

PARTES FUNDAMENTALES Y REOLOGÍA DE ASFALTOS PARA USO VIAL

Ing. Alicia Subiaga

Docente Investigador Departamento de Ingeniería Química UTN Reg. La Plata.

LEMaC Centro Investigaciones Viales UTN Reg. La Plata.

e-mail: asubiaga@frlp.utn.edu.ar

Ing. Adrián Cuattrocchio

Docente Investigador LEMaC Centro de Investigaciones Viales UTN Reg. La Plata

e-mail: lemac@frlp.utn.edu.ar

Calle 60 y 124 La Plata (1900) Buenos Aires- Argentina

PARTES FUNDAMENTALES Y REOLOGÍA DE ASFALTOS PARA USO VIAL

Autores: Ing. Alicia Subiaga, Ing. Adrián Cuattrocchio

Ing. Alicia Subiaga

Docente Investigador Departamento de Ingeniería Química UTN Reg. La Plata.

LEMaC Centro Investigaciones Viales UTN Reg. La Plata.

e-mail: asubiaga@frlp.utn.edu.ar

Ing. Adrián Cuattrocchio

Docente Investigador LEMaC Centro de Investigaciones Viales UTN Reg. La Plata

El presente trabajo como su nombre lo indica consta de dos partes:

- Ubicación y aplicación de una técnica adecuada para el estudio de los componentes fundamentales de un cemento asfáltico.
- Estudio de la reología de los mismos.

En esta oportunidad haremos la presentación de la primera de ellas.

Introducción

Los cementos asfálticos provenientes del petróleo están formados por los compuestos de mayor peso molecular, mayor de 400, del mismo. Estos compuestos son de estructura muy compleja, son hidrocarburos y hetero compuestos formados por carbono e hidrógeno acompañados de pequeñas de nitrógeno, azufre y oxígeno y frecuentemente de Ni, V, Fe, Mg, Cr, Ti, Co, etc. Geológicamente considerados como antiguos depósitos que contiene productos de elevado peso molecular que indican han sufrido en forma progresiva procesos de polimerización y condensación que han dado lugar a la formación de diversidad de

compuestos de hidrocarburos; ya sea de estructura lineal, ramificada o cíclicos, o bien formando anillos aromáticos.

Estos compuestos que se encuentran en un mismo medio formando la composición del asfalto vial que físicamente tiene una apariencia homogénea en tanto químicamente es una mezcla heterogénea de los compuestos químicos bajo un sistema coloidal.

Entre los factores que afectan la composición de los cementos asfálticos, podemos mencionar al crudo del cual proviene y al proceso de refinación empleado en las refinerías de petróleo, ya sea por destilación del crudo a presión atmosférica, destilación por vacío con o sin vapor y la refinación por solventes, caso de deasfaltizado por propano, o por soplado.

El estudio de los cementos asfálticos ocupa a muchos estudiosos y tecnólogos del mismo para su identificación mediante la determinación de propiedades, tal como los primeros trabajos al respecto que datan de 1903 cuando A.W.Dow describe varios ensayos para la identificación de los mismos entre los cuales corresponde mencionar el ensayo de solubilidad para determinar la calidad de los asfaltos; y que más tarde, 1927 fuera adoptado por ASTM, como así también en la primera especificación dada por A.I. en 1947.

El químico analista cuenta con métodos clásicos para determinar la composición química de una sustancia con el fin de identificar las especies atómicas o moléculas o agrupaciones moleculares que la componen en forma cualitativa y cuantitativa si deseamos conocer, además de las partes componentes las cantidades relativas de las mismas.

Estos métodos aun hoy vigentes, fueron aplicados por más de un siglo y los únicos disponibles hasta comienzos del siglo XX.

Estos métodos clásicos separan los componentes de interés de la muestra en estudio mediante técnicas de precipitación, extracción, destilación, etc.; y separados los componentes o grupos moleculares se los identifica por color, punto de ebullición, punto de fusión, olor, índice de refracción, actividad óptica, etc.

