de APIAY

Producido en la planta del mismo nombre. Se obtiene a partir de una mezcla de los crudos pesados Castilla y Apiay, provenientes del departamento del Meta. Para este estudio se denota como asfalto A

**Tabla 7.** Propiedades fisicoquímicas de los asfaltos APIAY (A), CIB (B) y CAR (C) iniciales y envejecidos en TFOT.

CARACTERÍSTICAS	ASFALTO APIAY (A)		ASFALTO CIB (B)		ASFALTO CAR (C)	
	INICIAL	TFOT	INICIAL	TFOT	INICIAL	TFOT
Penetración @ (25°C, 100g, 5s, 0.1mm)	70	33	64	32	84.5	44
Viscosidad absoluta a 60°C (cP)	1626.5	7641.0	1246.8	3946.3	669.5	2551.6
Viscosidad cinemática a 135°C (cSt)	294.96	804.23	286.01	568.79	264.97	487.56
Densidad a 25°C (Kg/m <sup>3</sup> )	1019.1	1030	1006	1014	1003	1014
Punto de ablandamiento (°C)	48.2	56.3	50	53.8	47.6	52.2
Índice de penetración IP	-0,85 SG*	-0,65 SG→G	-0,60 SG	-1,24 SG→S	-0,50 SG	-0,90 SG→S
Punto de chispa (°C)	238	225	262	280	296	302
Ductilidad @ (25°C, 5cm/min) (cm)	+150	26	+150	+150	+150	+150
Penetración retenida después de TFOT (%)	47.14		50		52.07	
Pérdida de masa después de TFOT (%)	3.85		1.92		1.24	

\* Según el IP, se define la naturaleza coloidal de los asfaltos en tres grupos: S : asfalto tipo sol ; SG : asfalto tipo sol-gel ; G : asfalto tipo gel.

### 2.1.2 Asfalto del Complejo Industrial de Barrancabermeja

Proveniente de la mezcla de fondos de vacío de base nafténica e intermedia, su volumen de producción es el mayor del país. En el momento en que se dio inicio a este estudio, sus características de penetración, punto de ablandamiento y punto de chispa se ajustaban mediante la adición de distintas cantidades de gasóleo de los mismos crudos de donde es obtenido. En adelante, se denotará este como asfalto B.

### 2.1.3 Asfalto de Cartagena

Representa una mezcla de los fondos de vacío de base nafténica e intermedia. También se ajustan la penetración, punto de ablandamiento y

punto de chispa adicionando las cantidades necesarias de gasóleo. Se denota como asfalto C.

Los tres asfaltos presentan porcentajes de pérdida de masa en el ensayo de envejecimiento TFOT, mayores que 1% (ver Tabla 7), que es el máximo porcentaje de pérdida de masa establecido por las normas nacionales INVIAS (las normas internacionales establecen porcentajes aún menores), lo cual es un indicador de envejecimiento desde el proceso de elaboración de los asfaltos en la refinería. Los valores de penetración retenida del asfalto A y B tampoco cumplen la especificación INVIAS, que establece que para un asfalto cuyo grado de penetración se clasifica como 60-70, el porcentaje de penetración retenida debe ser mínimo de 52%. La viscosidad absoluta del asfalto C en su estado inicial (669,5 cP) es menor que la establecida por la norma INVIAS, que establece que para un asfalto con grado de penetración 80-100, la viscosidad absoluta debe ser mínimo de 1000 cP.

De acuerdo con los valores del Índice de Penetración (IP), los asfaltos pueden clasificarse en diferentes grupos, según su naturaleza coloidal y comportamiento reológico [2]. Los asfaltos cuyo IP es menor o igual que el valor numérico de  $-2$  son susceptibles a los cambios en la temperatura, y generalmente se caracterizan por su fragilidad a bajas temperaturas. Son asfaltos con estructura coloidal tipo sol.

Los asfaltos cuyo valor numérico de IP se encuentra entre  $-2$  y  $2$  son del tipo viscoelástico, con estructura coloidal del tipo sol-gel. Los asfaltos cuyo valor numérico de IP es mayor que  $2$  manifiestan baja susceptibilidad térmica y muy poca tendencia a formar películas frágiles a bajas temperaturas; con frecuencia presentan comportamiento tixotrópico. Los valores de IP presentados en la Tabla 6 indican que, en su estado inicial, el asfalto A manifiesta mayor susceptibilidad térmica, seguido por los asfaltos B y C en

su orden. Después del envejecimiento, los asfaltos B y C manifiestan tendencia a formar estructuras del tipo sol, que es más susceptible a los cambios térmicos (esta tendencia se manifiesta en mayor grado en el asfalto B), mientras que el asfalto A presenta una tendencia a formar estructuras de tipo gel. Esta tendencia se debe probablemente a la gran pérdida de compuestos volátiles, que afecta el balance del sistema coloidal que presentaba inicialmente el asfalto.

## 2.2 SELECCION DE LOS ADITIVOS INHIBIDORES DEL PROCESO DE ENVEJECIMIENTO EN LIGANTES DEL PETROLEO

Para desarrollar un estudio integral, con base en la revisión bibliográfica y de estudios preliminares con varios compuestos a nivel de laboratorio, se seleccionaron 4 diferentes tipos de aditivos, orgánicos e inorgánicos, tipo cal hidratada (CH), negro de humo (NH), hidroquinona (H) y un copolímero tipo metacrilato (COP), con el fin de evaluar la acción que desempeña cada uno al ser incorporado a los tres tipos de asfaltos colombianos para pavimentos. Estos aditivos fueron escogidos también con base en su disponibilidad, costos y seguridad ambiental [55]. Todos son compuestos no volátiles.

2.2.1 Cal hidratada  $\text{Ca(OH)}_2$  ó CH: El término de "Cal" se da al Oxido de Calcio (cal viva) y al hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) Cal Hidratada con pequeñas porciones de sexquióxidos ( $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ ), Dióxido de Silicio ( $\text{SiO}_2$ ) y Oxido de Magnesio (MgO), obtenidos por calcinación de rocas calcáreas, resultando un producto fino de color blanco, empleado en la ingeniería vial, como llenante en mezclas asfálticas [79]. Debido a su fina granulometría las partículas ejercen varias funciones tanto físicas como químicas entre las cuales se destacan:

- Actúa como relleno de espacios vacíos que se producen internamente en la estructura granulométrica, y por lo tanto, reducen las posibilidades de

obtener pavimentos con poca durabilidad, muy permeables y con poca resistencia a la fatiga [25, 47].

- Actúa como agente cementante que logra aumentar la unión molecular entre las partículas de agregado y el asfalto, convirtiéndose en un agente capaz de detener el posible "desprendimiento" (separación entre el asfalto y el agregado) por las variaciones de humedad y temperatura, disminuyendo la velocidad de endurecimiento del asfalto y por ende prolongando la vida de la superficie [42, 44, 45, 48].
- Brinda menor peso específico y menor valor de concentración crítica, en relación con el cemento Pórtland [43, 46].

La especificación AASHTO M-303-89 establece dos tipos de cal para mezclas asfálticas a saber [80]:

- Tipo I: Cal hidratada altamente cálcica, con un contenido máximo de 4% en peso de magnesio, calculado como óxido de magnesio. Se elabora calcinando e hidratando mármol calcítico. En su composición se encuentran presentes grupos de óxidos e hidróxidos (ver Tabla 7) [81].
- Tipo II: Cal dolomítica que contiene magnesio, entre 4 y 36% en peso, calculado como óxido de magnesio. Está constituida por hidróxidos de calcio y magnesio que se elabora calcinando e hidratando mármol calcítico, o calizas dolomíticas (Ver Tabla 8)

La cal hidratada utilizada en esta investigación posee una pureza del 84%, diámetro de partícula menor que 0.075 mm. Proviene de la planta Cal Lozada, ubicada en Bucaramanga. Aditivo de tipo inorgánico, preparado por trituración y tamizado para que cumpliera con el tamaño de llenante, correspondiente a pasa malla 200 (tamaño de partícula menor que 0,075 mm).

**Tabla 8.** Composición general de la Cal Hidratada altamente cálcica y de la Cal Hidratada dolomítica

<b>Compuestos</b>		<b>Cal Hidratada altamente cálcica</b>	<b>Cal Hidratada dolomítica</b>
CaO total	Mínimo	70%	45%
Ca(OH) <sub>2</sub>	Mínimo	90% (pureza)	56% (aprovechable)
MgO total	Máximo	2.0%	28%
Insolubles (HCl)	Máximo	1.75%	2.8%
Hidróxidos totales	Mínimo	91%	87%
Dióxido de Carbono	Máximo	2.5%	2.5%

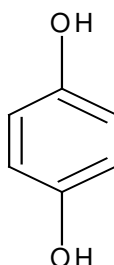
2.2.2 Negro de humo o NH: Producido en la empresa Cabot, ubicada en Cartagena, con diámetro de partícula menor que 0.075 mm. Aditivo de tipo inorgánico, con algunas trazas de sustancias orgánicas adsorbidas en su superficie. Es un hollín y pigmento resultante de la combustión incompleta de sustancias carbonadas. El negro de humo se obtiene quemando hidrocarburos líquidos como el queroseno, con una cantidad de aire insuficiente, produciendo una llama humeante. El humo u hollín se recoge en una cámara separada; comercialmente es un fino polvo intensamente negro [47]. Las características fisicoquímicas generales del Negro de humo se presentan en la Tabla 9.

La absorción de DBF (Dibutil Ftalato) es el principal indicador de la estructura del Negro de humo. Mientras mayor sea la absorción del aceite (DBF), mayor será la estructura (agregado primario), y por lo tanto más fácil será el mezclado y procesamiento con el caucho, plástico, etc. La medida del poder de pigmentación se expresa respecto al Negro de humo de referencia industrial como ITRB. El índice de yodo es una medida del área de superficie de las partículas de Negro de humo. Esta sustancia como todos los sólidos, interactúa con otras sustancias a través de su superficie.

**Tabla 9.** Características fisicoquímicas generales del Negro de humo (NH)

Característica	Fisicoquímica	Límites	Valor
Índice de iodo	(mg/g)	117-125	119.1
Absorción DBF		110-118	113.9
Decoloración Toluénica	(%)	80-9999	99
Poder de pigmentación	(% ITRB)	110-119	119
Dureza de granulo max.	(g)	-9999 a 50	22
Densidad aparente	(Kg/m <sup>3</sup> )	328 - 376	337
Cenizas	(%)	-9999 - 1	0.16

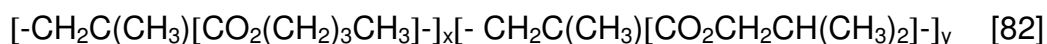
2.2.3 Hidroquinona o H: Reactivo Merck, grado analítico; pureza: 99.9%; peso molecular: 110.11 g/mol; fórmula química: CH<sub>6</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub> ; aditivo de tipo orgánico.



Hidroquinona [36]

2.2.4 Copolímero tipo metacrilato o COP: Marca: Aldrich: presentación: polvo blanco; densidad: 1090 Kg/m<sup>3</sup>; peso molecular promedio: 354000 g/mol; viscosidad inherente: 0.54; aditivo de tipo orgánico, de alto peso molecular.

Fórmula química:



### 2.3 PREPARACION DE MEZCLAS ASFALTO-ADITIVO

Para la preparación de las mezclas de cada uno de los asfaltos con los aditivos, se procedió como se describe a continuación, de acuerdo con procedimientos descritos en estudios realizados por otros autores:

En un recipiente cilíndrico de aluminio de 18 cm de alto x 10 cm de diámetro, se depositaron por gravedad de 250 a 260 g de asfalto puro a temperatura

ambiente, con el fin de evitar el calentamiento del material que implique una posible evaporación de sustancias volátiles. Se utilizó una balanza marca OHAUS Explorer, con exactitud de 10mg\*.

El recipiente con asfalto se sometió a calentamiento sobre una plancha de calentamiento marca THERMOLYNE, Tipo 1900\*, manteniendo el control de temperatura en la posición de 300°C. Cuando el asfalto se tornó fluido (el asfalto se fluidiza después de 10min aproximadamente. Temperatura del asfalto: 110°C) se inició la agitación a una velocidad de 200 rpm, con un agitador marca MLW, modelo MR25, para después a agregar lentamente el aditivo previamente pesado (el aditivo estaba a temperatura ambiente), en el porcentaje necesario del peso total de la mezcla (porcentaje en peso). Esta adición tuvo una duración de 5 a 10 minutos. La agitación finalizó aproximadamente después de 10 minutos de adicionar completamente el aditivo, cuando se observó visualmente que la mezcla estaba completamente uniforme. La temperatura de mezclado fue en promedio de 100 a 110°C. La duración total del calentamiento fue aproximadamente de 1 hora.

Cabe aclarar que los asfaltos puros fueron sometidos a las mismas condiciones de calentamiento inicial, con el fin de poder comparar los parámetros de interés con los resultados que presentaron las mezclas. En la Tabla 10 se indican las mezclas que se prepararon, con el tipo de asfalto, aditivo y porcentaje de aditivo empleado.

---

\* Laboratorio de Asfaltos. Grupo de Investigación en Asfaltos. Escuela de Ingeniería Química. UIS

**Tabla 10.** Mezclas realizadas de asfalto-aditivo

ASFALTO	PORCENTAJE DE ADITIVOS EN EL PESO TOTAL DE LAS MEZCLAS ASFALTO-ADITIVO*																			
	CH					NH					H					COP				
	3	6	9	12	15	3	6	9	12	15	0.5	1	1.5	2	3	3	6	9	12	15
<b>A</b>																				
<b>B</b>																				
<b>C</b>																				

\*Los espacios sombreados indican las mezclas que se elaboraron. Los espacios en blanco indican las mezclas que no se elaboraron

#### 2.4 ENVEJECIMIENTO ACELERADO DE ASFALTOS PUROS Y MEZCLAS ASFALTO-ADITIVO

Después de finalizar el calentamiento inicial para el acondicionamiento de los asfaltos puros y mezclados, se distribuyó el contenido del recipiente metálico en tres recipientes estándar para ensayo de envejecimiento acelerado y un recipiente estándar de penetración. Según la Norma ASTM D1754, el peso de material en cada recipiente para envejecimiento acelerado debe ser  $50 \pm 0,5$  gramos [57]. Estos recipientes se dejaron enfriar durante 30 minutos, con el fin de determinar el peso de asfalto o mezcla asfalto-aditivo que se depositó en cada uno, y así determinar posteriormente la pérdida de masa por evaporación de volátiles durante el calentamiento.

Luego, el material asfáltico se sometió a envejecimiento acelerado en película fina, según lo descrito en la Norma ASTM D1754, a 163°C durante 5 horas. Al final del ensayo de envejecimiento, que consiste en un calentamiento, se dejaron enfriar las muestras durante media hora a temperatura ambiente, dentro de desecadores, y se determinó el peso del material contenido en los recipientes. Las muestras envejecidas se calentaron nuevamente para que el contenido se tornara fluido, entonces se depositó en un recipiente de penetración, donde se homogenizó por agitación.

2.4.1 Evaluación de parámetros de envejecimiento en asfaltos puros y mezclas asfalto-aditivo: Con base en la Norma ASTM D5 se midió la penetración a 25°C de los asfaltos puros y de las mezclas asfalto-aditivo en su estado inicial y envejecido mediante el manejo de un penetrómetro marca Controls\*, modelo B101/BZ con controlador automático de tiempo. Estas muestras se almacenaron para análisis posteriores. Para cada uno de los asfaltos y de las mezclas de asfalto con aditivo se evaluaron la penetración retenida (PR) y la pérdida de masa (PM) después del envejecimiento TFOT, de acuerdo con las ecuaciones 1 (PR, ver sección 1.4.1) y 3 (PM, ver sección 1.4.3).

## 2.5 ANALISIS DE ASFALTOS PUROS Y MEZCLAS ASFALTO-ADITIVO POR ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER

Para esta parte de la etapa experimental se seleccionaron las muestras de las mezclas asfalto-aditivo con base en los resultados de máxima penetración retenida y mínima pérdida de masa. También se analizaron muestras de las mezclas en las que no se obtuvieron resultados satisfactorios de penetración retenida (PR), tales como las muestras de asfaltos A, B y C modificados con un 3% en peso de Hidroquinona en la mezcla total, con el fin de evaluar el efecto del aditivo en la estructura de los asfaltos. Adicionalmente se obtuvieron los espectros completos para tres de los cuatro aditivos empleados (cal hidratada, hidroquinona y copolímero). De cada muestra de mezcla seleccionada, se llevó a cabo el análisis IR para su estado inicial y envejecido aceleradamente.

Para llevar a cabo el análisis semicuantitativo de los cambios en los grupos funcionales, se prepararon muestras en solución, compuestas por 0.05 g de ligante puro o modificado en 1 ml de CS<sub>2</sub> que es el solvente normalmente

---

\* Laboratorio de Asfaltos. Grupo de Investigación en Asfaltos. Escuela de Ingeniería Química. UIS

utilizado, debido a que permite disolver los compuestos más pesados, como son los asfaltenos, carbenos y carboides [60]. Las especificaciones del CS<sub>2</sub> son las siguientes: marca MERCK; GR analítico IR; pureza 99.9%; peso molecular 76,14 g/mol; contenido máximo de sulfato (como SO<sub>4</sub>) 0.0002%, contenido máximo de sulfito (como SO<sub>2</sub>) máx. 0.00025. Esta solución se extendió sobre una celda de KBr, dejando evaporar el solvente para luego obtener el espectro en la región de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> y, a su vez, las absorbancias en los picos de interés.

El equipo que se utilizó para la obtención de los espectros de infrarrojo es un espectrofotómetro de Infrarrojo con Transformada de Fourier marca Nicolet Serie Avatar 360. La Tabla 11 contiene los asfaltos puros, así como las respectivas mezclas asfalto+aditivo que se analizaron por espectroscopía de infrarrojo. Los resultados relacionados con el análisis de los espectros IR se presentan posteriormente en el Capítulo 3. En la Figura 2 se ilustra la localización de las bandas típicas para el análisis de los espectros de infrarrojo de los asfaltos.

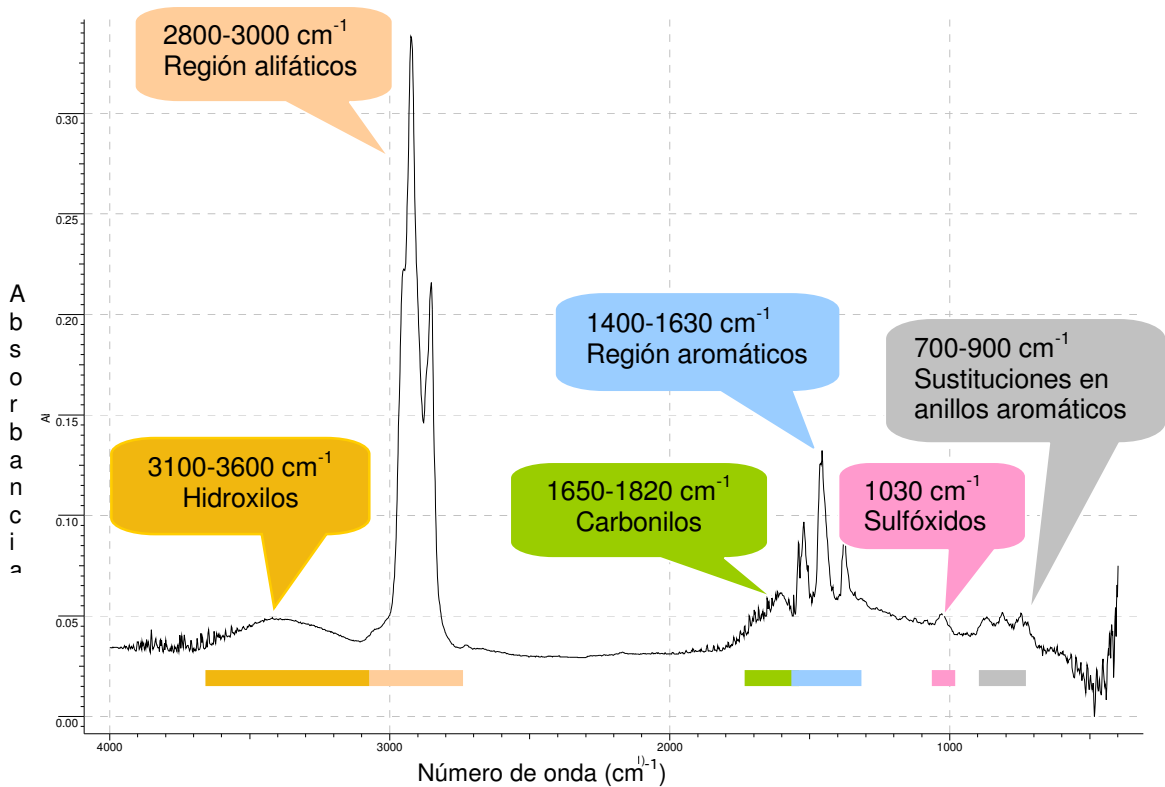
Con los resultados de espectroscopía de infrarrojo se determinaron los parámetros estructurales descritos en la sección 1.4.4. Debido a que el envejecimiento acelerado produce un cambio en la estructura de los asfaltos, sean puros o modificados, se consideró pertinente cuantificar este grado de variación con base en los valores de cada parámetro estructural antes y después del envejecimiento acelerado. Así, el grado de variación de cada parámetro estructural se determinó en forma análoga al cálculo del Índice de Envejecimiento, pero en forma de porcentaje (IE, ver sección 1.4.3, ecuación 4).

**Tabla 11.** Selección de mezclas para análisis por espectroscopía de infrarrojo

ADITIVO	TIPO DE ASFALTO		
	ASFALTO A	ASFALTO B	ASFALTO C
CAL HIDRATADA (CH)	---	B3CH	C3CH
		B6CH	C15CH
NEGRO DE HUMO (NH)	A3NH	B3NH	C3NH
	A15NH	B15NH	C15NH
HIDROQUINONA (H)	A3H	B3H	C3H
COPOLIMERO (COP)	A15COP	B15COP	---

Los espacios sombreados indican el asfalto o mezcla asfalto-aditivo que se analizó por IR

**Figura 2.** Asignación de picos en espectros de infrarrojo de asfaltos



Porcentaje de variación de un parámetro estructural:

$$PC = \left( \frac{P_{TFOT} - P_I}{P_I} \right) * 100 \quad (\text{Ecuación 6})$$

Donde

$PC$  = Porcentaje de cambio del parámetro estructural (comparación entre asfalto puro (o modificado) en su estado inicial y envejecido) [%].

$P_{TFOT}$  = Valor del parámetro estructural **después** del envejecimiento acelerado TFOT [adimensional].

$P_I$  = Valor del parámetro estructural **antes** del envejecimiento acelerado TFOT [adimensional].

Con estos resultados se analizó la influencia del tipo de aditivo en el porcentaje de cambio de los parámetros estructurales y grupos funcionales. Este análisis se dividió a su vez en los tres diferentes tipos de asfaltos empleados como objetos de investigación. También se establecieron algunas comparaciones entre los valores de los parámetros y grupos para asfaltos iniciales puros vs asfaltos iniciales modificados, así como para asfaltos envejecidos puros vs asfaltos envejecidos modificados. Estos resultados son presentados en el capítulo 3, sección 3.2.

## 2.6 ANALISIS DE ASFALTO B PURO Y MODIFICADO POR ESPECTROSCOPIA DE RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR DE $^{13}\text{C}$ Y $^1\text{H}$

Mediante esta técnica instrumental se analizaron las muestras de asfalto B puro y modificado con CH(6% en peso), NH(15% en peso) y H(3% en peso), en estado inicial y envejecido. Las muestras fueron disueltas en deuterocloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ) aproximadamente 10 mg de muestra por 15 ml de  $\text{CDCl}_3$ , usando tetrametil silano como referencia interna. No se utilizó relajante paramagnético. Los análisis fueron conducidos a 300 MHz. Se

obtuvieron los espectros RMN de  $^1\text{H}$  y  $^{13}\text{C}$  de las muestras seleccionadas. Los picos analizados se especifican a continuación:

Espectros RMN  $^1\text{H}$ :

- Región de desplazamiento de 2 a 5 ppm: Protones en posición  $\gamma$  y  $\beta$  con respecto al anillo aromático  $\text{H}(\beta+\gamma)$ . También  $\text{CH}_3$  en parafinas.
- Pico en el intervalo de desplazamiento de 7.2 a 7.8 ppm: átomos de hidrógeno en mono y di-aromáticos.
- Pico en el intervalo de desplazamiento de 0.5 a 1 ppm: indica la presencia de H en  $\text{CH}_3$  en posición  $\gamma$  (o más lejos) respecto de un anillo aromático; también indica la presencia de  $\text{CH}_3$  en parafinas.
- Picos entre 0,5 - 2,1 ppm: H en  $\text{CH}_2$  y CH en posiciones  $\beta$  y  $\beta^+$ ; de H en  $\text{CH}_3$  en posición  $\beta$  y en  $\text{CH}_2$  y CH en posición  $\beta$  (o más lejos) respecto de un anillo aromático, y de CH y  $\text{CH}_2$  en parafinas.

Espectros RMN  $^{13}\text{C}$ :

- Tripleta localizada en la región de desplazamiento de 77 a 78.2 ppm: correspondiente a átomos de carbono con átomos electronegativos en su vecindad.

## 2.7 CURVAS REOLOGICAS DE ASFALTO B PURO Y MODIFICADO

Se llevaron a cabo las determinaciones de las curvas reológicas (viscosidad dinámica vs temperatura) de las muestras de asfalto B puro y modificado con CH(6% en peso), NH(15% en peso) y H(3% en peso), en estado inicial y envejecido. Las determinaciones se realizaron en un viscosímetro rotacional Brookfield Thermosel\* DVII Modelo LV, de acuerdo con la Norma ASTM 4402. El intervalo de temperaturas fue entre 60 – 150°C. A partir de estos

---

\* Escuela de Ingeniería Química – Laboratorio de Reología y Mezclado.

datos se obtuvo también el índice de envejecimiento relativo (IE) para cada temperatura

La susceptibilidad térmica (VTS, Viscosity Thermal Susceptibility), que equivale a la pendiente de la gráfica del logaritmo de la viscosidad vs temperatura, se determinó mediante la Ecuación 5 [2, 69]:

## 2.8 COMPOSICION QUIMICA DE ASFALTO

Las muestras de asfalto B puro y modificado con CH, NH y H (las mismas muestras a las que se les determinaron curvas reológicas y análisis RMN) fueron fraccionadas por cromatografía líquida en columna empacada [59], usando la Norma ASTM D 4124.

Se determinaron los porcentajes de las cuatro fracciones genéricas siguiendo un procedimiento que implica la precipitación inicial de la fracción de asfaltenos por adición de 30 ml de n-hexano a una muestra de 0,5 g de asfalto (puro o modificado), seguido por la separación del filtrado en las fracciones de saturados, nafteno-aromáticos y polar-aromáticos (estos últimos también conocidos como resinas) en una columna cromatográfica de 40 cm de largo y 1 cm de diámetro interno, empacada previamente con sílica gel (esta sílica gel es sometida previamente a un proceso de activación durante 12h de calentamiento a 110°C en el horno). El procedimiento para llevar a cabo estas separaciones se describe en forma detallada en el Anexo I. Este fraccionamiento se llevó a cabo con el fin de establecer los cambios a nivel composicional y relacionarlos con los cambios a nivel estructural hallados a partir de los análisis FTIR y RMN, debido al envejecimiento acelerado TFOT.

Una relación importante para la calificación cuantitativa de la estabilidad coloidal de los asfaltos consiste en el Índice de Inestabilidad Coloidal ( $I_c$ ), que se halla con la Ecuación 2 (Ver sección 1.4.2) [11, 58].

## 2.9 PROCEDIMIENTO MARSHALL PARA DISEÑO DE MEZCLAS ASFALTICAS DENSAS EN CALIENTE, EMPLEANDO ASFALTOS MODIFICADOS CON ADITIVOS INHIBIDORES DE ENVEJECIMIENTO

Se prepararon mezclas en caliente (MDC-2) con los asfaltos puros B y C, y los asfaltos modificados B12CH, C12CH, B15NH, C15NH, B0.5H Y C0.5H. El porcentaje óptimo de asfalto se halló con base en los criterios sugeridos por el método [61, 70]. Con este porcentaje se calcularon los correspondientes valores de densidad bulk, estabilidad, flujo y porcentaje de vacíos, que, según la Norma INVIAS (Artículo 450-02) establece las condiciones de tráfico que puede resistir la mezcla construida con dichas especificaciones.

El agregado pétreo utilizado fue piedra de río, proveniente de la Planta de Pavimentos Andinos (Paviandi), la cual extrae el material del río Chicamocha. Para que el agregado cumpliera con las especificaciones de análisis de tamaño dadas por las Normas INVIAS, se utilizaron los porcentajes de tamaño indicados en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Granulometría para mezclas densas en caliente tipo MDC-2 (INVIAS Artículo 450)\*

TAMIZ		PORCENTAJE QUE PASA
Normal	Alternativo	MDC-2
25.0 mm	1"	-
19.0 mm	3/4"	100
12.5 mm	1/2"	80-100
9.5 mm	3/8"	70-88
4.75 mm	No.4	51-68
2.00 mm	No.10	38-52
425 µm	No.40	17-28
180 µm	No.80	8-17
75 µm	No.200	4-8

\* Para la Cal Hidratada y el Negro de Humo se descontó el contenido en peso de cada aditivo, del contenido en peso de material pasa 200 que debe tener la mezcla según la Norma, puesto que ambos aditivos actúan como material con tamaño de partícula menor que 75 µm.

### 3. ANALISIS DE RESULTADOS

#### 3.1 PENETRACIÓN RETENIDA Y PÉRDIDA DE MASA

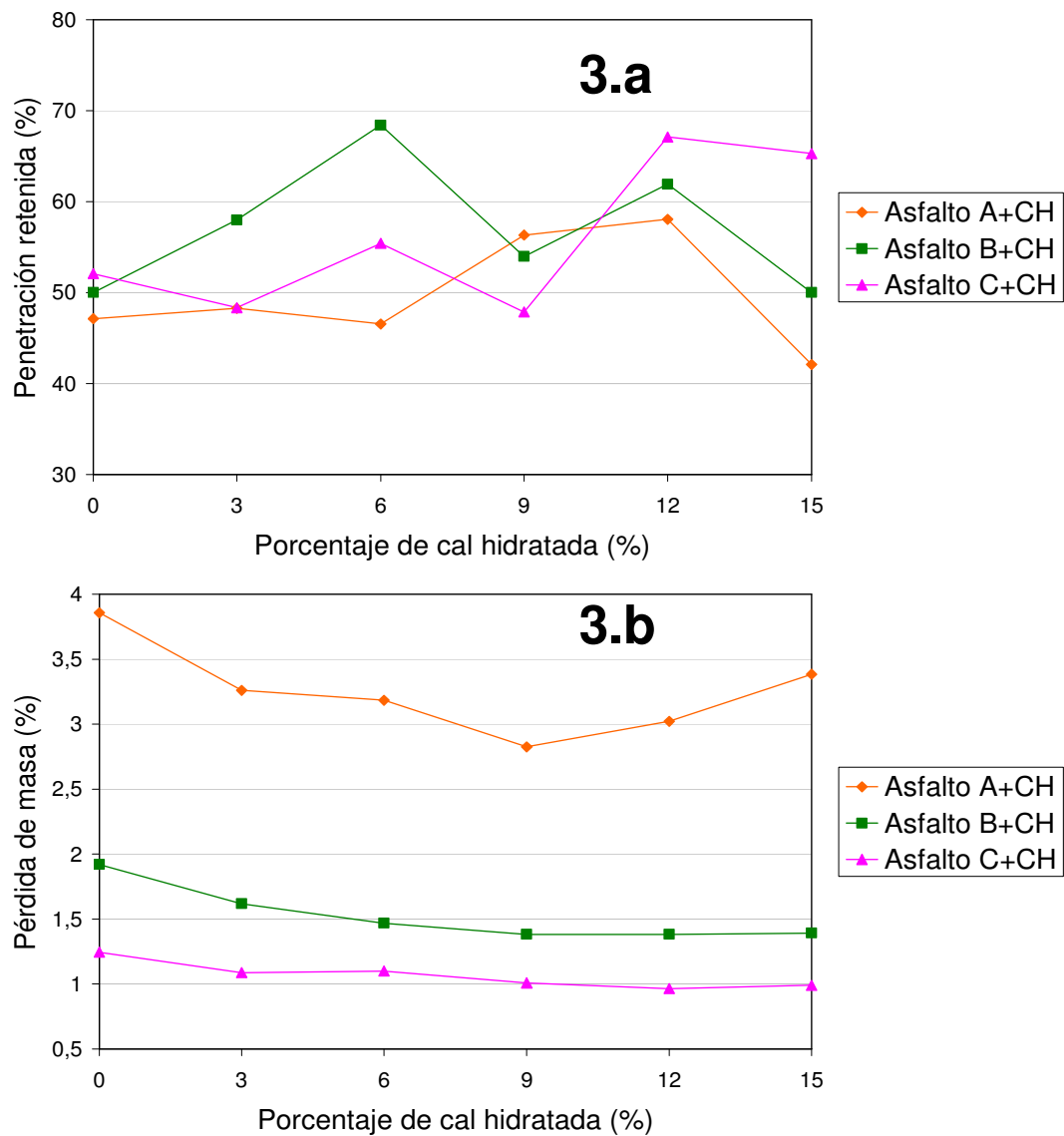
Los resultados de máxima penetración retenida (PR) y mínima pérdida de masa (PM) fueron los criterios para decidir cuáles fueron las mezclas asfalto-aditivo que sufrieron menor grado de envejecimiento después del ensayo de envejecimiento en película fina o TFOT. De esta manera se seleccionó el porcentaje (porcentaje en peso total de la mezcla asfalto-aditivo) que debía adicionarse de cada aditivo en cada uno de los tres asfaltos con el fin de inhibir el proceso de endurecimiento o envejecimiento termooxidativo, o la pérdida de compuestos livianos, con base en la comparación de los resultados obtenidos en los asfaltos modificados y los resultados obtenidos en los asfaltos puros, los cuales se tomaron como muestras patrón.

En la Figura 3.a se observan los resultados de penetración retenida en los asfaltos A, B y C puros y mezclados con diferentes porcentajes de cal hidratada (aditivo de tipo inorgánico). Se observa que los valores máximos de penetración retenida se obtuvieron en las mezclas A12CH (58%), B6CH (68.4%) y C12CH (65.2%). En cuanto a la pérdida de masa (Figura 3.b), los valores mínimos se observan en las mezclas A12CH (3%), B15CH (1.39%) y C15CH. De esta manera fue como se seleccionaron los porcentajes de aditivo CH para los análisis posteriores.

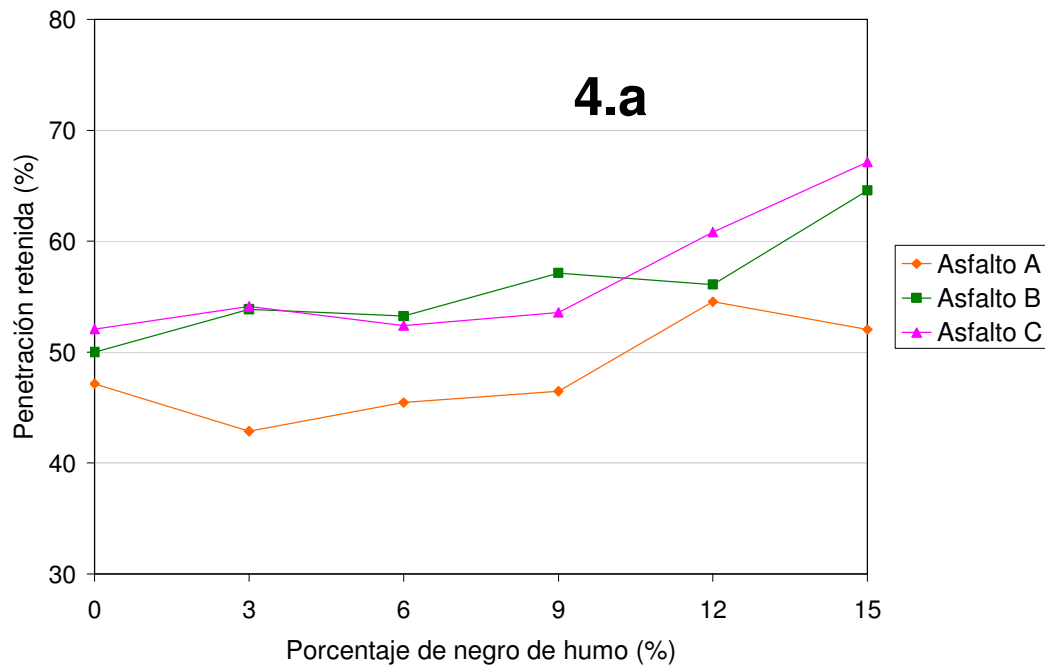
En la Figura 4.a se observa que mediante la adición de NH en porcentajes crecientes, aumenta la penetración retenida en la mayoría de las mezclas, aunque se observan ciertas disminuciones en la penetración retenida, como es el caso de las mezclas de asfalto A con 3 y 6% de aditivo NH, cuyos

valores de penetración retenida se encuentran por debajo del valor de penetración retenida del asfalto A puro.

**Figura 3. a)** Penetración retenida de las mezclas de asfaltos A, B y C con cal hidratada, después de TFOT. **b)** Pérdida de masa en las mezclas de asfaltos A, B y C con cal hidratada, después de TFOT.

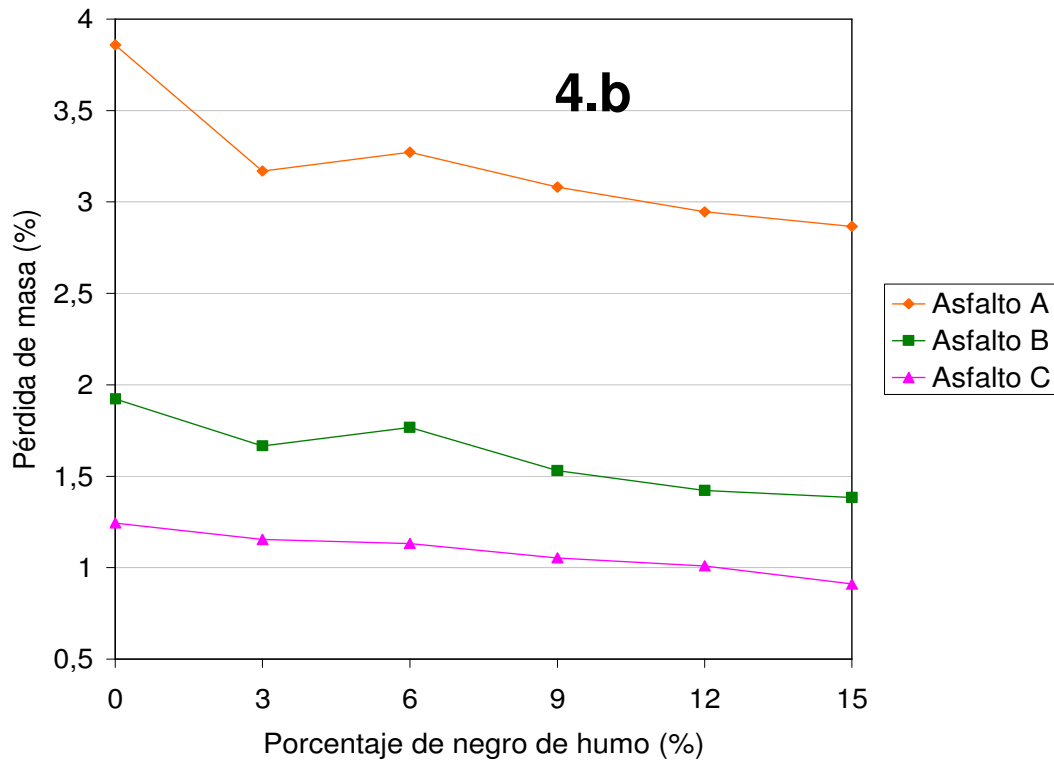


**Figura 4.a)** Penetración retenida de las mezclas de asfaltos A, B y C con negro de humo, después de TFOT.



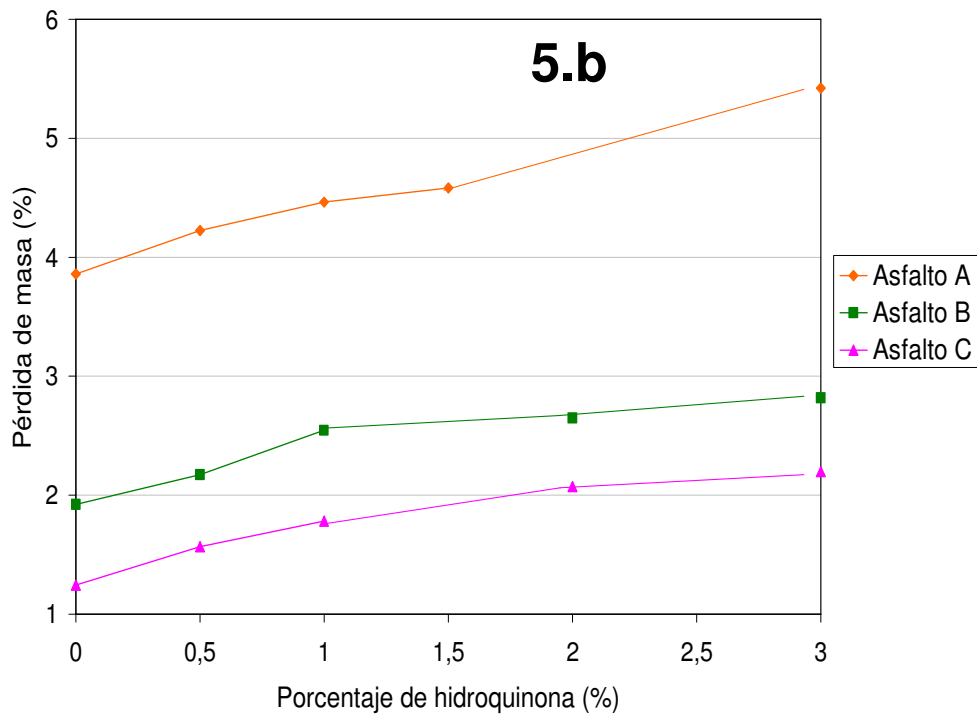
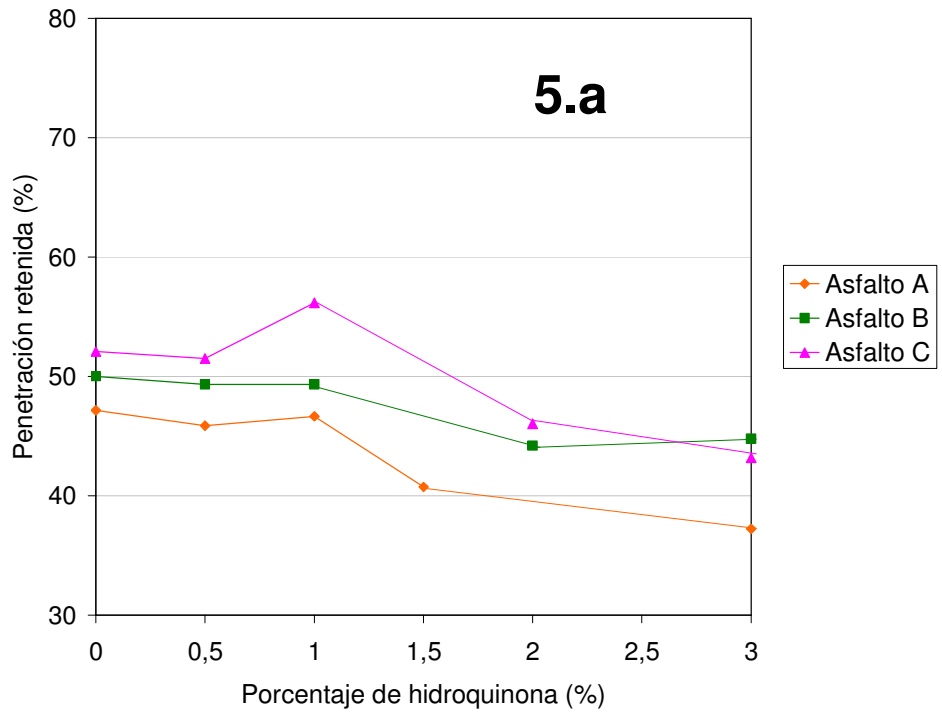
En la Figura 4.b se observa que la pérdida de masa disminuye en todas las mezclas de los asfaltos A, B y C con NH, respecto a los valores de pérdida de masa para cada uno de los asfaltos puros (PM = 3,85% en asfalto A; 1,92% en asfalto B; 1,24% en asfalto C – Ver Tabla 6). Debe tenerse en cuenta que el error de la prueba experimental está por debajo del 4%, y en algunos casos aislados alcanza un 5,2% de diferencia respecto al valor medio.

