

**INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO DEL CEMENTO ASFALTICO EN SU  
COMPOSICIÓN QUÍMICA EVALUADA MEDIANTE CROMATOGRFÍA LIQUIDA  
DE COLUMNA CON ADSORBENTES NO CONVENCIONALES: ARCILLA Y  
RIPIO DE FIQUE (*furcraea sp*)**

**EDNA ROCIO CABRERA MARTINEZ**



UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
POPAYÁN  
2002

**INFLUENCIA DEL ENVEJECIMIENTO DEL CEMENTO ASFALTICO EN SU  
COMPOSICIÓN QUÍMICA EVALUADA MEDIANTE CROMATOGRFÍA LIQUIDA  
DE COLUMNA CON ADSORBENTES NO CONVENCIONALES: ARCILLA Y  
RIPIO DE FIQUE (*furcraea sp*)**

**EDNA ROCIO CABRERA MARTINEZ**

Trabajo de Grado presentado como requisito parcial para optar al título de  
**Químico**

Directora

**M.Sc. CRUZ MARINA TORRES CAICED**

UNIVERSIDAD DEL CAUCA  
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN  
DEPARTAMENTO DE QUIMICA  
POPAYÁN  
2002

Nota de aceptación

---

---

---

---

**M. Sc. CRUZ MARINA TORRES C**

Directora de Trabajo de Grado

---

**M.Sc. JOHNNY VILARD GUTIERREZ**

Jurado

---

**Ing. HUGO ARENAS LOZANO**

Jurado

Popayán, mayo 22 de 2002

*Dedico este trabajo a:*

- ★ *Mis Padres y hermanos, por su constante apoyo y esfuerzo para que yo pueda salir adelante. Les debo todo lo que soy.*
  
- ★ *Mis verdaderos amigos, pues son quienes me envían su energía positiva y realmente se alegran de mis triunfos. Además, han sido parte importante en mi formación como ser humano.*
  
- ★ *Mi Directora de Tesis, Mg. Cruz Marina Torres C, porque siempre me ha apoyado y aconsejado, y últimamente he aprendido cosas muy valiosas gracias a ella.*
  
- ★ *A Dios, por darme la vida, la salud y el cariño de mis seres queridos.*

*De verdad, Muchas Gracias.*

*"Lo que está demasiado cerca de nosotros no es  
nunca una conquista muy provechosa;  
para engrandecerse hay que dirigir  
las miradas lejos de sí"*

## CONTENIDO

		PAGINA
RESUMEN		
INTRODUCCIÓN		
1.	MARCO REFERENCIAL	1
1.1.	JUSTIFICACION	1
1.2.	OBJETIVOS	3
1.2.1.	OBJETIVO GENERAL	3
1.2.2.	OBJETIVOS ESPECIFICOS	3
1.3.	HIPOTESIS	4
1.4.	MARCO TEORICO	5
1.4.1.	EL ASFALTO	5
1.4.1.1.	Definición	5
1.4.1.2.	Historia del asfalto	9
1.4.1.3.	Origen del asfalto	7
1.4.1.4.	Propiedades de las fracciones que constituyen el asfalto	8
1.4.1.5.	Relación entre la composición y la reología de los asfaltos	12
1.4.1.6.	Envejecimiento del asfalto.	12
1.4.1.7.	Obtención de asfaltos de petróleo.	12
1.4.1.7.1.	Composición química del petróleo.	14
1.4.1.7.2.	Composición química de los asfaltos de petróleo.	14
1.4.1.8.	Problemas con el asfalto.	15
1.4.1.9.	Problemas típicos del cemento asfáltico.	16
1.4.1.10.	¿Para qué se modifica el asfalto?	18
1.4.2.	EL FIQUE	18
1.4.3.	LAS ARCILLAS	20
1.4.4.	TÉCNICAS DE ANÁLISIS	22

1.4.4.1	Técnicas cromatográficas	22
1.4.4.1.1.	Norma ASTM D2007	22
1.4.4.1.2.	Separaciones cromatográficas.	22
1.4.4.1.3.	Clasificación de los métodos cromatográficos.	24
1.4.4.2.	Índice de refracción.	26
1.4.4.3.	Técnicas espectroscópicas.	26
1.4.4.3.1.	Espectroscopia infrarroja.	27
1.4.4.3.2.	Espectroscopia ultravioleta y visible.	30
2.	SECCION EXPERIMENTAL	32
2.1.	METODOLOGIA	32
2.2.	MATERIALES E INSTRUMENTAL	35
2.2.1.	REACTIVOS	35
2.2.2.	EQUIPOS.	36
2.3.	PARTE EXPERIMENTAL.	37
2.3.1.	SEPARACIÓN DEL ASFALTO	37
2.3.2.	PRUEBAS DE CARACTERIZACION PARA LAS FRACCIONES OBTENIDAS DEL ASFALTO.	39
2.3.2.1.	Análisis cualitativo de compuestos saturados	39
2.3.2.1.1.	Prueba de Baeyer	40
2.3.2.1.2.	Pruebas de solubilidad con ácidos y con bases fuertes.	40
2.3.2.2.	Análisis cualitativo de las resinas	40
2.3.2.2.1.	Reacción de L'Rosen para identificación de aromáticos	41
2.3.2.2.2.	Pruebas de identificación de fenoles mediante la adición de hidróxido de sodio.	41
2.3.2.3.	Análisis cualitativo de compuestos aromáticos	41
2.3.2.3.1	Determinación de nitrógeno mediante la adición de bencidina y sulfato de cobre	41
2.3.2.3.2	Reacción de Hoffmann.	42
2.3.2	TRATAMIENTO PREVIO REALIZADO A LA ARCILLA Y AL RIPIO DE FIQUE.	42
3.	DISCUSION Y RESULTADOS	43
3.1.	ANÁLISIS PRELIMINAR DE LAS MUESTRA DE ASFALTO	

	ORIGINAL Y ENVEJECIDO A UNA TEMPERATURA CONSTANTE DE 163 °C DURANTE 5, 10 Y 15 HORAS.	43
3.2.	SEPARACION DE LOS MALTENOS POR CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE MATERIALES CONVENCIONALES (ARCILLA Y SILICA GEL) COMO ADSORBENTES.	51
3.2.1.	Asfalto original.	51
3.2.2.	Asfalto envejecido 5 horas	53
3.2.3.	Asfalto envejecido 10 horas	54
3.2.4.	Asfalto envejecido 15 horas	55
3.3	SEPARACION DE LOS MALTENOS POR CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE MATERIALES NO CONVENCIONALES (ARCILLA Y RIPIO DE FIQUE) COMO ADSORBENTES.	56
3.3.1.	Asfalto original.	56
3.3.2.	Asfalto envejecido 5 horas	57
3.3.3.	Asfalto envejecido 10 horas	58
3.3.4.	Asfalto envejecido 15 horas	59
3.4	PRUEBAS DE CARACTERIZACION PARA LAS FRACCIONES OBTENIDAS DE LA SEPARACION CROMATOGRAFICA DE MALTENOS	59
3.4.1.	Pruebas de caracterización para los saturados (parafinas).	60
3.4.2.	Pruebas de caracterización de resinas	61
3.4.3.	Pruebas de caracterización de compuestos aromáticos	61
3.5	ANÁLISIS ESPECTROSCOPICO DE LAS DIFERENTES FRACCIONES OBTENIDAS DE LA SEPARACIÓN DE LOS MALTENOS	63
3.5.1.	ANÁLISIS DE ESPECTROS IR Y UV-VIS DE COMPUESTOS SATURADOS	63
3.5.1.1.	Análisis de compuestos saturados obtenidas por el método cromatográfico convencional (arcilla y silica gel)	65
3.5.1.2.	Análisis de compuestos saturados obtenidas por el método	

	cromatográfico no convencional (arcilla y ripio de fique)	70
3.5.2.	ANÁLISIS DE ESPECTROS IR Y UV-VIS DE COMPUESTOS AROMÁTICOS.	74
3.5.2.1.	Espectros infrarrojo y ultravioleta de compuestos aromáticos obtenidos por el método cromatográfico convencional	74
3.5.2.2.	Espectros infrarrojo y ultravioleta de compuestos aromáticos obtenidos por el método cromatográfico no convencional	80
3.5.3.	ANÁLISIS DE ESPECTROS IR Y UV-VIS DE RESINAS	84
3.6	ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE ASFALTOS, ASFALTENOS Y MALTENOS	95
3.6.1.	ASFALTO	95
3.6.2	LOS ASFALTENOS	99
3.6.3	LOS MALTENOS	101
3.7	ANÁLISIS DEL ACEITE DEL RIPIO DE FIQUE	104
3.7.1.	Incidencia del aceite del ripio de fique en la composición del asfalto	107
	CONCLUSIONES	109
	BIBLIOGRAFÍA	111



**LISTA DE TABLAS**

		Página
Tabla 1	Clasificación de los métodos cromatográficos en columna	25
Tabla 2	Transiciones típicas y longitudes de onda aproximadas en el espectro de absorción.	31
Tabla 3	Características cualitativas del asfalto sometido a calentamiento durante 5, 10 y 15 horas a temperatura constante de 163 °C.	43
Tabla 4	Propiedades físicas de las muestras de asfalto original y envejecido a temperatura constante de 163 °C por 5, 10 y 15 horas.	44
Tabla 5	Variación en el contenido de asfaltenos y maltenos con el tiempo de envejecimiento	46
Tabla 6	Porcentaje de los compuestos separados del asfalto por cromatografía convencional.	48
Tabla 7	Porcentaje de los compuestos separados del asfalto por cromatografía no convencional.	48
Tabla 8	Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto original por cromatografía de columna con adsorbentes convencionales.	52