A principios del siglo XX se comenzaron a aplicar métodos instrumentales de análisis para el estudio de las componentes de una muestra, estos utilizan propiedades físicas tales como la conductividad, potencial de electrodo, absorción o emisión de luz, relación masa / carga,

fluorescencia, cromatografía y electroforesis que comienzan a deslazar a los métodos clásicos.

1 -Métodos para el análisis químico aplicados al estudio de la composición de los asfaltos:

1.1 - Métodos clásicos de separación:

Entre los métodos clásicos de separación citados los más utilizados el más utilizado fue la aplicación de técnicas de extracción.

1.1.1- Método de fraccionamiento con solventes:

Uno de los primeros en aplicar esta técnica fue Richardson a principios del siglo XX quien separa a los asfaltos en dos fracciones mediante nafta de 88°B denominando asfaltenos a la fracción insoluble y maltenos a la fracción soluble en la misma.

Esta técnica fue reemplazada rápidamente por el uso de n-pentano para separar las fracciones solubles en hidrocarburos saturados de la fracción insoluble en los mismos o asfaltenos.

Mas tarde Hoiberg-Hougen y Zapata separan a los asfaltos en tres fracciones: asfaltenos – resina y aceites; siendo Grevis en primer investigador que utiliza n-hexano para separar los asfaltenos y otras cuatro fracciones en su intento de separar los complejos compuestos químicos que dan lugar a los asfaltos.

A mediados del siglo pasado Traxler y Schwayer simplifican la técnica de fraccionamiento utilizada hasta el momento eliminando la separación de los asfaltenos, por lo cual todas las fracciones de componentes de la fracción maltenica se encontraron acompañadas por asfaltenos. El mismo autor mas tarde modifica el método separando los asfaltenos con n-pentano y los maltenos en cuatro fracciones; técnica continuada por Knowles en sus estudios de composición de asfaltos.

1.1.2 - Método por absorción química:

El fraccionamiento por absorción química sobre tierras de fuller consistió en calentar al betún liquido liquido o solución de betún junto a las tierras de fullera para la absorción y posterior filtrado.

El método puede ser considerado como el principio de las técnicas cromatográficas y anteriormente como el origen de las técnicas de clarificación de aceites.

1.1.3- Método de separación por cromatografía:

En un principio la cromatografía fue ideada para separar compuestos químicos de diferente color por disolución de ellos en un solvente adecuado vertiendo la solución en una columna de vidrio conteniendo un polvo fino. Se debe el principio a Cholnoky (1937) quien en su libro de cromatografía expresa: " como los rayos de luz del espectro semeja los varios componentes de una mezcla separadas por luminosidad (dyestuffs) , conforme a la ley de la naturaleza , en una columna de carbonato de calcio pueden determinarse entonces en forma cuali y cuantitativa". Poco mas tarde Zechmeister define a la Cromatografía como un proceso a través del cual se resuelve el soluto de una mezcla por fijación selectiva y liberación de un sólido sobre una superficie o soporte, el cual con la ayuda de la corriente de un fluido en una dirección definida". Kleinschmidt separa mediante esta técnica a los asfaltos en cuatro fracciones, que denomina asfaltenos, resinas asfálticas, aceites oscuros y aceites claros o blancos.