**Figura 4.b)** Pérdida de masa en las mezclas de asfaltos A, B y C con negro de humo, después de TFOT.



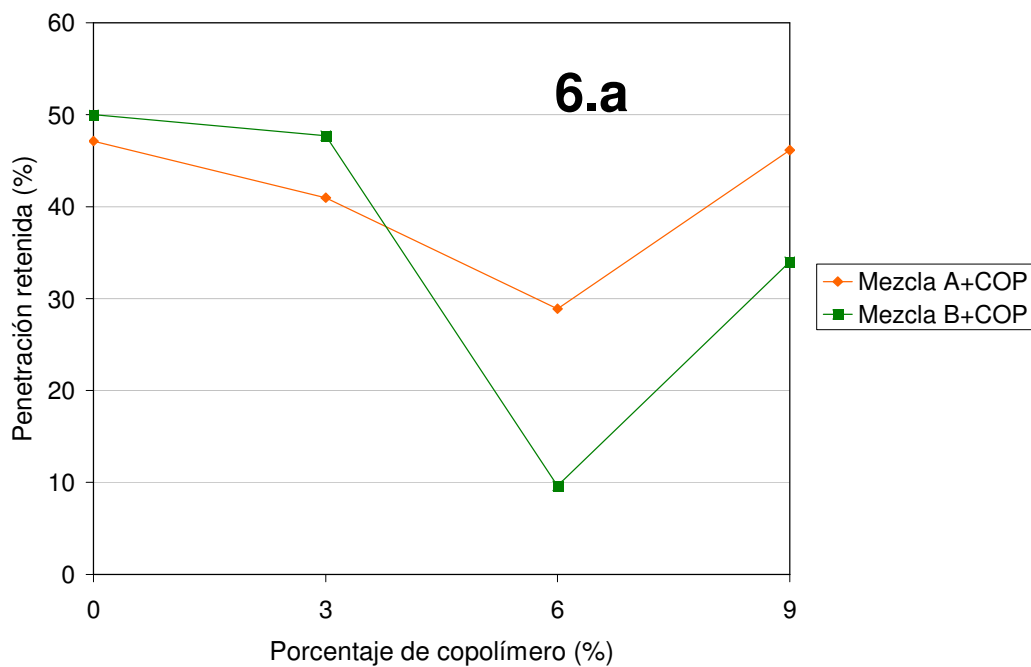
En la Figura 5.a se presentan los valores de penetración retenida para las mezclas de asfalto con hidroquinona (aditivo de naturaleza orgánica). De acuerdo con los resultados se observa que en comparación con los valores obtenidos para cada uno de los asfaltos puros, la presencia de la hidroquinona en las mezclas con los tres asfaltos disminuye la penetración retenida, mientras que la pérdida de masa aumenta (Figura 5.b).

**Figura 5.a)** Penetración retenida de las mezclas de asfaltos A, B y C con hidroquinona, después de TFOT. **b)** Pérdida de masa en las mezclas de asfaltos A, B y C con hidroquinona, después de TFOT.

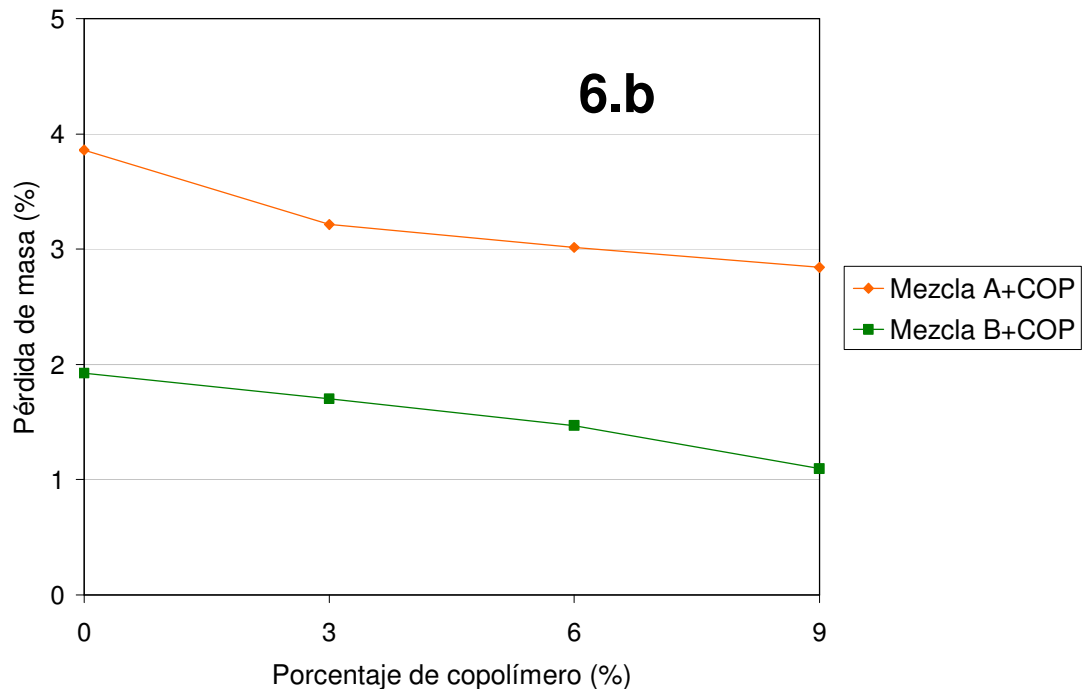


También se estudiaron las características del proceso de envejecimiento termooxidativo en mezclas de asfalto A y B con un copolímero tipo metacrilato. En las mezclas A6COP y B6COP se presenta un valor mínimo en la penetración retenida (Figura 6.a). La pérdida de masa disminuye (igual que con la CH en los asfaltos A y B, pero en mayor grado que el NH con asfaltos A y B) a medida que el porcentaje de copolímero aumenta hasta un 9% en peso de la mezcla asfalto-aditivo.

**Figura 6.a)** Penetración retenida de las mezclas de asfaltos A, B y C con copolímero, después de TFOT.



**Figura 6.b)** Pérdida de masa en las mezclas de asfaltos A, B y C con copolímero (COP), después de TFOT.



Los resultados de penetración retenida (PR) y pérdida de masa (PM) presentados sugieren que los asfaltos modificados con los aditivos CH, NH y COP manifiestan una mayor durabilidad que los asfaltos convencionales, porque en general, los cambios de penetración y masa después del envejecimiento acelerado son menores. Asimismo, se hace evidente que la caracterización inicial de un asfalto, sea puro o modificado no permite predecir la magnitud de los cambios a nivel macroscópico y molecular que tendrán lugar en los asfaltos durante su servicio, hecho que a su vez hace imposible estimar la durabilidad de un asfalto dado, o determinar qué aspectos contribuyen a la conservación o pérdida de sus propiedades iniciales.

El mejoramiento en la durabilidad de los asfaltos modificados en comparación con los asfaltos puros puede explicarse con base en la estructura coloidal del asfalto, que si bien tiende a tornarse más rígido bajo la

adición de un modificador, se observa que al mismo tiempo se favorece una distribución más adecuada de los componentes, mejorando así la dispersión coloidal, inhibiendo de esta manera los cambios moleculares drásticos que ocasionan la pérdida de las propiedades iniciales, en detrimento del material en sí, como de las composiciones en las que toma parte, tales como mezclas asfálticas, mantos asfálticos, pinturas asfálticas, etc.

La adición de modificadores particulados junto con la agitación mecánica y el calentamiento, resulta en una mejor dispersión en la estructura coloidal de los asfaltos, hecho que concuerda con trabajos previos, en donde se ha demostrado que el comportamiento y la estructura de los derivados del petróleo y sus derivados pueden ser regulados mediante tratamientos de diferente índole antes de su refinación [83].

De los anteriores resultados es posible afirmar que los métodos tradicionales para caracterización de asfaltos no permiten alcanzar un entendimiento profundo acerca del proceso de envejecimiento. El envejecimiento de los asfaltos, al igual que en muchos otros materiales, está regido por la forma como interactúan los compuestos que lo conforman. Los complejos mecanismos de reacción, de los cuales sólo se han logrado estudiar algunas aproximaciones, hacen necesario el uso de técnicas más sofisticadas para lograr una mejor comprensión del tipo de moléculas que juegan un rol importante durante la oxidación, y, en el caso de este estudio, entender cuáles cambios pueden resultar beneficiosos o perjudiciales cuando se emplean modificadores para aumentar la durabilidad. Es por esto que se recurrió a las técnicas de la química analítica, tales como la espectroscopía de infrarrojo (IR), resonancia magnética nuclear (RMN) y cromatografía líquida (LC), con las cuales se obtuvieron interesantes resultados que permitieron aportar un mayor entendimiento sobre el efecto de los diferentes aditivos utilizados en este estudio.

### 3.2 ANALISIS INFRARROJO CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR) DE LOS ASFALTOS PUROS Y MODIFICADOS

Los espectros de infrarrojo de cada uno de los asfaltos puros y modificados con cada uno de los cuatro aditivos (CH, NH, H y COP), en su estado inicial y después del envejecimiento TFOT, permitieron detectar la presencia de grupos funcionales característicos, y a su vez, determinar los parámetros estructurales correspondientes.

Tomando los mayores valores de penetración retenida como criterio principal de disminución del proceso envejecimiento, se seleccionaron las mezclas asfalto-aditivo para ser analizadas mediante espectroscopía de infrarrojo.

Con base en la intensidad de absorción de varios picos representativos se calcularon los parámetros estructurales reportados en la Tabla 13, que comprenden el Factor de aromaticidad o Aromaticidad Relativa (Fa), el Grado de Condensación Aromática (GCA), el Grado de Disustitución en anillos aromáticos (GD), el Grado de Sustitución aromática(GSA) y el Grado de Ramificación (GR) – Ver Sección 1.4.4. También se reportan las intensidades de absorción de los picos correspondientes a los grupos funcionales hidroxilo (-OH) y sulfóxido (S=O), mientras que para los grupos carbonilo (C=O) se reportan las áreas de pico. Estos grupos funcionales pueden servir como indicadores del proceso de envejecimiento termooxidativo resultante de las reacciones de diferentes compuestos que constituyen los asfaltos con el oxígeno (O<sub>2</sub>) del aire y que resultan en la formación de ácidos carboxílicos, acetonas, alcoholes, aldehídos, ésteres y sulfóxidos, entre otros compuestos oxigenados.

**Tabla 13.** Parámetros estructurales calculados y valores de intensidad en bandas espectrales de infrarrojo (IR) correspondientes a grupos funcionales, para asfaltos puros y con aditivos, en su estado inicial y envejecido en TFOT (Método línea base)

Asfalto o mezcla*	PARAMETROS ESTRUCTURALES					GRUPOS FUNCIONALES		
	Fa	GCA	GD	GSA	GR	Area C=O**	Intensidad S=O	Intensidad -OH
AI	0.3408	1.0877	1.0000	1.0877	0.6704	0.49	0.0403	0.0219
AE	0.4556	1.0187	0.9836	1.0356	0.7247	0.35	0.0457	0.0386
A3NHI	0.4615	1.1101	1.0440	1.0633	0.7092	0.44	0.0339	0.0403
A3NHE	0.5221	1.0769	1.0455	1.0301	0.7418	0.29	0.0304	0.0326
A15NHI	0.6653	1.0630	1.0303	1.0318	0.8354	0.63	0.0417	0.0493
A15NHE	0.5302	1.1574	1.0851	1.0667	0.7684	0.58	0.0251	0.0268
A3HI	0.4349	1.0667	1.0200	1.0458	0.6841	0.62	0.0313	0.0385
A3HE	0.3623	1.1153	1.0847	1.0281	0.6807	0.45	0.0312	0.027
A15COPI	0.4511	1.0000	1.1022	0.9073	0.7031	1.78	0.0411	0.0478
A15COPE	0.3347	1.0000	1.1449	0.8734	0.6793	1.21	0.0407	0.0242
BI	0.4780	1.0000	0.9574	1.0444	0.7358	0.47	0.0563	0.0495
BE	0.4644	1.0483	1.0241	1.0236	0.7076	0.47	0.0509	0.0484
B3CHI	0.3156	1.0749	1.0749	1.0000	0.6240	0.32	0.033	0.0296
B3CHE	0.4447	1.0502	1.0251	1.0245	0.6966	0.38	0.03	0.0314
B6CHI	0.4074	1.0290	0.9674	1.0637	0.6663	0.77	0.0276	0.0463
B6CHE	0.4793	1.0461	1.0106	1.0351	0.7067	0.32	0.0301	0.0358
B3NHI	0.3582	1.1615	1.0833	1.0721	0.6920	0.31	0.0208	0.0184
B3NHE	0.3848	1.0795	1.0241	1.0541	0.6841	0.3	0.0415	0.0393
B15NHI	0.5369	1.0187	0.9836	1.0357	0.7839	0.41	0.0456	0.0447
B15NHE	0.5022	1.0425	0.8925	1.1681	0.7691	0.22	0.044	0.04
B3HI	0.4286	1.0767	0.9633	1.1176	0.7106	0.29	0.0293	0.0306
B3HE	0.5029	1.0678	1.0894	0.9801	0.7215	0.3	0.0361	0.043
B15COPI	0.5027	1.0427	1.0427	1.0000	0.7557	1.37	0.044	0.0457
B15COPE	0.3347	1.0000	1.1449	0.8734	0.6773	2.84	0.0355	0.0242
CI	0.4698	1.0270	1.0000	1.0270	0.7183	0.32	0.0419	0.036
CE	0.1186	1.0530	1.0530	1.0000	0.2070	0.81	0.0427	0.0365
C3CHI	0.6273	1.0620	0.9775	1.0865	0.7347	0.75	0.0384	0.0585
C3CHE	0.5251	1.0189	0.9798	1.0399	0.7461	0.47	0.0742	0.073
C15CHI	0.3609	0.9167	0.8375	1.0945	0.6762	0.36	0.0233	0.0246
C15CHE	0.3402	1.0743	0.9257	1.1606	0.6473	0.28	0.0289	0.0261
C3NHI	0.3968	1.0652	1.0000	1.0652	0.6727	0.61	0.0386	0.0387
C3NHE	0.3281	1.0613	0.9666	1.0980	0.6260	0.46	0.0359	0.0257
C15NHI	0.5387	1.0842	0.9842	1.1016	0.7771	0.4	0.0429	0.0405
C15NHE	0.4990	1.0919	1.0219	1.0685	0.7548	0.21	0.0533	0.0459
C3HI	0.4457	1.1652	1.0000	1.1652	0.7018	0.42	0.0364	0.0373
C3HE	0.4850	1.0241	1.0000	1.0241	0.7125	0.32	0.0489	0.047

Las celdas sombreadas corresponden a los resultados para asfaltos puros A, B y C.

\*Los nombres abreviados indican lo siguiente: La primera letra corresponde al tipo de asfalto (A, B ó C. Si hay un número intermedio, éste indica el porcentaje en peso del aditivo en la mezcla asfalto-aditivo. La letra final indica, si es I, que el asfalto puro o modificado está en su estado inicial, y si es E, que el asfalto puro o modificado está en su estado envejecido aceleradamente en TFOT.

\*\*El valor indicado corresponde al área del espectro en el intervalo 1820-1650cm<sup>-1</sup>

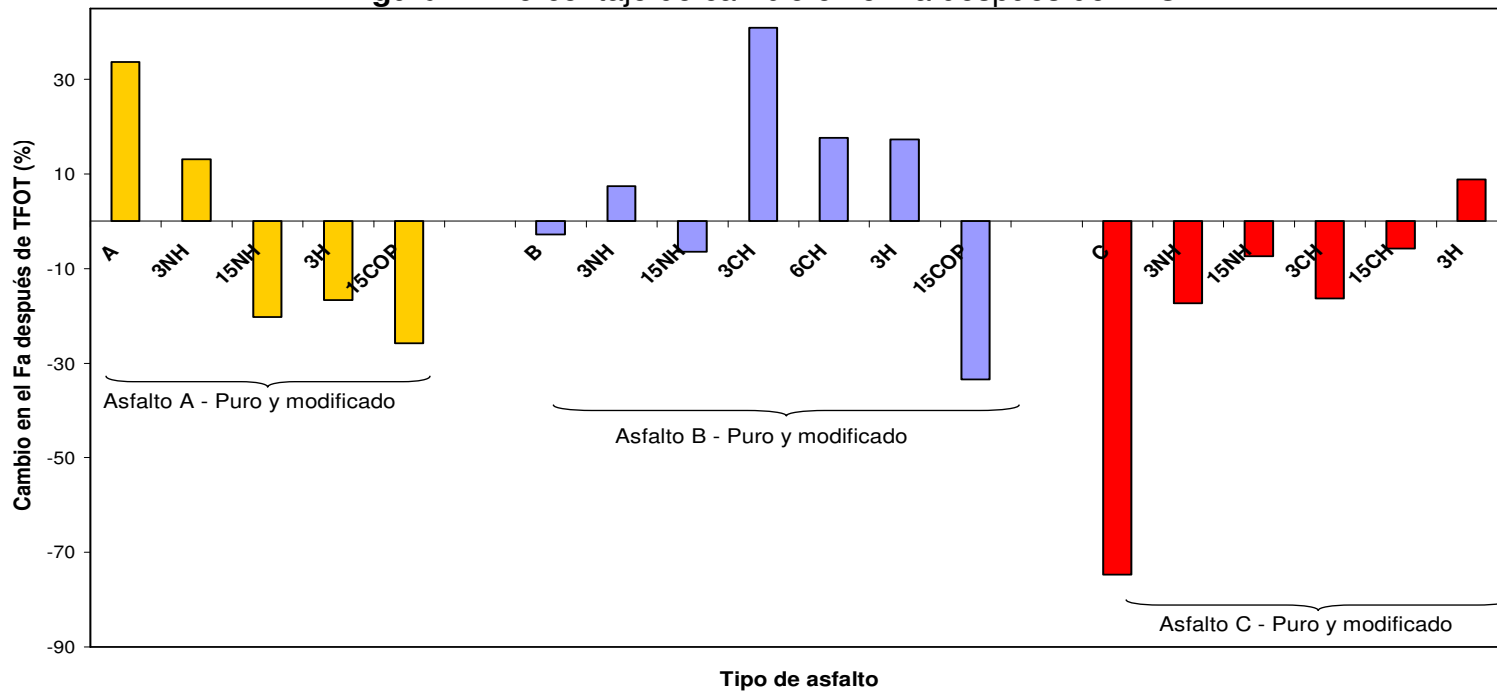
Fa:Factor de aromaticidad; GCA:Grado de Condensación Aromática; GD:Grado de Disustitución aromática; GSA:Grado de Sustitución Aromática; GR:Grado de Ramificación; C=O:Área de pico carbonilos; S=O: Intensidad de pico sulfóxidos; OH: Intensidad de pico hidroxilos.

Con la Ecuación 6 se calcularon los Porcentajes de Cambio (PC) en los parámetros estructurales básicos después del ensayo de envejecimiento acelerado en película fina (TFOT). De esta manera se establecieron comparaciones entre los asfaltos puros y los modificados después del ensayo TFOT, y se identificaron los posibles efectos químicos que tienen los aditivos modificadores sobre los asfaltos a nivel estructural.

En la Figura 7 se compara el cambio porcentual del Factor de aromaticidad después del ensayo TFOT, respecto a los tres asfaltos A, B y C, puros y modificados con los aditivos CH, NH, H y COP. Los resultados sugieren que en el asfalto A puro, el cambio en el Fa después de TFOT es mayor que en las mezclas de asfalto A con los aditivos NH, H y COP; para el asfalto B puro, el cambio en el Fa después de TFOT es menor que en las mezclas de asfalto B con los aditivos NH, CH y H, mientras que en la mezcla de asfalto B15COP dicho cambio es mayor. El cambio en el Fa del asfalto C puro es menor que en las mezclas de asfalto C con los aditivos NH, H y CH. Esta tendencia indica que los aditivos posiblemente promueven la formación de compuestos aromáticos durante el proceso de envejecimiento, especialmente los que constituyen la fracción de polar aromáticos o resinas.

En la Sección 1.4.2, ecuación 2, se definió el Índice de inestabilidad coloidal (Ic) como la relación entre la suma de los porcentajes de asfaltenos y saturados, sobre la suma de los porcentajes de nafteno aromáticos y polar aromáticos (o resinas). Entonces, un aumento en las resinas contribuye a que el valor del Ic sea menor, por lo que es posible afirmar que un efecto producido por los aditivos es contribuir a equilibrar la composición del asfalto, hecho que favorece la estabilidad tanto a nivel molecular como macroscópico.

**Figura 7. Porcentaje de cambio en el Fa después de TFOT**



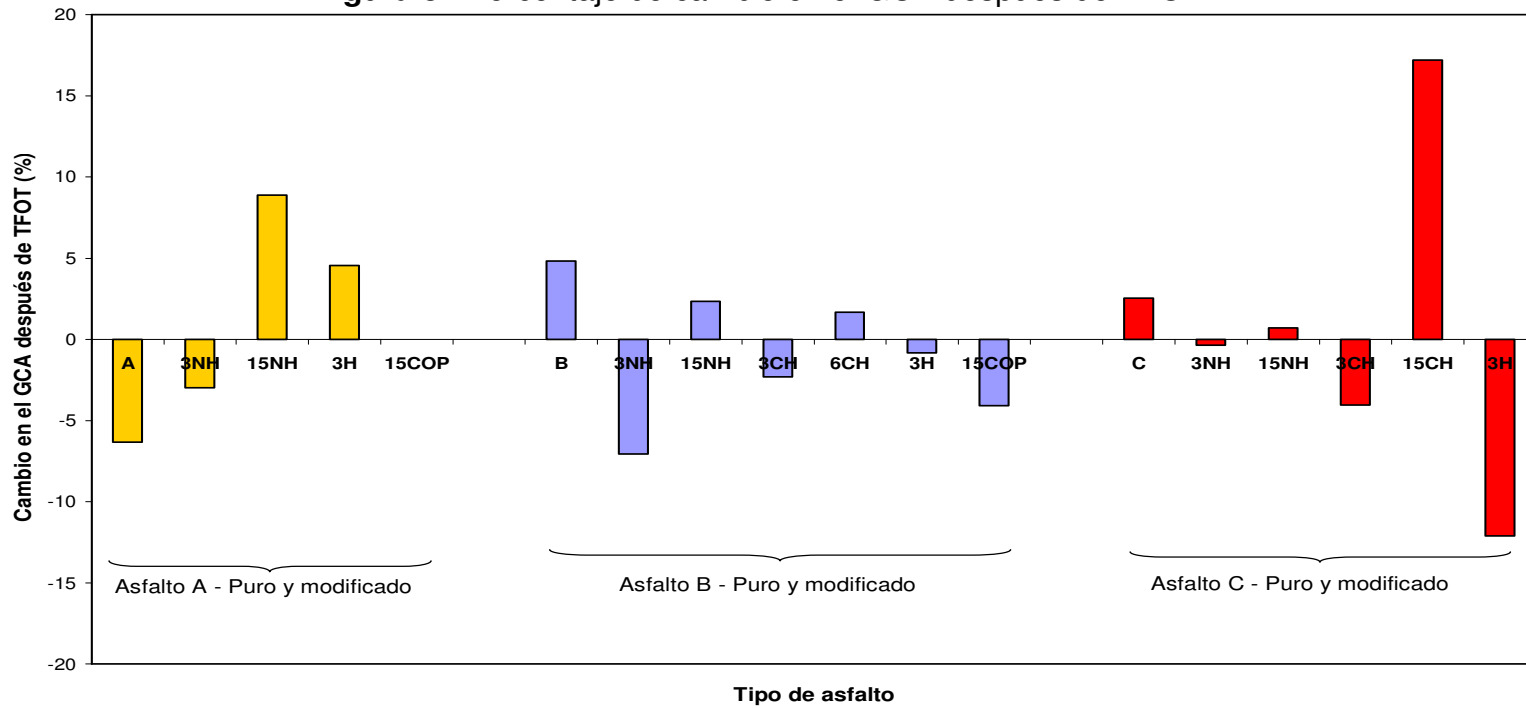
Convención de colores = Amarillo: Asfalto A puro y modificado; Azul: Asfalto B puro y modificado; Rojo: Asfalto C puro y modificado. La primera barra de cada conjunto corresponde al asfalto puro

Un resultado significativamente destacado es la tendencia que presenta el GCA después de TFOT, la cual es contraria a la tendencia manifestada por el Fa (Ver Figura 8). El cambio en el Grado de Condensación Aromática después del envejecimiento TFOT es menor en los asfaltos B y C modificados con los cuatro aditivos (a excepción de la mezcla C15CH) en comparación con los asfaltos B y C puros, mientras que para el asfalto A puro, el cambio en el GCA después del TFOT es mayor que para las mezclas de asfalto A con los aditivos NH, H y COP.

Para explicar la importancia del hallazgo descrito, debe tenerse en cuenta que la fracción de asfaltenos está relacionada con el envejecimiento de los asfaltos debido a que es la responsable de contribuir a que el material se torne más rígido y frágil, llevando finalmente a las fallas macroscópicas. Esta fracción de asfaltenos está constituida principalmente por estructuras aromáticas policondensadas, que son el resultado de reacciones de condensación entre anillos aromáticos. Así, se puede esperar que a mayor formación de estructuras policondensadas, sea también mayor la formación de asfaltenos.

Al encontrar que los aditivos disminuyen la formación de estructuras aromáticas policondensadas, se encuentra una evidencia muy satisfactoria sobre el efecto inhibitor de envejecimiento que tienen los aditivos en los asfaltos.

**Figura 8. Porcentaje de cambio en el GCA después de TFOT**



Convención de colores = Amarillo: Asfalto A puro y modificado; Azul: Asfalto B puro y modificado; Rojo: Asfalto C puro y modificado. La primera barra de cada conjunto corresponde al asfalto puro.

Estos resultados indican que el cambio en el Fa después del envejecimiento acelerado TFOT es inversamente proporcional al cambio en el GCA después del envejecimiento acelerado TFOT, y también sugieren en general que bajo la influencia de los aditivos, a medida que se forman compuestos aromáticos se inhibe la formación de estructuras aromáticas policondensadas.

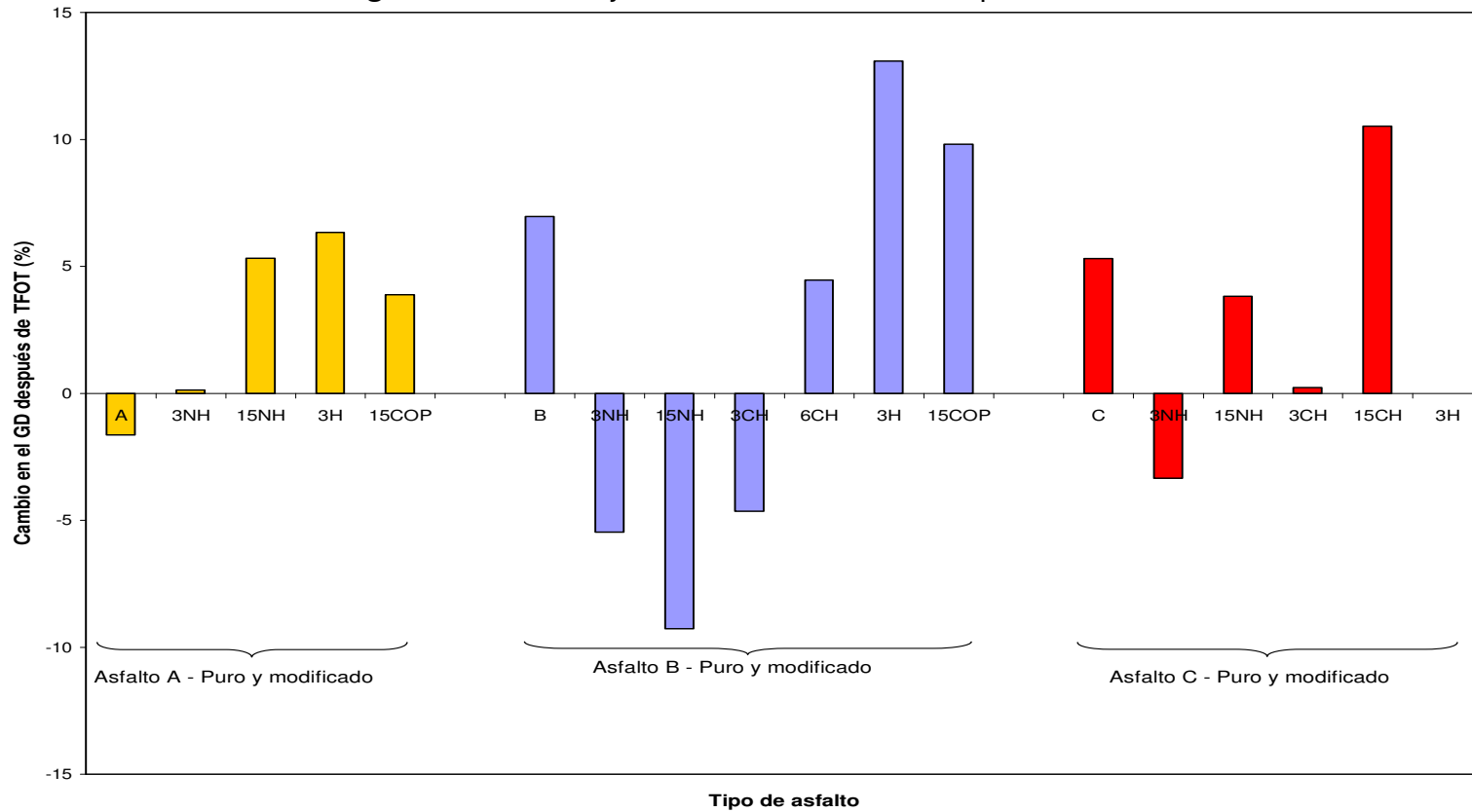
En la Figura 9 se compara el cambio en el Grado de Disustitución Aromática (GD) después del envejecimiento, entre asfaltos puros y modificados. Nuevamente, la tendencia que se observa en el grupo del asfalto A puro y modificado, es inversa a la tendencia observada en los grupos de los asfaltos B y C puros y modificados. En las mezclas de asfalto A con los aditivos NH, H y COP se favorece la disustitución aromática durante el envejecimiento, en comparación con el asfalto A puro. En las mezclas de los asfaltos B y C con los aditivos NH y CH se inhibe la disustitución aromática durante el envejecimiento, en comparación con el asfalto B puro (a excepción de la mezcla C15CH, en la cual el cambio en el GD es mayor que en el asfalto C puro).

La Figura 10 ilustra el porcentaje de cambio que se manifiesta en el área del pico de compuestos carbonilo después del envejecimiento TFOT en asfaltos puros y modificados. En el grupo del asfalto C puro y modificado con los aditivos CH, NH y H es evidente que los aditivos inhiben la formación de compuestos oxigenados durante el envejecimiento. En las mezclas B15NH y B6CH se inhibe la formación de compuestos oxigenados, mientras que en la mezcla B15COP éstos compuestos se manifiestan en mayor proporción, debido al grupo metacrilato del copolímero.

También se compararon entre sí los cambios porcentuales de los parámetros estructurales después de TFOT, para encontrar relaciones que pudieran aportar explicaciones adicionales al comportamiento general de los asfaltos,

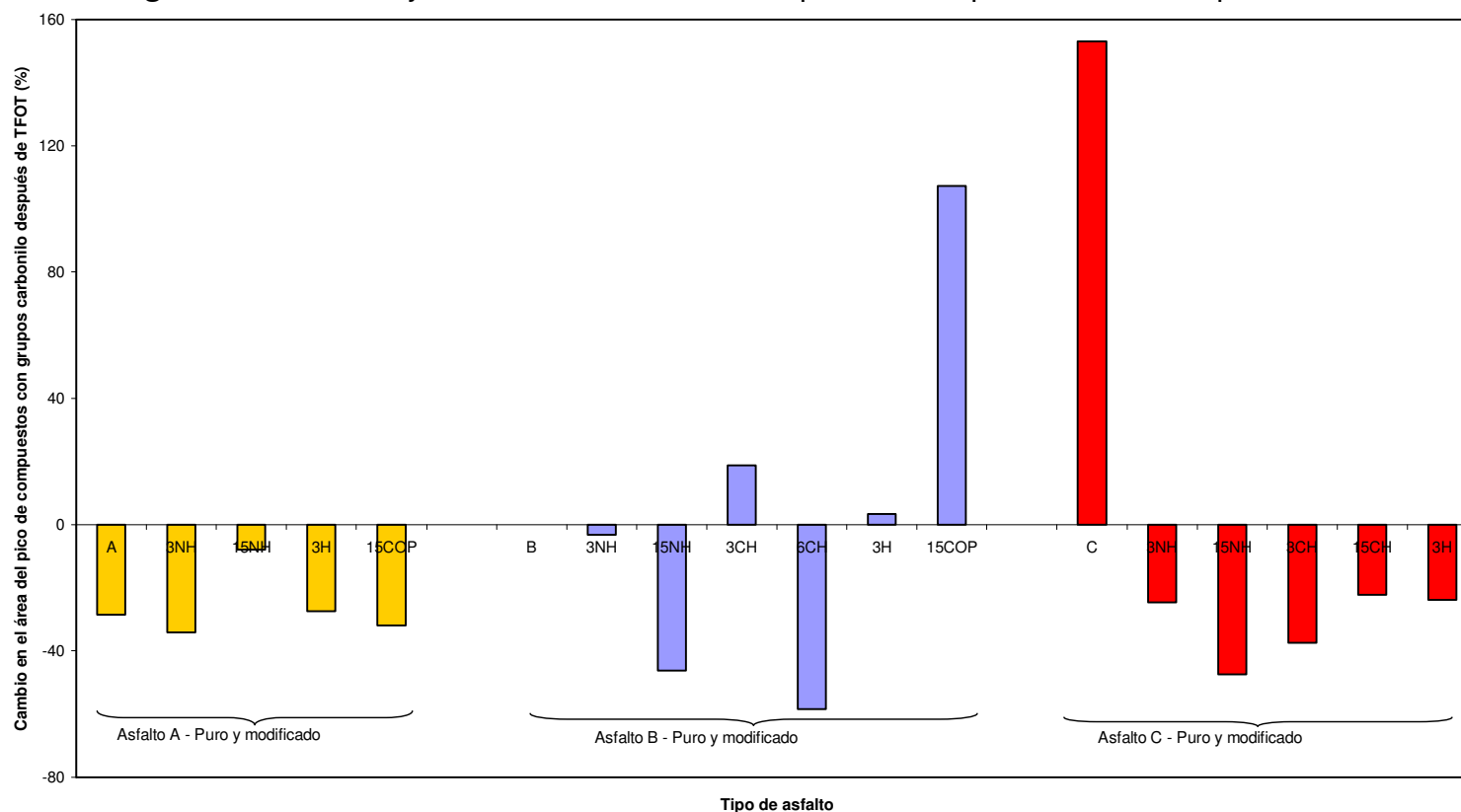


**Figura 9.** Porcentaje de cambio en el GD después de TFOT



Convención de colores = Amarillo: Asfalto A puro y modificado; Azul: Asfalto B puro y modificado; Rojo: Asfalto C puro y modificado. La primera barra de cada conjunto corresponde al asfalto puro.

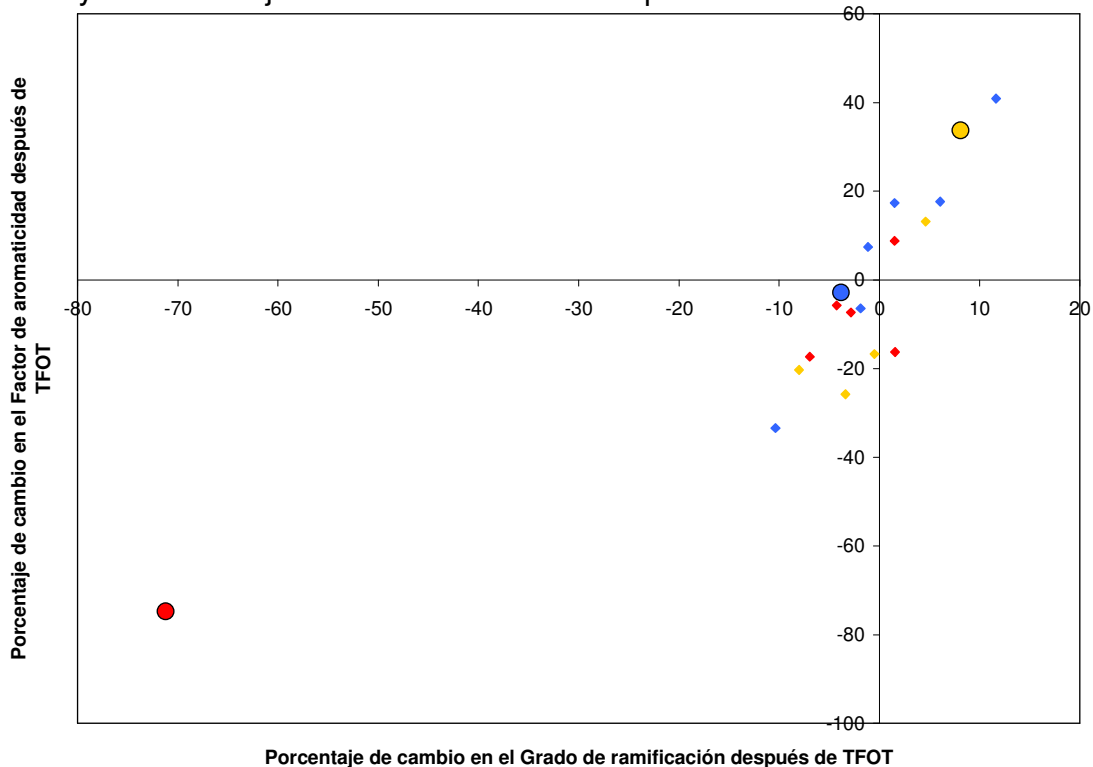
**Figura 10.** Porcentaje de cambio en al área del pico de compuestos C=O después de TFOT



Convención de colores = Amarillo: Asfalto A puro y modificado; Azul: Asfalto B puro y modificado; Rojo: Asfalto C puro y modificado. La primera barra de cada conjunto corresponde al asfalto puro.

sean puros o modificados. Se obtuvo una correlación definida al graficar el porcentaje de cambio en el Fa después de TFOT versus el porcentaje de cambio en el GR después de TFOT (Ver Figura 11), lo que sugiere, junto con los resultados anteriores que, a medida que se forman nuevos compuestos aromáticos debido al envejecimiento (de acuerdo con el mecanismo propuesto, estos compuestos se localizan, en su orden, en las fracciones de asfaltenos, resinas y nafteno-aromáticos), se favorece la ramificación de los compuestos alifáticos que constituyen el medio dispersante.

**Figura 11.** Correlación entre el Porcentaje de cambio en el Fa después de TFOT y el Porcentaje de cambio en el GR después de TFOT



Convención de colores: Amarillo = asfalto A puro y modificado; Azul = asfalto B puro y modificado; Rojo = asfalto C puro y modificado. Los puntos redondos resaltados corresponden a los asfaltos puros A (amarillo), B (azul) y C (rojo)

De estos resultados, junto con los resultados de composición química es posible afirmar que los aditivos (junto con la agitación y el calentamiento) favorecen una estructura coloidal más equilibrada (los Índices de inestabilidad coloidal  $I_c$  son menores en los asfaltos modificados que en los asfaltos puros), gracias a la dispersión de las moléculas más pesadas (asfaltenos). De esta manera, aunque se formen moléculas de asfaltenos por el envejecimiento (de acuerdo con los resultados de composición química), lo que determinará la estabilidad estructural del asfalto, y por tanto su comportamiento, será el grado de dispersión de los mismos.