Tabla 9	Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 5 horas por cromatografía de columna con adsorbentes convencionales.	54
Tabla 10	Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 10 horas por cromatografía de columna con adsorbentes convencionales.	55
Tabla 11	Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 15 horas por cromatografía de columna con adsorbentes convencionales.	55
Tabla 12	Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto original por cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales.	56
Tabla 13	Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 5 horas por cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales.	58
Tabla 14	Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 10 horas por cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales.	58
Tabla 15	Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 15 horas por cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales.	98
Tabla 16	Resultados obtenidos de las pruebas realizadas a los saturados.	60
Tabla 17	Pruebas de caracterización realizadas a las resinas.	61

		11
Tabla 18	Pruebas de caracterización realizadas a los aromáticos.	62
Tabla 19	Bandas representativas en el espectro IR de un HC saturado.	63
Tabla 20	Absorciones más importantes de los espectros de las parafinas separadas mediante el método cromatográfico convencional.	65
Tabla 21	Bandas de absorción de las parafinas obtenidas por el método cromatográfico convencional.	67
Tabla 22	Absorciones más importantes de los espectros de las parafinas separadas mediante el método cromatográfico no convencional.	71
Tabla 23	Absorciones máximas en el ultravioleta-visible de los compuestos saturados separados con adsorbentes no convencionales.	72
Tabla 24	Absorciones más comunes presentadas por los compuestos aromáticos en un espectro infrarrojo.	74
Tabla 25	Absorciones compuestos aromáticos cromatografía convencional.	76
Tabla 26	Absorciones de los espectros UV- Vis de los compuestos aromáticos obtenidos por cromatografía convencional.	77
Tabla 27	Absorciones compuestos aromáticos cromatografía no convencional.	81
Tabla 28	Absorciones de los espectros UV- Vis de los compuestos aromáticos obtenidos por cromatografía no convencional.	82
Tabla 29	<b>Asignaciones típicas de resinas en la región del infrarrojo (4000-400 cm<sup>-1</sup>).</b>	86
Tabla 30	Datos vibracionales y asignaciones para los espectros de las	

		12
	resinas extraídas con el método cromatográfico convencional.	88
Tabla 31	Absorciones de los espectros UV- Vis de las resinas obtenidas por cromatografía convencional.	88
Tabla 32	Datos vibracionales y asignaciones para los espectros de las resinas separadas con el método cromatográfico no convencional.	91
Tabla 33	Absorciones de los espectros UV- Vis de las resinas obtenidas por cromatografía no convencional.	94
Tabla 34	Datos vibracionales de los espectros infrarrojos de asfaltos original y envejecidos a temperatura constante de 163° C durante 5, 10 y 15 horas.	96
Tabla 35	Datos vibracionales de los espectros infrarrojos de asfaltenos obtenidos de asfaltos original y envejecidos a temperatura constante de 163° C durante 5, 10 y 15 horas.	100
Tabla 36	Absorciones más representativas de los espectros infrarrojo de los maltenos de las muestras de asfalto original y envejecidos por 5, 10 y 15 horas a temperatura constante de 163°C.	104
Tabla 37	Características de los aceites extraídos de dos clases de ripio de fique.	105
Tabla 38	Datos vibracionales de los espectros de los aceites del ripio de fique.	106

**LISTA DE FIGURAS**

		PAGINA
Figura 1.	Diferentes estructuras moleculares de los asfaltenos	9
Figura 2.	Esquema coloidal de la estructura del asfalto.	11
Figura 3.	Procesamiento del petróleo para obtención de asfalto.	13
Figura 4.	Ahuellamiento de una mezcla asfáltica en servicio.	17
Figura 5.	Esquema de la norma ASTM D-2007.	23
Figura 6.	Espectro electromagnético.	27
Figura 7.	Absorciones de los grupos funcionales mas comunes en la región del infrarrojo medio	29
Figura 8.	Transiciones electrónicas de los electrones $\sigma$ , $\pi$ y $n$ en las moléculas	30
Figura 9.	Tratamiento químico efectuado a los asfaltenos	33
Figura 10.	Tratamiento químico realizado a los maltenos	34
Figura 11.	Separación de maltenos y asfaltenos mediante precipitación con n-pentano.	37

		14
Figura 12	Separación del Asfalto.	38
Figura 13	Variación en el contenido de asfaltenos y maltenos con el tiempo de envejecimiento	45
Figura 14	Comparación de los porcentajes de los componentes del asfalto separados por cromatografía de columna (método convencional) en relación al tiempo de envejecimiento	46
Figura 15	Comparación de los porcentajes de los componentes del asfalto separados por cromatografía de columna (método no convencional) en relación al tiempo de envejecimiento	47
Figura 16	Comparación de los porcentajes de los componentes del asfalto separados por cromatografía de columna (método convencional) en relación al tiempo de envejecimiento.	48
Figura 17	Comparación de los porcentajes de los componentes del asfalto separados por cromatografía de columna (método no convencional) en relación al tiempo de envejecimiento	49
Figura 18	Representación esquemática de la conversión de los componentes del asfalto al envejecer.	50
Figura 19	Comparación de espectros de parafinas.	64
Figura 20	Espectros infrarrojo de las parafinas obtenidas por el método cromatográfico convencional.	66
Figura 21	Espectros UV-VIS de saturados separados mediante cromatografía de columna con adsorbentes convencionales	68

Figura 22	Espectros infrarrojo de las parafinas obtenidas por el método cromatográfico no convencional.	70
Figura 23	Espectros UV-VIS de saturados separados mediante cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales	73
Figura 24	Espectros infrarrojos de los compuestos aromáticos obtenidos por cromatografía convencional.	75
Figura 25	Espectros UV-VIS de aromáticos separados mediante cromatografía de columna con adsorbentes convencionales.	78
Figura 26	Espectros infrarrojos de los compuestos aromáticos obtenidos por cromatografía no convencional.	80
Figura 27	Espectros UV-VIS de aromáticos separados mediante cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales	83
Figura 28	Espectros infrarrojos de las resinas obtenidas por los métodos convencional y no convencional.	86
Figura 29	Espectros UV-VIS de resinas separadas mediante cromatografía de columna con adsorbentes convencionales	89
Figura 30	Espectros infrarrojos de una resina natural.	92
Figura 31	Espectros UV-VIS de resinas separadas mediante cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales.	93
Figura 32	Espectros infrarrojos de asfaltos original y envejecidos a temperatura constante de 163° C durante 5, 10 y 15 horas.	97

Figura 33	Espectros infrarrojos de los asfaltenos separados de las muestras de asfaltos original y envejecidos a temperatura constante de 163 ° C durante 5, 10 y 15 horas.	99
Figura 34	Comparación de los espectros infrarrojos de los maltenos separados de las muestras de asfalto original y envejecidos a temperatura constante de 163°C por 5, 10 y 15 horas.	102
Figura 35	Espectros infrarrojos de los aceites extraídos del ripio de fique.	105
Figura 36	Espectros infrarrojos de las mezclas del asfalto con el aceite del ripio de fique.	108



## RESUMEN

El asfalto esta constituido por una fina dispersión coloidal de asfaltenos y maltenos; los asfaltenos son la fase micélica altamente polar dispersada en la fase continua intramicelar o fase malténica, compuesta por fracciones de diversa polaridad. Los asfaltenos dan estructura, rigidez y dureza al asfalto, mientras los maltenos proporcionan adhesividad, aglutinación y flexibilidad.

Cuando el asfalto es envejecido, ya sea por calentamiento en planta o por el uso como cementante, sufre un proceso químico que altera su composición química y sus propiedades físicas y reológicas. Las diferentes proporciones que existan entre esas dos fases van a definir la calidad del asfalto y por consiguiente su aplicabilidad como cemento asfáltico.

Se presenta el estudio de la influencia del envejecimiento por calentamiento del asfalto sobre sus componentes químicos, aplicando la norma ASTM D-2007, la cual emplea como solvente n-pentano y como fase estacionaria dos columnas, una superior cargada con arcilla bentonítica y/o alumina y una inferior con silica gel. En este trabajo se utilizo ripio de fique (*furcraea sp*), material no convencional, para reemplazar la silica gel, material convencional, debido a que el ripio del fique demostró poseer propiedades similares y mejor tiempo de elusión que la silica, además de ser mas económico. De esta manera se logró la obtención de tres fracciones contenidas en la fase malténica previamente separada de cada una de las cuatro muestras de asfalto proveniente del Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB) utilizando un hidrocarburo saturado (n-pentano). Estas cuatro muestras fueron proporcionada por el Instituto de Postgrado en Vías Terrestres de la Universidad del Cauca, tres de ellas envejecidas a una temperatura de 163° C durante 5, 10 y 15 horas y una del asfalto no envejecido (original). Las tres fracciones separadas corresponden a saturados, resinas y aromáticos

En el departamento del Cauca y otras regiones del país el fique es la base y el sustento económico de numerosas familias indígenas, y debido a que solo se aprovecha un 5% de la planta de fique y un 95% es desechado y arrojado a vertientes hídricas y suelos, se ha generado como consecuencia un aumento en la contaminación de ríos y quebradas, afectando las aguas de consumo, la flora y la fauna. Por ello al utilizar el ripio de fique como material no convencional en la cromatografía de columna para análisis de asfaltos se está dando una aplicación práctica y una solución al problema.

Por medio de técnicas analíticas como espectroscopia infrarroja por transformada rápida de Fourier y espectroscopia UV-VIS se analizaron las fracciones obtenidas de la cromatografía, además de realizar algunas pruebas físicas y químicas a estas fracciones. La presencia de bandas atribuidas a grupos C=O en los espectros se atribuye a los procesos oxidativos y además, cuando la materia orgánica se quema, se desprende CO<sub>2</sub> y agua, mientras aquellos espacios vacíos que eran llenados por el dióxido de carbono son ocupados por el CO del medio.