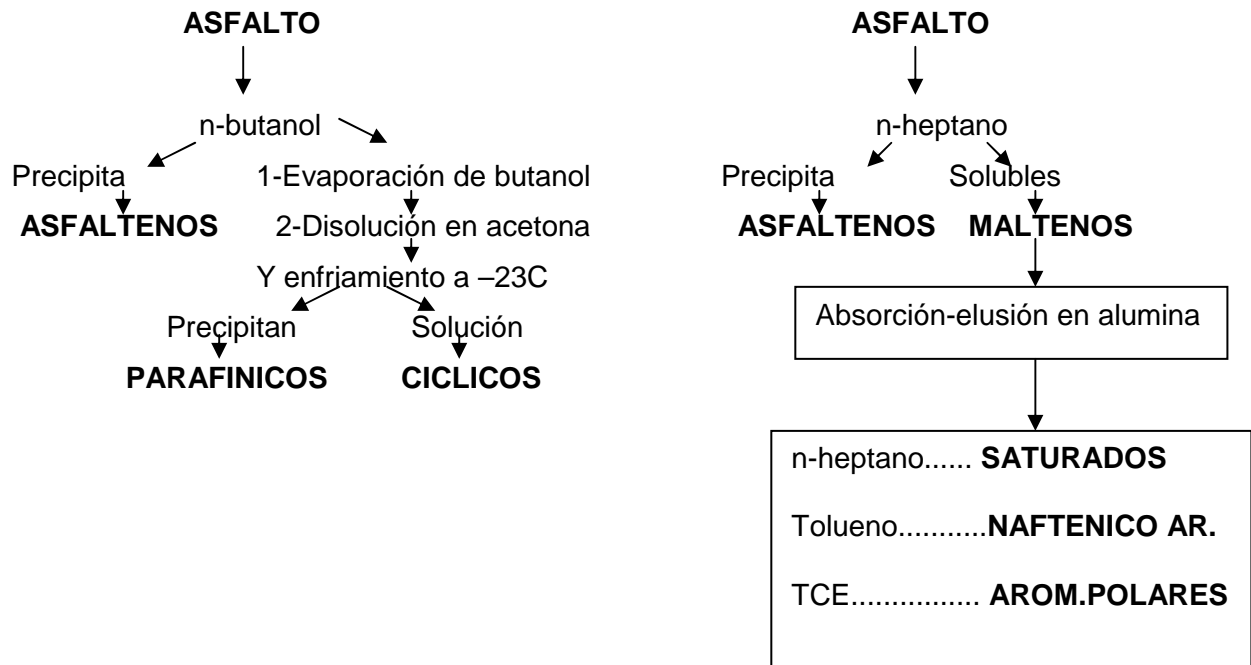
Mas tarde Rostler y White perfeccionan la técnica estudiando la influencia de las relaciones entre los componentes solubles en n-pentano en relación a la tierra fuller empleada en el método.

Mas tarde el investigador en el tema Watson utiliza n-heptano para la separación de los asfaltenos y a través de la columna con silica gel divide a los maltenos en dos fracciones, luego Eby en sus trabajos separa a los maltenos en tres fracciones, en tanto otros investigadores como Dunkel han realizado técnicas combinadas por separación cromatografía y precipitación química.

Esta técnica fue perfeccionada por Corbett en los años setenta.

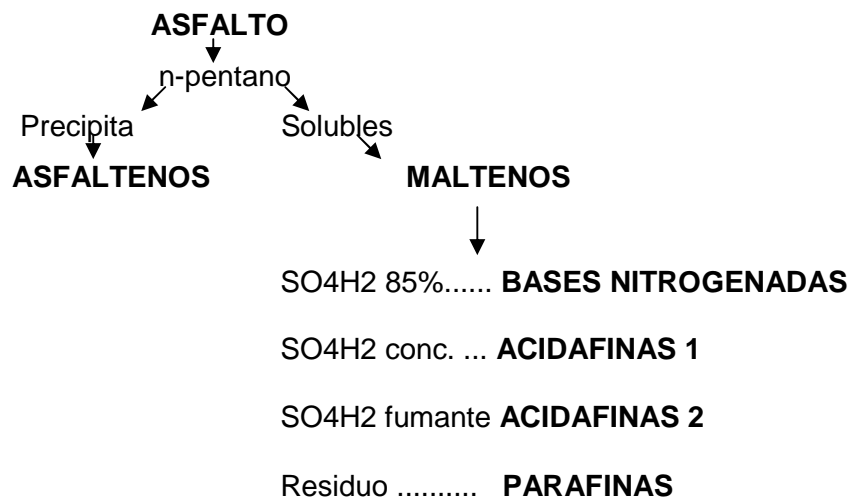
De los principios de las técnicas más utilizadas en el intento de separar las partes componentes de estas complejas mezclas de hidrocarburos que componen a los betunes; a mediados del siglo pasado las técnicas vigentes fueron:

Fraccionamiento con solventes de Schwyer y Traxler y Adsorción – desorción selectiva de Corbett.