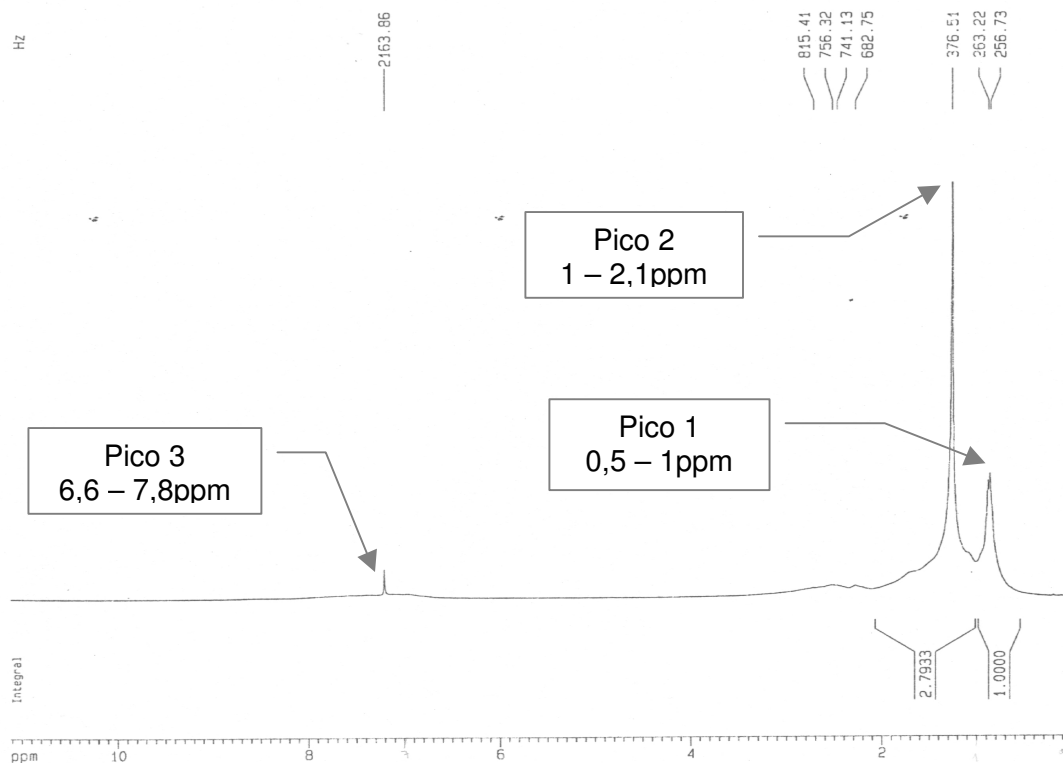
### 3.3 RESONANCIA MAGNETICA NUCLEAR (NMR $^1\text{H}$ Y $^{13}\text{C}$ ) DEL ASFALTO B PURO Y MODIFICADO CON LOS ADITIVOS CH, NH Y H.

Para ampliar la información obtenida con el análisis infrarrojo sobre la acción de los aditivos seleccionados como modificadores del proceso de envejecimiento del asfalto B, el cual es obtenido por refinación, con el mayor volumen de producción en el país.

Se obtuvieron los espectros mediante la técnica de Resonancia Magnética Nuclear, cuyos resultados proporcionaron información detallada acerca del tipo de estructuras presentes en la sustancia analizada. Las muestras analizadas fueron el asfalto B puro y sus respectivas mezclas con los aditivos CH, NH y H, en estado inicial y envejecido.

La Figura 12 representa el espectro obtenido por Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN) de la muestra de asfalto B puro, en su estado inicial sin envejecer. Por simple visualización se detectan tres picos, cuyo análisis se describe en las Tablas que se mencionan a continuación.

**Figura 12.** Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN) del asfalto B puro no envejecido\*.



\*En el eje X está representado el desplazamiento químico, en unidades de partes por millón (ppm). En el eje Y está representada la Frecuencia correspondiente a cada pico, en unidades de Hertz (Hz).

En la Tabla 14 se reportan los desplazamientos químicos de los picos detectados en los espectros de Resonancia Magnética Nuclear de protón ( $^1\text{H}$  RMN) con la correspondiente identificación del tipo de protones en posición  $\gamma$  y  $\beta$  y  $\text{CH}_3$  en parafinas que resuena dentro de la estructura química estudiada. En Tabla 15 se presentan los valores de la integración de los picos correspondientes a la resonancia  $^1\text{H}$  RMN, en la región de desplazamiento químico de 2 a 5 ppm.

**Tabla 14.** Asignación de tipos de hidrógeno para los picos de desplazamiento de  $^1\text{H}$  RMN para el asfalto B puro y mezclado con los aditivos CH, NH y H, en sus estados inicial y envejecido en TFOT [27]

Asfalto o mezcla	PICO No. (Ubicación – ppm)		
	1	2	3
BI*	0.8533 ; 0.8774	1.2550	7.2128
BE	0.8560 ; 0.8782	1.2559	7.2295
B6CHI**	0.9176 ; 0.9397	1.3174	7.2826
B6CHE	0.9092 ; 0.9312	1.3094	7.2839
B15NHI	0.9061 ; 0.9289	1.3061	7.2859
B15NHE	0.8370 ; 0.8596	1.2368	7.2121
B3HI	0.9358 ; 0.9575	1.3342	7.2880
B3HE	0.9039 ; 0.9264	1.3038	7.2849
Rango de desplazamiento químico (ppm)	0.5 – 1 0.5 – 1.1	1.0 – 1.9 1.1 – 2.1	7.2 – 7.8 6.6 – 7.25
Asignación	H en $\gamma$ -CH <sub>3</sub> o lejos de un anillo aromático. También CH <sub>3</sub> en parafinas	H en $\beta$ y $\beta^+$ CH <sub>2</sub> y CH. H en $\beta$ -CH <sub>3</sub> y en CH <sub>2</sub> y $\beta$ -CH y más lejanos de un anillo aromático. También CH y CH <sub>2</sub> en parafinas	H diaromático y H monoaromático

\*Las letras I y E al final, indican el estado del asfalto o mezcla asfalto+aditivo; I=estado inicial; E=estado envejecido en TFOT.

\*\*Los números indican el porcentaje de aditivo que se adicionó a la mezcla asfalto+aditivo (porcentaje en peso total de la mezcla asfalto+aditivo).

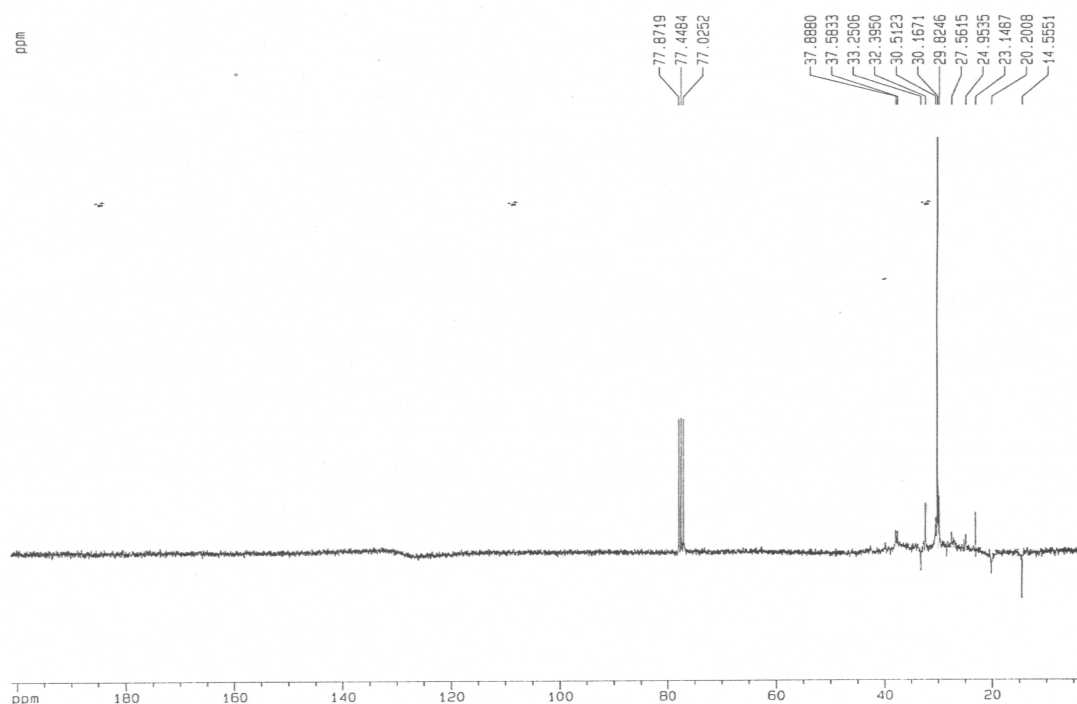
**Tabla 15.** Integración en espectro  $^1\text{H}$  RMN del asfalto B puro y mezclado con los aditivos CH, NH y H, en sus estados inicial y envejecido en TFOT (picos 1 y 2)

Asfalto o mezcla de asfalto+aditivo	Protones en posición $\gamma$ y $\beta$ con respecto al anillo aromático H( $\beta+\gamma$ ) y también CH <sub>3</sub> en parafinas
BI	3.7933
BE	3.9878
B6CHI	3.6092
B6CHE	3.5860
B15NHI	3.9552
B15NHE	3.8268
B3HI	2.8843
B3HE	3.5594

El resultado más notorio de la integración de los picos 1 y 2 indica que la hidroquinona favorece la formación de compuestos aromáticos con sustituciones alifáticas, los cuales son susceptibles de ser oxidados.

La Figura 13 corresponde al espectro de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  para una muestra de asfalto B envejecido aceleradamente en película fina (TFOT). En la Tabla 16 se reporta la presencia de los picos de desplazamiento químico en los espectros de  $^{13}\text{C}$  RMN con base en las regiones más amplias.

**Figura 13.** Espectro de Resonancia Magnética Nuclear de  $^{13}\text{C}$  para el asfalto B envejecido en película fina (TFOT)\*



\*Tanto el eje X como el eje Y las escalas están en unidades de partes por millón (ppm)

**Tabla 16.** Picos presentes en los espectros  $^{13}\text{C}$  RMN del asfalto B puro y mezclado con los aditivos CH, NH y H, en sus estados inicial y envejecido

Desplazamiento químico (ppm)	BI	BE	B6CHI	B6CHE	B15NHI	B15NHE	B3HI	B3HE
77 – 78.2								
25 – 60								
37 – 60								
32 – 43								
25 – 50								
22.5 – 37								
10 – 24								
29 – 30								
32.1 – 54.2								
31.5 – 32.6								
30.8 – 32.1								
26.9 – 30.8								
24 – 27.5								
18 – 24								
22.5 – 24								
22.5 – 23.5								
20.5 – 22.5								
20.4 – 21.9								
18 – 22.5								
18 – 20								
14.3 – 17.2								
11 – 15								
8.5 – 14.3								
13 – 15								

Espacios sombreados=Presencia del pico en el rango de desplazamiento citado. Espacios en blanco= ausencia del pico e el rango de desplazamiento citado

Se observó que antes y después del envejecimiento, los espectros de las muestras de asfaltos puros y mezclados con aditivos contienen básicamente los mismos picos, a excepción de la mezcla B3HI, en la que se manifiesta la presencia de  $\alpha\text{-CH}_3$  no protegidos por grupos adyacentes, los cuales desaparecieron después del envejecimiento (desplazamiento químico: 20.5-22.5 ppm y 20.4-21.9 ppm). Este resultado indica que en el asfalto modificado inicial posiblemente se encontraban presentes cadenas alifáticas sin grupos funcionales, asociadas a anillos aromáticos. La desaparición del pico entonces indica que después del envejecimiento éstas cadenas poseen grupos funcionales adyacentes, lo cual se debe probablemente a que reaccionaron con el oxígeno durante el ensayo de envejecimiento acelerado.

En las mezclas B15NHI y B15NHE se aprecian otras diferencias en comparación con las demás muestras analizadas: la presencia de CH<sub>2</sub> en un grupo propilo, en posición  $\alpha$  respecto a un anillo aromático (desplazamiento: 30.8-32.1 ppm); la presencia de CH<sub>3</sub> en posición  $\beta$ , en cadenas con menos de 6 carbonos (desplazamiento: 18-20 ppm), y la presencia de CH<sub>3</sub> en posición  $\gamma^+$  respecto a un anillo aromático y un CH (desplazamiento: 8.5-14.3 ppm). Todos estos tipos de carbonos son susceptibles de reaccionar con el oxígeno.

Finalmente, en la Tabla 17 se resumen las tendencias en cuanto a cambios en la intensidad de la tripleta comprendida en la región de desplazamiento de 77 a 78.2 ppm. Se detecta una tendencia de aumento en la intensidad de dicha tripleta, correspondiente a átomos de carbono con átomos electronegativos en su vecindad, a excepción de la mezcla B15NH, la cual presenta una disminución. También se detecta que las mezclas de asfalto B con CH, NH y H en su estado inicial manifiestan una menor intensidad en la tripleta localizada entre 77-78.2ppm, en comparación con el espectro del asfalto puro en su estado inicial. Estas comparaciones indican que el asfalto B modificado con CH, NH y H, en su estado inicial (antes de TFOT), manifiesta una menor reactividad que el asfalto B puro, y que el aditivo NH resulta en la menor reactividad, en comparación con el asfalto B puro y modificado con CH y H.

**Tabla 17.** Tendencia de cambio en la intensidad de la tripleta ubicada entre 77-78.2ppm para espectros <sup>13</sup>C- RMN del asfalto B puro y mezclado con los aditivos CH, NH y H, después del envejecimiento acelerado TFOT, en comparación con la intensidad de la tripleta en el espectro del asfalto (o mezcla) inicial

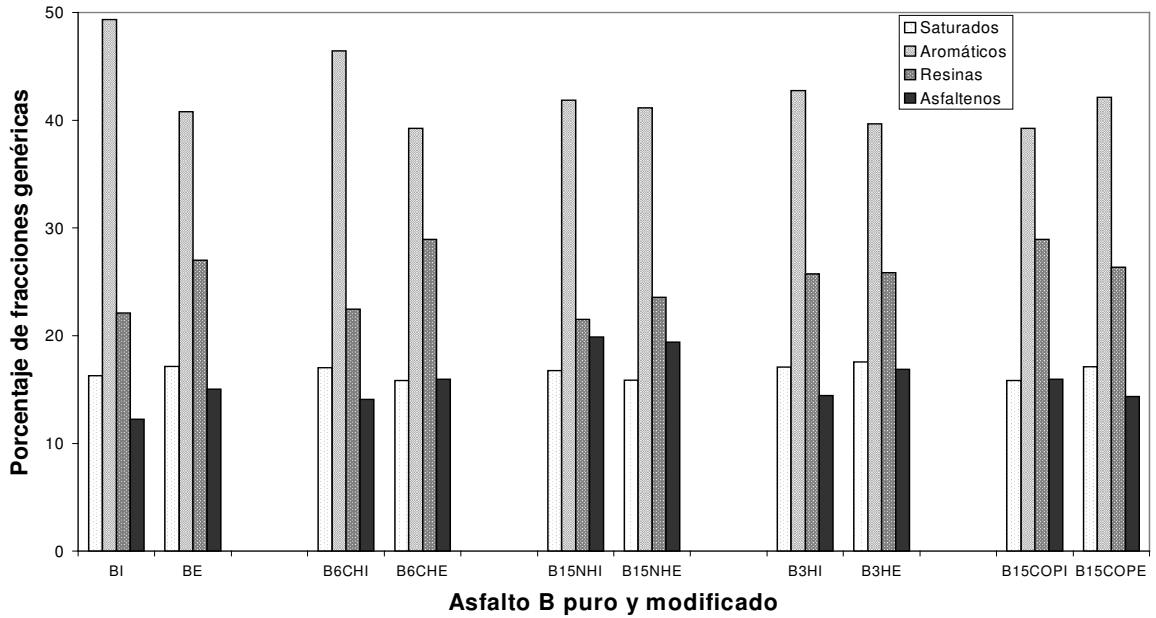
Asfalto o mezcla	Tendencia de cambio en la tripleta localizada entre 77 y 78.2ppm
B	Aumenta después de TFOT
B6CH	Aumenta después de TFOT
B15NH	Disminuye después de TFOT
B3H	Aumenta después de TFOT

Los resultados obtenidos mediante RMN amplían la información proporcionada por el análisis FTIR, porque permiten explicar las causas del aumento en el área del pico correspondiente a compuestos con grupos carbonilo. Se encontró que la presencia de anillos aromáticos sustituidos que son susceptibles de ser oxidados conduce a una mayor polaridad del asfalto, induciendo de esta manera a la asociación y condensación de estructuras aromáticas policíclicas que representan la mayor contribución al aumento de la rigidez del asfalto y a su vez al detrimento de sus propiedades iniciales. Las muestras de asfalto B modificado con los aditivos CH y NH manifiestan una inhibición de este mecanismo de envejecimiento termooxidativo. La pérdida de masa de la muestra de asfalto B modificado con Hidroquinona se puede explicar desde el punto de vista de la volatilidad de los compuestos oxigenados formados (cetonas, alcoholes).

#### 3.4 COMPOSICION QUIMICA POR CROMATOGRAFIA LIQUIDA EN COLUMNA EMPACADA – ASFALTO B

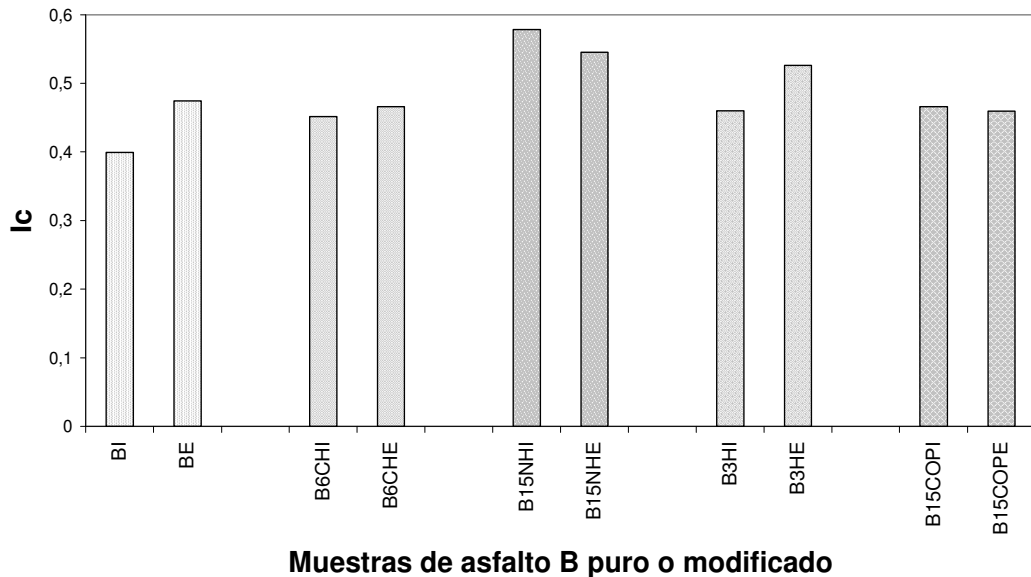
En la Figura 14.a se representan gráficamente los porcentajes de las cuatro fracciones genéricas obtenidas por cromatografía líquida en columna empacada, las cuales constituyen el asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP, y en la Figura 14.b se observan los valores del Índice de inestabilidad coloidal ( $I_c$ ) calculados con la Ecuación 2 (Sección 1.4.2), correspondientes a los estados inicial (antes de TFOT) y envejecido (después de TFOT). A partir de estos resultados se comparan y explican los cambios que ocurren en las muestras de asfaltos y que influyen en la estabilidad de los sistemas coloidales resultantes por la adición de diferentes modificadores. Se observa que todos los aditivos empleados imparten una mayor estabilidad coloidal, ya que el porcentaje de variación del  $I_c$  después de TFOT es mayor en el asfalto puro que en los asfaltos modificados.

**Figura 14.a.** Porcentaje de fracciones genéricas del asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP, en su estado inicial y envejecido.\*



\*La letra I al final de la abreviatura significa que los resultados reportados son para el asfalto B puro o modificado en su estado Inicial (antes del ensayo de envejecimiento acelerado en película fina TFOT), mientras que la letra E al final de la abreviatura significa que los resultados reportados corresponden al asfalto B puro o modificado en su estado Envejecido (después del ensayo de envejecimiento acelerado en película fina TFOT).

**Figura 14.b.** Índice de inestabilidad coloidal (Ic) del asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP, en su estado inicial y envejecido.



Se observó que en el asfalto B puro disminuye la fracción de nafteno-aromáticos.

En el asfalto B puro y modificado con CH y H, el porcentaje de la fracción de nafteno-aromáticos disminuye después del envejecimiento, mientras que en la mezcla B15NH se mantiene prácticamente constante, y en la mezcla B15COP aumenta en un 7.3% aproximadamente.

En el asfalto B puro y modificado con CH y NH, las resinas (o polar-aromáticos) aumentan después del envejecimiento, mientras que en la mezcla B3H se mantienen constantes, y en la mezcla B15COP disminuyen. De acuerdo con el mecanismo de conversión de las fracciones, las resinas en su mayoría dan paso a la formación de compuestos policicloaromáticos o asfaltenos.

En el asfalto B puro y modificado con CH y H, los asfaltenos aumentan después del ensayo TFOT, mientras que en la mezcla B15NH se mantienen constantes, y en la mezcla B15COP disminuyen, lo cual puede ser un indicador de inhibición de las reacciones de envejecimiento.

Relacionando estos resultados de composición química con el aumento en el Fa (después de TFOT) que se obtuvo a partir del análisis de espectros IR, se puede concluir que dicho aumento en el Fa corresponde al aumento de compuestos aromáticos que constituyen la fracción de resinas (polar-aromáticos) en el caso del asfalto B modificado con Negro de Humo, lo que explicaría la resistencia al envejecimiento por parte de esta mezcla.

Los Ic de la mezcla de asfalto B+NH inicial y envejecida son los más altos, debido al efecto que tienen las partículas del negro de humo, que actúan en forma similar a los asfaltenos. Sin embargo, es claro que el asfalto

modificado con NH manifiesta mayor estabilidad que el asfalto puro. Como se esperaba, la mezcla de asfalto B+H manifiesta la mayor variación (aumento) del  $I_c$ , en comparación con el comportamiento de las mezclas de asfalto B con los otros tres aditivos.

Debe tenerse en cuenta que no sólo la composición química y el  $I_c$  son la base para determinar la influencia de los modificadores, debido a que las interacciones entre los compuestos de esas fracciones juega el papel más importante en las propiedades macroscópicas de los materiales asfálticos.

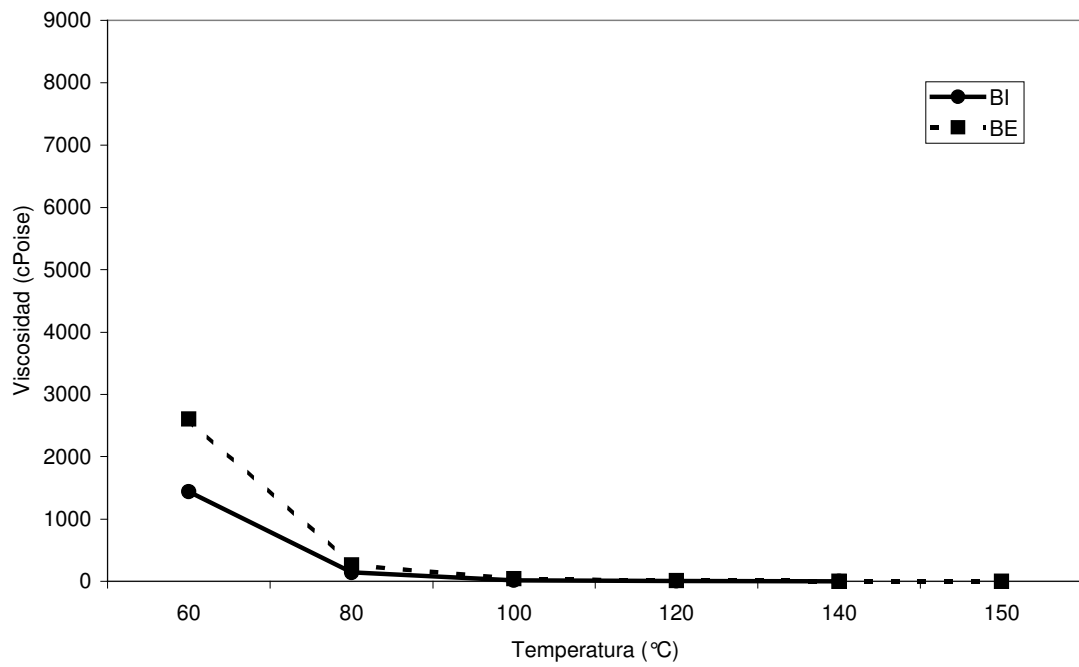
### 3.5 CURVAS REOLOGICAS (VISCOSIDAD DINAMICA VS TEMPERATURA) DEL ASFALTO B PURO Y MODIFICADO EN ESTADO INICIAL Y ENVEJECIDO

Para evaluar la influencia de los aditivos en las propiedades viscoelásticas, se evaluaron las propiedades reológicas (viscosidad dinámica vs temperatura) del asfalto producido en la Refinería de Barrancabermeja (Asfalto B), puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP, en el intervalo de temperaturas entre 60°C y 150°C.

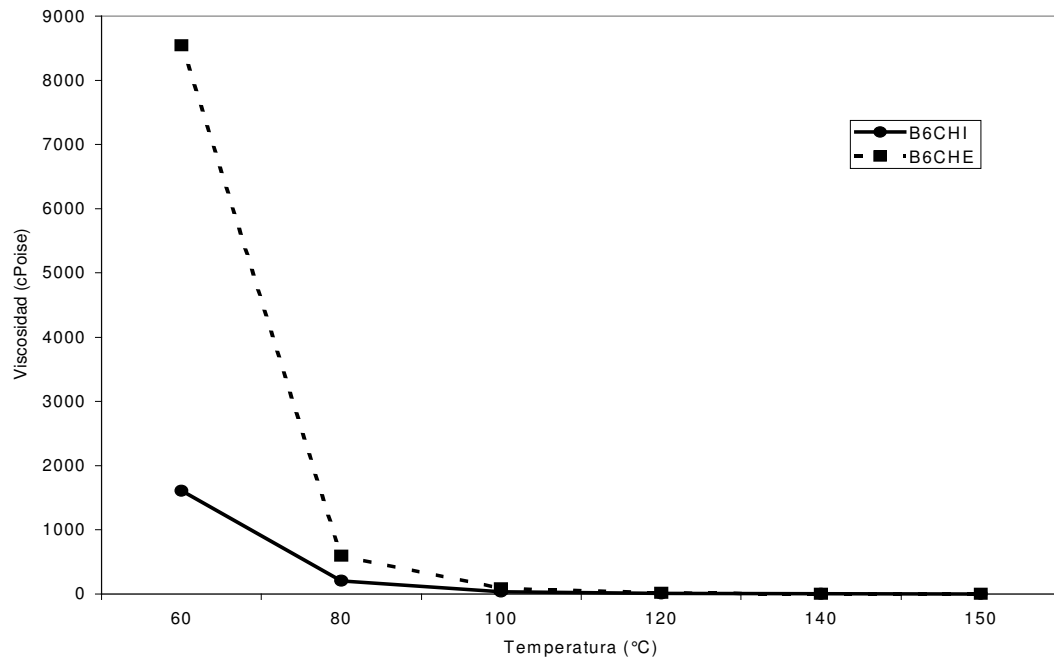
A partir de los datos de viscosidades y temperaturas que se reportan en el Anexo H se construyeron las curvas reológicas que se presentan en la Figura 15 en el siguiente orden: Figura 15.a: Curvas reológicas de asfalto B puro inicial y asfalto B puro envejecido en TFOT; Figura 15.b: Curvas reológicas de asfalto B modificado con CH inicial y asfalto B modificado con CH envejecido en TFOT; Figura 15.c: Curvas reológicas de asfalto B modificado con NH inicial y asfalto B modificado con NH envejecido en TFOT; Figura 15.d: Curvas reológicas de asfalto B modificado con H inicial y asfalto B modificado con H envejecido en TFOT; Figura 15.e: Curvas reológicas de

asfalto B modificado con COP inicial y asfalto B modificado con COP envejecido en TFOT.

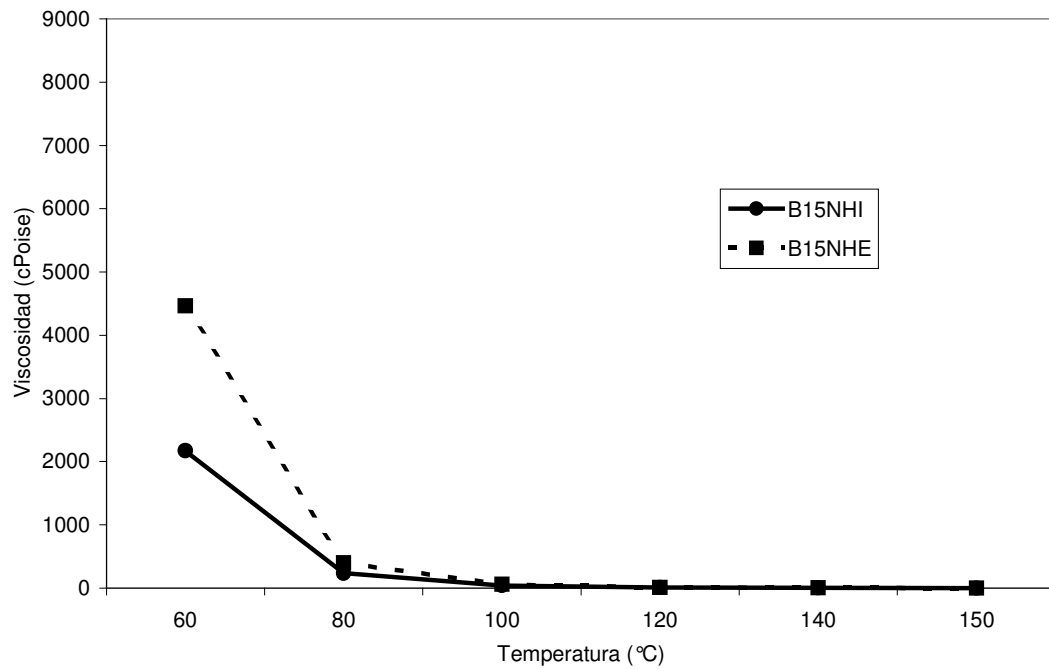
**Figura 15.a.** Curvas reológicas del asfalto B puro, en su estado inicial (BI) y envejecido en TFOT (BE).



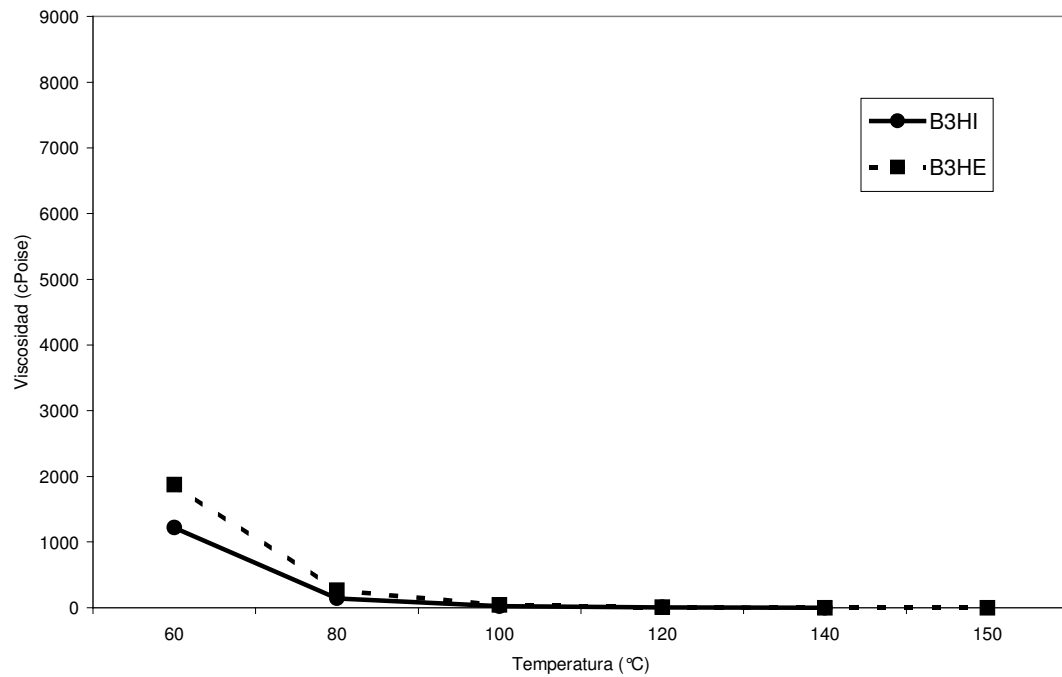
**Figura 15.b.** Curvas reológicas del asfalto B modificado con CH, en su estado inicial (B6CHI) y envejecido en TFOT (B6CHE).



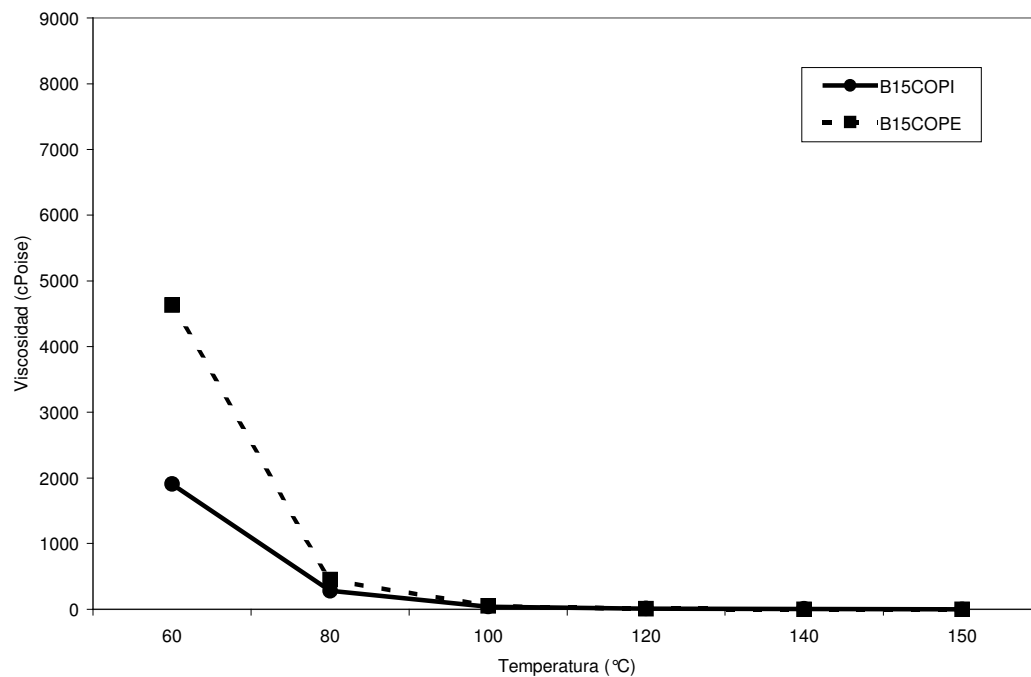
**Figura 15.c.** Curvas reológicas del asfalto B modificado con NH, en su estado inicial (B15NHI) y envejecido en TFOT (B15NHE).



**Figura 15.d.** Curvas reológicas del asfalto B modificado con H, en su estado inicial (B3HI) y envejecido en TFOT (B3HE).



**Figura 15.e.** Curvas reológicas del asfalto B modificado con COP, en su estado inicial (B15COPI) y envejecido en TFOT (B15COPE).



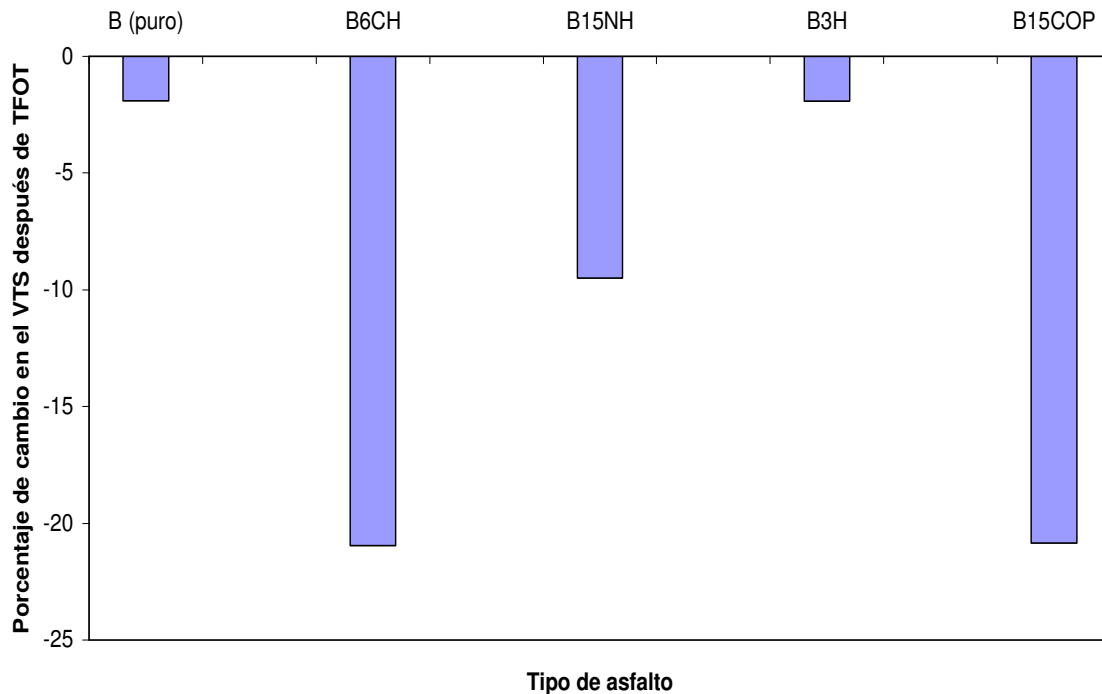
La viscosidad dinámica del asfalto B a 60 °C es de 1440cP (Ver Figura 15.a). Después del ensayo de envejecimiento acelerado en película fina, la viscosidad aumenta hasta 2605cP, es decir, aumenta aproximadamente en un 80% respecto a su valor inicial.

Lógicamente, se observa que los aditivos sólidos particulados modifican el comportamiento reológico del asfalto B, aumentando la viscosidad respecto a la temperatura (antes y después del envejecimiento TFOT), excepto en la mezcla B3H, en que las viscosidades a 90 °C son menores que las viscosidades del asfalto B puro (tanto inicial como envejecido).

En la Figura 15.d se observa que el asfalto B modificado con Hidroquinona manifiesta un resultado interesante desde el punto de vista de ahorro de energía. Los resultados indican que el asfalto modificado tiene menor viscosidad que el asfalto puro, tanto en su estado inicial como envejecido en TFOT. Así, para el manejo del asfalto modificado con Hidroquinona, se requeriría menor consumo de energía que para el asfalto puro, acorde con las políticas actuales de ahorro. Por otro lado, la mezcla de asfalto B con Negro de Humo manifiesta mayores valores de viscosidad dinámica a 60 °C que el asfalto B puro.

En la Figura 16 se ilustra el cambio del Índice de susceptibilidad térmica (VTS) del asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP, después del envejecimiento en película fina TFOT. Los valores de VTS se calcularon con base en la Ecuación 5 (Sección 1.4.6), y el porcentaje de cambio en el parámetro se calculó con la Ecuación 6 (Sección 2.6). Los valores del VTS se reportan en el Anexo H.

**Figura 16.** Porcentaje de cambio en el Índice de susceptibilidad térmica (VTS) después de TFOT para el asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP.

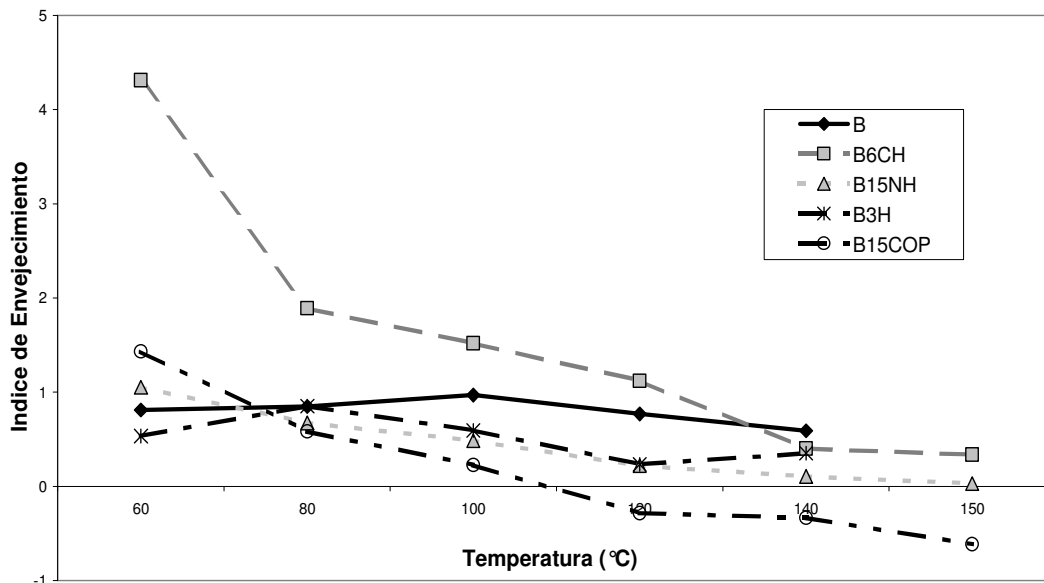


El Índice de susceptibilidad térmica (VTS) se usa para dar una idea sobre cuán variable es el comportamiento reológico de un asfalto durante su desempeño, cuando se somete a cambios cíclicos en la temperatura. Mientras más bajo este índice, más resistente es el asfalto a los cambios de temperatura. Como es de esperarse, en la Figura 16 se observa que este índice disminuye con el envejecimiento. La disminución del VTS después del ensayo TFOT es de menor a mayor en el siguiente orden: Asfalto B puro, Mezcla B3H, Mezcla B15NH, Mezcla B15COP y Mezcla B6CH (esta última viene a ser la que se torna más resistente a los cambios de temperatura a medida que se envejece).