La investigación demuestra que el envejecimiento por calentamiento produce un aumento en la cantidad de asfaltenos en detrimento de los maltenos; este cambio pudo percibirse en el asfalto al variar sus propiedades físicas de textura y fragilidad y se observó que a mayor tiempo de envejecimiento el asfalto se tornó más duro y quebradizo (vitrificación), atribuyéndose estos y otros fenómenos a la disminución de las fracciones aromáticas y de resinas.

La norma ASTM D-2007 emplea la cromatografía de columna para la separación de asfaltos en sus diferentes componentes y es un método efectivo para verificar los resultados esperados. La utilización del material no convencional, el ripio del fique (*Furcraea* sp), disminuyó el tiempo de análisis en la separación cromatográfica del asfalto y los costos al economizar reactivos.

## INTRODUCCIÓN

El asfalto es un material cementicio, de color marrón oscuro a negro y consistencia viscoelástica, que se obtiene como residuo de la destilación fraccionada del petróleo. Posee dos componentes principales: asfaltenos, que son compuestos de alto peso molecular, y maltenos, de mediano y bajo peso molecular. Se emplea principalmente como pavimento, el cual sufre acción degradante por el clima, intensidad de tráfico vehicular, luz solar, entre otros factores, lo que provoca el debilitamiento progresivo de la capa de rodadura asfáltica. Pero además de esto, actualmente en la refinación del petróleo, los procesos de fondos de barril empleados para obtener otros tipos de gasolina (de calidad ecológica) han hecho que la calidad y durabilidad del asfalto disminuya.

Con este trabajo se busca encontrar como se afectan los diferentes componentes químicos del asfalto mediante el envejecimiento por calentamiento a una temperatura constante y tiempo variable, a través de la utilización de arcilla caolinítica y ripio de fique (materiales no convencionales) como fase estacionaria para la cromatografía líquida de columna, variando la norma D 2007 que utiliza arcilla bentonítica y silica gel como adsorbentes (materiales convencionales). De este modo se dará una solución al problema ambiental ocasionado por arrojar los desechos del fique a los ríos; además, del ripio de fique se extrae un aceite, con él se estudiará, en forma general, su incidencia sobre el asfalto.

## 1. MARCO REFERENCIAL

### 1.1 JUSTIFICACIÓN

El asfalto es un constituyente natural de la mayoría de los petróleos, el cual es el residuo de la extracción por destilación o evaporación de las sustancias volátiles que contienen estos.

El proceso de destilación del petróleo involucra una serie de etapas, en las cuales se aprovecha la diferencia en los puntos de ebullición de las fracciones constituyentes.

Hoy día, debido a la demanda creciente de combustibles de calidad ecológica, se ha hecho necesaria la utilización de catalizadores especializados, los cuales permiten que ocurran reacciones que en condiciones normales no serían posibles, además modifican selectivamente las velocidades de ciertas reacciones con el fin de favorecer la reacción deseada, asegurando una mayor conversión de los reactivos y haciendo que el rendimiento de los productos sea satisfactorio. A tales procesos se les ha llamado *Procesos de Fondos de Barril*.

La composición química del asfalto depende del crudo de origen. Los dos principales componentes son:

- **Asfaltenos:** Compuestos aromáticos de alto peso molecular, alta polaridad que afectan la reología, el ablandamiento y dureza del asfalto.
- **Maltenos:** Compuestos por resinas, aromáticos e hidrocarburos saturados de mediano y bajo peso molecular. Son agentes dispersantes de los asfaltenos y presentan propiedades adhesivas **(15)**.

El propósito de esta investigación es el de evaluar si se incrementa el buen desempeño del asfalto en términos de tolerancia a las diferentes temperaturas, al esfuerzo y a su comportamiento viscoelástico una vez dado al servicio. Para ello, se busca ligarle un componente económico y de fácil consecución, como el aceite que se extrae del ripio de fique, y el residuo que quede de la extracción se utilizará en cromatografía de columna como material adsorbente en la separación de los componentes del asfalto.

Para el análisis químico de los asfaltos se utiliza la norma ASTM D-2007, en la que se emplea sílica gel y arcilla tipo bentonítica. Es importante destacar que como el ripio de fique contiene sílice en grandes cantidades, es una buena alternativa para reemplazar la sílica gel en la columna cromatográfica. El fique es una planta abundante en diferentes regiones de nuestro país, cuyas fibras son utilizadas para elaborar empaques, tapices y otros objetos. En el tratamiento del fique solo se aprovecha el 5% del total de la planta, y el 95% restante es un material poco aprovechable, que se arroja a los ríos y al suelo como abono orgánico por ser fuente de nutrientes y rico en elementos como silicio, calcio, magnesio, nitrógeno, entre otros; pero esto a su vez trae como consecuencia otros problemas ya que el fique contiene sustancias que lo hacen un gran contaminante, por ejemplo, acidifica el agua y suelo donde se arroja y la descomposición de sus residuos produce la aparición de microorganismos nocivos para la flora y fauna.

Por estas razones, se busca solucionar este tipo de problemas dándole una aplicación inmediata y económica mediante la utilización del ripio de fique como material adsorbente en cromatografía de columna para la separación del asfalto (saturados, resinas y aromáticos), en lugar de utilizar sílica gel, como lo registra la norma anterior.

## **1.2 OBJETIVOS**

### **1.2.1. OBJETIVO GENERAL**

Evaluar mediante cromatografía de columna, espectroscopia IR y UV-VIS los diferentes cambios que experimentan los principales componentes del asfalto de Barrancabermeja (asfaltenos, maltenos, saturados, resinas y aromáticos) cuando es sometido a un proceso de envejecimiento en el laboratorio simulando las condiciones de mezclado en una planta asfáltica en caliente.

### **1.2.2. OBJETIVOS ESPECIFICOS**

- Analizar de que forma se alteran los componentes químicos (asfaltenos, maltenos, saturados, resinas y aromáticos) del asfalto de Barrancabermeja con el envejecimiento a una temperatura constante de 163°C, variando el tiempo de calentamiento en 5, 10 y 15 horas, mediante el uso de la norma ASTM D-10 y D- 2007- 85 (The American Society for Testing and Materials).
- Evaluar de que forma se alteran los componentes del asfalto (saturados, aromáticos y resinas) al someterlos a calentamiento constante de 163°C de temperatura por un tiempo de 5, 10 y 15 horas de envejecimiento, variando la fase estacionaria, silica gel por ripio de fique.
- Analizar en forma aproximada la incidencia que presenta el aceite extraído del ripio de fique (*furcraea sp*) sobre el asfalto de Barrancabermeja.

- Para los estudios anteriores se emplearán análisis físicos y químicos, espectroscopia IR y UV-VIS con el fin de verificar los cambios que se puedan producir en los componentes del asfalto envejecido a temperatura constante en los diferentes tiempos propuestos.

### 1.3 HIPOTESIS

Por los problemas anteriormente expuestos, en esta investigación se busca analizar y estudiar como incide el envejecimiento en los principales componentes químicos del asfalto (asfaltenos, maltenos, saturados, resinas y aromáticos), cuando es sometido a un proceso de envejecimiento similar al que sucede durante el mezclado en una planta asfáltica en caliente; para ello se empleará la cromatografía basada en la norma ASTM D2007, en la cual se utiliza silica gel como fase estacionaria, con la diferencia que se cambiará este material adsorbente por ripio de fique ya que posee gran cantidad de sílice.

De esta manera se está dando una aplicación práctica a éste desecho del procesamiento del fique, ya que cuando es arrojado a los ríos y suelos como abono, provoca acidificación de los mismos, además produce malos olores y favorece la aparición de microorganismos patógenos que afectan la flora y la fauna de los alrededores.

Por último, el aceite obtenido del ripio de fique en primera instancia por Maira Andrea Arrieta (4), el cual ha sido caracterizado en forma muy general, será evaluado de manera aproximada en su reacción con el asfalto original.

## 1.4 MARCO TEORICO

### 1.4.1 EL ASFALTO

#### 1.4.1.1 Definición

El asfalto se define como un material cementicio, de estado sólido o líquido con consistencia viscoelástica y color marrón oscuro a negro, en el cual los componentes que predominan son betunes. Conforman un sistema tipo sol-gel. Químicamente está constituido por una mezcla compleja de hidrocarburos de alto peso molecular no volátiles y solubles en tricloroetileno, n-pentano, n-heptano, que ablandan al aumentar la temperatura (British Standard). Es un producto de la refinación del petróleo.

Existen asfaltos naturales y artificiales; los asfaltos artificiales provienen de la destilación fraccionada del petróleo y los naturales se encuentran en grandes yacimientos formando lagos y pueden brotar a la superficie a través de los poros o las fisuras de las rocas, como resultado de las altas presiones y temperaturas producidas con el tiempo.

Los asfaltos son materiales termoplásticos que funden gradualmente al ser calentados. Su uso en obras de pavimentación de caminos y calles se remonta a más de 150 años. Su empleo como ligante de los agregados pétreos da origen a mezclas muy estables y durables que permiten soportar la acción degradante de las cargas de los vehículos, además de garantizar la impermeabilidad del pavimento impidiendo la penetración del agua en las capas de base y sub-base **(25)**



#### 1.4.1.2. Historia del asfalto

El asfalto es uno de los materiales mas antiguos que el hombre ha usado. Desde tiempos remotos se han conocido sus propiedades como impermeabilizante, por ello se utilizó en la construcción de tanques y depósitos de agua. Igualmente se empleó para recubrir los caminos, de manera similar al pavimento actual. Los egipcios la utilizaron para embalsamar cadáveres y sellar herméticamente los barcos. En la Roma antigua se construyeron vías con este material.