1.1.4 - Técnicas de separación por precipitación química:

El método por precipitación química, a diferencia de los métodos de fraccionamiento físico se basa en que la separación de las fracciones se produce por diferente reactividad química de los distintos componentes del betún; Marcusson y Eickman en una primera etapa separan por precipitación a los asfaltenos y luego realiza una separación mediante el empleo de ácido sulfúrico. Rostler y Sternberg perfeccionan el método el cual consiste en las siguientes etapas:



Acerca de las técnicas de extracción podemos decir que mediante las mismas podemos separar al asfalto en mezclas genéricas y más homogéneas en composición, a pesar de ello estas fracciones aun son complejas y contienen diferentes especies químicas. La misma fracción puede variar en forma considerable de un asfalto a otro.

1.2 Métodos instrumentales de análisis:

Estos métodos han sido aplicados por diversos centros de investigación para el estudio de los betunes durante su uso debido a que los componentes y sus relaciones sufren alteraciones por la incidencia sobre la película bituminosa de los agentes climáticos, la luz, al aire, luz, humedad, rayos ultravioletas, etc. sufriendo una evolución cuantitativa de los grupos genéricos considerados. Un análisis de estas modificaciones de ciertos tipos de unión de los compuestos orgánicos y la frecuencia localizada de ciertas bandas, o un seguimiento de la pérdida de volátiles, nos permite conocer la evolución en el tiempo del cemento asfáltico.

Entre los métodos instrumentales de análisis aplicados a los estudios de composición de los cementos asfálticos podemos citar:

1.2.2.-DSC- Differential Scanning Calorimetry . Calorimetría de barrido diferencial. Análisis Térmico en el cual se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado, según lo define Mackenzie. Hay tres métodos básicos, la termogravimetría (TG), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría de barrido diferencial (DSC).

La medida de energía calórica absorbida o cedida por una muestra la cual en referencia a una patrón nos permite conocer cambios tales Temperatura de Transición Vítrea, Identificación de cambios de fases de manera tal que nos permite deducir cambios en la composición química de la sustancia en estudio.

Se ha aplicado en asfaltos para identificar ciertas asociaciones moleculares, por fuerzas del tipo de las de van der Waals o aglomerados formando zonas amorfas muy pequeñas que se reorientan cuando el equilibrio termodinámico es alcanzado. El cambio total de entalpía es la medida que realiza el equipo - y la relaciona a la cantidad total precipitada.. Es decir los

cambios de entalpía los asocia con la transición de fases que se origina en el betún en estudio. La velocidad a la cual el endurecimiento ocurre es afectada por la movilidad molecular en la fase solvente. Relacionando el cambio de entalpía observado por el DSC y un factor de movilidad empírico ($T_c - T_g$) relacionando la temperatura del ensayo y T_g es posible predecir cambios en la composición.

1.2.3 -FTIR-Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier

Este método se basa en que cada unión química se excita o modifica cuando es expuesta a cierta frecuencia de luz fue estudiada en este tema entre otros por Petersen y otros; estudia la evolución común a todos los betunes de las cadenas alifáticas desde el instante de comienzo de la oxidación y sigue la evolución de la relación entre uniones químicas o grupos funcionales.

El método permite estudiar los cambios químicos de un cemento asfáltico producidos durante el envejecimiento sea artificial, de laboratorio, o in situ.

1.2.4-NMR- Resonancia magnética nuclear. Se basa en la medida de la absorción de la radiación electromagnética en la región de las radiofrecuencias aproximadas de 4 a 900 M^a . En contraste con la absorción ultravioleta, visible e infrarroja, en el proceso de absorción están implicados los núcleos de los átomos en lugar de los electrones exteriores. Además es necesario colocar el analito en un intenso campo magnético con el fin de que aparezcan los estados de energía de los núcleos que hagan posible la absorción.

Las bases teóricas de la RMN fueron propuestas por Pauli en 1924, quien sugirió que ciertos núcleos atómicos deberían tener propiedades de spin y momento magnético y que como consecuencia, al exponerlos a un campo magnético conduciría a un desdoblamiento de sus niveles de energía. Durante el siguiente decenio se consiguió la verificación experimental de estos postulados. En 1946 Bloch en Stanford y Purcell en Harvard demostraron que los núcleos de un campo magnético intenso absorben radiación electromagnética, como consecuencia del desdoblamiento de niveles de energía inducido por el campo magnético, estudio que les permitió alcanzar el premio Nobel en 1952.