Para calcular los Índices de Envejecimiento (IE) con la Ecuación 4, se compararon las viscosidades dinámicas (cP) de las muestras de asfalto B puro y modificado, para cada temperatura (a 60 °C, 80 °C, 100 °C, 120 °C, 140 °C y 150 °C). La temperatura de 60 °C es representativa de las condiciones a que es

sometido un pavimento durante su servicio en climas tropicales, y las temperaturas entre 130 y 135°C corresponden a las temperaturas de mezclado en la planta de preparación de mezclas asfálticas en caliente para pavimentación (Ver Figura 17).

**Figura 17.** Índice de envejecimiento vs Temperatura para el asfalto B puro modificado con CH, NH, H y COP.



En concordancia con los resultados de las Figuras 15.a hasta la 15.e, el Índice de Envejecimiento (IE) disminuye a medida que se evalúan las viscosidades a mayor temperatura. Resulta interesante el comportamiento del asfalto B puro, que manifiesta la menor variación en el Índice de Envejecimiento (IE) con la temperatura, mientras que para los asfaltos modificados se hace conveniente tener precaución en cuanto a conclusiones basadas en este parámetro.

Después del envejecimiento, la mezcla B6CH muestra el mayor aumento en la viscosidad. Se observa también que, aunque a 60°C la Hidroquinona (H) como aditivo inhibe el envejecimiento en mayor proporción que los demás aditivos utilizados (el asfalto B modificado con H tiene el menor IE), a lo largo de la

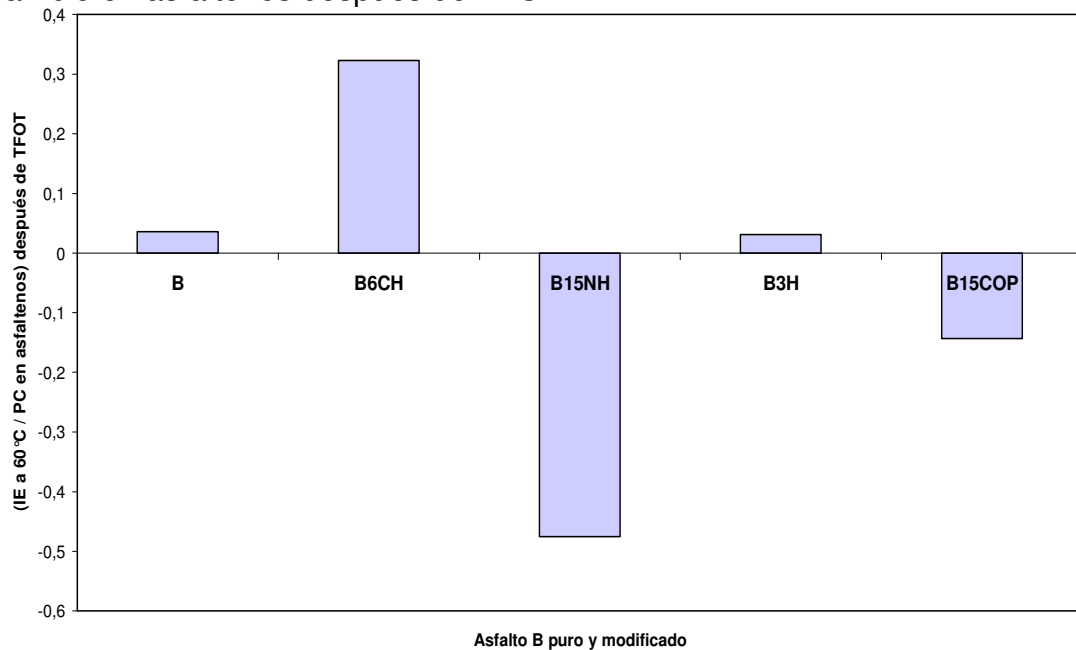
curva de temperatura los menores IE corresponden, en su orden, a las mezclas B15COP, B15NH y B3H. De estos resultados se corrobora el efecto de los aditivos en los asfaltos. La mezcla B6CH es la que manifiesta mayor rigidez para las diferentes temperaturas de las curvas reológicas.

Los resultados de IE vs Temperatura de evaluación de la viscosidad dinámica de las muestras de asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP, muestran que el envejecimiento influye notoriamente en el cambio de la viscosidad a 60°C (temperatura máxima promedio en servicio), mientras que el efecto en el aumento de viscosidad para las temperaturas de mezclado en planta (135-150°C) es mucho menor, para todos los asfaltos modificados. Dicho de una manera más sencilla, para un asfalto modificado, el IE es mayor si se comparan las viscosidades a 60°C antes y después del envejecimiento TFOT, mientras que si se comparan las viscosidades a 135°C, el IE será menor. Con el fin de establecer parámetros que impliquen valores críticos, el IE calculado con las viscosidades a 60°C será un parámetro más exigente, y por tanto, más adecuado para la evaluación del cambio de las propiedades de los asfaltos modificados, a medida que envejecen.

Es de suma importancia analizar la influencia del cambio en la composición química durante el envejecimiento del asfalto, sobre el envejecimiento que se manifiesta tanto a nivel macroscópico como molecular. Con este fin, se calculó el cociente [*IE a 60°C / PC en asfaltos después de TFOT*] para el asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP, por cuanto esta relación da una idea de cuánto cambian las propiedades macroscópicas del asfalto (en este caso la viscosidad) a medida que aumenta o disminuye el contenido de la fracción de asfaltos (o compuestos policícloaromáticos). Los valores de este cociente se grafican en la Figura 18, cuyos resultados sugieren que el aumento en la viscosidad correspondiente para un determinado aumento en los asfaltos será menor para la mezcla B15NH (que entonces resultaría ser la

más resistente a los cambios viscoelásticos o propiedades reológicas a nivel macroscópico), seguida en su orden por la mezcla B15COP, la mezcla B3H, el asfalto B puro y por último la mezcla B6CH. Esta consecuencia concuerda con los resultados de IE mostrados en la Figura 17, para las muestras de asfalto B puro y modificado con NH, COP, H y CH.

**Figura 18.** Relación entre el Índice de Envejecimiento a 60°C y Porcentaje de cambio en asfaltenos después de TFOT



De los resultados de la Figura 18 también se corrobora que el Índice de Envejecimiento está directamente relacionado con el aumento en la fracción de asfaltenos, los cuales son responsables del aumento de la viscosidad en los asfaltos.

### 3.6 RESULTADOS DE PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS DENSAS EN CALIENTE, EMPLEANDO LOS ASFALTOS B Y C MODIFICADOS CON ADITIVOS INHIBIDORES DE ENVEJECIMIENTO

Se prepararon mezclas en caliente (MDC-2) con los asfaltos puros procedentes de procesos de refinación (Asfaltos B y C), y los asfaltos modificados B12CH, C12CH, B15NH, C15NH, B0.5H y C0.5H. Se observa que los aditivos CH, NH y H fueron adicionados en iguales porcentajes para preparar los asfaltos B y C modificados (12% de CH en los asfaltos B y C modificados con CH; 15% de NH en los asfaltos B y C modificados con NH y 0.5% de H en los asfaltos B y C modificados con H), con el fin de obtener resultados comparativos entre las mezclas, cuyas propiedades son de carácter puramente macroscópico.

En la Tabla 18 se resumen los resultados comparativos de las propiedades mecánicas, tales como estabilidad, densidad global, flujo y porcentaje de vacíos para las mezclas asfálticas preparadas con asfaltos puros y modificados.

El criterio de diseño sugerido por las Normas INVIAS (Artículo 450-02) [71] indica que en las mezclas asfálticas preparadas con asfaltos B y C puros y modificados con los tres aditivos H, CH y NH, los valores de estabilidad para el porcentaje óptimo de asfalto cumplen con las especificaciones para tráfico pesado, medio y liviano (para tráfico pesado la estabilidad mínima debe ser 900Kg, para tráfico medio de 750Kg y para tráfico liviano de 600Kg, Ver Tabla 6, Sección 1.5).

Los valores de flujo para el porcentaje óptimo de asfalto B puro y modificado con los aditivos H y CH cumplen con las especificaciones para tráfico pesado, medio y liviano (para tráfico pesado el flujo debe estar entre 2 y 3.5mm; para tráfico medio y liviano entre 2 y 4 mm), mientras que para el porcentaje óptimo de asfalto B modificado con el aditivo NH sólo cumple las especificaciones de tráfico medio y liviano.

**Tabla 18.** Propiedades mecánicas de las mezclas asfálticas preparadas con los asfaltos B y C modificados, en comparación con los asfaltos B y C puros.

	Nombre	Porcentaje de asfalto (%)	Densidad bulk (g/cm <sup>3</sup> )	Estabilidad (lb)	Flujo (mm)	Porcentaje de vacíos (%)
Asfalto B puro	B	5	2.3963	3786.7500	2.4638	5.7819
	B	5.5	2.3817	3341.2500	2.8778	4.2056
	B	6	2.3923	2670.4688	5.2705	3.5614
	PO(%)*	5.21	2.3870	3627.0792	2.3966	5.0063
Asfalto B modificado	B0.5H	5	2.3371	3199.5000	1.9812	7.3888
	B0.5H	5.5	2.3712	2647.6875	30429	5.6767
	B0.5H	6	2.3696	2295.8438	3.2766	4.5318
	PO(%)*	5.69	2.3747	2490.4305	3.2292	5.1748
	B12CH	5	2.3447	3710.8125	2.2860	7.1263
	B12CH	5.5	2.3826	3541.2188	2.8143	5.3169
	B12CH	6	2.3720	3189.3750	3.0683	4.6722
	PO(%)*	5.73	2.3837	3402.0061	2.9652	4.8756
	B15NH	5	2.3168	3176.7188	1.5875	8.6181
	B15NH	5.5	2.2808	3166.5938	2.6416	5.2381
	B15NH	6	2.3707	2908.4063	4.7701	3.7672
PO(%)*	5.79	2.3176	3047.0590	3.7452	4.1524	
Asfalto C puro	C	5	2.3985	4285.4063	5.1511	6.0764
	C	5.5	2.4207	3594.3750	4.7498	3.5187
	C	6	2.3948	2845.1250	5.3340	2.0751
	PO(%)*	5.30	2.4175	3877.7737	4.7920	4.4080
Asfalto C modificado	C0.5H	5	2.3796	2885.6250	4.0081	6.2344
	C0.5H	5.5	2.3634	2703.3750	4.4145	5.0304
	C0.5H	6	2.3697	2313.5625	5.3924	4.2033
	PO(%)*	5.33	2.3663	2788.6285	4.2122	5.3974
	C12CH	5	2.3429	3131.1563	3.8735	8.3447
	C12CH	5.5	2.3763	2999.5313	4.5085	5.3628
	C12CH	6	2.3763	2969.1563	5.2959	2.8630
	PO(%)*	5.44	2.3740	3009.9083	4.4242	5.6951
	C15NH	5	2.3398	4293.0000	3.6449	8.4156
	C15NH	5.5	2.3779	3931.0313	4.5796	5.9298
	C15NH	6	2.3892	3212.1563	4.8641	3.9510
	PO(%)*	5.58	2.3815	3839.9954	4.6688	5.5791

Las celdas sombreadas corresponden a las mezclas elaboradas con asfaltos puros A, B y C.  
 \* La abreviatura PO(%) significa: Porcentaje óptimo de asfalto (puro o modificado)

Ninguna de las mezclas preparadas con el asfalto C puro o modificado con los tres aditivos H, CH y NH cumple con las especificaciones de flujo (los valores de flujo están por encima de los 4mm, esto representa problemas de ahuellamiento en el pavimento debido a las cargas), aunque se observa que las mezclas preparadas con asfaltos modificados manifiestan menores valores de flujo, es decir, que el ahuellamiento en los pavimentos construidos con asfaltos modificados con CH, NH y H es menor que en los pavimentos construidos con asfaltos puros. Por ejemplo, para la mezcla preparada con el asfalto C modificado con Hidroquinona (H) el flujo es de 4,21mm, en la mezcla preparada con el asfalto C modificado con Cal Hidratada (CH) el flujo es de 4,42mm, y en la mezcla preparada con el asfalto C modificado con Negro de Humo (NH) el flujo es de 4,66mm, estos tres valores mencionados son menores que el valor de flujo para la mezcla preparada con asfalto C puro (4,79mm).

En cuanto al porcentaje de vacíos, las mezclas asfálticas que cumplieron especificaciones para tráfico liviano, medio y pesado como capa de rodadura (porcentaje de vacíos entre 4-6% para tráfico pesado y entre 3-5% para tráficos medio y liviano) fueron las que se prepararon con asfalto B puro y modificado con CH, NH y con asfalto C puro.

Todas las mezclas preparadas cumplieron con la especificación como base asfáltica para tráfico pesado, medio y liviano (porcentaje de vacíos entre 4-8%). Las mezclas preparadas con asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH y H, cumplieron con un mayor número de especificaciones que las mezclas preparadas con asfalto C puro y modificado con CH, NH y H. La mezcla que cumplió con todas las especificaciones fue la que se preparó con asfalto B modificado con Cal Hidratada (CH), seguida en su orden por las mezclas preparadas con B15NH, B puro, B0.5H, C puro, C12CH, C15NH y C0.5H.

Aunque resulta complicado establecer relaciones entre los análisis que estudian los asfaltos a nivel molecular con las propiedades mecánicas que evalúan el comportamiento de una mezcla en la que interviene también un material pétreo, se puede inferir que las mezclas asfálticas preparadas con asfaltos modificados manifiestan propiedades mecánicas superiores en comparación con las mezclas preparadas con asfaltos puros. La durabilidad de un pavimento estará afectada también por el uso de material pétreo de óptima calidad y por las prácticas de construcción de las vías que garanticen una aplicación uniforme del concreto asfáltico, evitando puntos susceptibles a la concurrencia de esfuerzos que resulten en fallas macroscópicas, tales como grietas, ondulaciones, ahuellamiento y desprendimiento de material [84, 85].

## 4. CONCLUSIONES

La modificación de los asfaltos es una alternativa para aumentar la resistencia al envejecimiento bajo condiciones de servicio, por cuanto se encontró que los cambios de las diferentes propiedades fisicoquímicas y de los parámetros estructurales después del envejecimiento son menores en los asfaltos modificados que en los asfaltos puros.

Se desarrolló una metodología para el estudio a nivel estructural del efecto que tienen los aditivos sobre las propiedades de los asfaltos.

Cada aditivo estudiado actúa en forma diferente, mejorando características específicas que le imparten al asfalto una mayor durabilidad.

### Negro de humo:

- Inhibe la condensación de compuestos aromáticos, la formación de compuestos aromáticos disustituidos y las reacciones de oxidación que dan lugar a la formación de ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, ésteres y fenoles.
- Favorece la asociación de compuestos aromáticos entre sí y la ramificación de los compuestos alifáticos.

### Cal hidratada:

- Inhibe la condensación de los compuestos aromáticos, la formación de compuestos aromáticos disustituidos y las reacciones de oxidación que dan lugar a la formación de sulfóxidos.
- Favorece la formación de compuestos aromáticos en la fracción de resinas (polar-aromáticos), aunque estos hidrocarburos no manifestarán tendencia a la condensación; también favorece la ramificación de los

- compuestos alifáticos y las reacciones de formación de ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas y fenoles.

#### Hidroquinona:

- Inhibe la condensación de los compuestos aromáticos, la asociación de compuestos aromáticos entre sí.
- Favorece la formación de los compuestos aromáticos no condensados, los cuales constituyen la fracción de nafteno-aromáticos, la formación de compuestos aromáticos disustituídos, la ramificación de los compuestos alifáticos y las reacciones de oxidación que dan lugar a la formación de ácidos carboxílicos, aldehídos, cetonas, sulfóxidos y fenoles.

#### Copolímero:

- Inhibe la formación de los compuestos aromáticos que constituyen las fracciones de nafteno-aromáticos, polar-aromáticos (resinas) y asfaltenos, la ramificación de los compuestos alifáticos y las reacciones de oxidación que dan lugar a la formación de sulfóxidos y fenoles.
- Favorece la disustitución de los compuestos aromáticos presentes.

Las tendencias manifestadas en el asfalto cuya producción es por mezclado (asfalto A), tanto puro como modificado, con frecuencia son inversas a las manifestadas por los asfaltos obtenidos por destilación al vacío (B y C), puros y modificados. Esto se debe a que el asfalto A proviene de un proceso que no involucra refinación en comparación con los asfaltos B y C. Por esto resulta más conveniente generalizar los resultados obtenidos con los asfaltos B y C.

El índice de inestabilidad coloidal indica claramente el efecto beneficioso que resulta de la modificación del asfalto procedente de la refinería de Barrancabermeja con los cuatro aditivos utilizados, pues la estabilidad coloidal es mayor en los asfaltos modificados que en el asfalto puro, y va de mayor a menor en el siguiente orden

B15NH → B15COP → B6CH → B3H

El negro de humo y el copolímero tipo metacrilato favorecen la dispersión coloidal y las interacciones entre los compuestos que constituyen las fracciones de resinas y asfaltenos, al tiempo que inhibe las reacciones que dan lugar a la formación de compuestos polar-aromáticos a partir de nafteno-aromáticos, haciendo que el sistema asfalto-aditivo sea más resistente ante el efecto de la termooxidación.

El asfalto proveniente de crudos de base nafténica e intermedia, al ser modificado con negro de humo o copolímero manifestó mayor resistencia al envejecimiento y al clima, manifestando de esta manera su efecto como inhibidores del envejecimiento en los asfaltos.

## BIBLIOGRAFIA

1. GUN, R. Los bitúmenes del petróleo, Moscú, Rusia, 1973, p.236
2. BARTH, E. Asphalt: Science and technology. New York : Gordon and Breach Science Publisher, 1984. 700p.
3. LEE, M.G.; TIA, M.; RUTH, B.E.; PAGE, G.C. Comparison between the Aging Processes for Asphalt Mixtures and those for Asphalt Binders. ASTM Special Technical Publication. Vol. 1322 (1997); p.126-134.
4. PINILLA, A.; FREZZINI, P. Comportamiento de los aditivos para inhibir el endurecimiento de los asfaltos por acción del calor. En: Reunión del Asfalto (14<sup>a</sup> : 1977 : Córdoba). Memorias Reunión del Asfalto. Córdoba, Argentina, 1977. p.296-311.
5. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J. Envejecimiento de los asfaltos colombianos bajo la influencia de los diferentes factores climáticos. En: Congreso Ibero-latinoamericano del Asfalto. (10<sup>o</sup> : 1999 : Sevilla). Memorias X Congreso Ibero-latinoamericano del Asfalto. Sevilla, España, 1999. p.83-98.
6. AFANASIEVA, N., La estructura de los asfaltos refinados. En: XXII Congreso Latinoamericano de Química y XXI Jornadas Chilenas de Química. (1996 : Concepción). Memorias del Congreso. Concepción, Chile (1996) p.15-16.
7. HERRINGTON, P. et. al. Oxidation of road asphalts. En: Industrial & Engineering Chemistry Research. Vol.33, No.11 (1994); p.2801-2809.

8. KAFAROV, V.; AFANASIEVA, N.; ALVAREZ M. Fundamentals of design and production of composite materials. En: World Congress of Chemical Engineering. (5<sup>th</sup> : 1996 : San Diego), San Diego, California, 1996. Paper 73f.
9. PETERSEN, J.C.; HARNSBERGER, P.M.; ROBERTSON, R. Factors affecting the kinetics and mechanisms of asphalt oxidation and the relative effects of oxidation in products on age hardening. En: American Chemical Society, Division of Fuel Chemistry. Vol. 41, No. 4 (año); p.354-358.
10. SAKAGAMI, N.; KOBAYASHI, N. Degradation of petroleum asphalt by ultraviolet irradiation, En: Sekiyu Gakkai Shi. Vol.8, No.10 (1965); p.788-794.
11. AFANASIEVA, N.; PETCHONYI, B. Calificación cuantitativa de la resistencia de los asfaltos al envejecimiento termooxidante. En: Simposio sobre Ingeniería de Pavimentos (10<sup>o</sup> : 1995 : Cali). Memorias del simposio, Cali, Colombia, 1995, p.215-220.
12. SANCHEZ, S. Aditivos para material plástico – antioxidantes y estabilizadores UV, México : Editorial Limusa, 1992, 92p.
13. GORSHKOV, V., KATS, B., GLOTOVA, N. Chemical conversions of asphalts group components upon aging. En: Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol.16, No.1-2, (1980); p.65-68.
14. MILL, T., TSE, D., Oxidation and photooxidation of asphalts, Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts. En: American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints. Vol.35, No.3, (July, 1990); p.483-495.
15. SIDDIQUI, M., ALI, M. Studies on the aging behavior of the Arabian asphalts, En: Fuel. Vol.78 (1999); p.1005-1015.
16. WANG, H.; BOUCHER J. Oxidation chemistry in asphalt. En: Fuel Science and Technology. (1993); p.1-28.

17. TUFFOUR, Y; ISHAI, I. The diffusion model and asphalt age hardening. En: Asphalt Paving Technologists. Part.59 (1990); p.73-92.
18. BORREGO, G. NMR <sup>1</sup>H and FTIR spectroscopy study of bitumen. En: Energy and Fuels. Vol.10 (1996); p.77-84.
19. JOHANSSON, L. BRANTHAVER, J., ROBERTSON, R. Influence of metal-containing compounds on enhancement and inhibition of asphalt oxidation. En: Fuel Science & Technology International. Vol.14, No.8 (Sep, 1996); p.1143-1159.
20. LIN, M.S. The Formation of asphaltenes and its impact on the chemical and physical properties of asphalts, Dissertation Abstract International (56), 1996.
21. TRAXLER, R. Retardation of asphalt hardening by chemical additives, Natl. Bituminous Concrete Assoc., Quality Improvement Program, Publ. No.75, p.43.
22. VOLKOVA, V. Inhibiting the aging of bitumen. En: Bitumen, Teere, Asphalte, Peche. Vol.10 (1959); p.298.
23. LIU, M.; CHAFFIN, J.; DAVISON, R.; GLOVER, C.; BULLIN, J. Changes in Corbett fraction composition during oxidation of asphalt fractions. En: Transportation Research Record. No.1638 (1998); p.40-46.
24. HUANG J. Oxidation of asphalt fractions. En: J. Matter Civil Engineering. Vol.6 (1995); p.108-116.
25. AGNUSDEI, J.; IOSCO, O., Acción de la cal sobre la durabilidad de los asfaltos viales. En: Reunión Anual del Asfalto. (25<sup>a</sup> : 1988 : Córdoba). Memorias de la Reunión Anual del Asfalto. Córdoba, Argentina, 1988. p.189-198.

26. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; ORTIZ, M. Rheological characterization of aged asphalts. En: Ciencia, Tecnología y Futuro. Vol.2, No.3 (Dic, 2002); pp.121-134.
27. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M. Estudio del envejecimiento de los asfaltos colombianos bajo la acción de algunos factores climáticos, Publicaciones UIS, Bucaramanga, Colombia, (En edición).
28. BUTTON, J., LITTLE, D. Additives have potential to improve pavement life. En: Roads & Bridges, (Jan, 1998); p.76-81.
29. AGNUSDEI, J. Aplicación de nuevas tecnologías para el mantenimiento vial. En: Jornadas Internacionales del Asfalto. (3ª : 2002 : Popayán). Memorias de las Jornadas [CD-ROM]. Popayán, Colombia, 2002.
30. GONZALEZ, D; VAZQUEZ, E; PEREZ, F. Experiencia española en el uso de granos de caucho reciclado en mezclas bituminosas para pavimentos. En: Jornadas Internacionales del Asfalto. (1ª : 1998 : Piedecuesta). Memorias de las Jornadas. Piedecuesta, Colombia, 1998. p.1-5.
31. [www.ethyleneamines.com/appl.htm](http://www.ethyleneamines.com/appl.htm)
32. [www.mindfully.org/Plastic/Asphalt-Modifiers-Additives.htm](http://www.mindfully.org/Plastic/Asphalt-Modifiers-Additives.htm)
33. KUMARI, D.; CHOLLAR, B.; ZENEWITZ, J.; BOONE, J. Chemical modification of asphalts. En: Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalts, Preprints, American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints. Vol. 35, No.3 (July, 1990): p.531-540.
34. BEITCHMAN, B. Effects of antioxidants on asphalt durability. En: J. Research Natl. Bur. Standards 64C (1960); p.13-17.

35. OLIVER, J. Results of roads trials of two asphalt antioxidants. En: Transportation Research Record, No.1488, (Jul, 1995); p.96-102.
36. DUBRISAY, R., Physical-chemical research on the aging of bitumens and its control. En: Ann. Inst. Tech. Bâtiment et Trav. Publ. (1957), p.111-112, 275-277.
37. OLIVER, J. Field trials of a lead based asphalt antioxidant. En: Transportation Research Record, No.1228, (May, 1989); p.138-144.
38. MARCH, J. Advanced Organic Chemistry. John Wiley & Sons, 1992. p.231-246.
39. TRAXLER, R; SHELBY M. Reduction of asphalt hardening in surface courses of bituminous pavements, En: Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists. Vol.42 (1973); 21p.
40. CHRISTENSEN, D., ANDERSON, D. Effect of amine additives on properties of asphalt. En: AAPT, Vol. 54 (1985); 16p.
41. MARTIN, K. Influence of stabilizers on bitumen durability. En: J. Appl. Chem. Vol.16, (July 1966).
42. CHACHAS, C. Use of hydrated lime in bituminous mixtures to decrease hardening of the asphalt cement. Utah State Department of Highways, Prepared for Federal Highway Administration. Dec. 1971, 103p.
43. PLANCHER, H., GREEN, E., PETERSEN, J. Reduction of oxidative hardening of asphalts by treatment with hydrated lime : A mechanistic study. En: Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists. Vol.45 (1976) p.1-24.
44. DICKINSON, E. Retardation of the hardening of bitumen in pavement service by the addition of hydrated lime. Australian Road Research Board, Internal Report, (April, 1981); AIR 118-6. 235p.

45. EDLER, A., HATTINGH, M., SERVAS, V., MARAIS, C. Use of aging tests to determine the efficacy of hydrated lime additions to asphalt in retarding its oxidative hardening En: Asphalt Paving Technology. Vol.54, (1985); p.118-139.
46. PETERSEN, J.C.; PLANCHER, H.; HARNBERGER, P.M. Lime treatment of asphalt to reduce age hardening and improve flow properties. En: Proceedings of Association of Asphalt Paving Technologists. Vol.45 (1976); p.632-658.
47. AGNUSDEI, J.; IOSCO, O. Comportamiento de asfaltos modificados con negro de humo y otros rellenos minerales. En: Reunión Anual del Asfalto (26<sup>a</sup> : 1989 : Córdoba). Memorias de la Reunión Anual del Asfalto. Córdoba, Argentina, 1989. p.43-59.
48. SOLIS, D. Uso de relleno mineral calizo en mezclas asfálticas. En: Congreso Iberoamericano del Asfalto. (10<sup>o</sup> : 1999 : Sevilla). Memorias del Congreso. Sevilla, España. 1999. p.293-306. Tomo I.
49. VALLERGA, B., GRIDLEY, P. Carbon black reinforcement of asphalts in paving mixtures. STP 724, ASTM (1980) 39p.
50. ROSTLER, F., WHITE, R., DANNENBERG, E. Carbon black as a reinforcement agent of asphalt. En: Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol.46 (1977) p. 376-401.
51. [http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/chem\\_profiles/carbonbl/basic\\_cb.html](http://www.ccohs.ca/oshanswers/chemicals/chem_profiles/carbonbl/basic_cb.html)
52. KHOSKA, N., ZAHRAN, S. A mechanistic evaluation of carbon black modified mixtures. En: Proceedings of the Association of Canadian Technical Asphalt, Vol.32 (1987) p.79-93.

53. PARK, T.; LEE, K.; SALGADO, R. Use of pyrolyzed carbon black as additive in hot mix asphalt. En: Journal of Transportation Engineering. Vol.123 (Nov/Dec, 1997) p.489-494.
54. CHEBIL, S., CHAALA, A., ROY, C. Use of soft wood charcoal as a modifier for road bitumen En: Fuel, Vol.79, No.6 (2000) p.671-683.
55. SCOTT, S. Asphalt additives offer added paving options. En: Roads & Bridges, (Jan, 1990); p.45-58.
56. BAHIA, H.U.; HANSON D.I.; ZENG, M.; ZHAI, H.; KHATRI, M.A.; ANDERSON, R.M. Characterization of modified asphalt binders in Superpave mix design, National Cooperative Highway Research Program-Report 459, Transportation Research Board, National Research Council, National Academy Press, Washington D.C., 2001.
57. AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS, Annual Book of ASTM Standards, Serie D, Philadelphia, 1996.
58. AFANASIEVA, N. Estudio del envejecimiento térmico y a presión de los asfaltos del petróleo por cromatografía líquida. En: VI Latin American Congress on Chromatography. Caracas, Venezuela, 1996, pp. 47-48.
59. CORBETT, L.W. Composition of asphalt based on generic fractionation, using solvent desasphalting and elution-adsorption Chromatography. En: Anal. Chem. Vol.41, No.4 (1979); p.576-579.
60. ALTGELT, K.; BODUSZYNSKI, M. Composition and analysis of heavy petroleum fractions, New York : Marcel Dekker, 1994. 495p.
61. ASPHALT INSTITUTE. The asphalt handbook. Manual Series No.4 (MS-4), Lexington, 1989.

62. USMANI, A. Asphalt Science and Technology. New York : Marcel Dekker, 1997. 544p.
63. PETERSEN, J.; ROBERTSON, R.; BRANTHAVER, J.; et al. Analyses of asphalts by standard analytical techniques. Tests methods, binder characterization and evaluation, SHRP, Vol 4, 1994, p.57-93.
64. COOKSON, D.; SMITH, B. Investigation of aromatic carbon sites in materials derived from petroleum and coal using  $^{13}\text{C}$  NMR methods. En: Fuel. Vol.62 (1983); p.39-43.
65. CHRISTOPHER, J.; SARPAL, A.; KAPUR, G.; KRISHNA, A.; TYAGI, B.; JAIN, M.; JAIN, S.; BHATNAGAR, A. Chemical structure of bitumen-derived asphaltenes by nuclear magnetic resonance spectroscopy and X-ray diffractometry. En: Fuel. Vol.75, No.8 (1996); p.999-1008.
66. COOKSON, D.; SMITH, B.  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopic methods for the analysis of fossil fuel materials: some novel approaches. En: Fuel. Vol.61 (1982); p.1007-1013.
67. SNAPE, C.; MARSH, M. Structural analysis of heavy fossil fuel fractions using  $^{13}\text{C}$  NMR spectral editing. En: American Chemical Society, Division of Petroleum Chemistry, Preprints. Vol.30, No.2 (1985); p.20-25.
68. AFANASIEVA, N. Influencia del procedimiento de precipitación y extracción de los asfaltos en su estructura. En: 4th Latin American Congress of Organic Geochemistry, Session 3, Analytical Techniques Applied to Organic Geochemistry and Molecular Level Characterization, Book of Abstracts, Bucaramanga, Colombia. 1994, p.85.
69. AGNUSDEI, J., IOSCO, O. Comportamiento reológico de asfaltos modificados con polímeros. En: Congreso Iberolatinoamericano del Asfalto (10<sup>o</sup> : 1999 : Sevilla). Memorias del Congreso, Sevilla, España, 1999. p.181-193, Tomo I.

70. WALLACE, R. Asphalt Pavement Engineering. Mc-Graw Hill Book Company. USA, 1967, 220p.
71. INVIAS, Artículos 400-02 ; 450-02, Ministerio de Obras Públicas, Colombia, 2002.
72. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; LOZANO, R.; BARON, A. Montaje de un banco para el estudio de aditivos inhibidores del envejecimiento de los asfaltos. En: Congreso Iberoamericano del Asfalto (11<sup>º</sup> : 2001 : Lima). Memorias del Congreso [CD-ROM]. Lima, Perú. 2001.
73. BARON A., LOZANO R. Influencia de los aditivos inhibidores en el proceso de envejecimiento y calidad de los asfaltos. Bucaramanga, 2002. Trabajo de pregrado (Ingeniero Químico) Universidad Industrial de Santander, Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.
74. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Inhibición del proceso de envejecimiento en los asfaltos mediante el uso de aditivos, Revista ION, 2003, 18 (1) pp. 36-48.
75. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Estudio del efecto de aditivos inhibidores de envejecimiento en asfaltos mediante espectroscopía FTIR y NMR <sup>1</sup>H/<sup>13</sup>C. En: Congreso Colombiano de Ingeniería Química (22<sup>º</sup> : 2003 : Bucaramanga). Memorias del Congreso. Bucaramanga, Colombia. 2003.
76. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Efecto de los aditivos inhibidores de envejecimiento en las propiedades físicoquímicas de los asfaltos. En: Jornadas Internacionales del Asfalto (3<sup>a</sup> : 2002 : Popayán). Memorias de las Jornadas [CD-ROM]. Popayán, Colombia. 2002.

77. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Acción de aditivos inhibidores en el proceso de envejecimiento de fracciones pesadas del petróleo. En: Congreso Iberoamericano del Asfalto (11º : 2001 : Lima). Memorias del Congreso [CD-ROM]. Lima, Perú. 2001.
78. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Acción de aditivos inhibidores en el proceso de envejecimiento de fracciones pesadas del petróleo. En: Simposio Colombiano sobre Ingeniería de Pavimentos. (13º : 2001 : Bogotá). Memorias del Simposio [CD-ROM]. Bogotá, Colombia. 2001.
79. ASTETE, A. Método químico para determinar condiciones de cal hidratada para emplearla como filler en mezclas asfálticas. En: Congreso Iberoamericano del Asfalto (10º : 1999 : Sevilla). Memorias del Congreso, Sevilla, España, 1999. p.2021-2031, Tomo III.
80. [www. Promical.com.co](http://www.Promical.com.co)
81. SCHLOSSBERG, R., SCOUTEN C. Organic chemistry of calcium : Formation and pirolysis of hydroxicalcium phenoxides. En: Energy and Fuels, No.2 p.582-585.
82. THE MERCK INDEX. Reactivos compuestos químicos. 1999-2000.
83. AFANASIEVA, N. Regulación de las propiedades fisicoquímicas y de la dispersión de las materias primas en la producción de asfaltos oxidados, Tesis doctoral, Tecnología Química del Gas y Petróleo, Academia Estatal del Gas y el Petróleo (GANG), Rusia, 1987.
84. AFANASIEVA, N., ALVAREZ, M.; ARELLANO, A. Envejecimiento de asfaltos colombianos. En: Revista ION, Vol.16, No.1 (2000); p.31-43.
85. [www.utexas.edu/research/superpave/articles/mixmod.html](http://www.utexas.edu/research/superpave/articles/mixmod.html) - 9k

# **ANEXOS**

## **Anexo A.**

Asfaltos A, B y C puros y modificados con los aditivos CH, NH, H y COP.

Resultados de penetración antes y después del envejecimiento TFOT.

Penetración retenida.

Pérdida de masa.

**Tabla A.1.** Asfalto A puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP. Resultados de penetración antes y después del envejecimiento TFOT; penetración retenida; pérdida de masa.

Aditivo (porcentaje en peso)	Penetración Antes de TFOT (mm x 10 <sup>-1</sup> )	Penetración después de TFOT (mm x 10 <sup>-1</sup> )	Penetración retenida (%)	Pérdida de masa (%)
<b>CH</b>				
0	70	33	47.1428571	3.85859696
3	72.5	35	48.2758621	3.2605333
6	73	34	46.5753425	3.18291
9	71	40	56.3380282	2.8260166
12	62	36	58.0645161	3.021773
15	57	24	42.1052632	3.38454871
<b>NH</b>				
0	70	33	47.1428571	3.85859696
3	77	33	42.8571429	3.1703766
6	77	35	45.4545455	3.272373
9	71	33	46.4788732	3.08099
12	66	36	54.5454546	2.946246
15	61.5	32	52.0325203	2.86607
<b>H</b>				
0	70	33	47.1428571	3.85859696
0.5	85	39	45.8823529	4.22479513
1	75	35	46.6666667	4.46347513
1.5	81	33	40.7407407	4.58246582
3	71.5	27	37.2413793	5.42333613
<b>COP</b>				
0	70	33	47.1428571	3.85859696
3	83	34	40.9638554	3.21349786
6	90	26	28.8888889	3.01348279
9	78	36	46.1538462	2.84142388
12	73.33333	15.5	50.44	3.01080759
15	69.33333	17.6666667	51.35	2.74455524

**Tabla A.2.** Asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP. Resultados de penetración antes y después del envejecimiento TFOT; penetración retenida; pérdida de masa.

Aditivo (porcentaje en peso)	Penetración Antes de TFOT (mm x 10 <sup>-1</sup> )	Penetración después de TFOT (mm x 10 <sup>-1</sup> )	Penetración retenida (%)	Pérdida de masa (%)
<b>CH</b>				
0	64	32	50	1.9219648
3	50	29	58	1.61937676
6	57	39	68.4210526	1.46728455
9	63	34	53.968254	1.38239778
12	63	39	61.9047619	1.38117964
15	57	28.5	50	1.3910907
<b>NH</b>				
0	64	32	50	1.9219648
3	65	35	53.8461539	1.66551812
6	62	33	53.2258065	1.76687705
9	56	32	57.1428571	1.53043937
12	53.5	30	56.0747664	1.42152787
15	48	31	64.5833333	1.38372446
<b>H</b>				
0	64	32	50	1.9219648
0.5	75	37	49.3333333	2.17371137
1	75.6666667	37.3	49.339207	2.54466623
2	69	30.5	44.2028986	2.6483256
3	65.5	29.3333	44.783715	2.81981971
<b>COP</b>				
0	64	32	50	1.9219648
3	39.1666667	33	47.7108434	1.70183797
6	72.6666667	7	9.63302752	1.47017471
9	71.8333333	25.6666667	34	1.09440377
12	70.1	38.75	55.278174	1.26970337
15	64.6666667	20.5833333	53.69	1.19854911

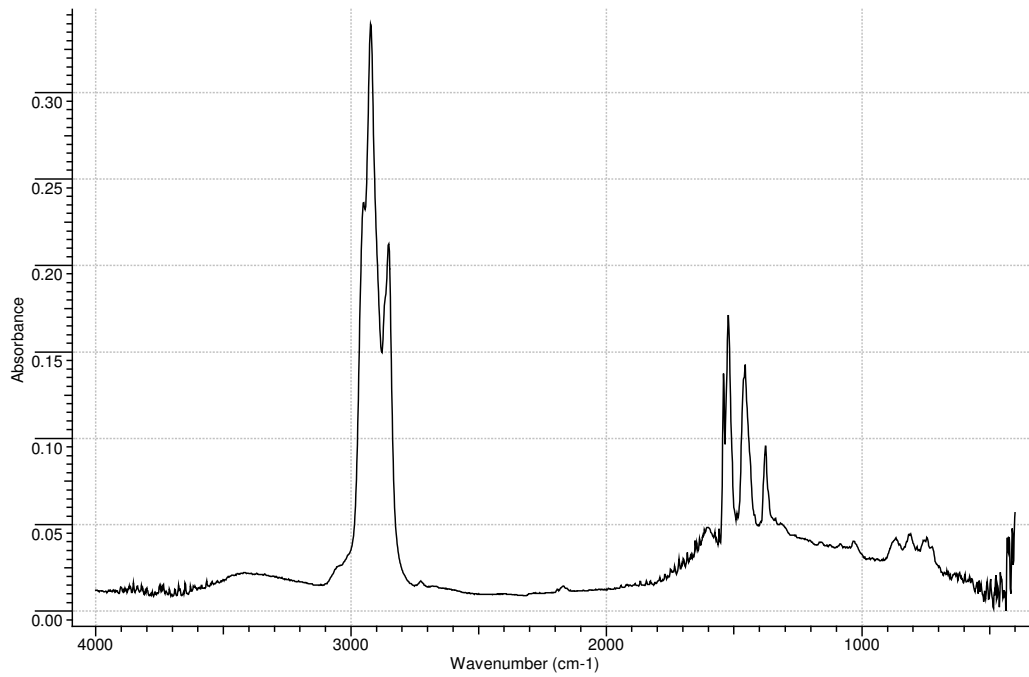
**Tabla A.3.** Asfalto C puro y modificado con los aditivos CH, NH y H. Resultados de penetración antes y después del envejecimiento TFOT; penetración retenida; pérdida de masa.

Aditivo (porcentaje en peso)	Penetración Antes de TFOT (mm x 10 <sup>-1</sup> )	Penetración después de TFOT (mm x 10 <sup>-1</sup> )	Penetración retenida (%)	Pérdida de masa (%)
<b>CH</b>				
0	84.5	44	52.0710059	1.24405643
3	91	44	48.3516484	1.08741991
6	83	46	55.4216868	1.10044854
9	94	45	47.8723404	1.00783062
12	76	51	67.1052632	0.96616409
15	72	47	65.2777778	0.99158607
<b>NH</b>				
0	84.5	44	52.0710059	1.24405643
3	85	46	54.1176471	1.1541266
6	84	44	52.3809524	1.13246
9	84	45	53.5714286	1.0539633
12	74	45	60.8108108	1.0094833
15	70	47	67.1428571	0.9110787
<b>H</b>				
0	84.5	44	52.0710059	1.24405643
0.5	83.5	43	51.497006	1.56733378
1	81	45.5	56.1728395	1.78147019
2	88	40.5	46.0227273	2.07282177
3	88	38	43.1818182	2.19811998

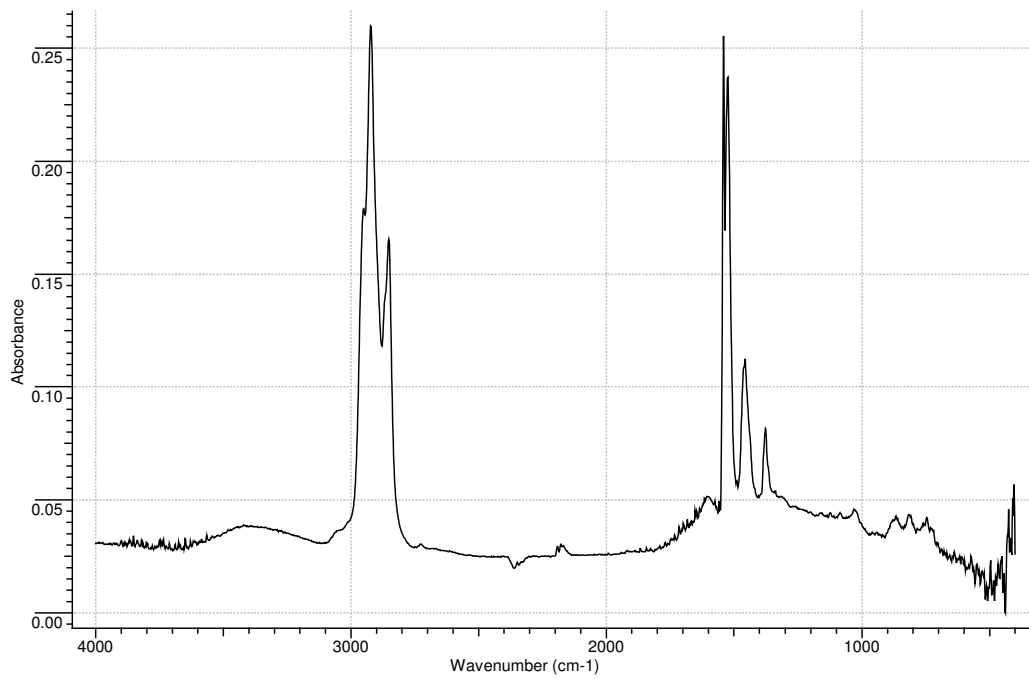
## **Anexo B.**

Espectros IR asfalto A puro y modificado con los aditivos NH, H y COP.