En la Biblia se menciona el uso del asfalto, aunque con una terminología un poco confusa. El libro del Génesis, específicamente en la historia del Arca de Noe, comenta como éste utilizó brea para impermeabilizar la embarcación que sería expuesta al agua por mucho tiempo. El término brea es análogo a alquitrán, que en latín original fue “*gwitumen*” (cerca al alquitrán), el cual posteriormente se denominó *bitumen*, como frecuentemente se llama al asfalto. Al referirse a la construcción de la Torre de Babel, la versión autorizada de la Biblia dice: “ellos usaron ladrillos en vez de piedras y asfalto natural en lugar de mezcla”.

Se recuerda que el primer uso del asfalto en impermeabilización fue hecho por los sumerios (3800 a.C.). En Mohenjo Daro, en el Valle Indus, existen tanques de agua particularmente bien preservados los cuales datan de esa época. En las paredes de ese tanque, no solamente los bloques de piedra fueron pegados con un asfalto “natural” sino que también el centro de las paredes tenían “nervios” de asfalto natural **(18)**.

Los arqueólogos han reportado hallazgos sobre el uso del asfalto como material para pavimentación de caminos por la antigua cultura de los babilonios

Griegos y romanos conocían los usos del asfalto, exploradores como Marco Polo y Cristóbal Colon documentaron los usos de depósitos de asfalto locales durante sus expediciones y viajes, además, escritores como Shakespeare y Milton han mencionado asfalto en sus trabajos **(18)**.

A pesar de este registro largo y variado de los usos del asfalto a través de la historia, el empleo extenso de este material como cemento asfáltico para pavimentación de

carreteras no comenzó sino hasta el siglo XIX, cuando en 1870 se colocó el primer pavimento asfáltico en Estados Unidos en la población de Newark (N. Jersey) aplicado por el químico belga E. J. Desmet. En 1876 se aplicó la primera capa de mezcla asfáltica con arena en Washington D.C., utilizando asfalto importado de Venezuela. Estos primeros asfaltos fueron naturales (provenientes de yacimientos naturales de fácil explotación pues no requieren operaciones industriales para ser preparados).

El uso de asfalto proveniente de destilación del petróleo inició a finales del siglo XIX con el desarrollo de las técnicas modernas de refinamiento del crudo; en 1859 se perforó el primer pozo de petróleo (Tutusbille, Pensilvania) y alrededor de 1886 comenzaron a funcionar las primeras refinerías. Ya en 1902 se produjeron cerca de 20 mil toneladas de asfalto como producto de la refinación del crudo.

Debido al auge de la industria automotriz y ante la necesidad de contar con mejores vías de comunicación para el tránsito vehicular, a partir de 1926 se incrementó el uso de asfalto derivado del petróleo para tal finalidad, especialmente en los países industrializados. Por ello las investigaciones para mejorar la calidad y durabilidad de este material en la actualidad son innumerables **(2)**.

#### **1.4.1.3. Origen del asfalto**

Los asfaltos provienen del petróleo formado a partir de la descomposición de grandes depósitos de materia orgánica a presión elevada y al abrigo del aire en los estratos de la corteza terrestre, en un lento proceso de millones de años que dio origen a la formación de compuestos de estructuras moleculares diversas; su composición química es altamente compleja, siendo constituidos por una mezcla de compuestos orgánicos de composición y polaridad variables.

Un asfalto natural a menudo está acompañado por material mineral, se puede encontrar en las vecindades de depósitos subterráneos de crudo de petróleo, donde laminas de estos depósitos se ven en la superficie; esto puede ocurrir por fallas geológicas. La cantidad y características de este material, que se observa naturalmente, depende de un número de procesos naturales, los cuales pueden modificar las propiedades del material **(19)**.

#### 1.4.1.4. Propiedades de las fracciones que constituyen el asfalto

Los asfaltos contienen entre 5 y 25% de peso de asfaltenos y pueden ser reconocidos como coloides de micelas de asfaltenos dispersados en maltenos.

El asfalto esta constituido por dos macromoléculas:

- \* **ASFALTENOS:** Los asfaltenos, que son moléculas aromáticas de alto peso molecular; son insolubles en solventes orgánicos. Contienen C, H, O y sulfuro, tienen resistencia normal a la oxidación y forman moléculas complejas con metales pesados como vanadio ( $V^{+4}$ ) y Niquel ( $Ni^{+2}$ ). Su presencia en los asfaltos es fundamental, pues de ellos dependen sus propiedades físicas y mecánicas. En proporciones adecuadas dan al asfalto durabilidad, pero en proporciones altas aumentan la viscosidad y hacen que se torne quebradizo **(16)**.

Son químicamente muy similares a las resinas o compuestos polares de la fase malténica, diferenciándose entre sí por su peso molecular, aunque nunca se ha establecido algún valor arbitrario para ellos. Están constituidos por hidrocarburos aromáticos condensados que contienen cadenas laterales de hasta 30 átomos de carbono y grupos funcionales con presencia de heteroátomos que le confieren fuerte polaridad, estas moléculas se atraen mutuamente asociándose fuertemente. Actúan como agentes de consistencia de los asfaltos.

En la figura 1 pueden apreciarse las estructuras moleculares de asfaltenos diversos

- \* **MALTENOS:** Los maltenos, que son moléculas de bajo peso, son solubles en solventes orgánicos (9). Están constituidos por una mezcla de ácidos y bases orgánicos unidos a hidrocarburos saturados con elevado porcentaje de resinas pesadas y reducido porcentaje de aceites ligeros. Las **resinas** son los componentes de mayor poder de adsorción, son cuerpos semisólidos traslucidos muy adherentes, tienen carácter aromático y cuerpos polares, como ácidos nafténicos. Los **aceites** son los más estables del asfalto, son líquidos poco viscosos y poco adherentes que

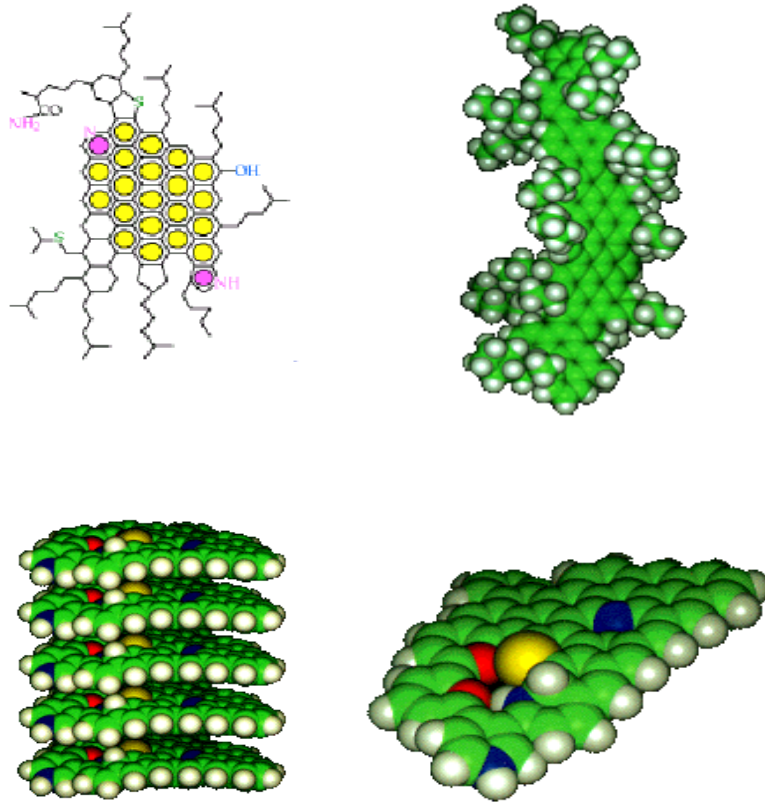
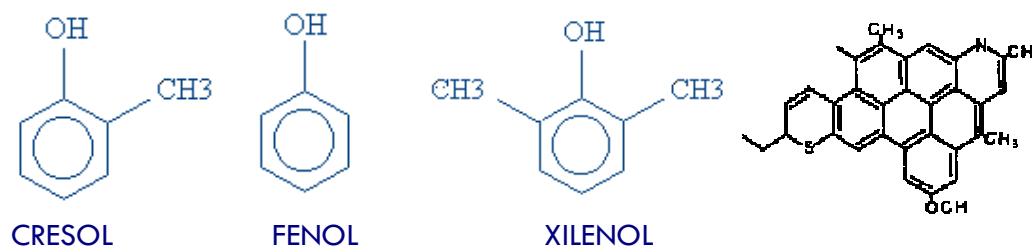


Figura 1. Diferentes estructuras moleculares de los asfaltenos

causan deformidad a este material al oxidarse se transforman en resinas y estas a su vez se convierten en asfaltenos **(16)**.