En el lustro siguiente al descubrimiento de la RMN, los químicos advierten que el entorno molecular influye en la absorción de la radiación de radiofrecuencias por un núcleo en un campo magnético, y que este efecto se podía correlacionar con la estructura molecular.

En la actualidad se utilizan dos tipos de equipos de onda continua (CW) y de impulsos o de transformada de Fourier (FT/RMN) siendo este último el más utilizado, y en este la muestra se irradia con impulsos periódicos de energía de RF que atraviesa la muestra perpendicularmente al campo magnético. Esta excitación con impulsos provoca una señal en el dominio del tiempo que decae en el intervalo entre impulsos. Esta señal se convierte entonces en una señal en el dominio de la frecuencia mediante una transformación de Fourier y se obtiene de este modo un espectro análogo al obtenido con la onda continua.

Esta técnica ha sido muy utilizada para diferenciar cementos asfálticos directos de asfaltos soplados por los cambios producidos durante la oxidación sobre diferentes betunes, esta técnica es relevante para el caso en que los métodos convencionales no son suficientes para evaluar un cemento que aparece similar u otro pero muestra un comportamiento diferente en la aplicación. Generalmente utilizado para seguir el envejecimiento de los asfaltos.

1.2.5 - GPC (UV-IR)- Cromatografía de gases / espectroscopia en el ultravioleta/infrarrojo.

Esta técnica de cromatografía de gases (GC) la muestra de volátiles se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de un gas inerte. A diferencia de la mayoría de otros tipos de cromatografía, la fase móvil no interacciona con las moléculas del analito a través de la columna. Existen dos tipos de cromatografías gas-sólido (GSC) y la cromatografía gas-líquido (GLC). La cromatografía gas-líquido tiene gran aplicación en todos los campos de la ciencia y su denominación se abrevia normalmente como cromatografía de gases (GC), a pesar de que este hecho deja a un lado la cromatografía gas-sólido como si no se tratase de un verdadero tipo de cromatografía.

El concepto de cromatografía gas-líquido fue enunciado por primera vez en 1941 por Martín y Synger, quienes más tarde desarrollaron la cromatografía de reparto líquido-líquido y desde 1955 a la fecha la ciencia aplica estas técnicas. En un cromatograma vamos a observar, tiempo, temperatura y los picos característicos.

1.2.6 - PDA- Photodiode Array Detector. Fotodiodo en serie. Consiste en una descarga de fotodiodos sobre un circuito integrado. Para el caso de espectroscopia se coloca la imagen plana de un espectrómetro en un rango de longitud de onda para ser detectado

simultáneamente. El registro puede ser electrónico o fotográfico. La corrida sobre la muestra se realiza en todo el espectro uv a visible mediante un detector tipo HPLC.

1.2.7- Cromatografía combinada en película delgada y detector de ionización por llama (CCM / FID) Este equipo que es una combinación de la técnica de cromatografía en película delgada, especialmente diseñado para el estudio de la composición de asfaltos; la aplicación del método nos permite conocer en poco tiempo, las componentes fundamentales de los asfaltos.

La técnica requiere de la separación de los asfaltenos mediante precipitación con n-heptano analizando la fase maltenica sobre varillas de cromo con sílice de determinado tamaño, realizándose la cuantificación de la muestra diluida por un detector de ionización con llama donde un sistema automático permite el desplazamiento de las varillas de las varillas de cromo dentro de la llama del detector, utilizando solventes de polaridad creciente y las señales obtenidas son ampliadas, registradas e integradas.

Porque la necesidad de estudiar las partes fundamentales de un asfalto para ser utilizado como ligante vial:

Modificación de procesos de obtención.

Variación de los componentes fundamentales según propiedades definidas de uso.

Estudiar los diferentes posibles modificadores de los mismos.

Mejorar la calidad de estos.

Estimar la compatibilidad con diferentes polímeros para modificar sus propiedades.

Podemos estudiar la compatibilidad entre diferentes asfaltos o establecer la necesidad de mayores estudios de compatibilidad.