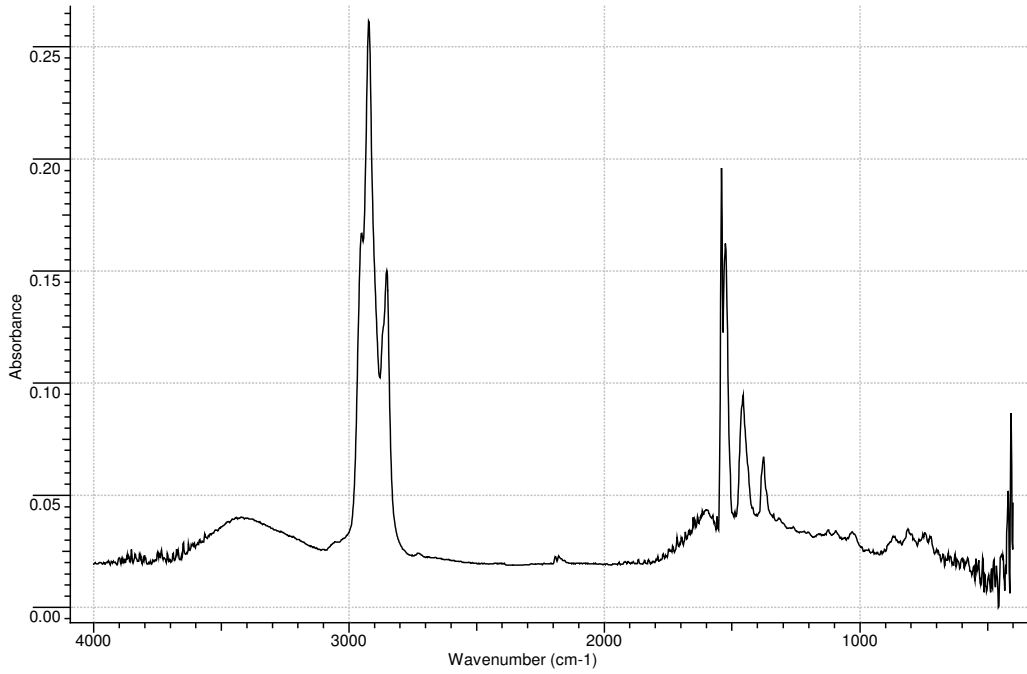
**Figura B.1** Espectro IR del asfalto A inicial (AI)



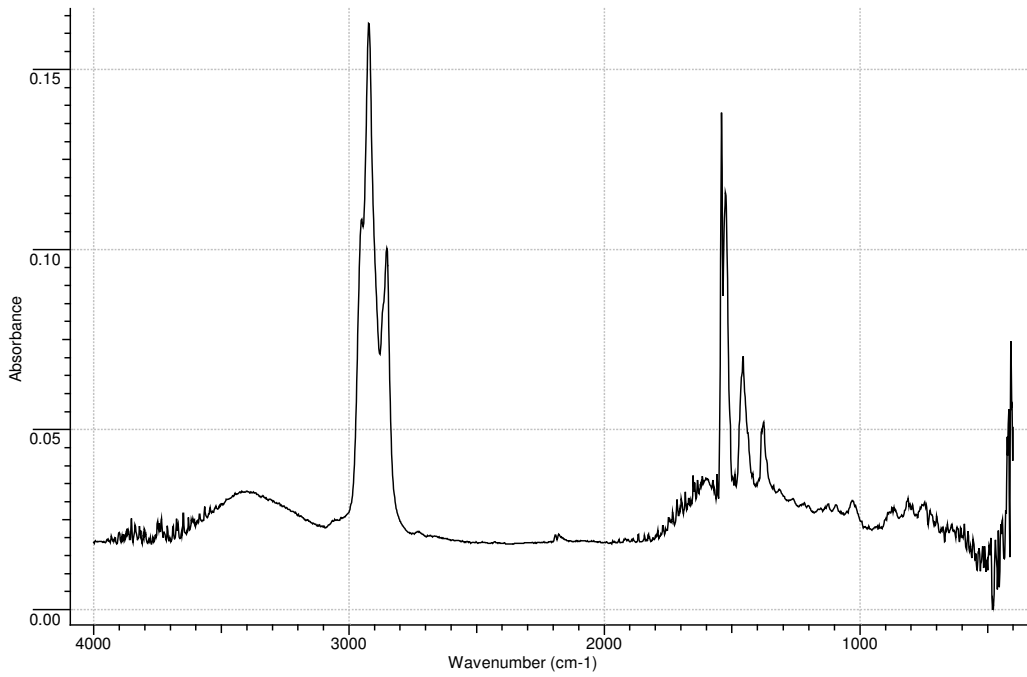
**Figura B.2** Espectro IR del asfalto A envejecido (AE)



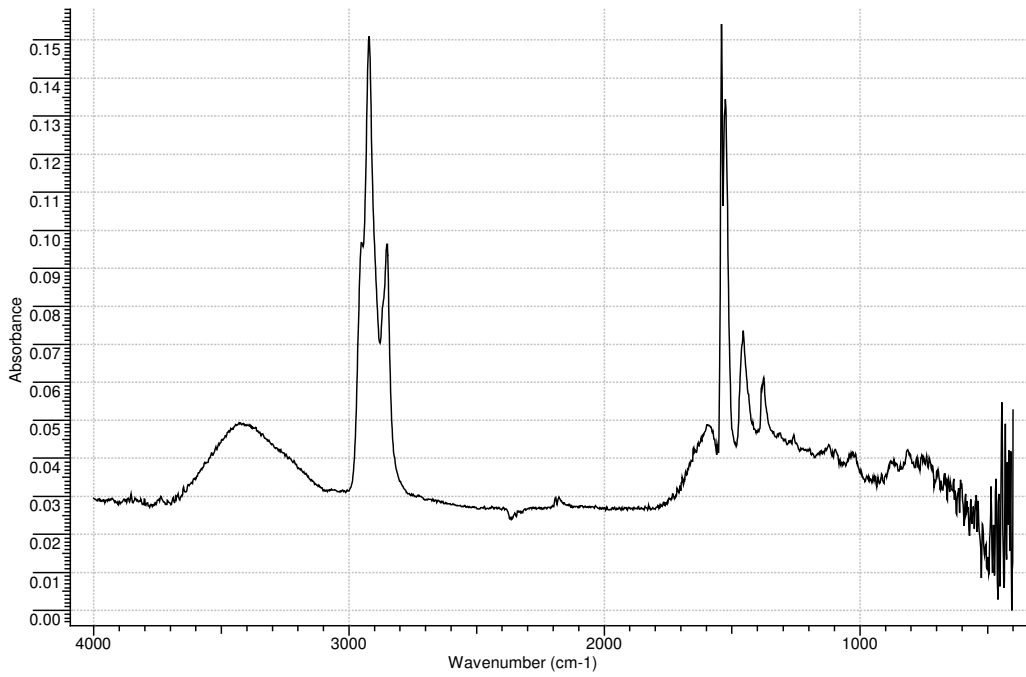
**Figura B.3** Espectro IR del asfalto modificado A3NH inicial (A3NHI)



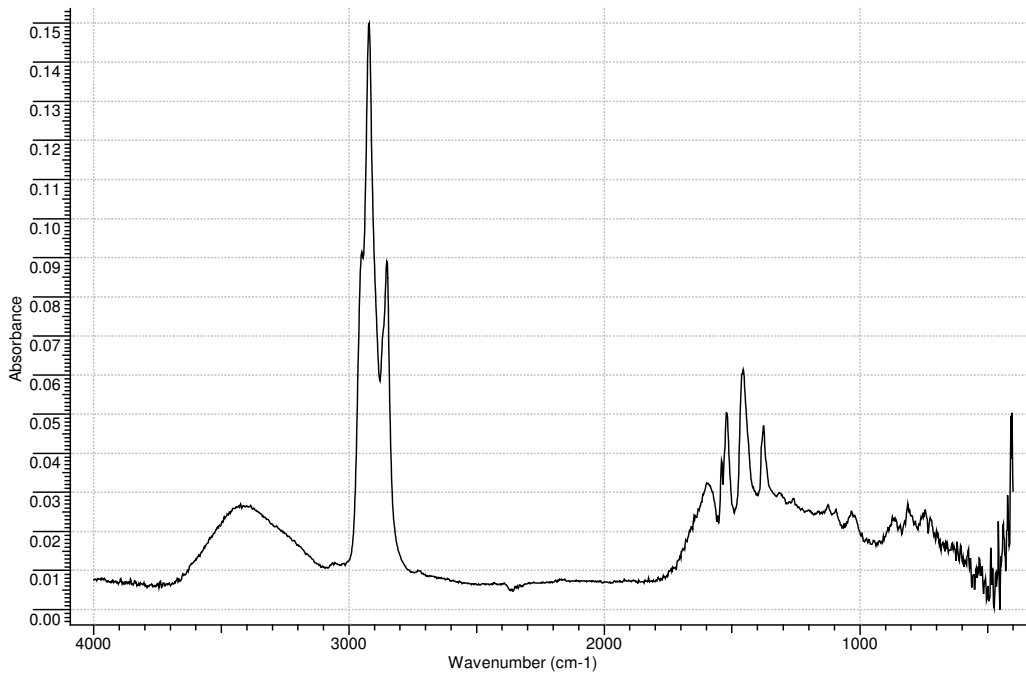
**Figura B.4** Espectro IR del asfalto modificado A3NH envejecido (A3NHE)



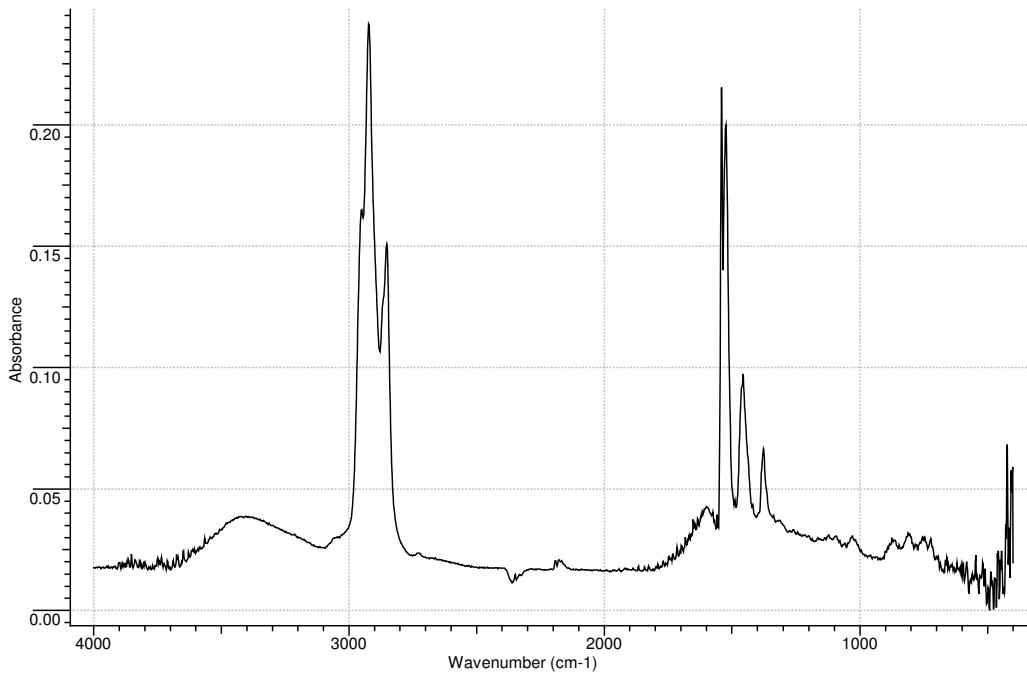
**Figura B.5** Espectro IR del asfalto modificado A15NH inicial (A15NHI)



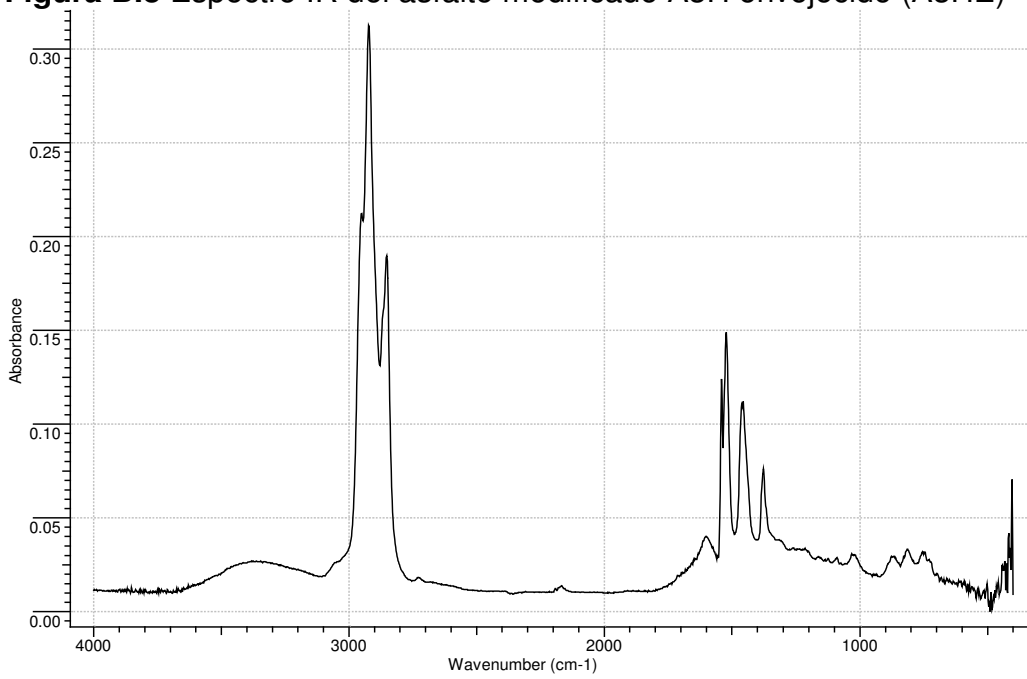
**Figura B.6** Espectro IR del asfalto modificado A15NH envejecido (A15NHE)



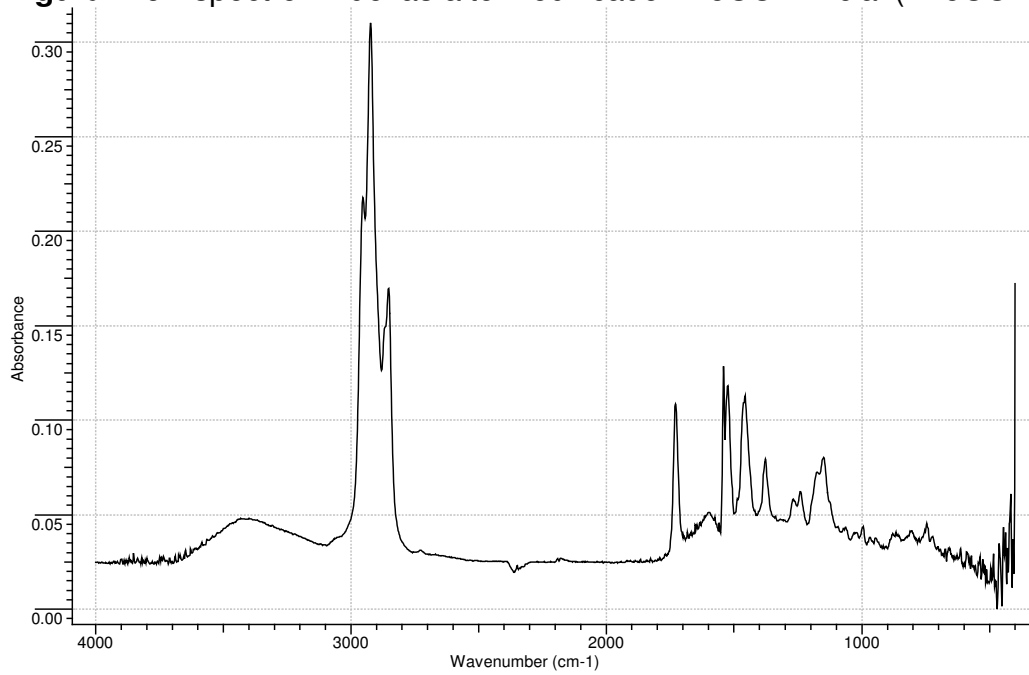
**Figura B.7** Espectro IR del asfalto modificado A3H inicial (A3HI)



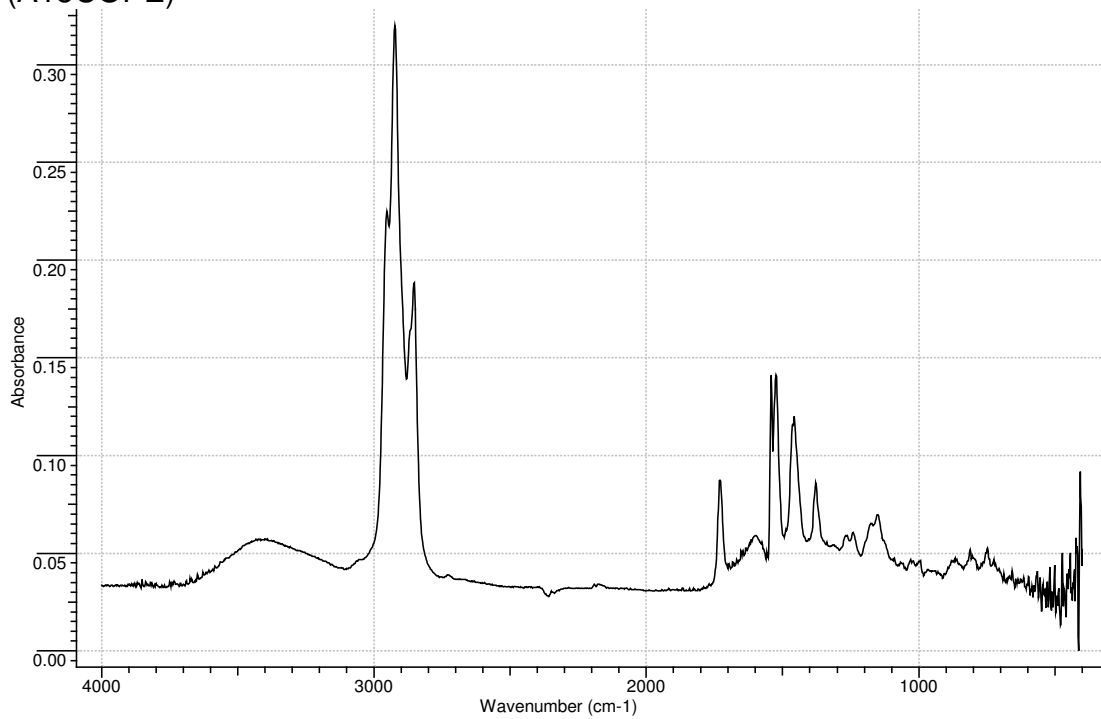
**Figura B.8** Espectro IR del asfalto modificado A3H envejecido (A3HE)



**Figura B.9** Espectro IR del asfalto modificado A15COP inicial (A15COPI)



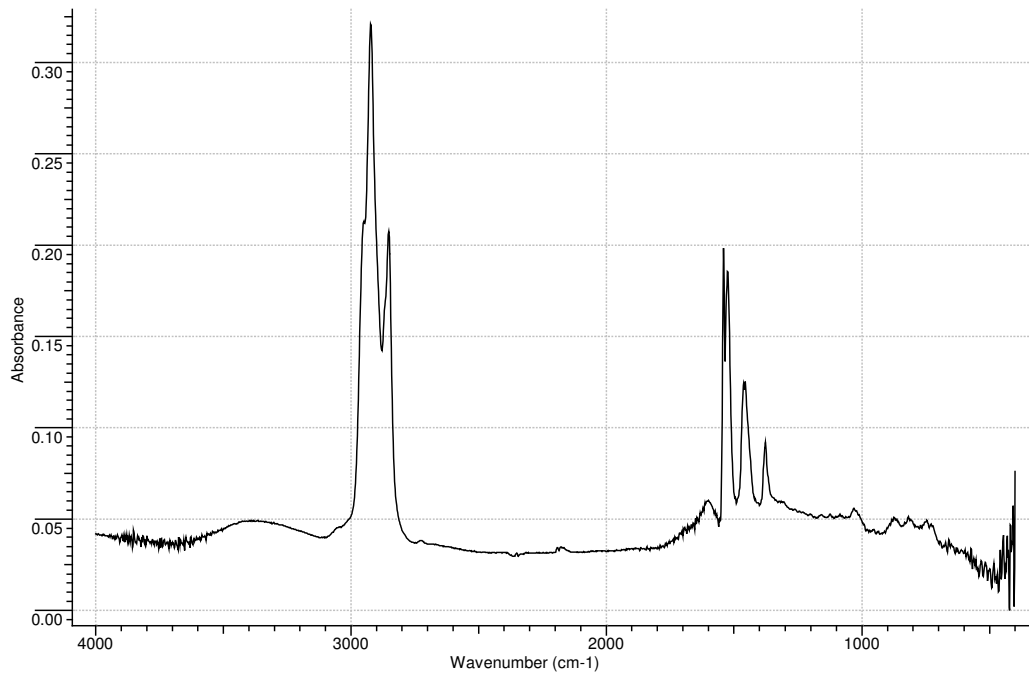
**Figura B.10** Espectro IR del asfalto modificado A15COP envejecido (A15COPE)



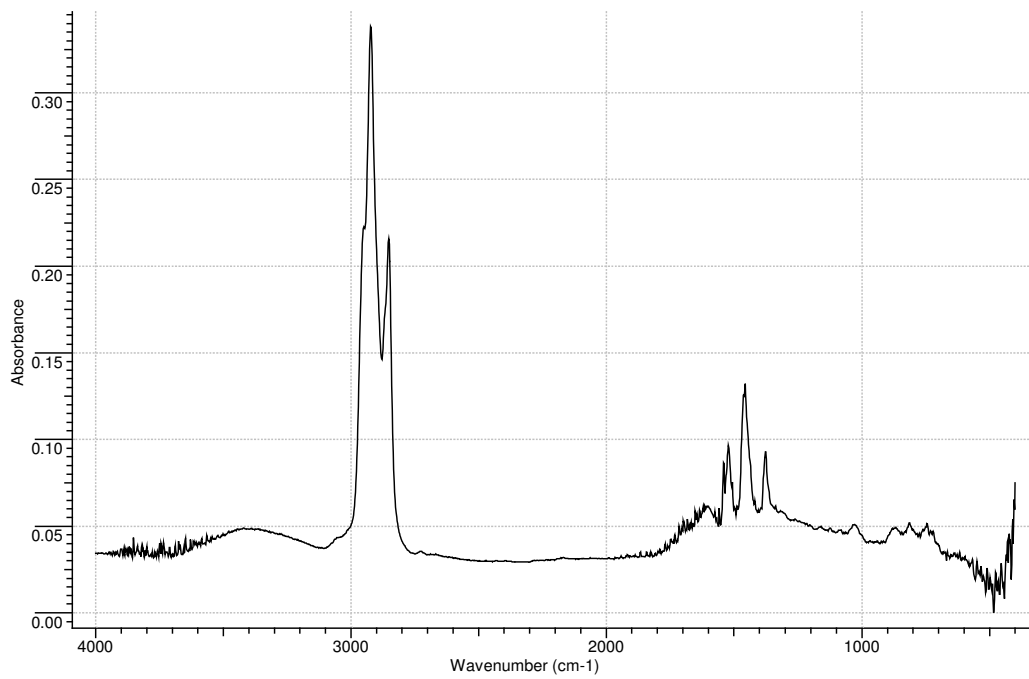
## **Anexo C.**

Espectros IR asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, H y COP.

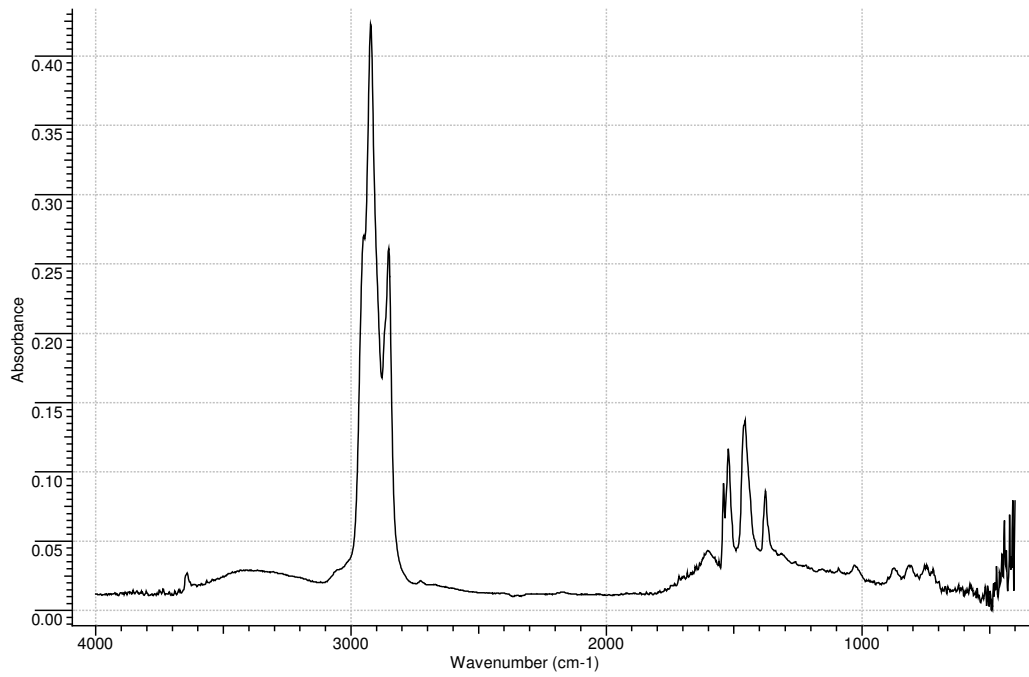
**Figura C.1** Espectro IR del asfalto B inicial (BI)



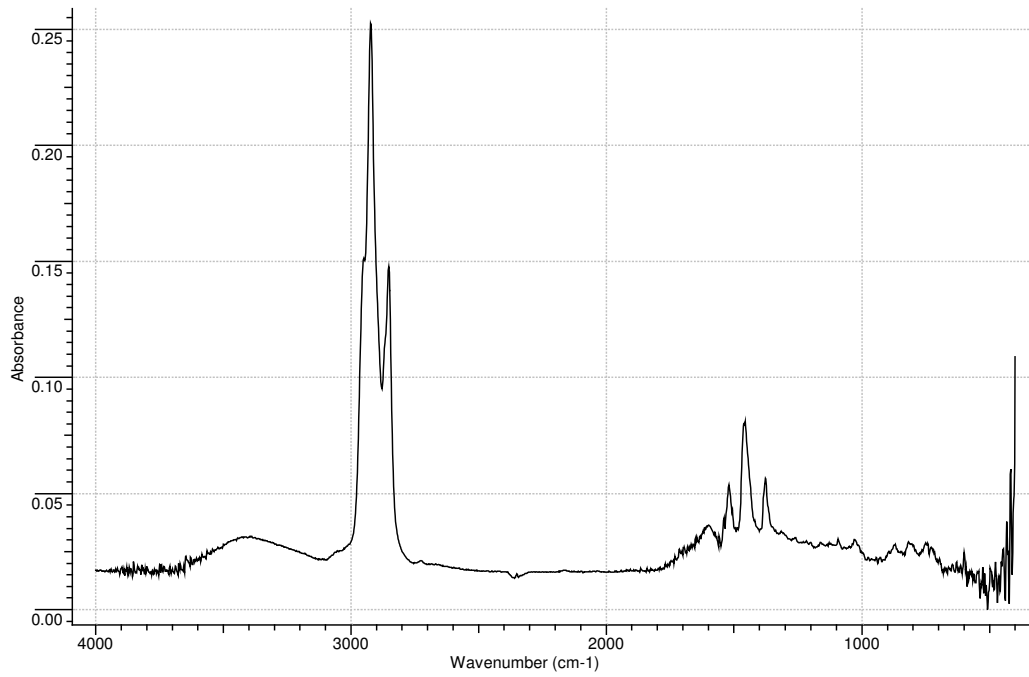
**Figura C.2** Espectro IR del asfalto B envejecido (BE)



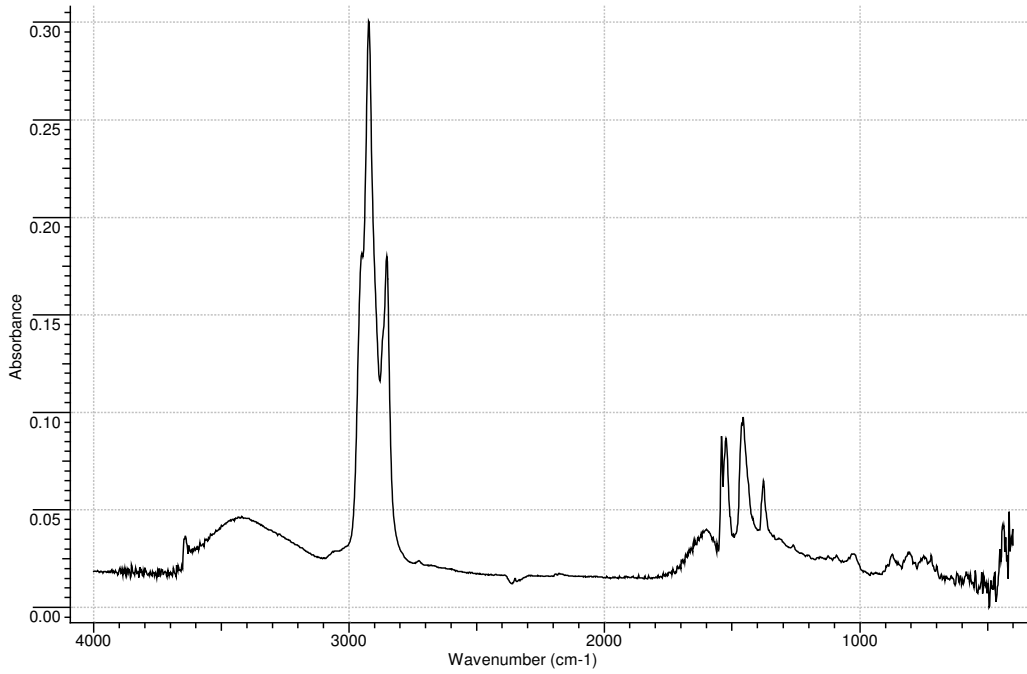
**Figura C.3** Espectro IR del asfalto modificado B3CH inicial (B3CHI)



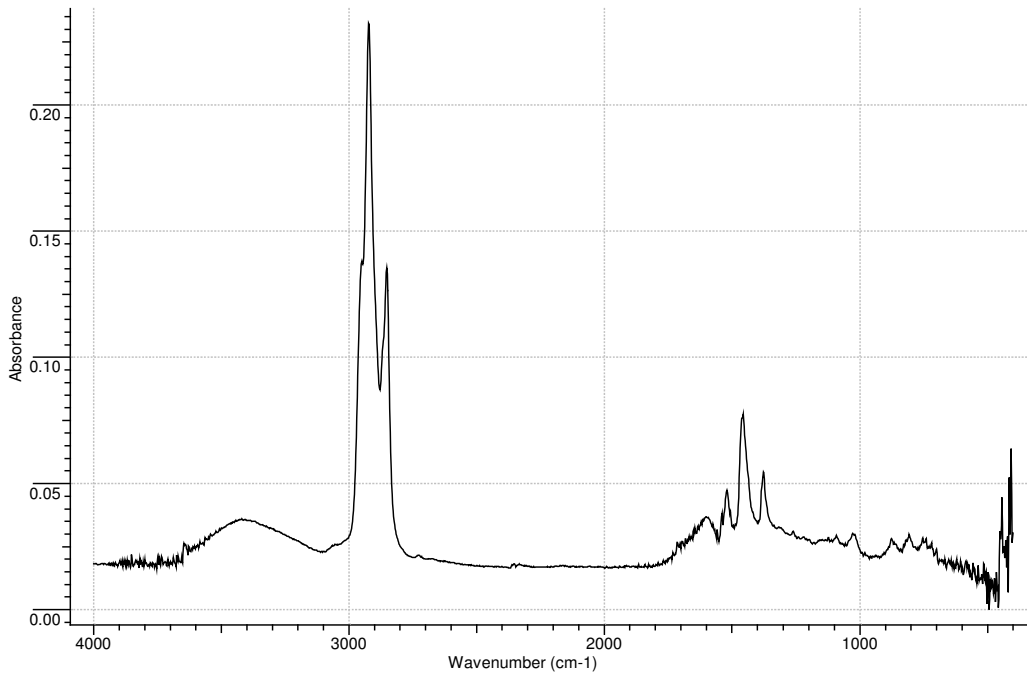
**Figura C.4** Espectro IR del asfalto modificado B3CH envejecido (B3CHE)



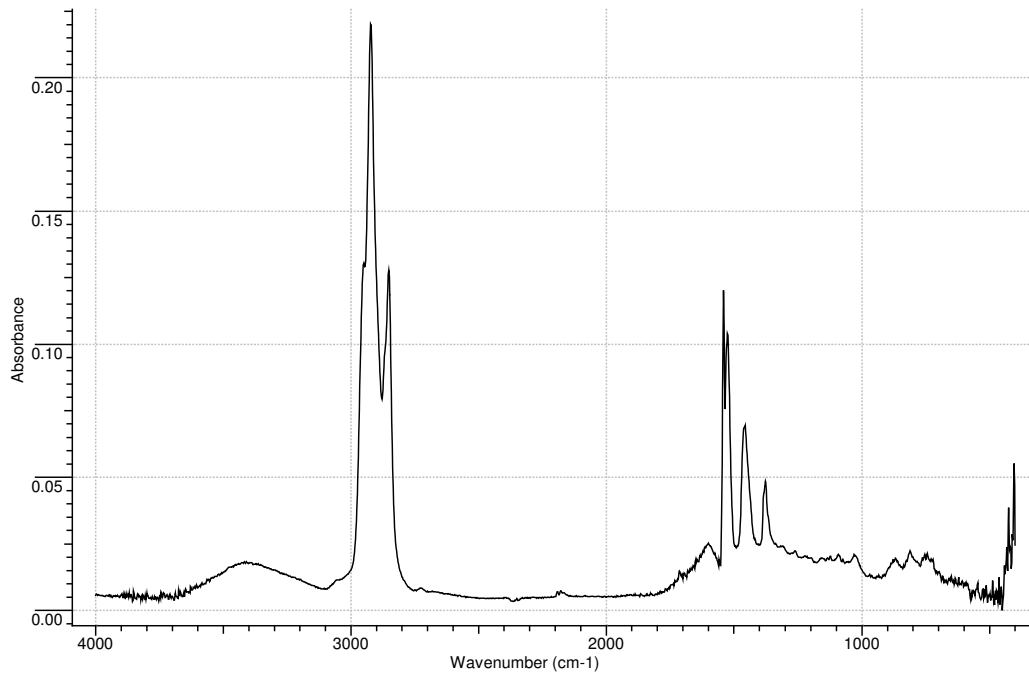
**Figura C.5** Espectro IR del asfalto modificado B6CH inicial (B6CHI)



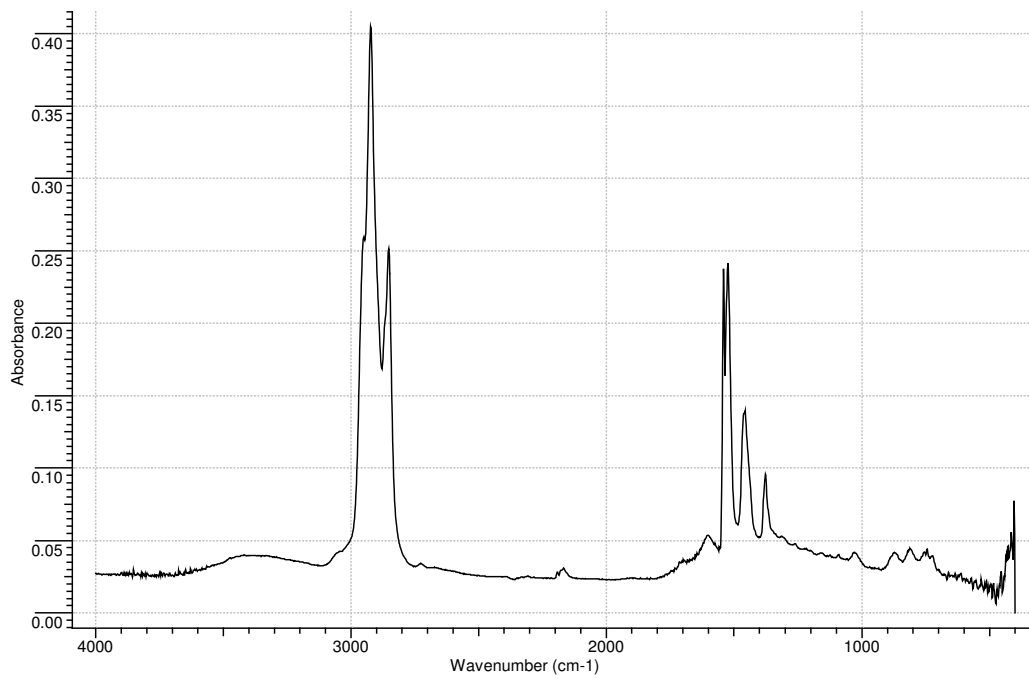
**Figura C.6** Espectro IR del asfalto modificado B6CH envejecido (B6CHE)



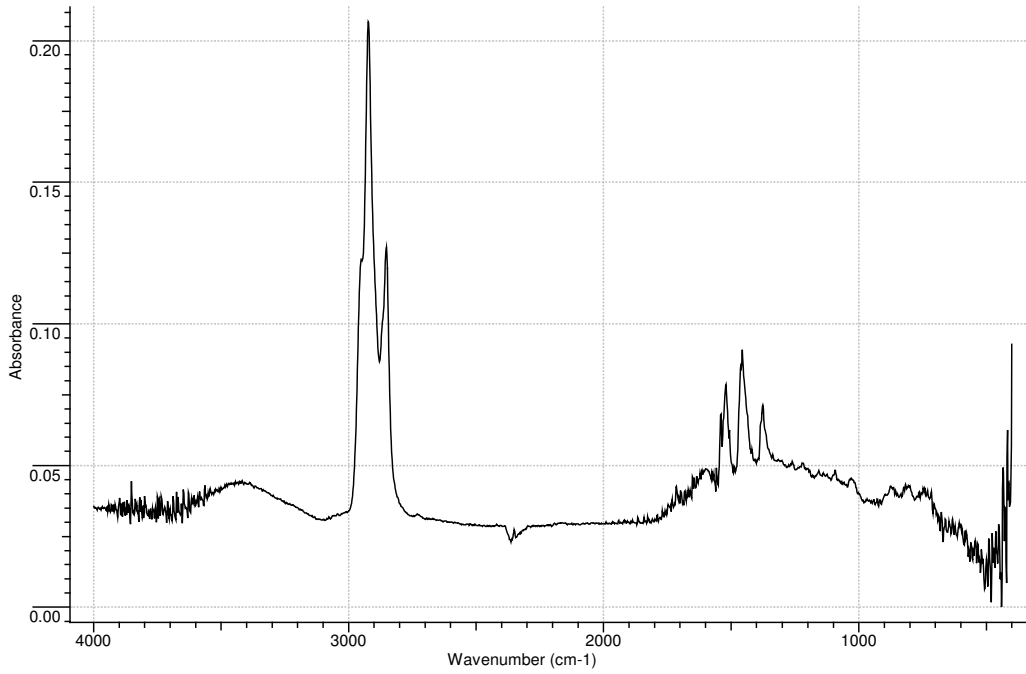
**Figura C.7** Espectro IR del asfalto modificado B3NH inicial (B3NHI)



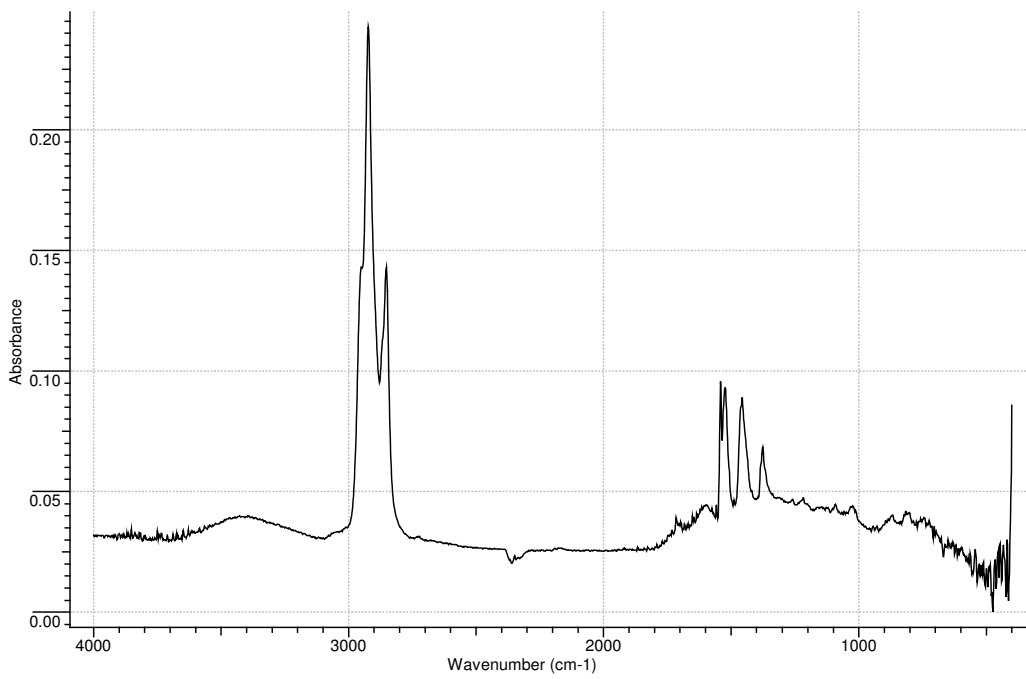
**Figura C.8** Espectro IR del asfalto modificado B3NH envejecido (B3NHE)