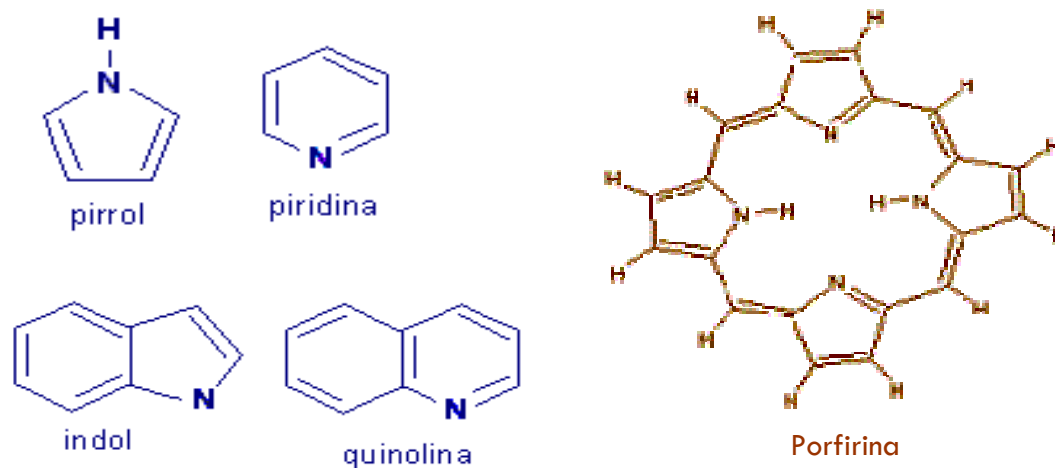
Los maltenos están constituidos por tres principales grupos:

• **Resinas:** contienen núcleos aromáticos altamente condensados y grupos funcionales que contienen heteroátomos como nitrógeno, azufre y oxígeno, entre otros. También contienen ácidos orgánicos formados por fenol, cresol, xilenol, etc, los cuales constituyen los *ácidos cresílicos*, que al fusionarse dan a la fracción un aspecto resinoso. Su acción es aglutinante y adherente.



Las resinas presentan semejanza con los asfaltenos en cuanto a su aromaticidad. Sin embargo, su aromaticidad y densidad es menor que la de estos.

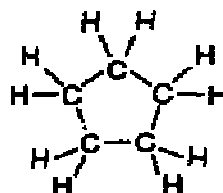
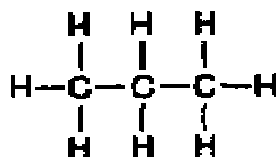
➤ **Aromáticos:** contiene hidrocarburos aromáticos (naftenos) hidrocarburos cíclicos no bencenoides y algunas cadenas alifáticas como ramificaciones. También incluyen las bases nitrogenadas como la piridina, pirrol, indol y quinolina, entre otras, las cuales pueden fusionarse y formar una macromolécula tipo porfirina.



Las bases nitrogenadas tienden a volatilizarse y deshidrogenarse por acción del envejecimiento o la oxidación, lo cual aumenta la proporción de asfaltenos, esto trae como consecuencias una disminución en la durabilidad y flexibilidad y un aumento en la rigidez del asfalto.

➤ **Saturados:** constituyen el grupo funcional de menor polaridad. En consecuencia, no son adsorbidos por la arcilla, silica gel o alúmina, de modo que son

la primera fracción eluida en el proceso cromatográfico. Esta fracción contiene hidrocarburos saturados normales y de cadena ramificada e hidrocarburos saturados cíclicos en pequeña proporción.



Estos compuestos ayudan a preservar al asfalto de la oxidación, actúan como plastificantes o fluidificantes de los asfaltos y tienen carácter impermeabilizante. Disminuyen el punto de ablandamiento, la viscosidad y la susceptibilidad térmica, en tanto que aumentan la penetración y el índice de penetración. Por su acción gelante o floculante producen fluido complejo en los asfaltos, aumentando la viscosidad **(16)**.

En la figura 2 se aprecia la constitución del asfalto en dos fases: micelica (asfaltenos) e intramicelar (maltenos)

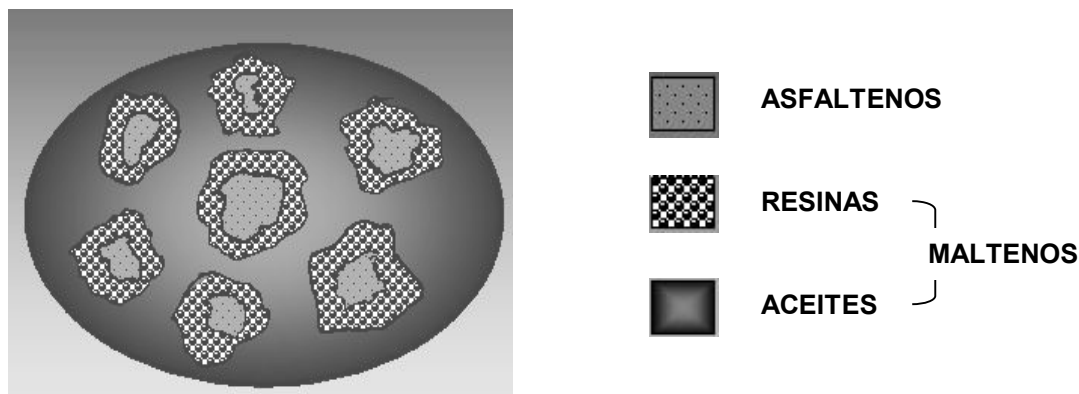


Figura 2. Esquema coloidal de la estructura del asfalto **(23)**.

#### **1.4.1.5 Relación entre la composición y la reología de los asfaltos**

De la adecuada compatibilidad entre los componentes de un asfalto, dependerá el comportamiento reológico del mismo. Cuando la naturaleza y cantidad de los compuestos peptizantes de los maltenos permiten una buena dispersión de las micelas, el asfalto presentará flujo newtoniano, característico de los coloides tipo sol.

Si el asfalto posee un alto contenido de asfaltenos en relación al contenido de peptizantes, el estado de peptización será pobre, no pudiendo las micelas dispersarse adecuadamente por lo que el sistema presentará el característico flujo complejo de los coloides tipo gel.

#### **1.4.1.6. Envejecimiento del asfalto**

El envejecimiento del asfalto es un proceso de oxidación provocado por el oxígeno del aire aunque también puede ser simulado mediante la aplicación de temperatura, ocasionando la evaporación de algunos de sus componentes. De este modo, al modificarse químicamente, se altera la estructura del asfalto, aumenta su dureza, rigidez y fragilidad, alterándose sus propiedades físicas y reológicas (punto de ablandamiento, viscosidad, penetración, entre otras). La variación de tales propiedades se debe al aumento en la cantidad de asfaltenos en detrimento de los maltenos y a la pérdida de algunos compuestos de la fracción malténica como los aromáticos y las resinas.

#### **1.4.1.7. Obtención de asfaltos de petróleo**

La mayor parte del asfalto producido y empleado en el mundo proviene de la destilación del petróleo. Las cantidades de asfalto contenidas en el petróleo son variables, encontrándose entre el 10 y el 70%, dependiendo de las características del crudo, principalmente su densidad.

El proceso de obtención de asfalto más utilizado es el de destilación por etapas (figura 3). El mismo consiste en una separación física de varios constituyentes o fracciones del

petróleo por diferencia en sus puntos de ebullición. De este modo se obtienen diversas fracciones como gas de refinería y licuado de petróleo, nafta, queroseno, gasóleo y un residuo que contiene los compuestos más pesados que no lograron evaporarse, conocido como *crudo reducido*; este es enviado a otra torre de destilación donde, con ayuda de vapor de agua y vacío, se produce otra separación, proceso denominado destilación conservativa, la cual origina los asfaltos conocidos como *cementos asfálticos* o *asfaltos de reducción directa* (26).

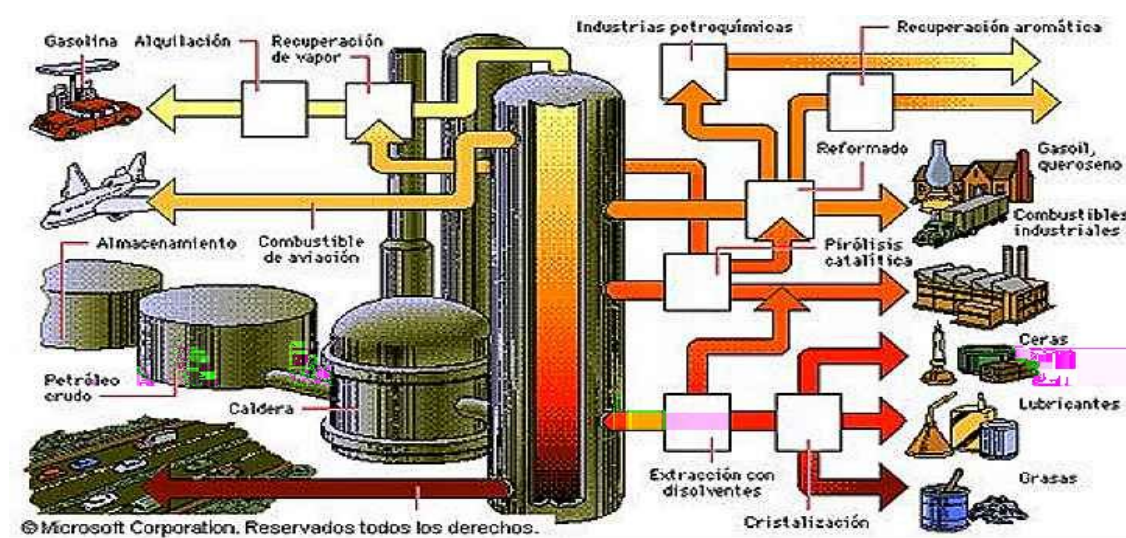


Figura 3. Procesamiento del petróleo para obtención de asfalto (5).

Sin embargo, debido a la disponibilidad hoy día de crudos pesados por tener alto contenido de azufre, metales y bajos rendimientos de destilados y sumando la gran demanda de combustibles con calidad ecológica, se están disminuyendo los residuales pesados. A estos procesos se les llama procesos de fondos de barril; estos traen como consecuencia una disminución en la calidad y cantidad del asfalto, además influyen en la variación de la composición y disposición molecular, en las propiedades físicas, químicas y reológicas, además en el comportamiento como ligante dentro de la capa de rodadura asfáltica.