Disponer de los componentes fundamentales para estudiar sus propiedades con el fin de analizar variables que mejoren el comportamiento del asfalto.

3- TÉCNICAS NORMALIZADAS:

Hemos visto las variadas técnicas ensayadas con el fin de determinar las partes fundamentales de un asfalto para uso vial, de todas ellas han sido normalizadas, las siguientes;

Técnica de extracción: ASTM D-2006 basada en el método de Rostler y Stemberg (Hoy discontinuada).

Técnica de absorción: ASTM D-4124 basada en el método de Corbetta y Swarbrick.

4- TÉCNICA A APLICAR:

Para la realización de este trabajo, se ha seleccionado la técnica de extracción selectiva por absorción-desorción de Corbett, debido a que la misma se encuentra normalizada y por costos de equipamiento.

El método consiste en la precipitación de los asfaltenos mediante n-heptano: solvente parafínico que como su nombre lo indica de poca afinidad, de la familia de los alifáticos. La fracción soluble se eluye a través de la columna cromatográfica rellena con una alumina de características especiales con el fin de separar mediante solventes de polaridad creciente la diferentes fracciones que componen a la fase malténica de la siguiente forma:

-Parafinas o saturados: La fracción que primero eluye de la columna cromatográfica con n-heptano, es incolora.

-Nafténico aromáticos: Esta fracción eluye a través de la precolación con un solvente de mayor polaridad como el tolueno, es de color amarillo al ámbar.

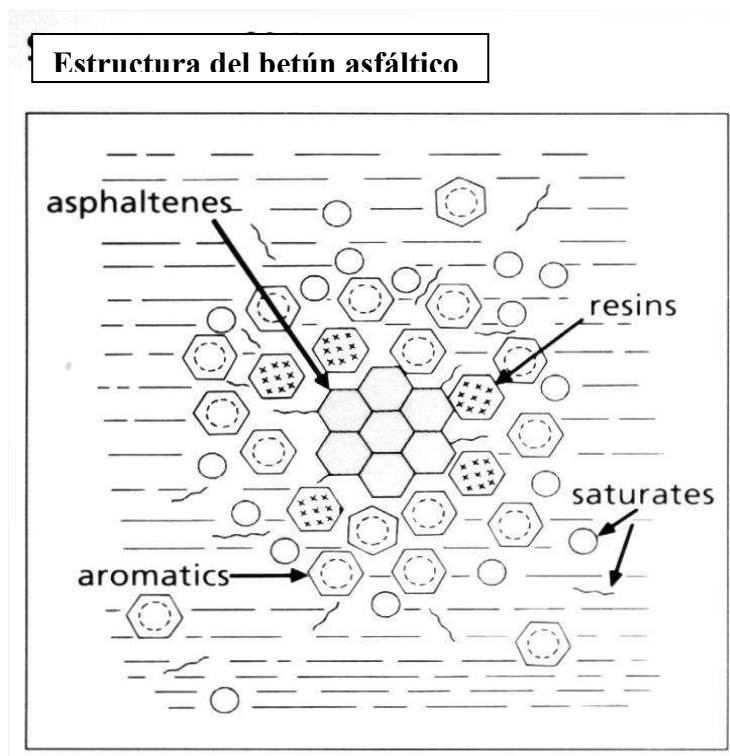
-Polar aromáticos: Esta fracción eluye a través de columna por elusión con un solvente de mayor polaridad aun, el tricloroetileno, y es de color oscuro casi negra y viscosa.

Estas cuatro partes fundamentales del asfalto, cada una con sus propiedades, constituyen el asfalto formando un sistema coloidal, Nellensteyn (1924) sugiere este modelo aun vigente, basado en que la presencia de los asfaltenos o hidrocarburos de mayor peso molecular se encuentra rodeado de los compuestos de hidrocarburos de mayor peso molecular de la fase malténica denominando a este complejo de compuestos miscelas; en tanto la fase continua está formada por los compuestos de menor peso molecular de los fase malténica denominándola fase intermiscelar.