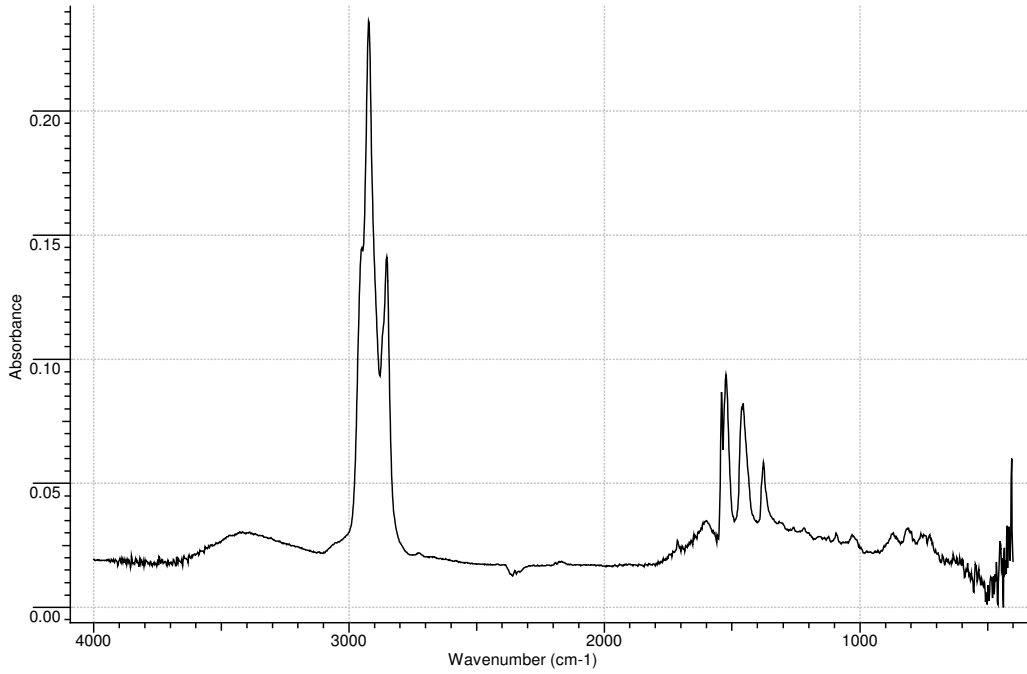
**Figura C.9** Espectro IR del asfalto modificado B15NH inicial (B15NHI)



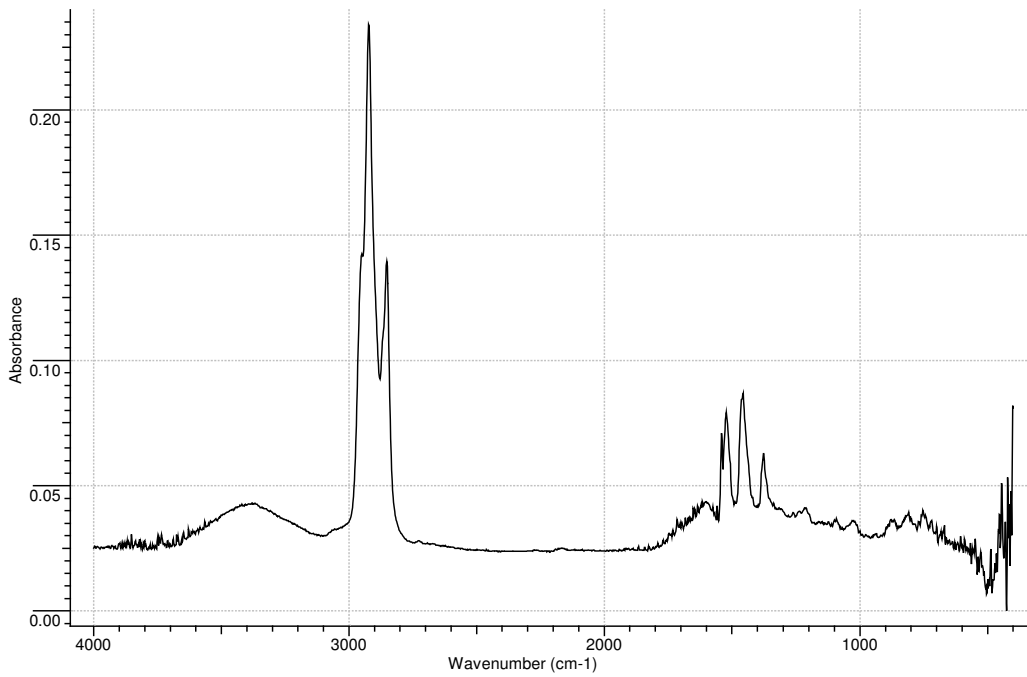
**Figura C.10** Espectro IR del asfalto modificado B15NH envejecido (B15NHE)



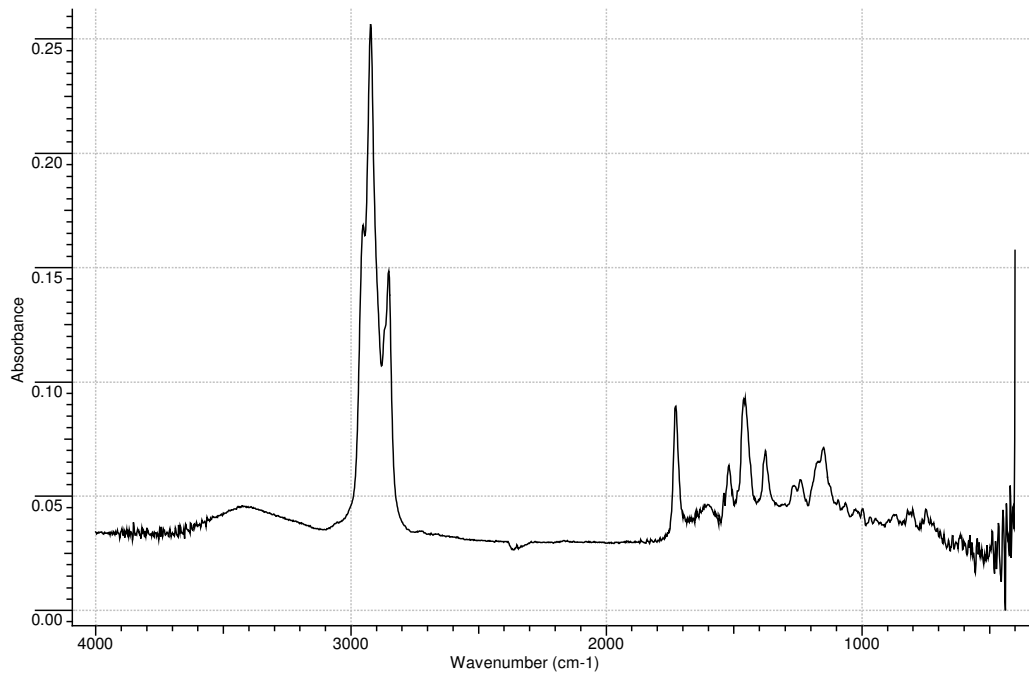
**Figura C.11** Espectro IR del asfalto modificado B3H inicial (B3HI)



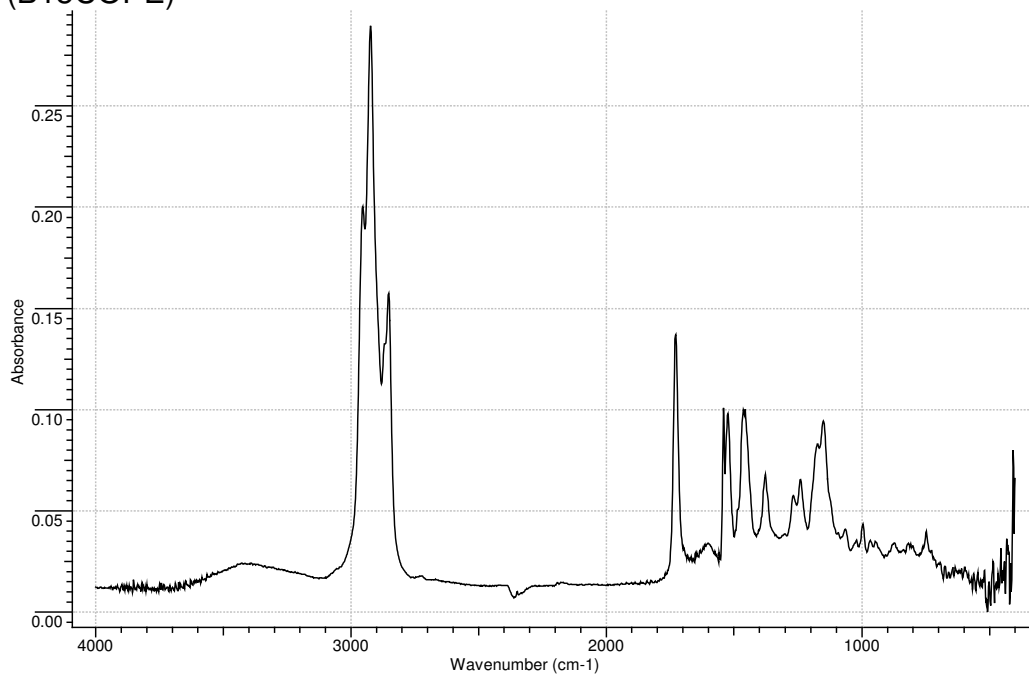
**Figura C.12** Espectro IR del asfalto modificado B3H envejecido (B3HE)



**Figura C.13** Espectro IR del asfalto modificado B15COP inicial (B15COPI)



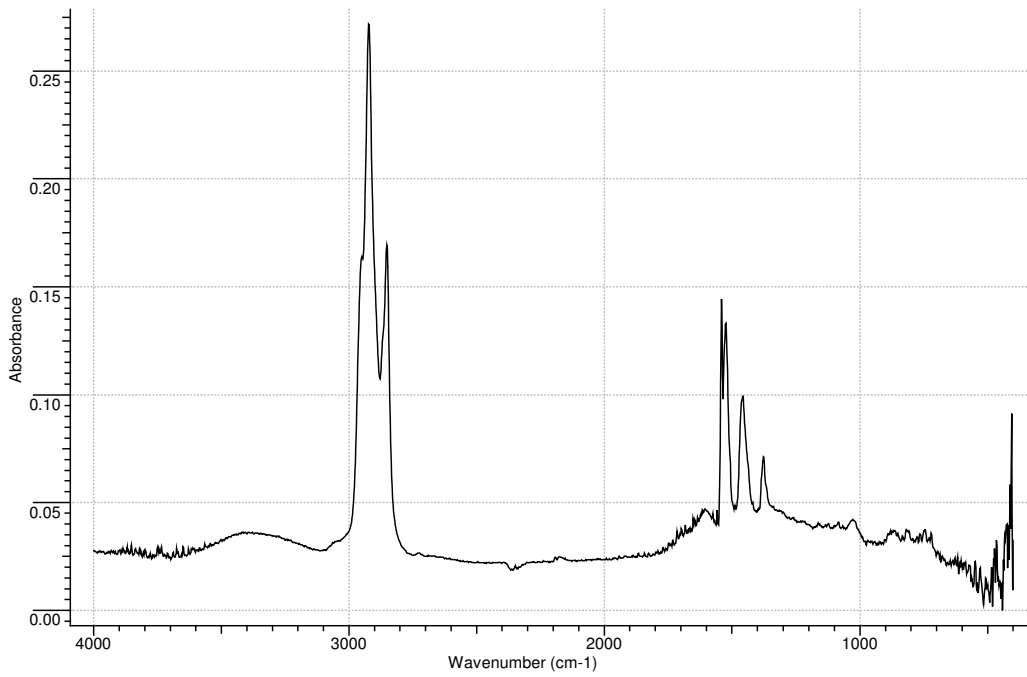
**Figura C.14** Espectro IR del asfalto modificado B15COP envejecido (B15COPE)



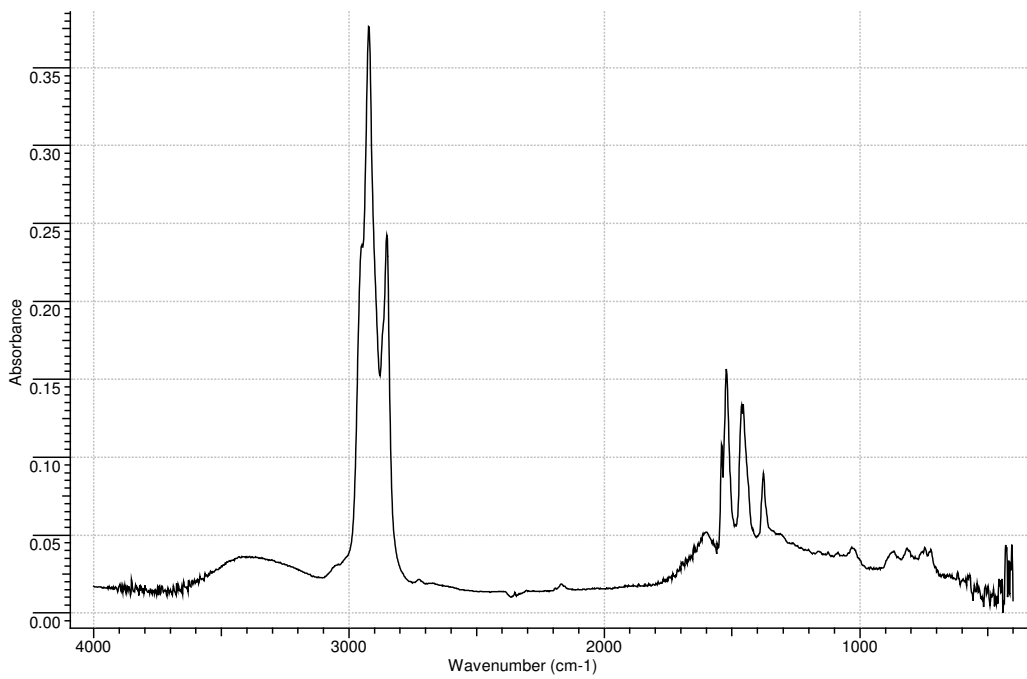
## **Anexo D.**

Espectros IR asfalto C puro y modificado con los aditivos CH, NH y H.

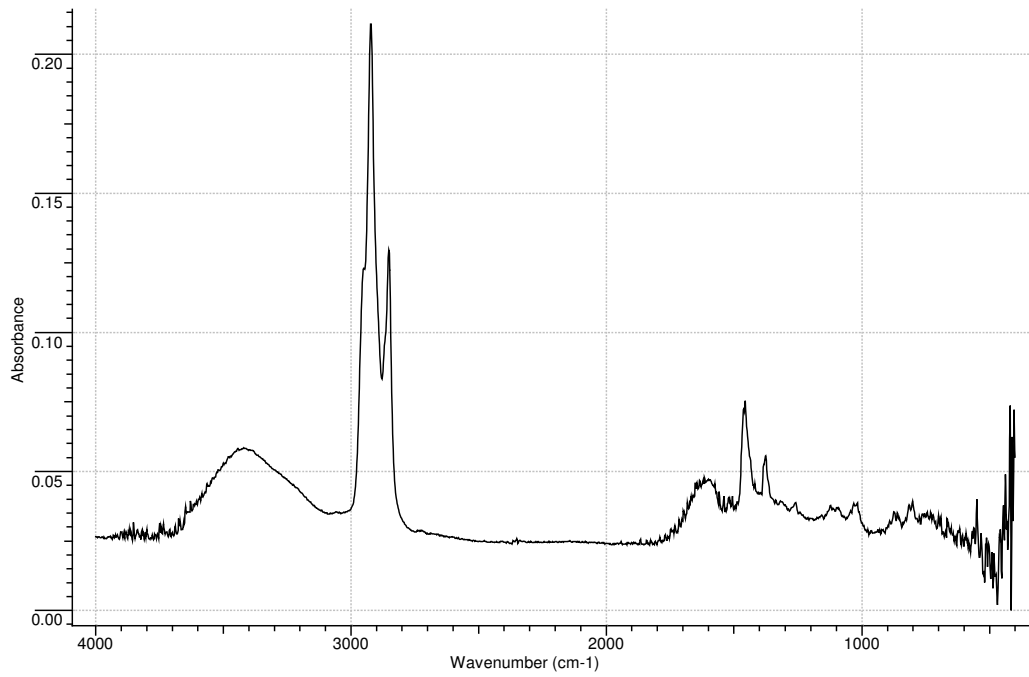
**Figura D.1** Espectro IR del asfalto C inicial (CI)



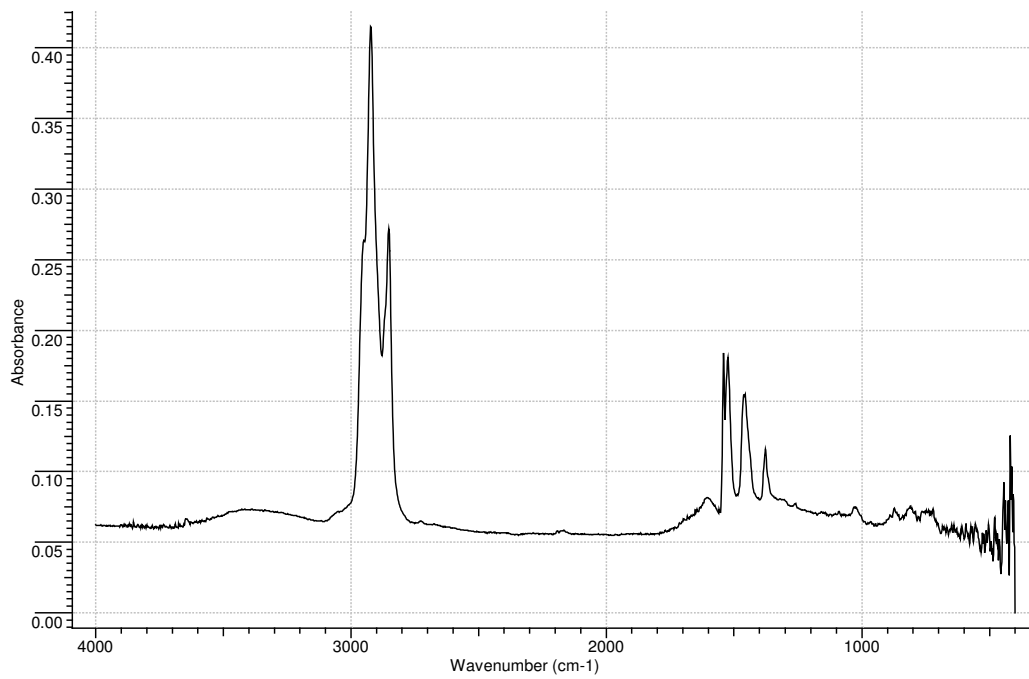
**Figura D.2** Espectro IR del asfalto C envejecido (CE)



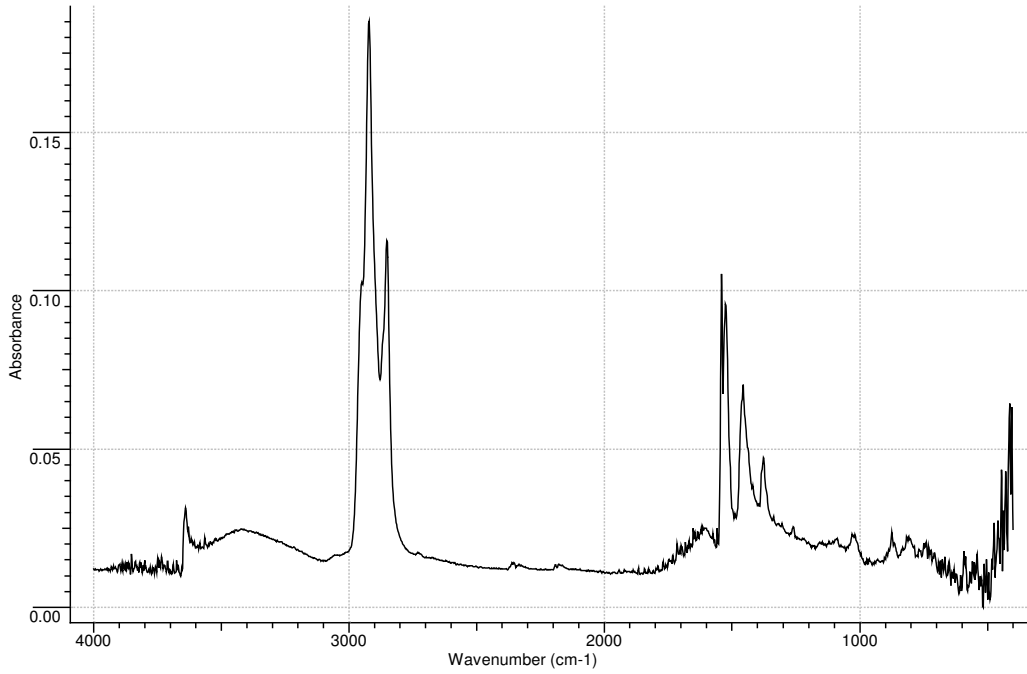
**Figura D.3** Espectro IR del asfalto modificado C3CH inicial (C3CHI)



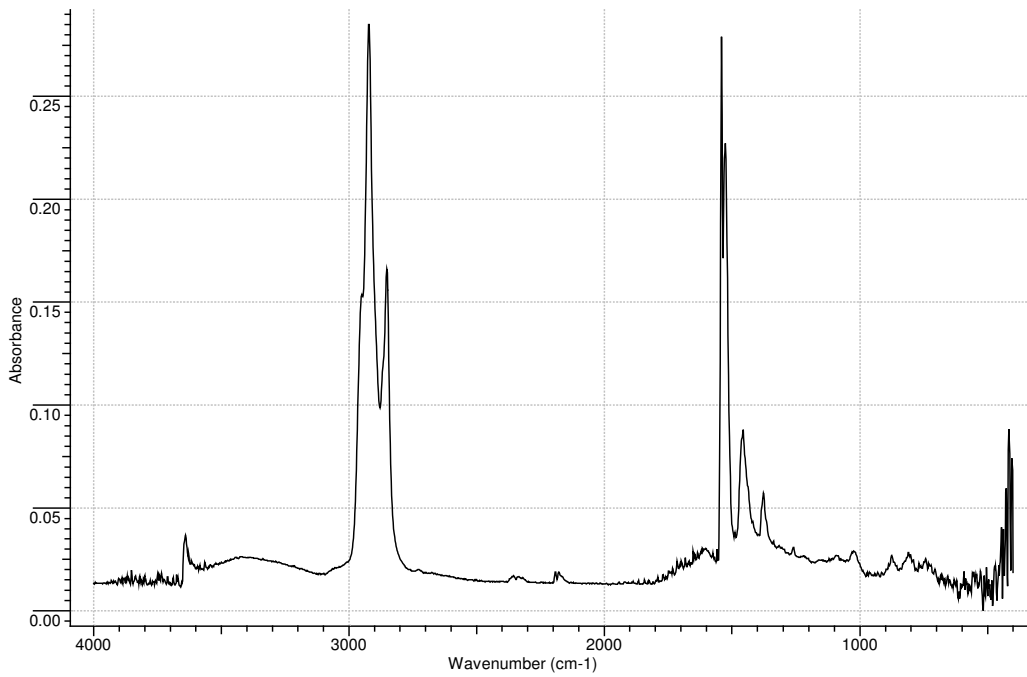
**Figura D.4** Espectro IR del asfalto modificado C3CH envejecido (C3CHE)



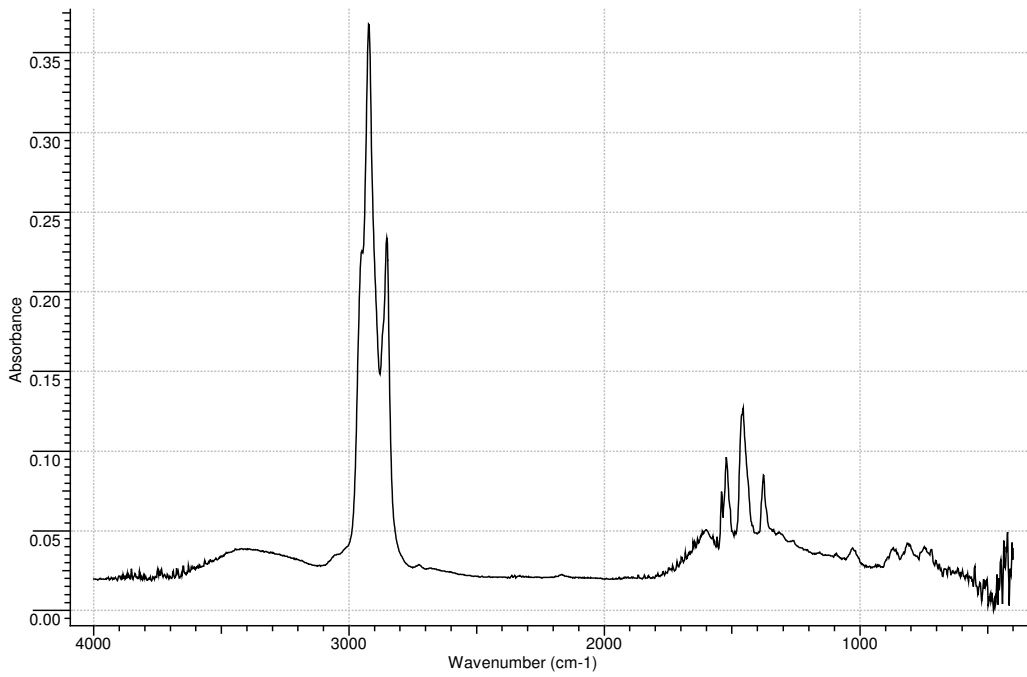
**Figura D.5** Espectro IR del asfalto modificado C15CH inicial (C15CHI)



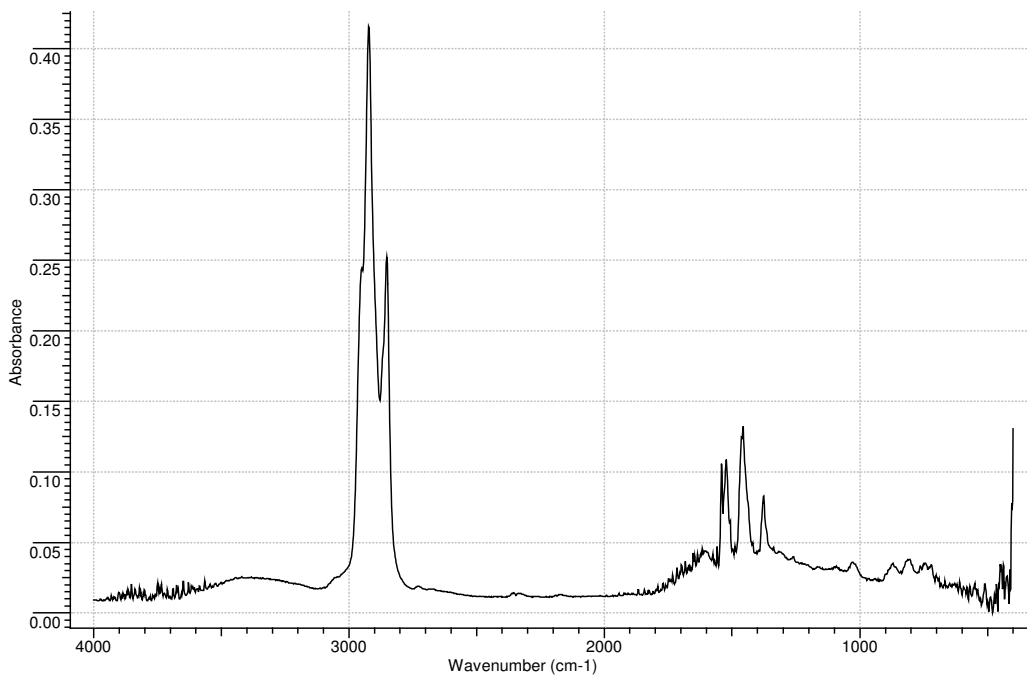
**Figura D.6** Espectro IR del asfalto modificado C15CH envejecido (C15CHE)



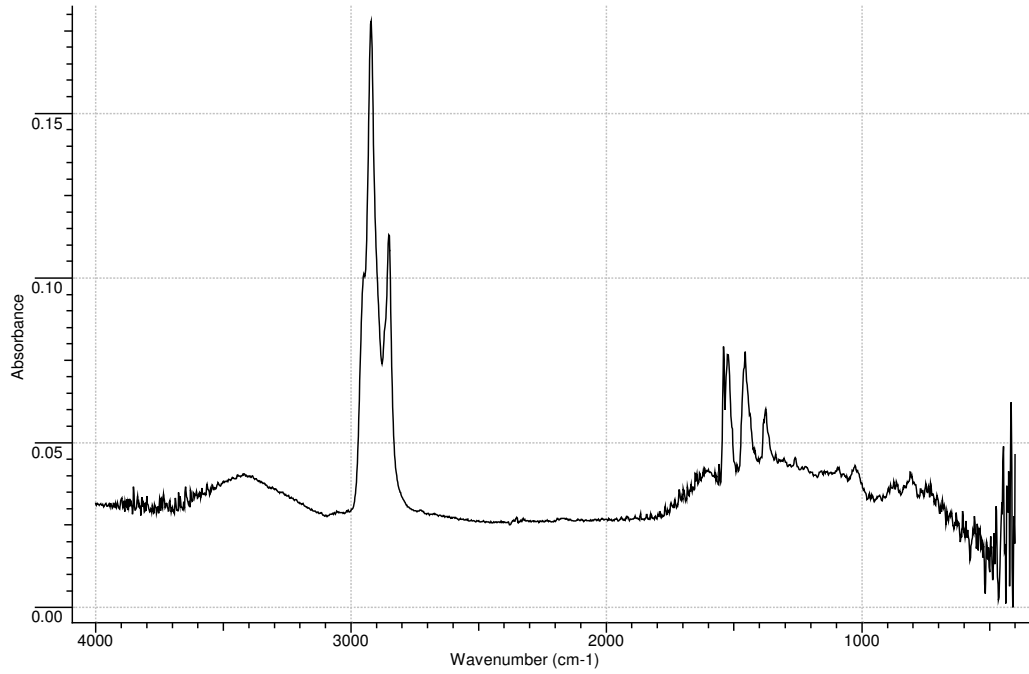
**Figura D.7** Espectro IR del asfalto modificado C3NH inicial (C3NHI)



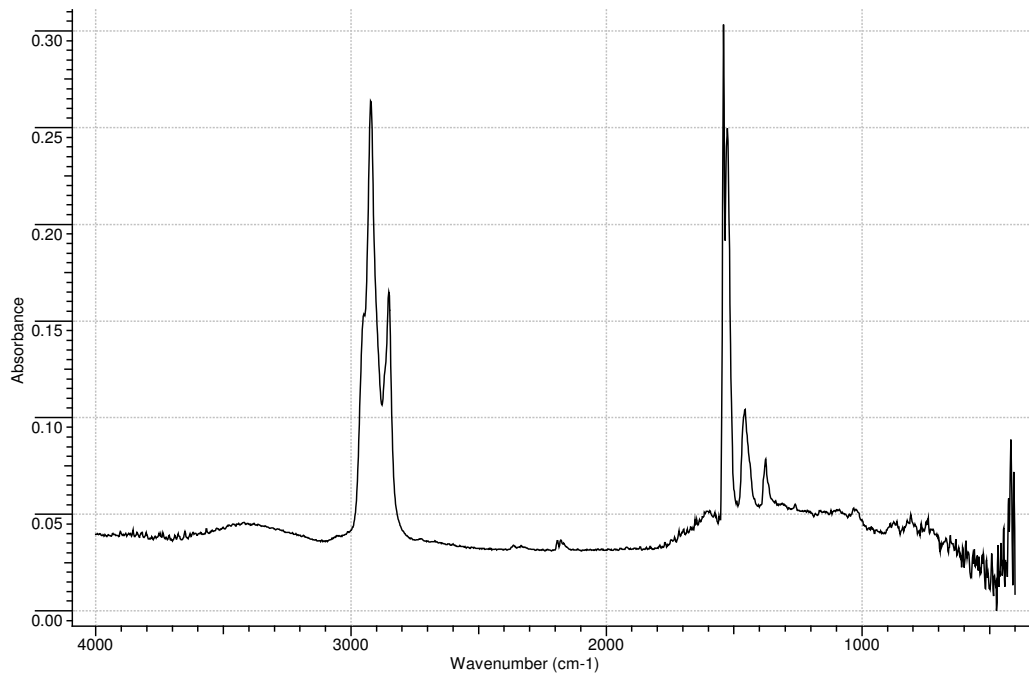
**Figura D.8** Espectro IR del asfalto modificado C3CH envejecido (C3NHE)



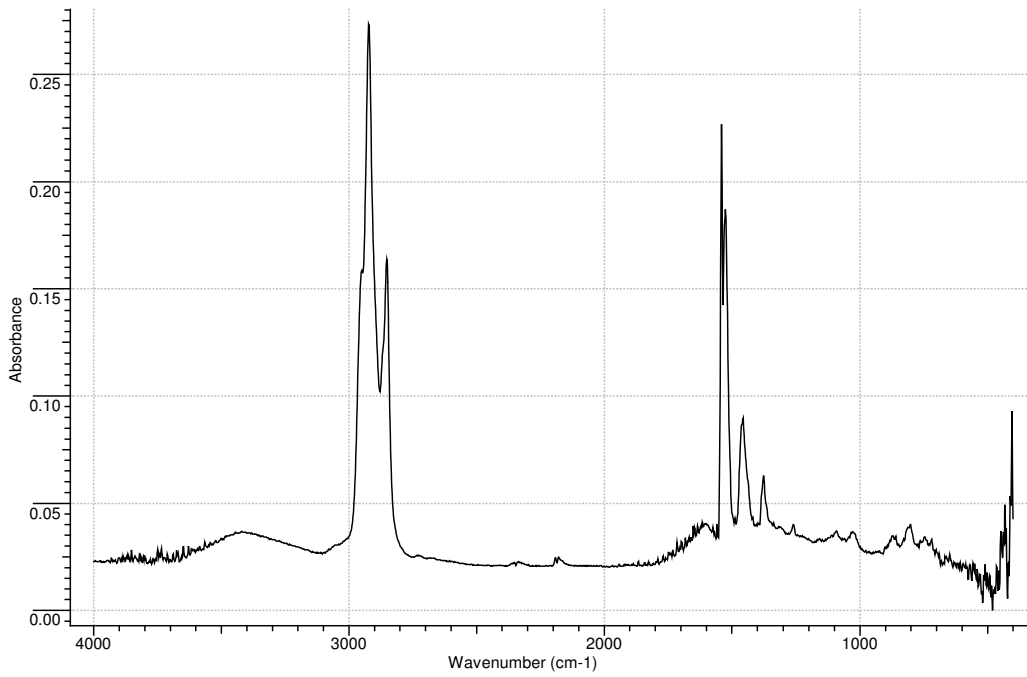
**Figura D.9** Espectro IR del asfalto modificado C15NH inicial (C15NHI)



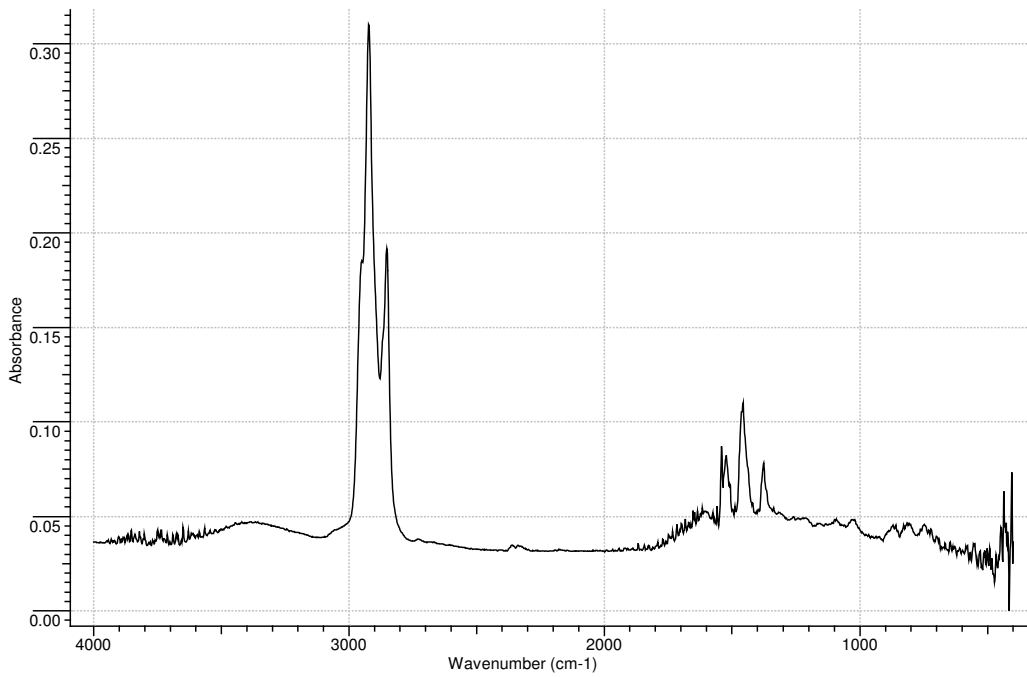
**Figura D.10** Espectro IR del asfalto modificado C15NH envejecido (C15NHE)



**Figura D.11** Espectro IR del asfalto modificado C3H inicial (C3HI)



**Figura D.12** Espectro IR del asfalto modificado C3H envejecido (C3HE)



## **Anexo E.**

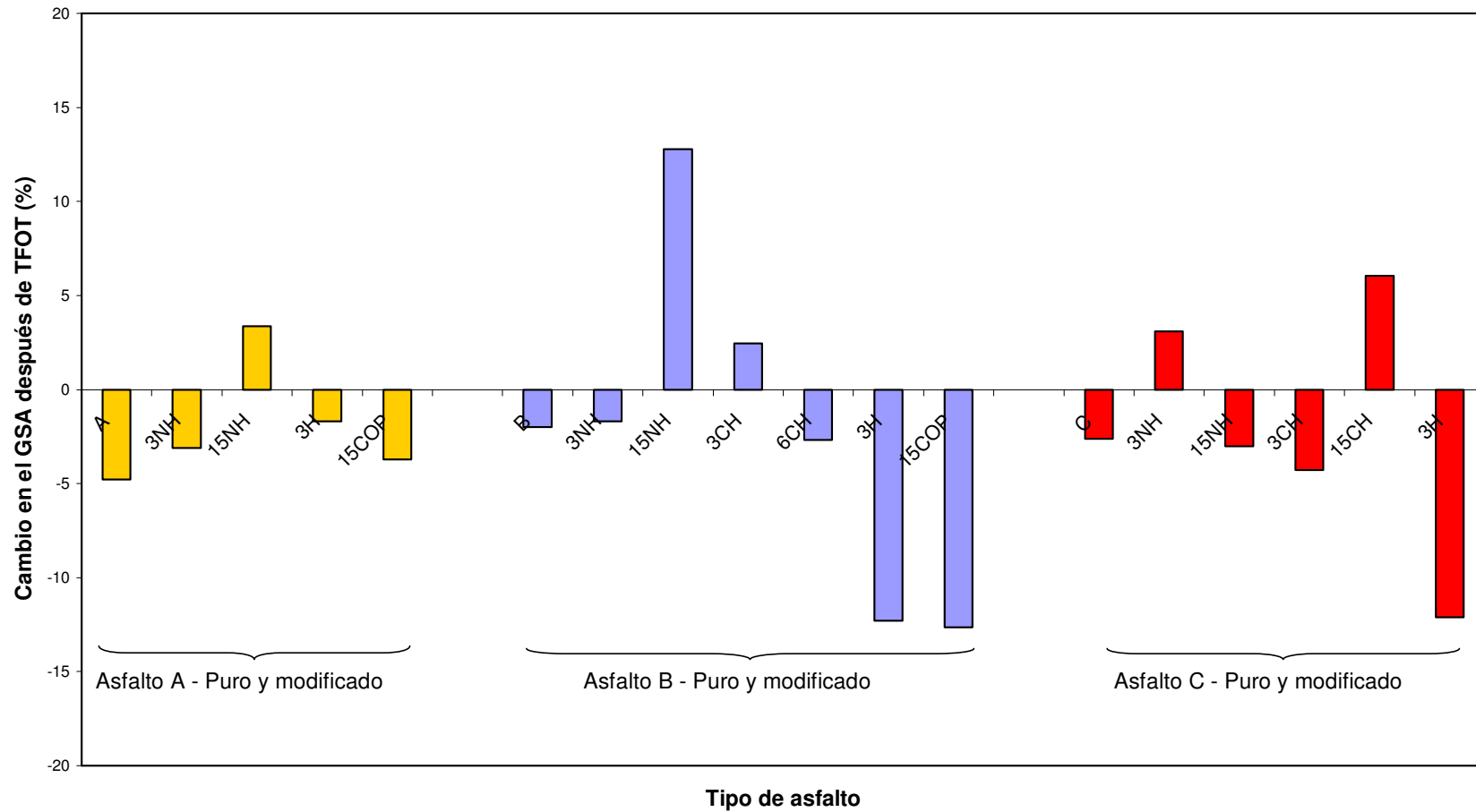
Porcentaje de cambio de parámetros estructurales calculados con base en espectros IR (Tabla y gráficos).