#### **1.4.1.7.1. Composición química del petróleo**

El petróleo es una mezcla líquida compleja que contiene cientos de compuestos. Los compuestos que solo contienen carbono e hidrógeno son los más predominantes (por ejemplo, octano); Los hidrocarburos que contienen de 1 a 4 átomos de carbono son gaseosos, los que tienen de 5 a 19 son usualmente líquidos y los que contienen 20 o más son sólidos **(15)**. Los compuestos que contienen átomos de oxígeno, azufre y nitrógeno son menos abundantes. La presencia de dichos átomos provoca la formación de familias bien caracterizadas; a medida que aumenta el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente con precisión. Un ejemplo son los asfaltenos que forman parte del residuo de la destilación al vacío. Estos compuestos además están presentes como coloides en una suspensión estable que se genera por el agrupamiento envolvente de las moléculas grandes por otras cada vez menores, para constituir un todo semicontinuo.

El proceso de refinación del petróleo provoca rearrreglos de las estructuras y enlaces originales en diferentes moléculas de compuestos de hidrocarburos tales como parafínicos, nafténicos, aromáticos entre otros.

Los asfaltos son materiales aglutinantes de color oscuro, sólidos, semi-sólidos o líquidos, obtenidos por un proceso de destilación que separa las fracciones leves e intermediarias del petróleo, surgiendo así los cementos asfálticos de petróleo. Son productos semi-sólidos que, para que se los pueda fundir, deben ser calentados a altas temperaturas. **(22)**

#### **1.4.1.7.2. Composición química de los asfaltos de petróleo**

El asfalto típico contiene 80% de carbono, 10% de hidrógeno, 6% de sulfuro, pequeñas cantidades de oxígeno, nitrógeno y trazas de hierro, vanadio y níquel **(10)**.

Muchos de los compuestos en un asfalto son polares, contienen grupos funcionales como hidroxilo, carboxilo, fenol, amino y otros. Como resultado de esta polaridad las moléculas

medio ensambladas forman clusters multimoleculares con peso de moléculas por encima de 100.000g.

La adhesión del asfalto como agregado depende de la atracción entre moléculas polares. Los asfaltos forman un tipo de polímero único, pues a cierta temperatura se torna viscoelástico y exhibe propiedades mecánicas de fluido viscoso y deformación elásticas. La formación de compuestos polares induce a formar asfaltos envejecidos u oxidados, pues las moléculas polares atraen agua **(10)**.

#### **1.4.1.8. Problemas con el asfalto**

El asfalto puede presentar varios problemas, entre ellos:

- Susceptibilidad a las variaciones de temperatura:

Las variaciones de temperatura provocan la volatilización de moléculas con bajos puntos de ebullición, modificando sus estructuras, haciendo que el asfalto se torne duro, frágil y quebradizo.

- Envejecimiento:

El envejecimiento del asfalto es un proceso complejo, consiste principalmente en la evaporación de ciertos componentes y la oxidación por oxígeno del aire. La modificación química se traduce en una alteración de su estructura, aumentando su viscosidad, rigidez y fragilidad, como consecuencia pierde la capacidad de ser un ligante adecuado para el concreto asfáltico **(11)**.

El envejecimiento del asfalto mediante temperaturas por encima de 150° C produce la oxidación de sus componentes químicos, lo que provoca un aumento en la cantidad de asfaltenos y reducción de los maltenos, afectando así sus propiedades.

El envejecimiento del asfalto puede ser inducido en la planta asfáltica, pero también se produce por el uso como cemento asfáltico en las capas de rodadura.

- Oxidación:

Es un proceso químico que altera la composición química del asfalto. La oxidación puede darse por diferentes medios. Como el asfalto está constituido por un gran número de moléculas polares que atraen agua, se facilita la oxidación de sus constituyentes favoreciendo su deterioro. Por otra parte, si se sopla oxígeno sobre una masa de asfalto en caliente se produce una mayor cantidad de asfaltenos y se reducen los maltenos, ocasionando de esta manera una mayor fragilidad, mayor resistencia a altas temperaturas de servicio y una variación de las condiciones reológicas iniciales. Se incrementa el oxígeno como C=O y el azufre como S=O, se presentan especies N=O, deteriorando la calidad del asfalto.

- Evaporación de compuestos volátiles:

Se produce como consecuencia de las variaciones de temperatura, debido a factores como el clima, el tratamiento en planta, procesos de refinería, entre otros. Esto altera la composición química del asfalto, lo que se traduce en modificación de su estructura, aumentando de este modo su dureza, rigidez y fragilidad.

- Fotodegradación:

La luz solar, que contiene radiación UV provoca la transformación de las moléculas que componen el asfalto, se forman radicales libres, los cuales favorecen y desencadenan las reacciones oxidativas. Con el transcurso del tiempo el asfalto perderá su calidad, resistencia y adhesividad **(10, 11)**.

#### **1.4.1.9. Problemas típicos del cemento asfáltico**

Una vez colocado el asfalto en la capa de rodadura, puede presentar problemas típicos como:

- Deformación permanente (ahuellamiento): esta falla se produce a altas temperaturas de servicio, causada por la acumulación de deformaciones de tipo plástico en la mezcla

asfáltica como resultado de las repeticiones de carga del tránsito. El pavimento suele verse como en la figura 4.

- Fisuramiento por temperatura y fatiga: la fatiga de la capa asfáltica se produce generalmente al final de la vida útil de un pavimento. En la superficie del pavimento comienzan a aparecer fisuras transversales. Suele suceder a temperaturas bajas de servicio.
- Endurecimiento a edad prematura: provoca igualmente ahuellamiento y fisuramiento del pavimento.
- Desprendimiento de agregado **(2, 11)**.

Como consecuencia de las alteraciones producidas tanto en el mezclado en planta como en el pavimento, el asfalto modifica sus propiedades físicas, químicas y reológicas y también puede aumentar su consistencia. Cuando esta consistencia alcanza valores muy elevados, el asfalto se torna frágil y quebradizo, especialmente a bajas temperaturas, produciéndose la rotura de la película que recubre los agregados, permitiendo que el agua penetre y desplace el asfalto, reduciendo de esta manera su poder cementante y cohesivo, lo que lleva a un deterioro de la mezcla.



Figura 4. Ahuellamiento de una mezcla asfáltica en servicio.

#### 1.4.1.10. ¿Para qué se modifica el asfalto?

El propósito de modificar el asfalto es el de incrementar su desempeño en términos de rangos de temperatura y tolerancia al esfuerzo. La modificación del asfalto puede cambiar el comportamiento viscoelástico a través del rango de temperatura de aplicación y servicio. Modificando un asfalto puede disminuirse la susceptibilidad térmica, mejorar su viscosidad, volverse mas flexible a bajas temperaturas de servicio, presentar menor fisuramiento y también puede mejorarse la adhesión e impedir la oxidación prematura, presentar mayor resistencia a la fatiga y a las deformaciones.

#### 1.4.2 EL FIQUE

El fique (*furcraea* sp) es una planta originaria de América Tropical, que se encuentra especialmente en la región andina de Colombia, en regiones como Rioshacha, Cauca, Valle del Cauca, etc.



Los habitantes del actual territorio de Colombia han extraído la fibra del fique desde tiempo inmemorial, empleándola principalmente para la fabricación de hamacas, redes alpargatas, jiqueras, costales y enjalmas, entre otros.

Son conocidos desde hace tiempo algunos usos prácticos, pues el pueblo usa sus hojas machacadas en cataplasmas para provocar la maduración de las hinchazones y la supuración; se dice que sus raíces son fortificantes, y en emulsión, las usan como depurativos. En algunas regiones de nuestro país se maceran las hojas semimaduras y este zumo se coloca a fermentar, obteniéndose alcoholes de mala calidad, se le agregan especias, constituyendo el *tapezuza*, licor poco saludable.

Para los animales, se emplea el jugo de las hojas para quitar el piojo.

Las lavanderas han usado este jugo para blanquear la ropa.

Los bulbillos, después de una larga cocción para quitarles las sustancias mucilaginosas, se preparan en aceite, sal y vinagre como un rico encurtido

Se menciona en el libro consultado que el jugo que suelta la hoja al desfibrarla borra completamente las huellas digitales de los obreros que realizan este trabajo **(6,87)**.

Recientes investigaciones demuestran que el jugo de fique contiene **ácido oxálico**, sustancia que sería la responsable de causar alopecia y resequedad en la piel de las personas que laboran con este material; además, provoca la contaminación de los ríos debido a la acidez que les trasmite **(7)**.

El grueso pedúnculo floral, llamado maguey, es utilizado para construir casas de bahareque, escaleras, o para asentar navajas y cuchillos.

La mejor utilidad que se le da a los residuos del desfibrado es como abono orgánico, pues estos poseen una gran cantidad de elementos nutritivos, además son fuente de materia orgánica. Algunos campesinos e indígenas utilizan sus desechos, como el ripio o el jugo del fique, para pescar en los ríos sin tener en cuenta las consecuencias para el medio ambiente, ya que la presencia de sustancias como ácido oxálico producen una severa acidez del agua con la consecuente destrucción de la flora y la fauna circundante.

### 1.4.3. LAS ARCILLAS

La fracción más fina de las partículas que forman el suelo se denominan arcilla. A este grupo pertenecen las partículas de tamaño coloidal, es decir, con diámetro promedio inferior a  $2\mu\text{m}$  ( $0.002\text{mm}$ ).