Si las miscelas se encuentran bien peptizadas el betún asfáltico tendrá un comportamiento tipo sol, las miscelas están separadas; en tanto que si se encuentran interactuando entre ellas formando una estructura más o menos rígida el comportamiento del betún asfáltico será de tipo gel. Esta condición depende de la concentración y carácter químico de las dos fases.

La estructura química de las cuatro fracciones obtenidas y sus propiedades, la podemos esquematizar en el siguiente gráfico junto a un

FRACCIÓN	DESCRIPCIÓN	REACTIV.QCA	FUNCIÓN PRINCIPAL
ASFALTENOS	HC de mayor peso molecular	Baja	Centro o cuerpo de la miscela
SATURADOS	HC saturados	Baja	Fase dispersante
NAFT.AROM	HC Nafténico Aromáticos	Media	Contribuye a la peptización / Fase dispersante.
POLARES	HC aromáticos de bases nitrogenada	Alta	Peptizante



5-ASFALTOS ENSAYADOS:

Todos los asfaltos ensayados son argentinos de uso vial obtenido por mezcla de crudos provenientes de la cuenca neuquina.

Las muestras 1 – 2 y 3 se obtienen en refinería mediante el sistema de blending proveniente de procesos diferentes y se encuentran normalizados según las exigencias de la norma IRAM 6604 y la muestra 4 se trata de asfalto no convencional par uso en pavimentación.

Las muestras ensayadas tienen las propiedades que pueden observarse en la tabla 1.

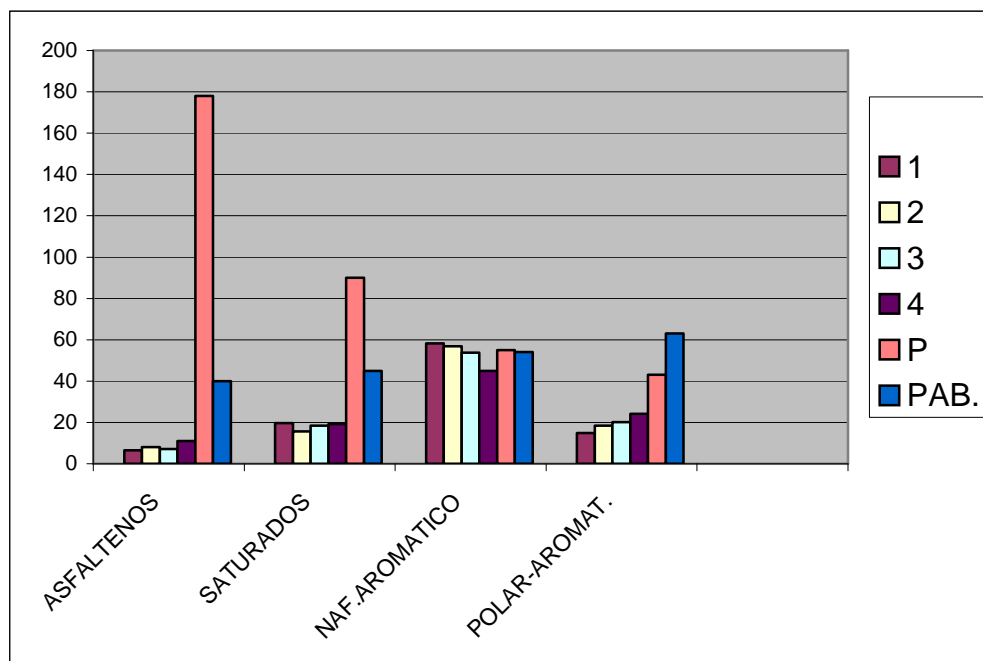
ENSAYO	UNIDAD	MET. DE ENSAYO	RESULTADOS			
			1	2	3	4
Penetración, 25°C, 100g, 5seg	0,1mm	IRAM 6576	178	90	55	40
Pto. de ablandamiento	°C	IRAM 115	42	45	54	63
Índice de Penetración		IRAM 6604	0,26	-1,1	0	1,1
Ductilidad a 25°C	Cm	IRAM 6579	>100	>100	>100	20
Viscosidad a 60°C		ASTM D2171	595	1480	2780	Supera al CA 40
Peso específico 25°C/25°C		IRAM 6586	1,001	1,002	1,002	1,001
Punto de inflamación (COC)	°C	IRAM 6555	280	305	306	300
Solubilidad en 1,1,1Tricloroetano	%	IRAM 6604	99,9	99,9	99,9	99,7
Ensayo de Oliensis		IRAM 6594	Negativo	Negativo	Negativo	Negativo