**Tabla E.1.** Porcentajes de cambio (PC) en los parámetros estructurales debido al envejecimiento de asfaltos y mezclas asfalto-aditivo.

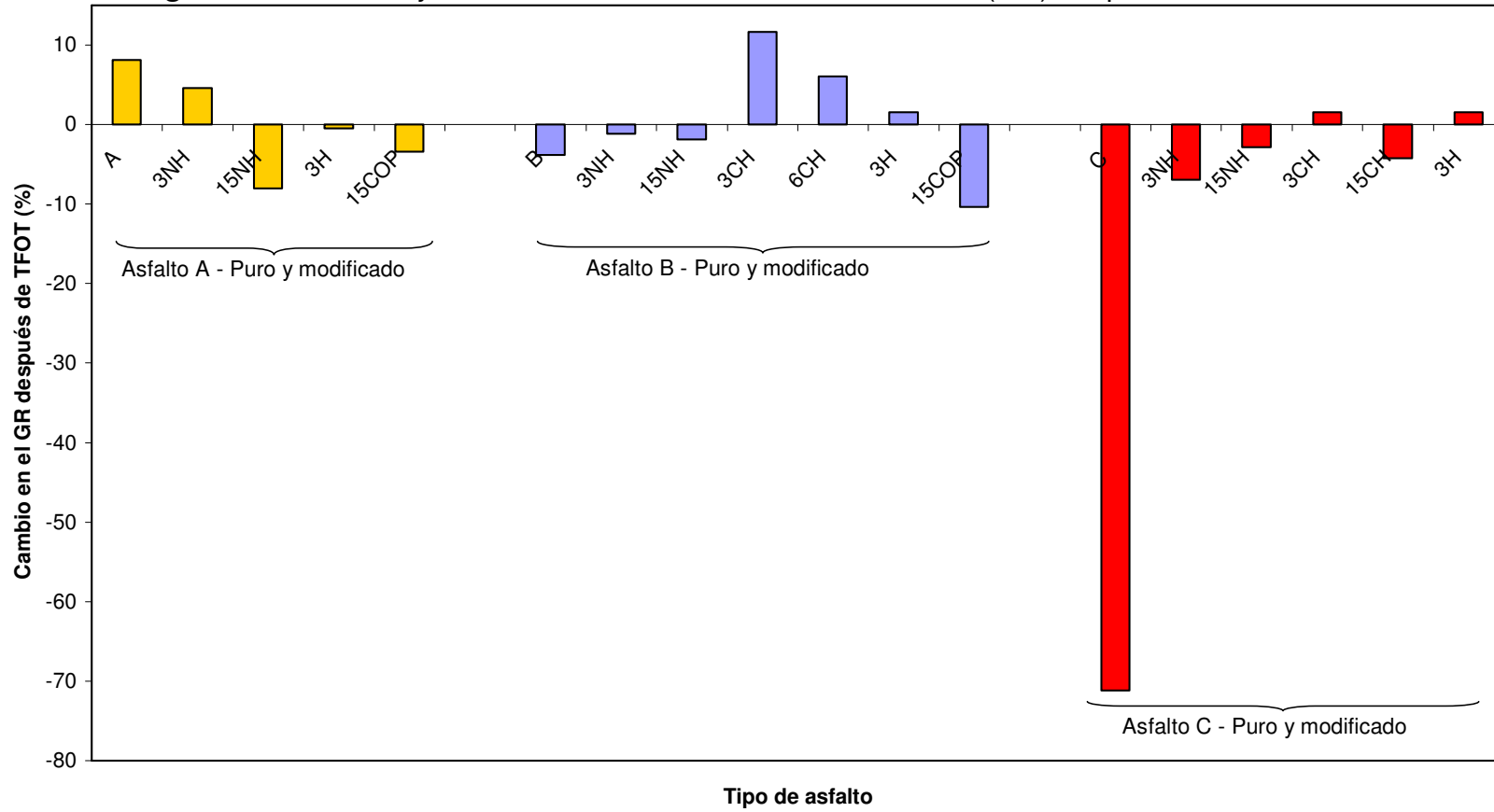
Asfalto o mezcla	PORCENTAJES DE CAMBIO (%)							
	PARAMETROS ESTRUCTURALES					GRUPOS FUNCIONALES		
	<i>Fa</i>	<i>GCA</i>	<i>GD</i>	<i>GSA</i>	<i>GR</i>	<i>C=O*</i>	<i>S=O</i>	<i>-OH</i>
A	33.68	-6.34	-1.64	-4.79	8.10	-28.57	13.40	76.26
B	-2.86	4.83	6.97	-1.99	-3.84	0	-9.59	-2.22
C	-74.76	2.54	5.30	-2.62	-71.19	153.12	1.91	1.39
A3NH	13.12	-2.99	0.14	-3.12	4.60	-34.10	-10.32	-19.11
A15NH	-20.31	8.89	5.33	3.38	-8.02	-7.94	-39.81	-45.64
B3NH	7.43	-7.05	-5.47	-1.68	-1.13	-3.22	99.52	113.59
B15NH	-6.46	2.33	-9.26	12.78	-1.88	-46.34	-3.51	-10.51
C3NH	-17.33	-0.36	-3.34	3.08	-6.94	-24.59	-6.99	-33.59
C15NH	-7.35	0.71	3.83	-3.00	-2.87	-47.5	24.24	13.33
B3CH	40.90	-2.30	-4.64	2.45	11.63	18.75	-9.09	6.08
B6CH	17.66	1.66	4.47	-2.69	6.06	-58.44	9.06	-22.68
C3CH	-16.29	-4.06	0.24	-4.29	1.55	-37.33	93.23	24.79
C15CH	-5.75	17.20	10.53	6.04	-4.27	-22.22	24.03	6.10
A3H	-16.70	4.55	6.35	-1.69	-0.50	-27.42	-0.32	-29.87
B3H	17.34	-0.83	13.09	-12.31	1.53	3.45	23.21	40.52
C3H	8.82	-12.11	0	-12.11	1.52	-23.81	34.34	26.00
A15COP	-25.81	0	3.88	-3.73	-3.39	-32.02	-0.97	-49.37
B15COP	-33.43	-4.10	9.81	-12.66	-10.37	107.30	-19.32	-47.05

\*Los casos en los que se presenta disminución del parámetro se indican con signo menos (-)

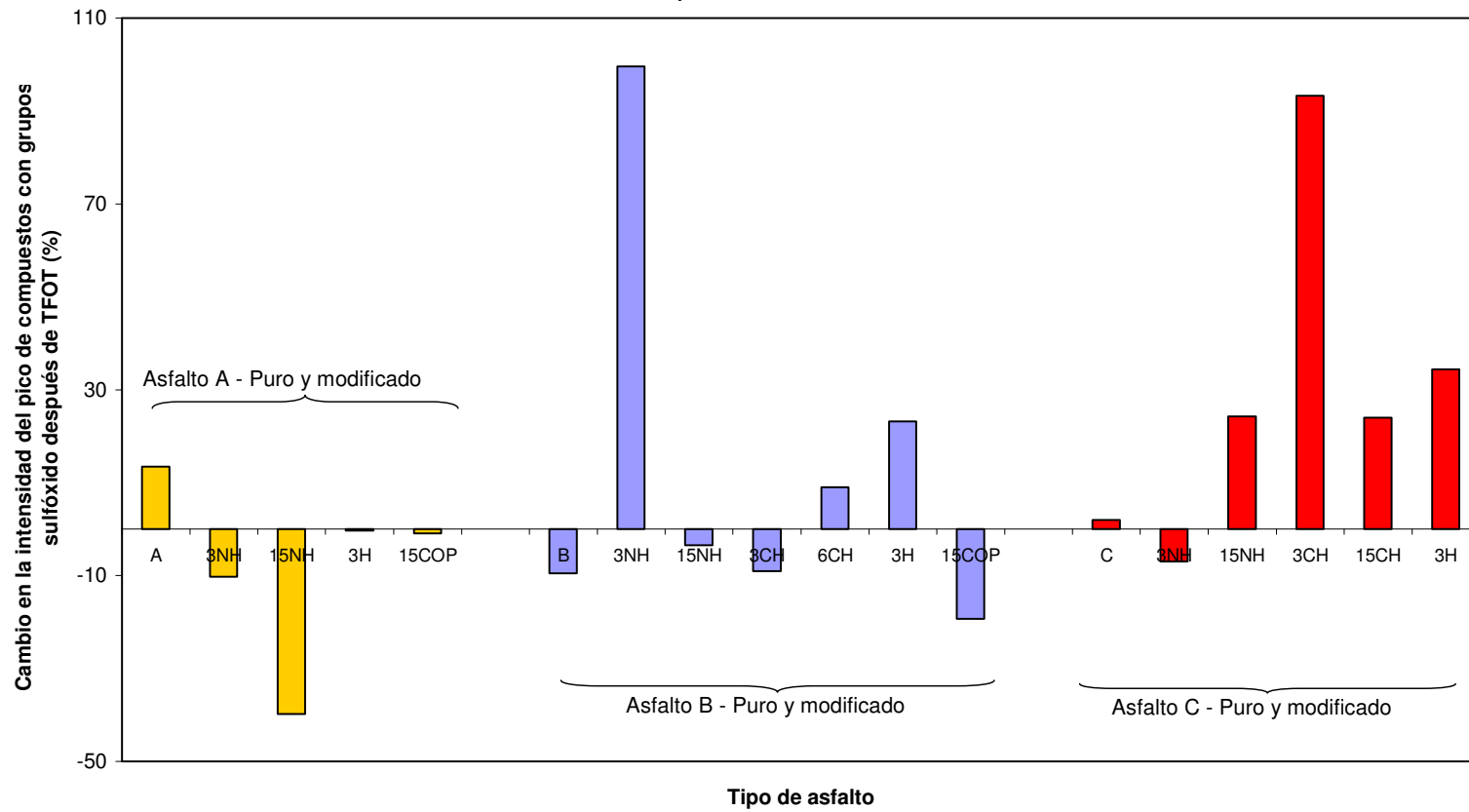
**Figura E.1.** Porcentaje de cambio en el Grado de Sustitución Aromática (GSA) después de TFOT



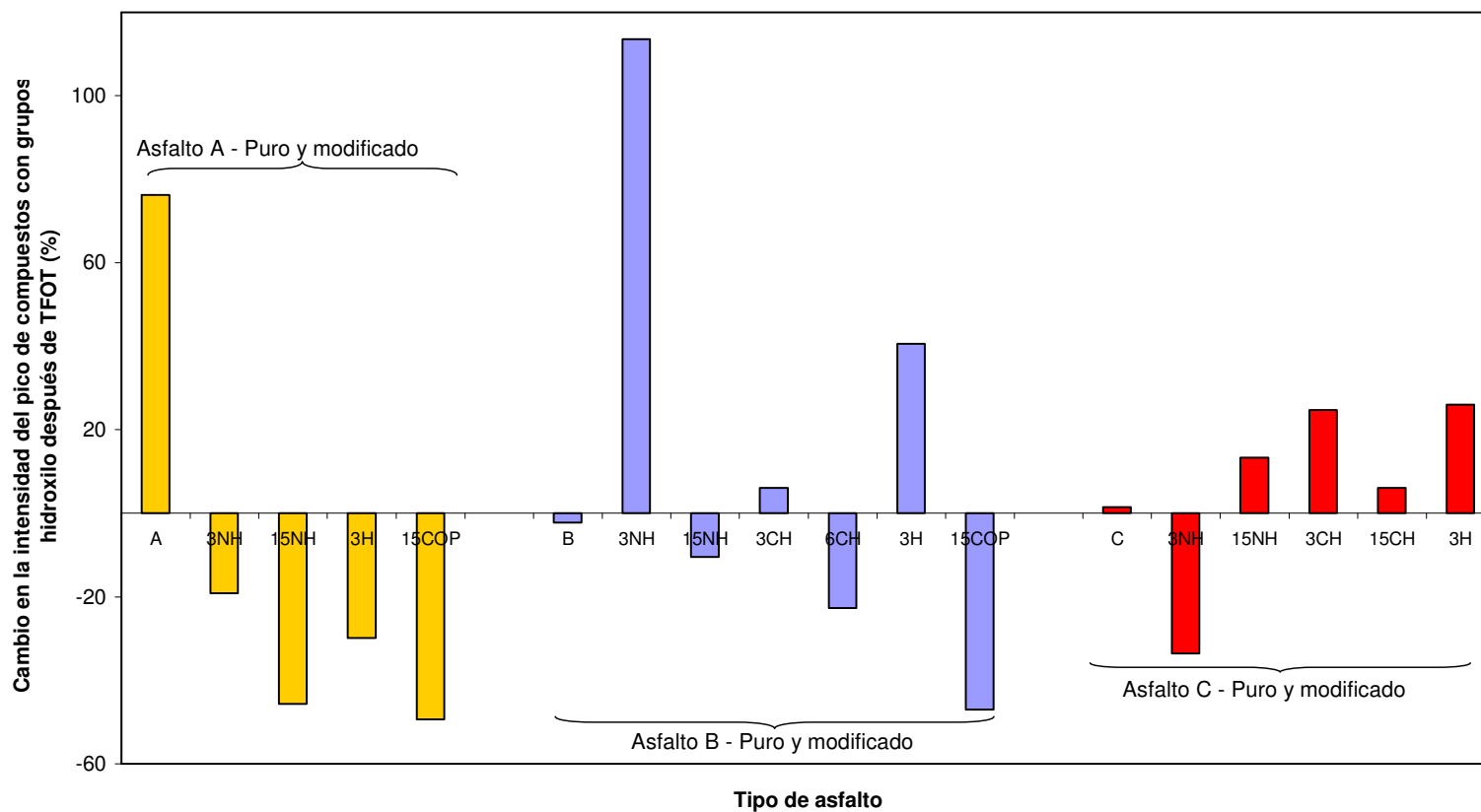
**Figura E.2.** Porcentaje de cambio en el Grado de Ramificación (GR) después de TFOT



**Figura E.3.** Porcentaje de cambio en el área del pico correspondiente a compuestos tipo sulfóxido (S=O) después de TFOT



**Figura E.4.** Porcentaje de cambio en la intensidad del pico correspondiente a compuestos tipo hidroxilo (-OH) después de TFOT

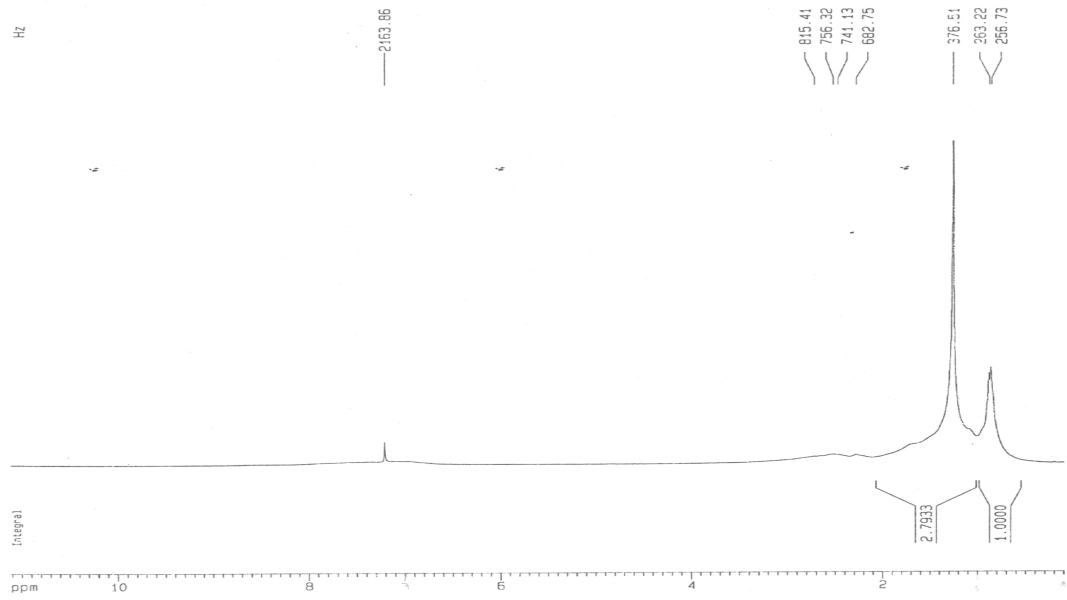




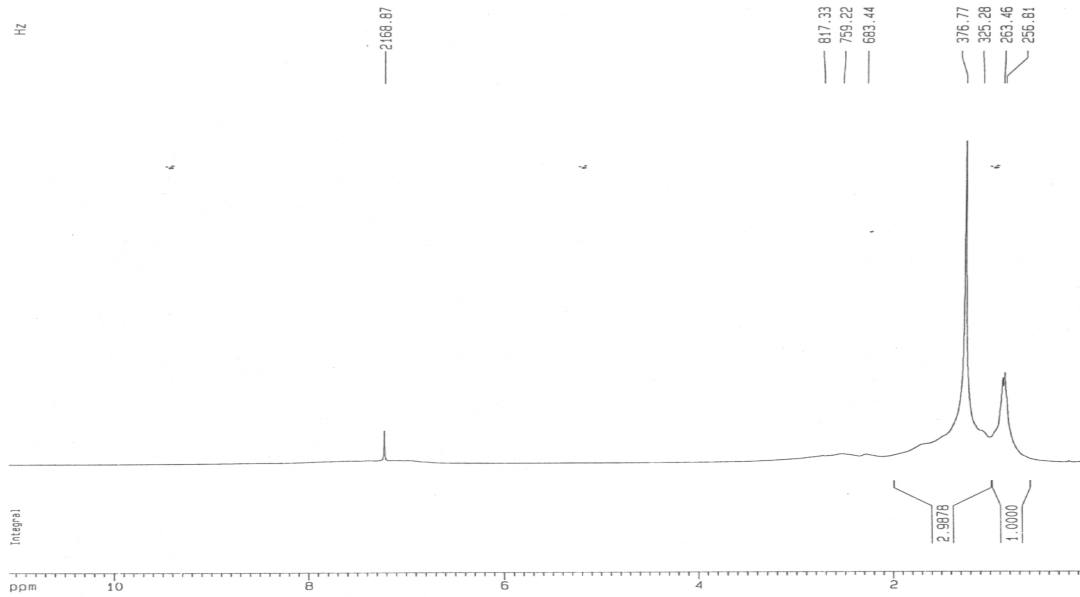
## **Anexo F.**

Espectros RMN  $^1\text{H}$  asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH y H, en su estado inicial y envejecido.

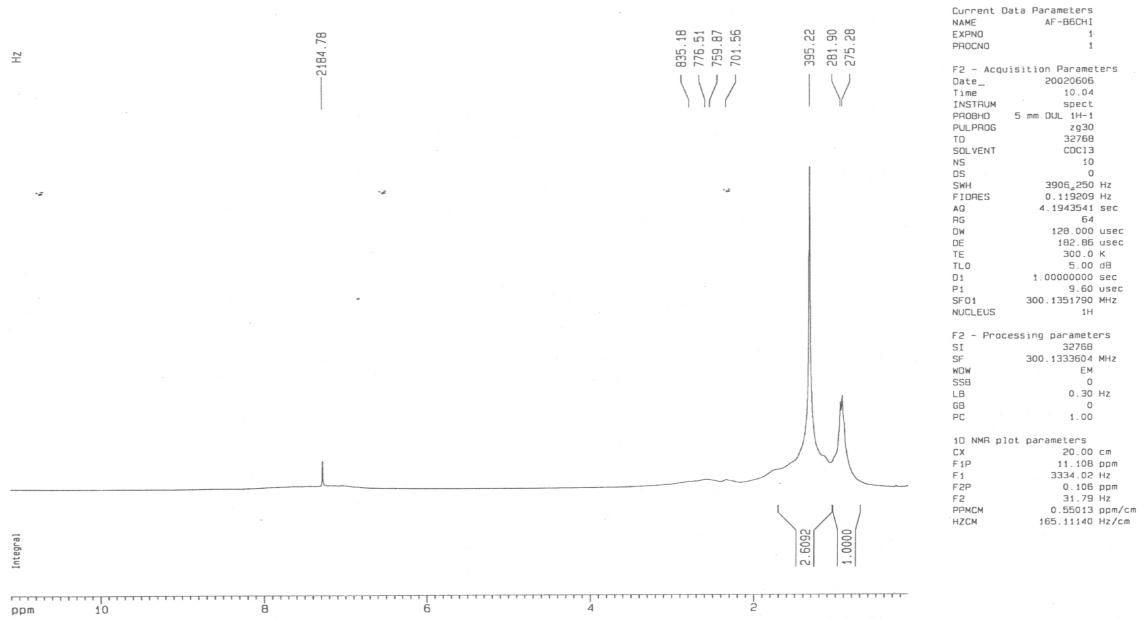
**Figura F.1.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del asfalto B puro inicial (BI)



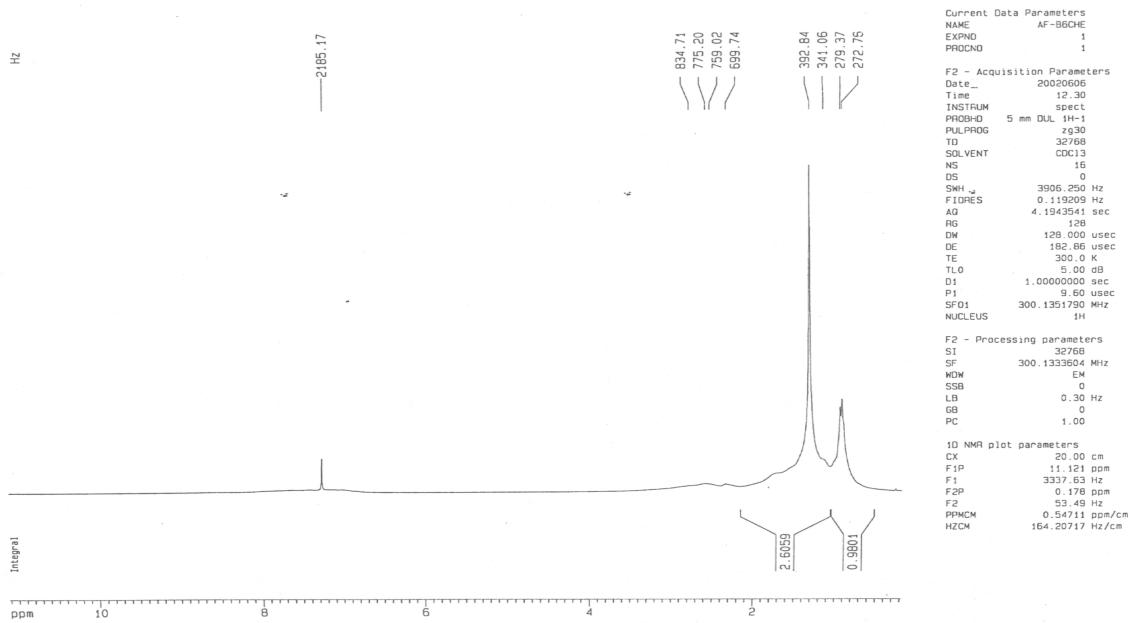
**Figura F.2.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del asfalto B puro envejecido (BE)



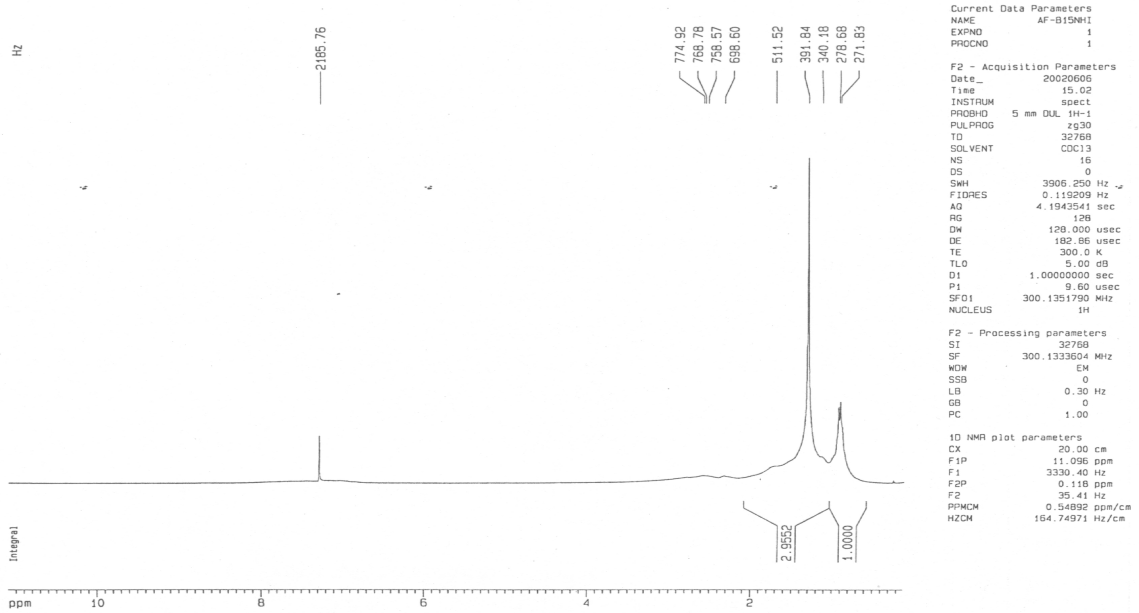
**Figura F.3.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del asfalto modificado B6CH inicial (B6CHI)



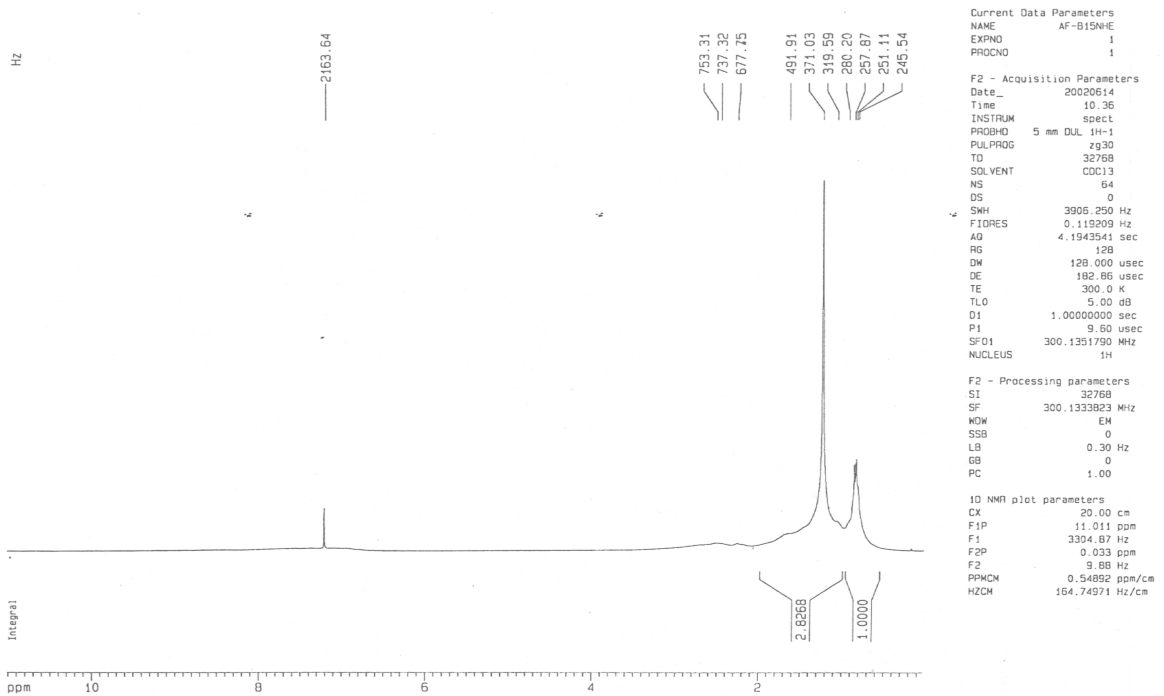
**Figura F.4.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del asfalto modificado B6CH envejecido (B6CHE)



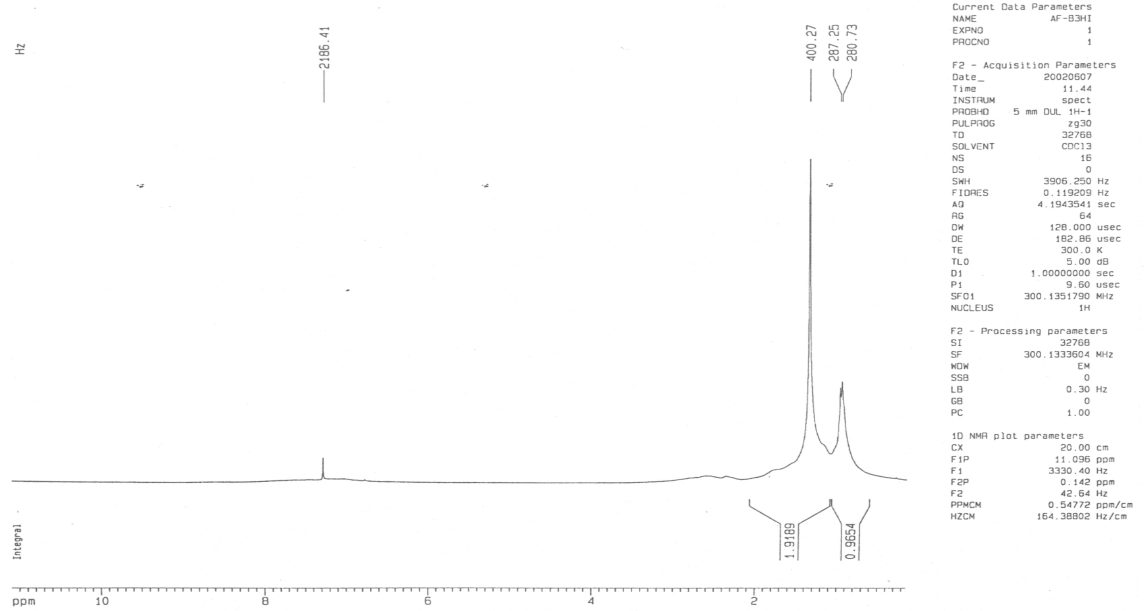
**Figura F.5.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del asfalto modificado B15NH inicial (B15NHI)



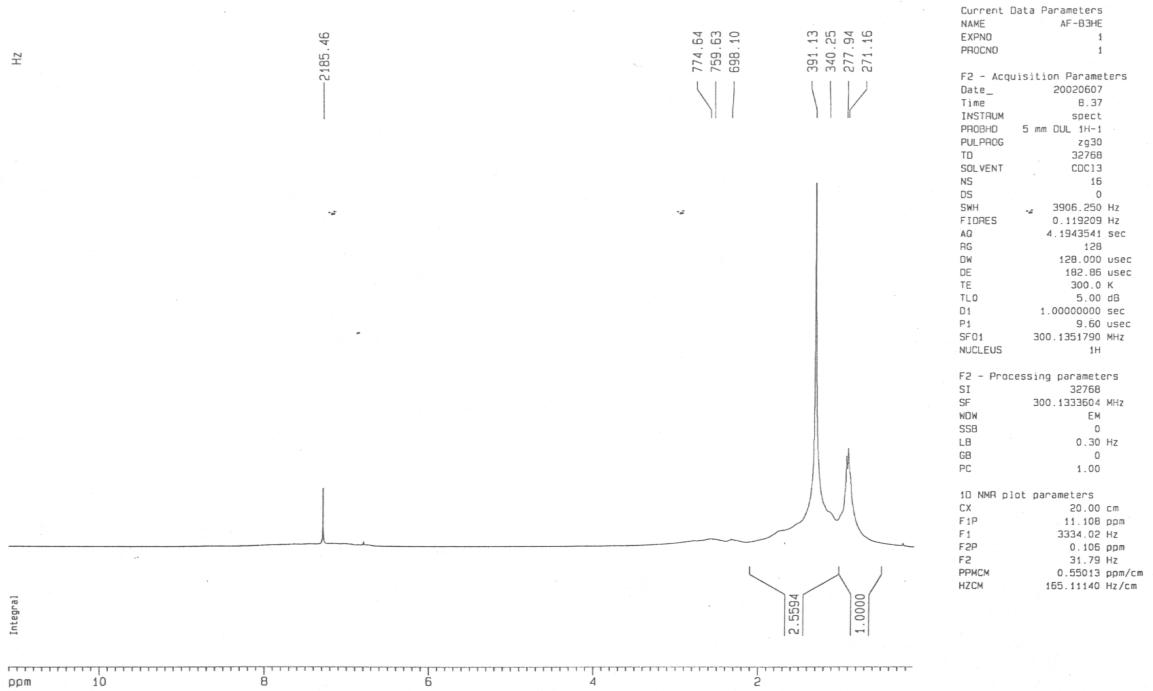
**Figura F.6.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del asfalto modificado B15NH envejecido (B15NHE)



**Figura F.7.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del asfalto modificado B3H inicial (B3HI)



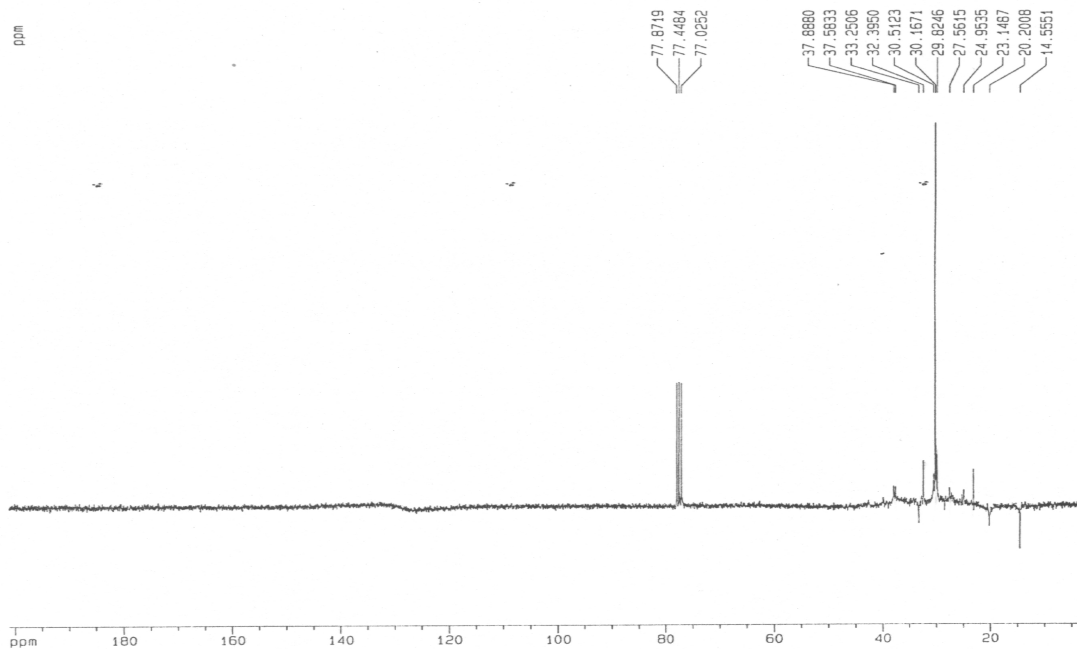
**Figura F.8.** Espectro RMN  $^1\text{H}$  del asfalto modificado B3H envejecido (B3HE)



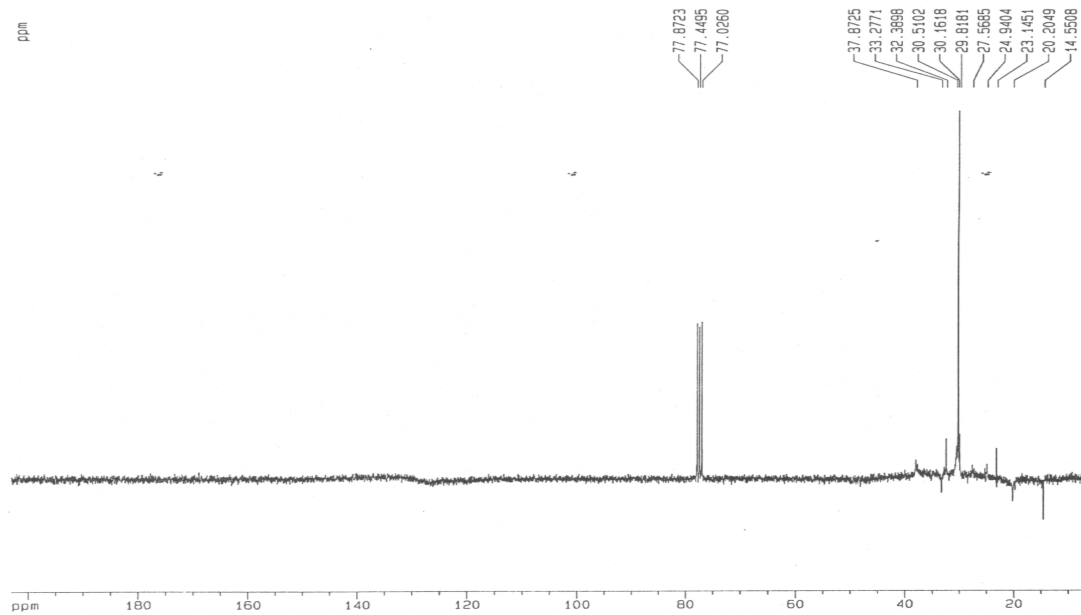
## **Anexo G.**

Espectros RMN  $^{13}\text{C}$  asfalto B puro y modificado con los aditivos CH, NH, y H, en su estado inicial y envejecido.