Una arcilla es un material natural de aspecto terroso y granular, constituido por un grupo de sustancias cristalinas conocidas con el nombre de minerales arcillosos. Estos minerales son silicatos aluminicos hidratados; en algunos de ellos el aluminio ha sido reemplazado por magnesio, además contienen cantidades variables de hierro, potasio, sodio y otros elementos.

El valor y uso de las arcillas está determinado por el grado o cantidad de impurezas que contenga. Entre estas impurezas encontramos fragmentos de roca, cuarzo, mica, feldespato, óxido de hierro, minerales de titanio, yeso, materia orgánica y otros. Las impurezas afectan las características y propiedades de las arcillas.

Los minerales arcillosos presentan un tamaño reducido de partícula, y presencia de carga en su superficie, lo cual le otorga propiedades físico - químicas muy particulares: retención y liberación de moléculas orgánicas e inorgánicas, capacidad para mantenerse dispersas o reunirse en agregados voluminosos, hinchamiento, etc.

Sus pequeñas dimensiones hacen que se comporte como un sistema coloidal cuando entra en contacto con agua, mientras que la presencia de cargas le permiten atraer sustancias ubicadas en la solución en contacto con ellas.

Las arcillas pueden dividirse en grupos tales como:

### **Bentonitas:**

Una bentonita es una roca compuesta esencialmente por minerales del grupo de las esmectitas.

Se clasifican tres tipos de bentonitas en función de su capacidad de hinchamiento en agua:

- Bentonitas altamente hinchables o sódicas (expansivas)
- Bentonitas poco hinchables o cálcicas
- Bentonitas moderadamente hinchables o intermedias

### **Caolines y arcillas caoliníferas**

Un caolín es una roca que contiene una cierta proporción de minerales del grupo de caolín, que puede ser económicamente extraída y concentrada

La arcilla caolinífera es también un caolín en sentido amplio. Igualmente, se trata de una arcilla compuesta, fundamentalmente, de minerales del grupo del caolín.

El caolín, tal como se obtiene en una explotación mineral (caolín bruto/todo uno) posee un contenido variable de caolinita y/o halloysita que, a veces no llega al 20 %, además suele tener cuarzo, feldespatos, micas, y, dependiendo de la roca madre otro tipo de minerales accesorios



#### **1.4.4. TÉCNICAS DE ANÁLISIS**

##### **1.4.4.1. TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS**

###### **1.4.4.1.1 Norma ASTM D-2007**

La sigla ASTM significa “American Standard for Testing Materials”, es una asociación que desarrolla los estándares para materiales y métodos de prueba .

Estos estándares consisten en pruebas químicas o físicas que verifican las propiedades y composición del material en cuestión, para determinar su calidad.

Específicamente, la norma ASTM D2007, empleada para evaluar asfaltos, utiliza como adsorbentes arcilla y sílica gel, distribuidos en una columna superior y una inferior respectivamente. En el diagrama esquemático de la figura 5, se aprecia que la fracción malténica del asfalto obtenida de la separación por precipitación con n-pentano es incorporada a la columna y eluída con este mismo solvente, obteniéndose en primera instancia los compuestos saturados (parafinas) debido a que, por su baja polaridad, presentan afinidad por el solvente. En las columnas quedan retenidos otros compuestos de mayor polaridad, los hidrocarburos aromáticos polares (columna de arcilla) y los aromáticos (columna de sílica gel), los cuales son desorbidos mediante la adición de solventes adecuados (mezcla benceno / acetona 1:1 y tolueno respectivamente) (4).

###### **1.4.4.1.2. Separaciones cromatográficas**

Uno de los métodos mas comunes para separar compuestos químicos es la cromatografía, técnica analítica que posee diversas variantes y tiene un amplio rango de aplicaciones.

El termino cromatografía es un tanto difícil de definir debido a que el concepto se ha aplicado a una gran variedad de sistemas y técnicas. Sin embargo, todos estos métodos tienen en común el empleo de una fase estacionaria y una fase móvil. Los componentes

de una mezcla son llevados a través de la fase estacionaria por el flujo de una fase móvil gaseosa o líquida. Las separaciones están basadas en las diferencias de velocidad de migración entre los componentes de la muestra.

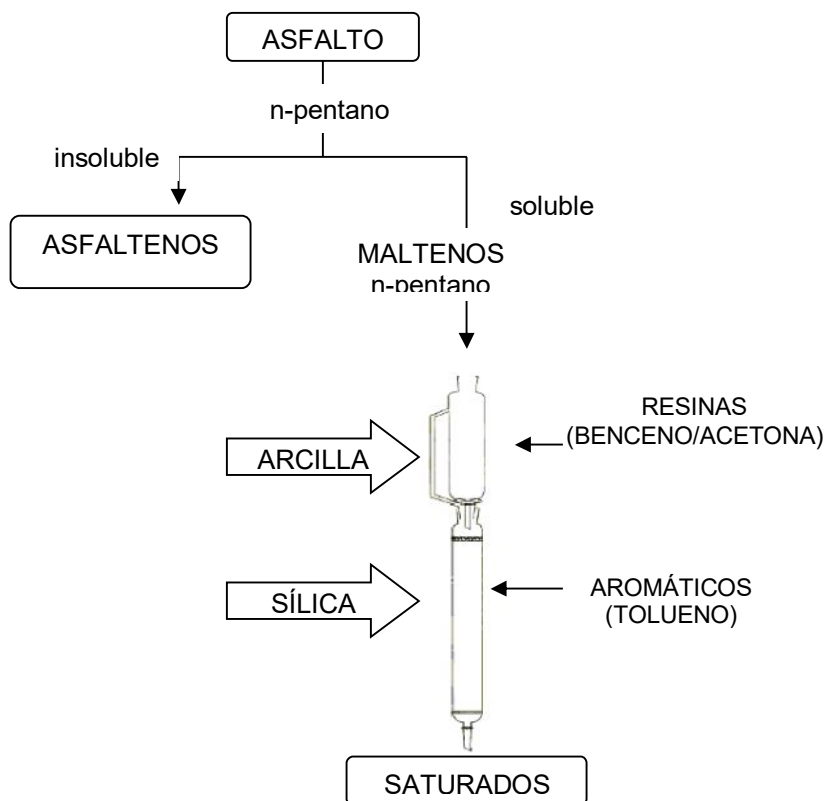


Figura 5. Esquema de la norma ASTM D-2007.

Este método fue inventado por el botánico ruso Mikhail Tswett, alrededor de 1900; él hizo pasar soluciones que contenían pigmentos vegetales, como clorofilas y xantofilas, a través de columnas de vidrio empacadas con carbonato de calcio dividido finamente. Las especies separadas aparecían como bandas coloridas sobre la columna, lo cual explica el nombre escogido para la técnica (del griego *chroma*, que significa color, y *graphein* que significa describir) (14).

#### 1.4.4.1.3. Clasificación de los métodos cromatográficos

Se pueden encontrar tres categorías para cromatografías en columna, basadas en la naturaleza de la fase móvil, la cual puede ser líquida, gaseosa o un fluido supercrítico, como muestra la tabla 1.

Los métodos cromatográficos son clasificados en dos tipos:

- Cromatografía en columna: donde la fase estacionaria se mantiene dentro de un tubo angosto y la fase móvil es forzada a pasar a través de ese tubo bajo presión o por gravedad. La cromatografía líquida (CLC) y gaseosa (CG) son ejemplos
- Cromatografía plana: donde la fase estacionaria está sostenida por una placa plana o en los poros del papel. En este caso la fase móvil se mueve a través de la fase estacionaria por capilaridad o bajo la influencia de la gravedad.

La mezcla de dos solutos, denominados A y B, se puede resolver en la columna por cromatografía de elución, proceso que comprende el lavado de un soluto a través de una fase estacionaria por el movimiento de una fase móvil, denominado eluyente. Los componentes de la mezcla se distribuyen según los valores de sus coeficientes de distribución, y aquel soluto que tenga una mayor relación de distribución se desplazará más lentamente. En el caso ideal, los solutos se encuentran separados al llegar a la zona inferior de la columna, saliendo individualmente de la misma **(14)**.

Tabla 1. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna (14).

CLASIFICACION GENERAL	METODO ESPECIFICO	FASE ESTACIONARIA	TIPO DE EQUILIBRIO
Cromatografía Líquida (CL) (Fase móvil: líquida).	Líquido-líquido, o partición	Líquido adsorbido sobre un sólido	Partición entre líquidos inmiscibles
	Líquido-fase unida	Especies orgánicas unidas a una superficie sólida	Partición entre líquido y superficie unida
	Líquido-sólido o adsorción	Sólido	Adsorción
	Intercambio de iones	Resina de intercambio iónico	Intercambio iónico
	Exclusión por tamaño	Líquido en intersticios de un sólido polimérico	Partición/ tamizado
Cromatografía gaseosa (CG). (Fase móvil: gas)	Gas-líquido	Líquido adsorbido sobre un sólido	Partición entre gas y líquido
	Gas-fase unida	Especies orgánicas unidas a una superficie sólida	Partición entre líquido y superficie unida
	Gas-sólido	Sólido	Adsorción
Cromatografía fluida supercrítica (CFS). (Fase móvil: fluido supercrítico)		Especies orgánicas unidas a una superficie sólida	Partición entre fluido supercrítico y superficie unida

#### 1.4.4.2 INDICE DE REFRACCION

Cuando un haz de luz que se propaga por un medio ingresa a otro distinto, una parte del haz se refleja mientras que la otra sufre una **refracción**, que consiste en el cambio de dirección del haz. A partir de esto, se puede definir el **índice de refracción** como un número adimensional que expresa la relación existente entre la velocidad de la luz en el aire y la velocidad de la luz en el medio más denso.