6- RESULTADOS OBTENIDOS;

La composición obtenida por aplicación de la norma ASTM D-4124, es la siguiente:

	ASFALTENOS,%	SATURADOS,%	NAF. ROMÁT.,%	AR. POLARES,%
MTRA 1	6,5	19,6	58,3	14,8
MTRA 2	8,1	15,7	56,8	18,5
MTRA 3	7,2	18,5	53,8	20,2
MTRA 4	11	19,2	45	24,1

Si graficamos estos valores en forma conjunta a los valores de penetración y punto de ablandamiento de cada una de las muestras ensayadas obtenemos la siguiente representación:



7- CONCLUSIONES.

De la aplicación del método se deduce:

- Debido a la ausencia de un detector que permita revelar el cambio de familia química en forma automática el método presenta poca precisión.
- No se puede determinar propiedades de consistencia tales como penetración y punto de ablandamiento solamente a partir de la composición del betún.
- Se observa que las propiedades mencionadas no guardan una relación directa con ninguna de las componentes fundamentales del asfalto.

8-Bibliografía:

- Hoiberg A.J. y Garris W. Ind. Eng. Chem –1944-16- pp 294-302.
- Richardson C., The Modern Asphalt Pavement, 2nd ed., Wiley 1914 pp 115-126
- Schweyer H.E. and Bransford T.L., Proc. Assoc. Asphalt Paving Technology, 30, 422 (1961).
- Agnusdei J., Frezzini P., Rueda Ibañez E. Comportamiento Reológico de asfaltos Argentinos y sus Componentes. CPA 1973pp 132-148.
- Kister J., Pieri N., Germanaud L. Chemical Characterization of Bitumen Hardening using FTIR and UV Synchronous Fluorescence. EB 1993 pp47 a 50.
- Claudy P., Letofe J.M., King G., Planche J.P., Germaund I. Using Thermoanalytical Methods to Characterize Bitumen Structures. EB 1993 pp 61-65.
- Shut R., Touzard B., Turmel C. Differential Scanning Calorimetry Analysis and Rheology Properties of Bitumen Modified by semi-crystalline Polymers. Huet J. Infrared Spectrometry and Broad Chemical composition of bitumen During Changes on Road Test Sections. EB.1989 pp35-41
- Broule B., Planche J.P., King G.M., Claudy P., y LetoffeJ.M. Symposium on Chemistry and Characterization of Asphalt. Agosto 26-31.1990.
- Petersen J.C. Quantitative functional group analysis of asphalts using differential infrared spectrometry and selective chemical reactions.
- Leroy G. Bitumen Analysis by Thin Layer Chromatography (IATROSCAN) EB 1989 Giavarini C., Vecchi C. EU 1989 pp 261-263.Evaluation of Bitumen by NMR.
- Pfeiffer J. The properties of Asphaltic Bitumen. 1950.
- Iosco O. Composición química de los Asfaltos y la Relación con sus propiedades Físicas. 8º Congreso iberoamericano del asfalto- 1995
- Ducats E., Andersen D., Relationship between Asphalt Properties and Asphalt Composition. AAPT N°53 1984.
- Corbett L.W. Relation between Composition and Physical Properties of Asphalt. AAPT N°39 1970.
- Heshmat A, Polymer Modifiers for Improved Performance of Asphalt Mixture. Texas Transportation Institute. USA. 1995.
- Planter H., Hoiberg A., Shake S., Petersen J.C., Settling A. Test to Evaluate the Relative Degree of Dispersion of Asphaltenes. AAPT N°48 1979.
- The Shell Bitumen Handbook.
- Mackenzie R.C., Thermochim. Acta. 1979
- Skoog D., Holler James F., Nieman T. Análisis Instrumental. 5Ed. 2001.