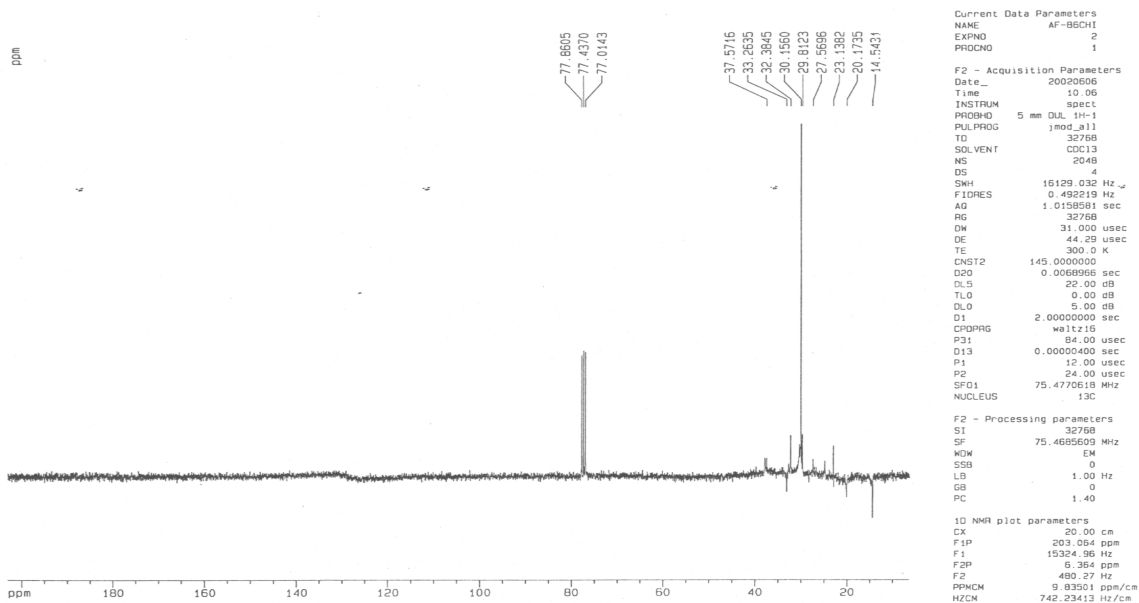
**Figura G.1.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del asfalto B puro inicial (BI)



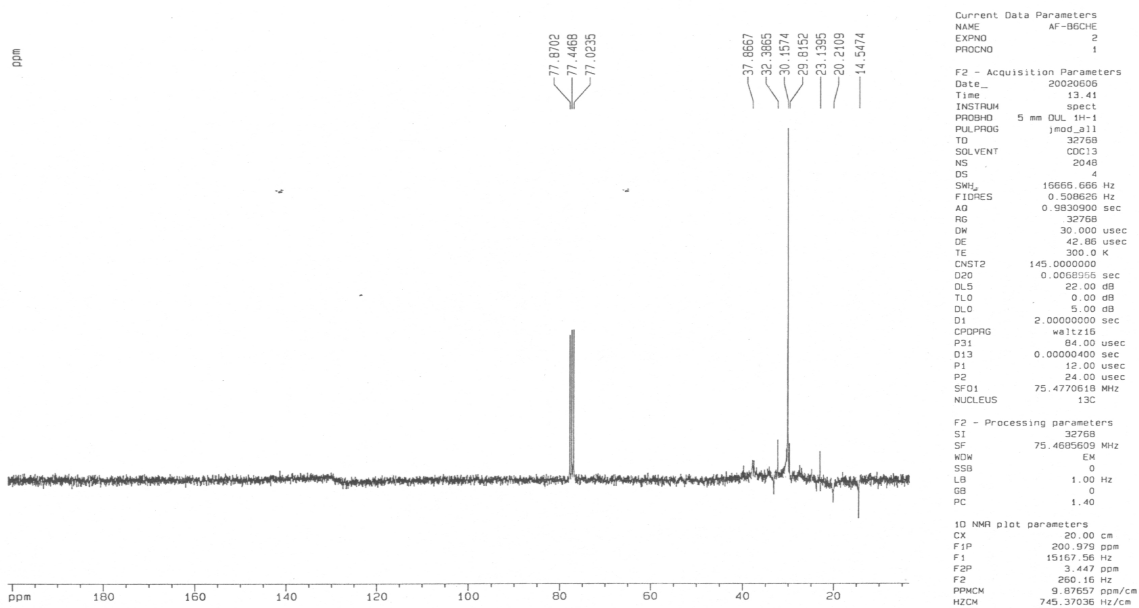
**Figura G.2.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del asfalto B puro envejecido (BE)



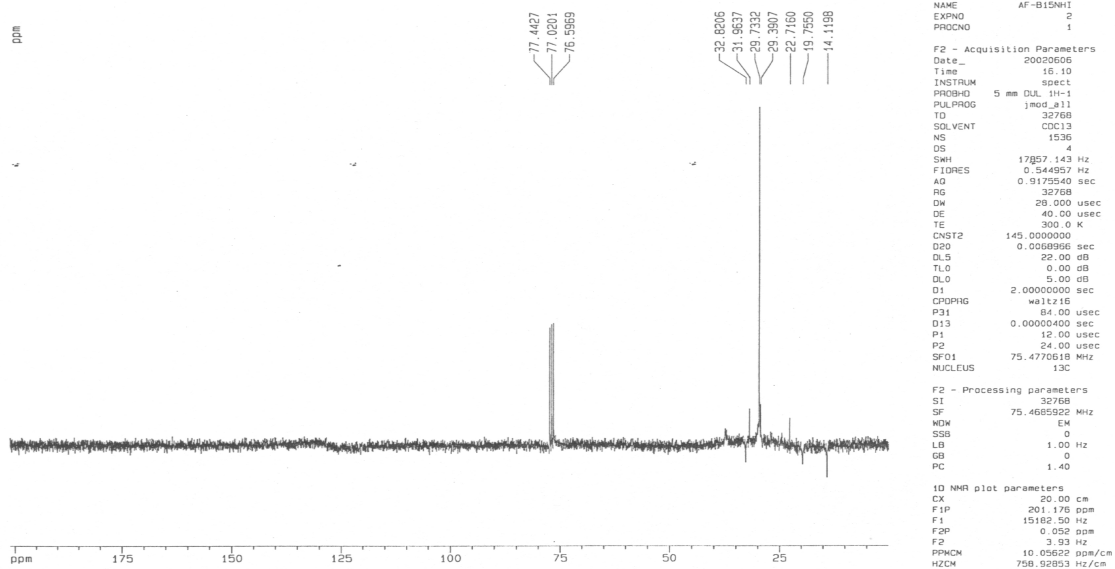
**Figura G.3.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del asfalto modificado B6CH inicial (B6CHI)



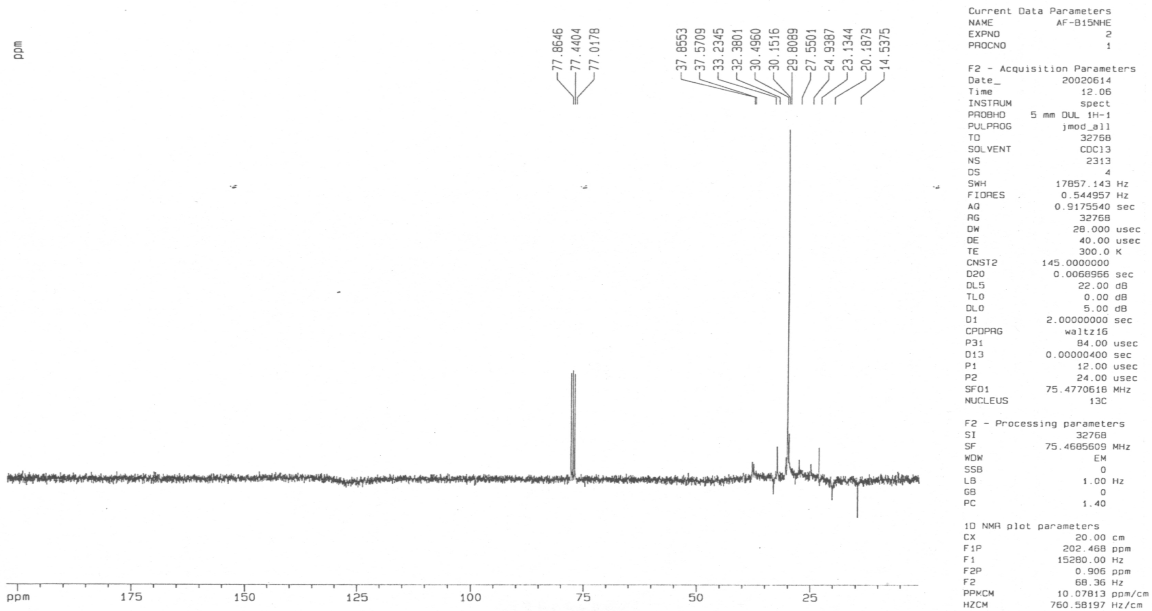
**Figura G.4.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del asfalto modificado B6CH envejecido (B6CHE)



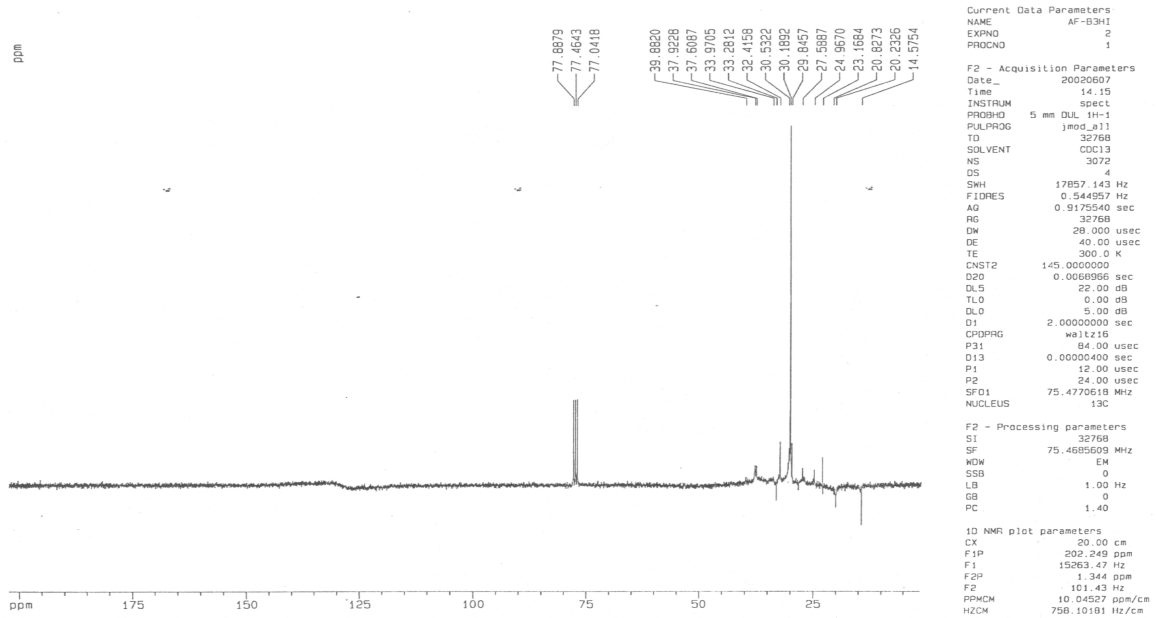
**Figura G.5.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del asfalto modificado B15NH inicial (B15NHI)



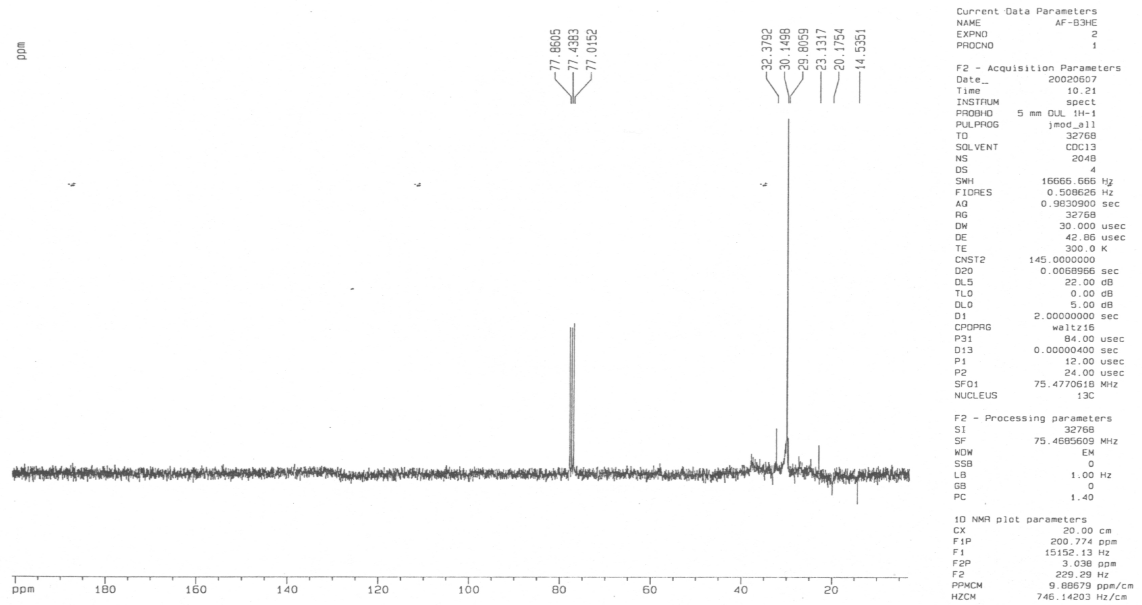
**Figura G.6.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del asfalto modificado B15NH envejecido (B15NHE)



**Figura G.7.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del asfalto modificado B3H inicial (B3HI)



**Figura G.8.** Espectro RMN  $^{13}\text{C}$  del asfalto modificado B3H envejecido (B3HE)



## **Anexo H.**

Curvas reológicas (viscosidad-temperatura)

Indice de susceptibilidad térmica (VTS)

Indice de envejecimiento(IE)

**Tabla H.1.** Datos de viscosidad e Índice de susceptibilidad térmica (VTS) del asfalto B puro y modificado con los diferentes aditivos, antes y después del envejecimiento TFOT.

Asfalto o mezcla asfalto-aditivo	TEMPERATURA (°C)						VTS
	60°C	80°C	100°C	120°C	140°C	150°C	
	VISCOSIDAD (cPoisés)						
BI	1440	141,98	20,36	5,63	1,74	--	-3,038936189
BE	2605,97	262,57	40,08	9,95	2,77	1,69	-2,412164544
B6CHI	1608,93	205,96	34,84	8,363	2,79	1,75	-2,329187686
B6CHE	8546,7	595	87,7	17,746	3,91	2,34	-2,234216732
B15NHI	2175,28	238	41,09	10,772	3,257	1,951	-2,210629106
B15NHE	4466,24	398,7	60,97	13,141	3,605	2,013	-2,218902593
B3HI	1220,3	142,62	24,8	4,87	1,768	--	-2,978224585
B3HE	1874,21	264	39,59	6,02	2,394	1,49	-2,544020386
B15COPI	1904,06	285	42	11,1029	3,89	2,64	-2,024630124
B15COPE	4629,63	451	51,49	7,95	2,6	1,023	-2,571136389

**Tabla H.2.** Índices de Envejecimiento (IE) calculados a partir de las viscosidades a diferentes temperaturas, del asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP.

Asfalto o mezcla asfalto-aditivo	IE( $\mu_{60^\circ\text{C}}$ )	IE( $\mu_{80^\circ\text{C}}$ )	IE( $\mu_{100^\circ\text{C}}$ )	IE( $\mu_{120^\circ\text{C}}$ )	IE( $\mu_{140^\circ\text{C}}$ )	IE( $\mu_{150^\circ\text{C}}$ )
B	0.8097	0,8493	0,9686	0,7673	0,5920	---
B6CH	4.3120	1,8889	1,5172	1,1220	0,4014	0,3371
B15NH	1.0531	0,6752	0,4838	0,2199	0,1068	0,0318
B3H	0.5358	0,8511	0,5964	0,2361	0,3541	---
B15COP	1.4314	0,5825	0,2260	-0,2840	-0,3316	-0,6125

## **Anexo I.**

Resultados de fraccionamiento de las muestras de asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP, en su estado inicial y envejecido en ensayo de envejecimiento acelerado en película fina (TFOT).

Procedimiento para el fraccionamiento del asfalto en asfaltenos, saturados, nafteno-aromáticos y polar-aromáticos (Norma ASTM D 4224 o procedimiento Corbett).

**Tabla I.1.** Porcentajes de las fracciones genéricas e Índice de Inestabilidad Coloidal en el asfalto B puro y modificado con CH, NH, H y COP.

Asfalto o mezcla de asfalto+aditivo	FRACCIONES GENERICAS (%)				Ic	%Variación del Ic
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos		
BI	16.28	49.35	22.12	12.25	0.3991	18.81
BE	17.14	40.80	27.03	15.03	0.4742	
B6CHI	17.01	46.43	22.47	14.09	0.4513	3.25
B6CHE	15.82	39.27	28.94	15.97	0.4660	
B15NHI	16.76	41.87	21.50	19.87	0.5780	-5.69
B15NHE	15.85	41.16	23.56	19.43	0.5451	
B3HI	17.08	42.75	25.73	14.44	0.4602	14.23
B3HE	17.56	39.69	25.85	16.90	0.5257	
B15COPI	15.82	39.27	28.94	15.97	0.4660	-1.33
B15COPE	17.12	42.15	26.36	14.37	0.4596	

**Procedimiento para el fraccionamiento del asfalto en asfaltenos, saturados, nafteno-aromáticos y polar-aromáticos (Norma ASTM D 4224 o procedimiento Corbett).**

**ANALISIS SARA**

La descripción que se hace a continuación sirve para llevar a cabo dos análisis SARA (original y duplicado)

**Materiales necesarios:**

- Máscara con filtros para vapores orgánicos
- Guantes de nitrilo (para sacar solventes)
- Guantes de cuero (para manejar material caliente)
- Gafas de seguridad
- n-Heptano (grado analítico)
- Tolueno (grado analítico)
- Metanol anhidro (grado analítico)
- Tricloroetileno (grado analítico)
- 1 Balanza analítica que tenga mínimo tres decimales después del punto
- 2 Erlenmeyer o balones de 250 ó 500 ml
- Vasitos de penetración para manejar asfalto y para guardar las fracciones
- 1 Probeta de 100 ó 50 ml para manejar el n-heptano
- 3 Probetas de 50 ml para manejar el tolueno, el metanol anhidro y el tricloroetileno
- 4 beakers de 100 ml para manejar n-heptano, tolueno, metanol anhidro y tricloroetileno.(Si se quiere se pueden usar 4 pipetas y una pera para succionar los reactivos
- 1 Plancha de calentamiento con agitación magnética
- 2 Barras magnéticas de 3 cm (para la agitación)
- 2 soportes universales
- 2 serpentines
- Manguera para el paso de agua en los serpentines
- 2 Pinzas de sujeción
- 2 nueces
- Papel filtro Whatman 42 franja azul
- Desecador con sílica

- Embudo buchner de 12 cm de diámetro
- 1 Erlenmeyer con salida para vacío, de 500 ml
- 1 Bomba de vacío
- Manguera para vacío
- 1 Balón de 500
- 1 Conexión de tres salidas (la salida de arriba es para adaptar un termómetro, en el caso de que se quiera controlar mejor la temperatura, pero también se puede usar una conexión de dos salidas, ya que es una destilación sencilla)
- 2 Columnas de vidrio
- Lana de vidrio
- Sílica gel
- 8 Beakers para recolectar las fracciones de la columna, de 50 ml
- Papel aluminio para tapar los recipientes con solventes
- Pipeteador
- Micropipetas

**CUANDO SE VAYA A MANEJAR CUALQUIERA DE LOS SOLVENTES, HAY QUE USAR GUANTES DE NITRILO, GAFAS Y MÁSCARA.**

Procedimiento:

### **A. Digestión**

Materiales necesarios:

- n-Heptano (grado analítico)
- 1 Probeta de 100 ó 50 ml para manejar el n-heptano
- 1 beaker de 100 ml para manejar el n-heptano (se puede usar también una pipeta y una 1 pera de succión)
- Papel aluminio para tapar el beaker cuando tenga solvente
- Balanza analítica que tenga mínimo tres decimales después del punto
- 2 Erlenmeyer o balones de 250 ó 500 ml
- 1 Plancha de calentamiento con agitación magnética
- 2 Barras magnéticas de 3 cm (para la agitación)
- 2 soportes universales
- 2 serpentines
- Manguera para el paso de agua en los serpentines
- 2 Pinzas de sujeción
- 2 nueces
- Desecador con sílica

Lo primero que se debe hacer es el montaje para la digestión de los asfaltenos, de manera que ajusten cómodamente los balones o erlenmeyers en el área de la plancha de calentamiento, (teniendo en cuenta que el fondo debe ir completamente pegado a la plancha) para después ensamblarlos con

los serpentines, que deben estar conectados entre sí por mangueras e ir sujetos a los soportes por medio de las pinzas.

Hay que verificar que haya una buena circulación de agua en el sistema, cuidando que no haya fugas.

1. Lavar bien los erlenmeyers.
2. Marcar los erlenmeyers con los números 1 y 2
3. Calentar en el horno los erlenmeyers limpios para que se sequen (a 110°C, durante 10 minutos, aproximadamente)
4. Retirar los erlenmeyers del horno, colocarlos dentro del desecador durante 15 minutos para que se enfríen.
5. Pesar los erlenmeyers (anotar el peso)
6. Tarar la balanza y pesar 0,5±0,01 g de asfalto dentro del erlenmeyer (anotar el peso de la muestra de asfalto)
7. En un beaker de 100 ml agregar n-heptano
8. Después de medir en una probeta, agregar 40 ml de n-heptano a cada uno de los erlenmeyers para que se disuelva el asfalto.
9. Colocar una barra magnética dentro de cada uno de los erlenmeyers
10. Ajustar los erlenmeyers en el montaje para la digestión
11. Iniciar la circulación del agua en los serpentines
12. Iniciar el calentamiento junto con la agitación
13. El calentamiento debe ir hasta una ebullición suave del n-heptano
14. Cuando comience el reflujo del n-heptano en los erlenmeyers se cuenta una hora para la digestión. (No siempre el reflujo comenzará al mismo tiempo, entonces se puede tener como referencia el inicio del último reflujo)
15. Pasada la hora, se apaga el calentamiento (no apagar la agitación todavía) y se espera hasta que se enfríe la plancha y los erlenmeyers, cuando ya no haya ebullición del n-heptano.
16. Cuando se enfríen los erlenmeyers se apaga la agitación
17. Retirar los erlenmeyers del montaje
18. Cubrir la boca de cada erlenmeyer con papel aluminio para evitar que el solvente se evapore.
19. Dejar los erlenmeyers en la oscuridad durante 12 a 20 horas. Después de este tiempo máximo, una parte de las resinas se “adhieren” a los asfaltenos, lo cual puede acarrear resultados no representativos.

## **B. Filtración**

Materiales necesarios:

- n-Heptano (grado analítico)
- 1 Probeta de 100 ó 50 ml para manejar el n-heptano

- 1 beaker de 100 ml para manejar el n-heptano (se puede usar también una pipeta y una pera de succión)
- Papel aluminio para tapar el beaker cuando tenga solvente
- 1 Balanza analítica que tenga mínimo tres decimales después del punto
- Papel filtro circular (125 mm de diámetro) Whatman 42 franja azul
- Desecador con sílica
- Embudo buchner de 12 cm de diámetro
- 1 Erlenmeyer con salida para vacío, de 500 ml
- 1 Bomba de vacío
- Manguera para vacío
- 2 Balones o erlenmeyers de 500 ml.

Para este procedimiento, es necesario que el embudo buchner tenga adaptado en su cuello un tapón de corcho perforado, de manera que se ajuste bien a la boca del erlenmeyer con salida para vacío.

1. Lavar bien un erlenmeyer con salida para vacío
2. Secar en el horno (a 110°C, durante 15 minutos) el erlenmeyer con salida para vacío y 2 hojas de papel filtro Whatman 42 franja azul (el papel filtro debe secarse en el horno durante 1 hora como mínimo. A veces se usa doble papel filtro, si se tienen indicios de que el asfalto contiene un alto porcentaje de asfaltenos)
3. Dejar enfriar los papeles filtro dentro del desecador durante 15 minutos aproximadamente.
4. Dejar enfriar el erlenmeyer con salida para vacío durante 15 minutos (no es necesario enfriarlo dentro del desecador)
5. Pesar el papel filtro (Anotar el peso. Si se está usando doble papel filtro, pesar los dos papeles que se vayan a usar al mismo tiempo)
6. Acomodar bien centrado el papel filtro en el embudo buchner, de manera que los bordes del papel queden pegados a la pared del embudo.
7. En un beaker de 250 ml, recoger 200 ml de n-heptano. Tapar el beaker con papel aluminio.
8. Sacar un erlenmeyer con la solución de la digestión.
9. Conectar la bomba de vacío a la salida del erlenmeyer.
10. Ajustar y nivelar el embudo buchner en la boca del erlenmeyer.
11. Destapar el erlenmeyer de digestión y extraer la barra magnética (esto se puede hacer con la ayuda de otra barra magnética y con unas pinzas)
12. Colocar la barra magnética en el centro del papel filtro en el embudo.
13. Encender la bomba de vacío
14. Enjuagar un poco la barra con pequeñas cantidades del n-heptano que se tiene en el beaker de 250 ml, cuidando a la vez que se humedezca completamente el papel filtro para que se adhiera bien a la superficie del embudo. Mover un poco el embudo para desprender las partículas de asfaltenos que pueda tener la barra magnética.
15. Retirar la barra magnética

16. Iniciar la filtración, dirigiendo las gotas de la solución de digestión al centro del papel filtro, para evitar que las partículas de asfaltenos migren hacia los bordes del mismo y se vayan al filtrado. Se puede ayudar este procedimiento con una varilla de vidrio.
17. Al terminar la solución del erlenmeyer, lavar sucesivamente los residuos de asfaltenos que hayan quedado en el erlenmeyer con n-heptano hasta que la solución salga incolora.
18. Lavar bien la torta de asfaltenos que hay en el papel filtro hasta que el filtrado salga incoloro.
19. Apagar la bomba
20. Retirar el papel filtro con la torta de asfaltenos
21. Quitar el embudo de la boca del erlenmeyer.
22. Transvasar el filtrado del erlenmeyer a un balón de 500 ml (o a otro erlenmeyer. Este filtrado se unirá después con el extracto del sohxlet o también se puede ir directo a la recuperación del n-heptano en un montaje de destilación) Tapar el balón donde se envasó el filtrado.
23. Secar el papel filtro en el horno durante 20 minutos junto con el erlenmeyer (o balón) que tiene residuos de asfaltenos de la digestión.
24. Dejar enfriar el papel filtro con torta de asfaltenos y el erlenmeyer dentro del desecador durante 15 minutos.
25. Pesar papel filtro con torta de asfaltenos y erlenmeyer con residuos de asfaltenos (anotar pesos). Repetir los pasos 23, 24 y 25 hasta que se registre un peso constante del erlenmeyer+asfaltenos y del papel filtro+asfaltenos
26. Repetir este procedimiento para el otro erlenmeyer

### **C. Lavado de asfaltenos con sohxlet:**

Este lavado se hace con el fin de retirar cualquier pequeña cantidad de resinas (maltenos) que pueda haber quedado adherida a los asfaltenos. Es opcional, porque se puede asumir que los asfaltenos quedan bien lavados en la filtración, ahorrando así el uso adicional de n-heptano. Para este lavado se necesitan:

- n-Heptano (grado analítico)
- 1 Probeta de 100 ó 50 ml para manejar el n-heptano
- 1 beaker de 250 ml para manejar el n-heptano (se puede usar también una pipeta y una pera de succión)
- Balanza analítica que tenga mínimo tres decimales después del punto
- Plancha de calentamiento
- Sistema de extracción sohxlet, el cual consta de un balón, un extractor y un serpentín. Todo el sistema tiene su capacidad volumétrica determinada; así podemos encontrar sohxlets de 100 ml, de 250 ml, 500 ml, etc., lo cual quiere decir que el balón y el extractor tienen una capacidad de 100 ml, 250 ml o 500 ml cada uno, según sea el caso.
- Mangueras para conectar el paso de agua en los serpentines.

- Dedal de extracción (de celulosa), acorde con el tamaño del sohxlet. Estos dedales son necesarios cuando el sistema de extracción es de gran capacidad volumétrica (de 250 ml ó de 500 ml, por ejemplo), pero en sohxlets pequeños (de 50 ml, por ejemplo) se puede acomodar el papel filtro solo.
- Soporte universal
- 2 pinzas de sujeción
- 2 pinzas de nuez

Los pasos a seguir para la extracción con sohxlet son:

1. Lavar bien el balón y el extractor
2. Secar en el horno (a 110°C, durante 10 minutos) el balón y el extractor junto con el dedal de extracción
3. Dejar enfriar el dedal dentro del desecador durante 15 minutos
4. Dejar enfriar el balón y el extractor al aire durante 15 minutos
5. Pesar el dedal (anotar peso)
6. Llenar el balón con 70 ml de n-heptano como mínimo (esto para un extractor con capacidad de 100 ml)
7. Colocar el balón sobre la plancha y fijarlo a un soporte por medio de una pinza que sujete el cuello del balón. (tapar el balón con papel aluminio para que no se evapore el solvente)
8. Doblar cuidadosamente el papel filtro (que contiene la torta de asfaltenos) en cuatro y darle forma de cono
9. Introducir el cono de papel filtro en el dedal de extracción
10. Introducir el conjunto dedal+papel filtro+asfaltenos, en el extractor
11. Acoplar el extractor al cuello del balón
12. Acoplar el serpentín a la boca superior del extractor. (el serpentín ya debe tener conectadas las mangueras para la salida y la entrada del agua)
13. Asegurar la posición del serpentín fijándolo al soporte por medio de una pinza de sujeción. (la fijación del sistema completo de extracción al soporte depende del criterio del operario)
14. Iniciar la circulación del agua en el serpentín
15. Iniciar el calentamiento de la plancha
16. Cuando el sohxlet se llene y comience a caer la primera gota de reflujo de n-heptano, contar cuatro horas de lavado, o dejar lavando los asfaltenos hasta que el n-heptano salga incoloro. (Hay que cuidar que ninguna partícula de asfaltenos vaya a ser arrastrada por el n-heptano que está lavando el papel filtro)
17. Al concluir el lavado, dejar enfriar el sistema hasta que no se formen burbujas de la ebullición del n-heptano en el balón
18. Desmontar el serpentín
19. Vaciar en el balón el contenido de n-heptano remanente en el extractor.
20. Aparte, en un balón de 500 ml, mezclar el extracto que contiene el balón con la solución de maltenos obtenida en la filtración al vacío (ver paso 22 de la filtración).

21. Remover el conjunto dedal+papel filtro+asfaltenos, del extractor
22. Secar el conjunto dedal+papel filtro+asfaltenos, en el horno a 110°C durante 20 minutos
23. Dejar enfriar el conjunto dedal+papel filtro+asfaltenos dentro del desecador durante 20 minutos
24. Pesar el conjunto dedal+papel filtro+asfaltenos (anotar peso). Repetir los pasos 22, 23 y 24 hasta que se registre peso constante del conjunto dedal+papel filtro+asfaltenos
25. Repetir este procedimiento para el otro papel filtro

**D. Recuperación del n-heptano por destilación:**

Materiales necesarios:

- Balón de 500 ml (con solución de maltenos)
- Plancha de calentamiento
- 1 Conexión de tres salidas (la salida de arriba es para adaptar un termómetro, en el caso de que se quiera controlar mejor la temperatura, pero también se puede usar una conexión de dos salidas, ya que es una destilación sencilla)
- 1 Serpentín
- Mangueras para el paso del agua en el serpentín
- 2 Soportes universales
- 2 Pinzas de sujeción
- 2 Pinzas de nuez
- 1 Balón o erlenmeyer de 500 ml (para recolectar el n-heptano condensado en el serpentín)
- 1 Vasito de penetración (para el concentrado de maltenos)
- Balanza analítica que tenga mínimo tres decimales después del punto

Para la recuperación de n-heptano se destila la solución obtenida en el filtrado al vacío (ver paso 22 de la filtración), o también se puede usar la mezcla de solución del filtrado al vacío-extracto del sohxlet (ver paso 20 del lavado de asfaltenos con sohxlet). Este procedimiento se hace para concentrar la fracción de maltenos que se va a fraccionar posteriormente en una columna rellena. Además, se recicla n-heptano que se puede usar en otras extracciones.

1. Colocar el balón con la solución de maltenos sobre la plancha de calentamiento y fijarlo a un soporte por medio de una pinza de sujeción.
2. Ensamblar la entrada de la conexión de dos salidas (o tres salidas, ver en materiales necesarios) con la boca del balón.
3. Ensamblar la salida de la conexión con la entrada del serpentín (el serpentín ya debe tener conectadas las mangueras para entrada y salida del agua)
4. Fijar el serpentín a un soporte mediante una pinza de sujeción

5. Adaptar un colector al final del serpentín
6. Encender la plancha de calentamiento
7. Calentar hasta que comience lentamente la destilación (mientras se está llevando a cabo la destilación, lavar bien un vasito de penetración o un beaker, secarlo al horno, dejarlo enfriar dentro del desecador y pesarlo - anotar peso-)
8. Dejar concentrar los maltenos hasta 20 ml aproximadamente
9. Suspender el calentamiento
10. Dejar enfriar el balón con la solución concentrada de maltenos
11. Cuando ya no haya ebullición, reenvasar el n-heptano reciclado en un frasco destinado para su almacenamiento.
12. Desarmar cuidadosamente el sistema
13. Verter la solución de maltenos concentrados del balón al vasito de penetración, tratando de transferir todos los maltenos mediante lavados sucesivos con pequeñísimas cantidades de n-heptano
14. Dejar evaporar completamente el solvente del vasito de penetración. Debe quedar una sustancia parecida al caramelo, estos son los llamados **maltenos**.
15. Secar por 10 minutos en el horno el vasito con los maltenos
16. Dejar enfriar el vasito+maltenos dentro del desecador durante 15 minutos
17. Pesar el conjunto vasito+maltenos (anotar peso)
18. Repetir este procedimiento para la otra solución de maltenos

### **E. Fraccionamiento de los maltenos en la columna rellena:**

Materiales necesarios:

- n-Heptano (grado analítico)
- Tolueno (grado analítico)
- Metanol anhidro (grado analítico)
- Tricloroetileno (grado analítico)
- 1 Probeta de 100 ó 50 ml para manejar el n-heptano
- 3 Probetas de 50 ml para manejar el tolueno, el metanol anhidro y el tricloroetileno
- 4 beakers de 100 ml para manejar n-heptano, tolueno, metanol anhidro y tricloroetileno.(Si se quiere se pueden usar 4 pipetas y una pera para succionar los reactivos
- 1 Beaker de 100 ml para humedecer la sílica
- 1 Balanza analítica que tenga mínimo tres decimales después del punto
- Vasitos de penetración para manejar asfalto y para guardar las fracciones
- 1 Microespátula
- 2 soportes universales (puede usarse un solo soporte si se cuenta con una pinza doble para bureta)
- 2 Pinzas de sujeción
- 2 nueces
- Desecador con sílica

- 2 Columnas de vidrio de 30 cm de largo cada una
- Lana de vidrio
- Sílica gel
- 1 Varilla de vidrio
- 8 Beakers para recolectar las fracciones de la columna, de 50 ml
- Papel aluminio para tapar los recipientes con solventes
- Pipeteador
- Micropipetas

En este procedimiento se separan las tres fracciones que componen los maltenos, que son: 1)hidrocarburos saturados, 2)hidrocarburos nafteno-aromáticos (o aromáticos) y 3)hidrocarburos polar-aromáticos (o resinas). Los pasos descritos a continuación asumen que se está fraccionando al mismo tiempo las muestras original y duplicado.

1. Activar 50 g aproximadamente de sílica gel (se requieren aproximadamente 20 g de sílica para rellenar una columna de 30 cm de largo). La sílica gel se activa secándola dentro de una cápsula de porcelana en el horno a 110°C, durante una hora aproximadamente. Algunos analistas recomiendan activarla a esas mismas condiciones, pero durante 12 horas.
2. Dejar enfriar la sílica dentro del desecador (el enfriamiento puede demorar aproximadamente 1 hora)
3. Lavar bien las columnas de vidrio con sus llaves, y cuatro vasitos (preferiblemente beakers) marcados respectivamente como: Maltenos a columna; saturados; aromáticos; resinas (como se está haciendo también un duplicado, se necesitan entonces ocho vasitos. Es conveniente escribir los números 1 y 2 después de cada nombre, según el número de la muestra)
4. Secar en el horno las columnas de vidrio y los vasitos (durante 15 minutos). Secar las llaves de las columnas con un paño limpio. **LAS LLAVES NO SE DEBEN INTRODUCIR EN EL HORNO PORQUE SE DERRITEN.**
5. Dejar enfriar las columnas al aire durante 15 minutos.
6. Dejar enfriar los vasitos dentro del desecador durante 15 minutos
7. Pesar los vasitos (anotar pesos)
8. En los vasitos que se llaman “maltenos a columna (muestra 1 ó 2)”, pesar aproximadamente 0.3 g de los maltenos correspondientes (muestra 1 ó 2) con la ayuda de una micro espátula (Anotar pesos)
9. Armar las columnas con sus llaves
10. Cortar un pedazo de lana de vidrio y enrollarlo para que quede con la forma de un tapón
11. Apretar bien el tapón de lana de vidrio en el interior de la columna con la ayuda de una varilla.

12. Fijar la columna a un soporte mediante una pinza para bureta, para mantenerla en posición vertical.
13. Sacar 100 ml aproximadamente de n-heptano en un beaker de 250 ml, para humedecer la sílica gel
14. Pasar la sílica gel de la cápsula a un beaker de 100 ml.
15. En el beaker de 100 ml, humedecer la sílica gel con n-heptano, revolviéndola bien con una varilla de vidrio
16. Abrir la llave de la columna y colocar un beaker debajo de la salida de la columna para recoger el n-heptano que vaya saliendo.
17. Transferir la sílica húmeda a la columna con la ayuda de la varilla de vidrio, golpeando suavemente la columna con un pedazo de manguera, para que se distribuya bien la sílica. El nivel superior de la sílica debe estar aproximadamente 1.5 cm por debajo del borde de la boca superior de la columna. Ese espacio es para sembrar la muestra y mantener el solvente que se esté utilizando por encima del nivel superior de la sílica.
18. Recoger en un beaker el n-heptano que vaya saliendo de la columna, para volver a introducirlo por la parte superior de la columna (mientras se esté recirculando este n-heptano del beaker a la columna, se debe cerrar la llave).
19. Cuando se haya llenado la columna, cerrar la llave y tapar la parte superior con papel aluminio, para que el solvente permanezca dentro de ella. Por encima del nivel superior de la sílica gel debe quedar una pequeña cantidad de n-heptano de exceso.
20. Proceder de igual manera con la otra columna (se puede usar el mismo beaker para recoger el n-heptano)
21. Preparar seis beakers de la siguiente manera: dos con 25 ml de n-heptano cada uno; dos con 10 ml de tolueno cada uno; dos con una mezcla de 10 ml de tolueno+10 ml de metanol anhidro cada uno; y dos con 25 ml de tricloroetileno cada uno. Se utilizarán tres beakers con solvente para cada columna, entonces es conveniente señalarlos con los números 1 y 2. (recuerde cubrir estos beakers con papel aluminio para evitar que se evaporen los solventes)
22. Ensamblar una micropipeta en un pipeteador
23. Disolver los 0.3 g de maltenos de cada uno de los vasitos llamados "maltenos a columna" con una pequeñísima cantidad de n-heptano
24. Colocar el vasito llamado "saturados" en la salida de la columna
25. Destapar la columna donde se vaya a sembrar la muestra de maltenos
26. Succionar la muestra de maltenos diluidos con el pipeteador
27. Abrir la llave de la columna hasta que el exceso de n-heptano sobre el nivel de la sílica empacada sea mínimo. En ese instante,
28. Transferir los maltenos disueltos del pipeteador a la columna, haciendo movimientos circulares con la micropipeta para distribuir bien la muestra en el relleno de sílica. La punta de la micropipeta jamás deberá introducirse en el relleno de sílica, siempre deberá mantenerse por encima del nivel superior de la misma. Lo ideal es que toda la muestra se

- transfiera de una vez. Si esto no es posible, se puede transferir en 2 partes, pero lo más rápido posible.
29. Al terminar de transferir la muestra, secar en el horno el vasito llamado "maltenos a columna", enfriarlo en el desecador y pesar (anotar el peso).
  30. Desde que se siembra la muestra en la columna, comienza el fraccionamiento y se puede ver una delgada franja amarilla que se va separando de la parte donde está la muestra concentrada. La parte incolora que está debajo de esa franja amarilla son los saturados. La franja amarilla marca el comienzo de los aromáticos
  31. A medida que el exceso de solvente por encima del nivel superior de la columna vaya disminuyendo, se debe ir agregando n-heptano poco a poco hasta completar 25 ml. La fracción de saturados es incolora, por esto se sugiere colocar un papel blanco debajo del beaker que está recolectando los saturados para comprobar la transparencia de la solución que va cayendo. **La parte superior de la sílica NUNCA debe quedar sin solvente, siempre debe estar "inundada" por un exceso del solvente que se está utilizando.**
  32. Cuando se detecte un cambio mínimo de transparente a amarillo muy pálido en el eluato contenido en el beaker de "saturados", cerrar la llave de la columna
  33. Retirar el beaker llamado "saturados"
  34. Colocar el beaker llamado "aromáticos" en la salida de la columna
  35. Cuando baje por completo el n-heptano (claro está, sin dejar secar la parte superior de la sílica), se comienzan a agregar los 10 ml de tolueno, que es el solvente que diluye y arrastra los aromáticos. Puede ser que antes de que se comience a usar el tolueno ya se haya tenido que cambiar el vasito colector de "aromáticos". Los aromáticos van desde el inicio de la franja amarilla hasta un color rojo muy oscuro, casi café, específicamente antes del anillo que caracteriza el comienzo de las resinas.
  36. Se debe seguir el mismo procedimiento de mantener la columna "inundada" con el solvente que se esté utilizando. Cuando se terminen los 10 ml de tolueno se sigue con la mezcla de 10 ml de tolueno+10 ml de metanol anhidro.
  37. Cuando el anillo de las resinas llegue al mismo cuello de la columna, hay que cerrar la llave y cambiar el vasito de "aromáticos" por el de "resinas". Las resinas se distinguen fácilmente porque su primera gota deja una estela grasosa en el vasito de recolección.
  38. Por último, al agotarse la mezcla de tolueno+metanol anhidro, se agregan 25 ml de tricloroetileno de la misma forma como se describió anteriormente. Con este tricloroetileno es suficiente para arrastrar las últimas trazas de resinas y "lavar" la sílica.
  39. Los vasitos donde recolectaron los saturados, los aromáticos y las resinas, se dejan destapados para que se evapore el solvente.

40. Cuando se haya evaporado todo el solvente de los vasitos con las fracciones, secar los vasitos en el horno durante unos 10 minutos
41. Dejar enfriar los vasitos con fracciones dentro del desecador durante 15 minutos
42. Pesar los vasitos con fracciones (anotar pesos)

A continuación se especifican los datos que hay que registrar, incluyendo los cálculos de los porcentajes de cada una de las fracciones. Los pasos especificados entre paréntesis corresponden a la letra del procedimiento (digestión = A, filtración = B, ...) y al número de la instrucción. El analista puede diseñar un formato de acuerdo a sus requerimientos.

#### A. Digestión

- a. Peso Erlenmeyer (paso A.5) =
- b. Peso muestra de asfalto (paso A.6) =

#### B. Filtración

- c. Peso papel filtro (paso B.5) =
- d. Peso papel filtro+asfaltenos (paso B.25) =
- e. Peso erlenmeyer+asfaltenos (paso B.25) =

#### C. Lavado con sohxlet

- f. Peso dedal (paso C.5) =
- g. Peso dedal+papel filtro+asfaltenos (paso C.24) =**
- h. Peso asfaltenos (g-f-c) =
- i. Porcentaje de asfaltenos ( $h \cdot 100/b$ ) =

#### **D. Recuperación de n-heptano**

- j. Peso vasito (para maltenos, paso D.7) =
- k. Peso vasito+maltenos (paso D.17) =
- l. Peso maltenos (k-i) =

#### **E. Fraccionamiento de maltenos**

- m. Peso vasito "maltenos a columna" (paso E.3 y E.7) =
- n. Peso vasito "saturados" (paso E.3 y E.) =
- ñ. Peso vasito "aromáticos" (paso E.3 y E.7) =
- o. Peso vasito "resinas" (paso E.3 y E.7) =
- p. Peso vasito "maltenos a columna"+muestra de maltenos (paso E.8) =
- q. Peso muestra maltenos (p-m) =
- r. Peso vasito "maltenos a columna"+residuos de maltenos (paso E.29) =
- s. Peso muestra neta maltenos (r-p) =
- t. Peso vasito "saturados"+fracción saturados (paso E.42) =
- u. Peso fracción saturados (t-n) =

- Porcentaje saturados,  $u \cdot (100-i)/s =$
- v. Peso vasito "aromáticos"+fracción aromáticos (paso E.42) =
- w. Peso fracción aromáticos ( $v-\tilde{n}$ ) =
  - Porcentaje aromáticos,  $w \cdot (100-i)/s =$
- x. Peso vasito "resinas"+fracción resinas (paso E.42) =
- y. Peso fracción resinas ( $x-o$ ) =
  - Porcentaje resinas,  $y \cdot (100-i)/s =$

## **Anexo J.**

Artículos publicados en revistas científicas y trabajos presentados en anales de evento científico-técnico.

1.

- AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Búsqueda de aditivos inhibidores de envejecimiento para cementos asfálticos, XII Congreso Iberoamericano del Asfalto, Quito, Ecuador, Noviembre 9-14, 2003.
2. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Inhibición del proceso de envejecimiento en los asfaltos mediante el uso de aditivos, Revista ION, 2003, 18 (1) pp. 36-48.
  3. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Estudio del efecto de aditivos inhibidores de envejecimiento en asfaltos mediante espectroscopía FTIR y NMR  $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ , XXII Congreso Colombiano de Ingeniería Química, Bucaramanga, Colombia, Agosto 13-15, 2003, pp.213-219.
  4. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Efecto de los aditivos inhibidores de envejecimiento en las propiedades fisicoquímicas de los asfaltos, III Jornadas Internacionales del Asfalto, Popayán, Colombia, Agosto 21-23, 2002.
  5. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Acción de aditivos inhibidores en el proceso de envejecimiento de fracciones pesadas del petróleo, XI Congreso Iberoamericano del Asfalto, Lima, Perú, Noviembre 11-16, 2001.
  6. AFANASIEVA, N.; ALVAREZ, M.; PUELLO, J., Acción de aditivos inhibidores en el proceso de envejecimiento de fracciones pesadas del petróleo, XIII Simposio Colombiano sobre Ingeniería de Pavimentos, Bogotá, Colombia, Julio 9-13, 2001.