El índice de refracción de dos medios dados varía con la temperatura y con la longitud de onda de luz. Si estos factores se mantienen invariables, el índice de refracción es una constante característica del medio considerado y se emplea en la identificación y determinación de la pureza de sustancias y para el análisis de la composición de mezclas binarias homogéneas de constituyentes conocidos. Los índices de refracción de los líquidos orgánicos varían entre 1.2 y 1.8.

El refractómetro es el instrumento que se utiliza en la determinación de los índices de refracción mediante la medición de la posición del rayo crítico **(17)**.

#### 1.4.4.3 TÉCNICAS ESPECTROSCOPICAS

La espectroscopia de absorción es la medición de la cantidad de luz absorbida por un compuesto en función de la longitud de onda de la luz. En general, se irradia una muestra por medio de una fuente luminosa, y se mide la cantidad de luz transmitida en varias longitudes de onda mediante un detector. Tiene como ventaja el no ser destructiva. Entre las técnicas de este tipo más comunes y empleadas se encuentran: espectroscopia infrarroja, espectrometría de masas, espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) y espectroscopia ultravioleta **(18)**.

La luz visible, infrarroja, ultravioleta, microondas y ondas de radio son ejemplos de radiación electromagnética, las cuales pertenecen al espectro electromagnético, tal como aparece en la figura 6.

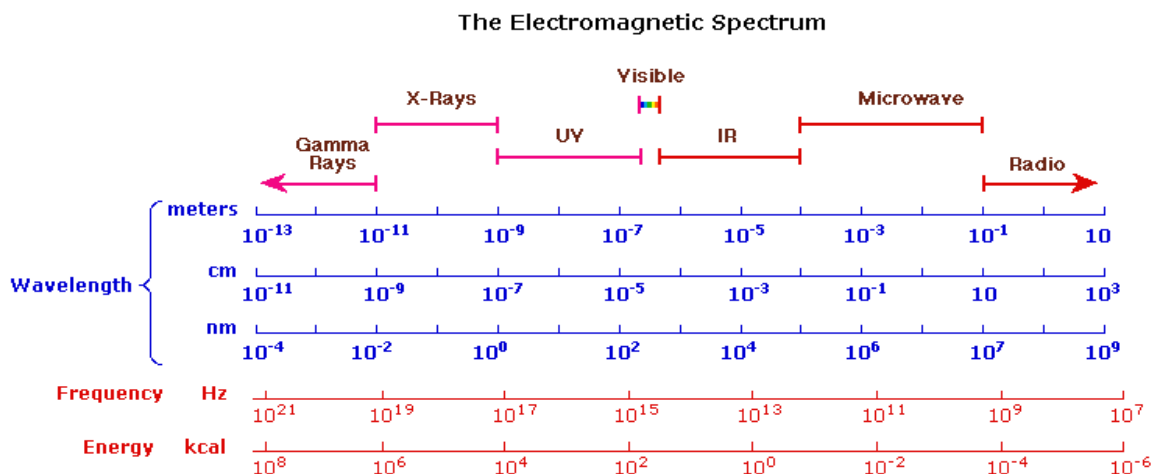


Figura 6. Espectro electromagnético (18).

#### 1.4.4.3.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopia infrarroja es un tipo de *espectroscopia vibracional*, técnica espectroscópica donde se analizan las vibraciones moleculares. Para explicar mejor se toma el modelo de las dos esferas o masas, conectadas por medio de un resorte, de la siguiente manera:



Esto es lo que se conoce como un *oscilador armónico simple*. Una vez puestas en movimiento, las esferas comenzarán a oscilar, o vibrar de un lado a otro a lo largo del resorte, a una cierta frecuencia que dependerá de las masas de las esferas y de la rigidez del resorte. Una esfera de masa pequeña se moverá con mayor facilidad que otra de masa mayor. Por lo tanto, las masas más pequeñas oscilan a mayor frecuencia que las masas más grandes. Un resorte sumamente rígido es difícilmente deformable y rápidamente retorna a su forma original cuando se deja de aplicar la fuerza deformante. Por otro lado, un resorte débil se deforma fácilmente y demora mucho tiempo en volver a

su forma original. De ahí que un resorte más rígido oscilará a mayor frecuencia que uno débil. El enlace químico entre dos átomos puede ser considerado como un oscilador armónico simple. El enlace sería el resorte y los dos átomos o grupos de átomos conectados por el enlace, serían las masas. Cada átomo tiene una masa diferente y los enlaces simples, dobles o triples poseen distinta rigidez, por lo que cada combinación de átomos y enlaces posee su propia frecuencia armónica característica.

Cuando un objeto vibra a una cierta frecuencia y encuentra otra vibración de *exactamente* la misma frecuencia, el oscilador absorberá esa energía. A cualquier temperatura por encima del cero absoluto, todos los pequeños osciladores armónicos simples que constituyen una molécula se encuentran en vigorosa vibración. Da la casualidad de que la luz infrarroja está en el mismo rango de frecuencia que la molécula en vibración. De modo que si irradiamos una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esto significa que los "resortes" se estirarán más que antes de absorber la luz. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y una computadora la analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas.

Antes, sólo era posible obtener buena información irradiando la molécula con una sola frecuencia de luz IR por vez. Esto llevaba mucho tiempo porque existe una gran cantidad de frecuencias y debían realizarse muchos barridos para obtener un buen espectro. Pero ahora, gracias al sorprendente Algoritmo de la **Transformada de Fourier**, puede irradiarse una molécula con cada frecuencia de luz IR a la vez y obtener un espectro perfecto en sólo cuestión de minutos o segundos (24).

- **La región del infrarrojo:**

Es una determinada zona del espectro electromagnético, correspondiente a frecuencias que van desde valores inferiores a las frecuencias del visible hasta valores que colindan con las frecuencias mas altas de microondas y radar: región comprendida entre 0.75 y

1000 $\mu\text{m}$  (números de onda entre 13333 y 10  $\text{cm}^{-1}$ ). Esta amplia zona suele dividirse en tres regiones:

- ✓ *Infrarrojo cercano*: comprendida entre 0.75 y 2.5 $\mu\text{m}$  (13333 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ).
- ✓ *Infrarrojo medio*: ubicado entre 2.5 y 25  $\mu\text{m}$  (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ). En esta región aparecen las bandas de absorción debidas a las vibraciones fundamentales de las moléculas, por lo que es la más importante y empleada en espectroscopia infrarroja (ver figura 7)
- ✓ *Infrarrojo lejano*: comprendido entre 25 y 1000  $\mu\text{m}$  (400-10  $\text{cm}^{-1}$ ).

Pueden registrarse espectros infrarrojos de sustancias gaseosas, líquidas y sólidas, o también en solución. La muestra se coloca en una célula adecuada entre la fuente de radiación y la rendija de entrada del monocromador. Se utiliza KBr para formar una película delgada como interferente **(24)**.

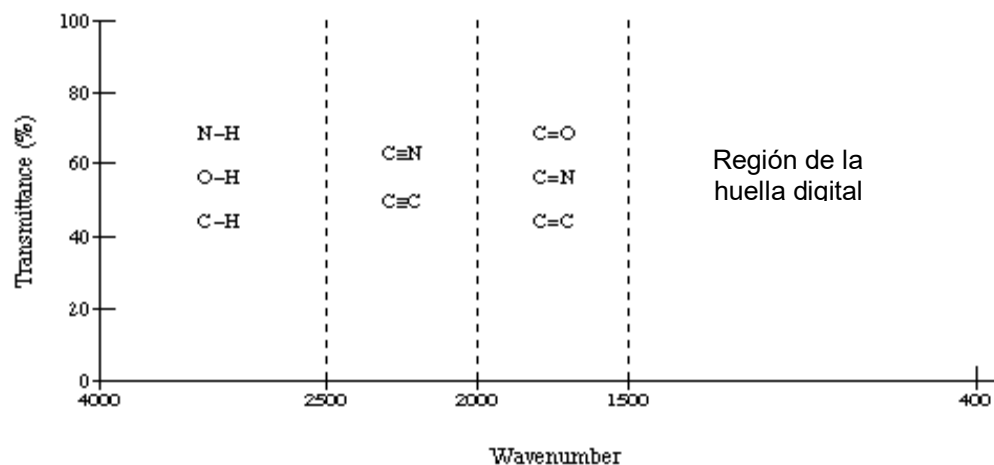


Figura 7. Absorciones de los grupos funcionales más comunes en la región del infrarrojo medio.



### 1.4.4.3.2. ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE.

La absorción de energía en las regiones ultravioleta y visible del espectro da como resultado una excitación electrónica.

La región visible se extiende desde 350 a 800 nm. La región ultravioleta abarca desde 100 hasta 350 nm y se divide en dos regiones diferentes: la región **lejana** o de **vacío** (100-200 nm) y la región de **cuarzo** (200-350 nm). Dicha subdivisión es necesaria por razones experimentales.

Las longitudes de onda de la luz ultravioleta que una molécula absorbe están determinadas por las diferencias de energía entre los orbitales de la molécula. Los enlaces sigma ( $\sigma$ ) son muy estables, y los electrones de estos enlaces normalmente no se afectan por las longitudes de onda mayores de 200 nm. Los enlaces pi ( $\pi$ ) tienen electrones que se excitan más fácilmente y pasan a orbitales de mayor energía. Cuando una molécula tiene electrones de no enlace (electrones **n**) estos se ubican en los orbitales n, desde donde pueden ocurrir transiciones de tipo  $n \rightarrow \pi^*$  o  $n \rightarrow \sigma^*$ , de menor energía que las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  o  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ . (25) Ver figura 8.

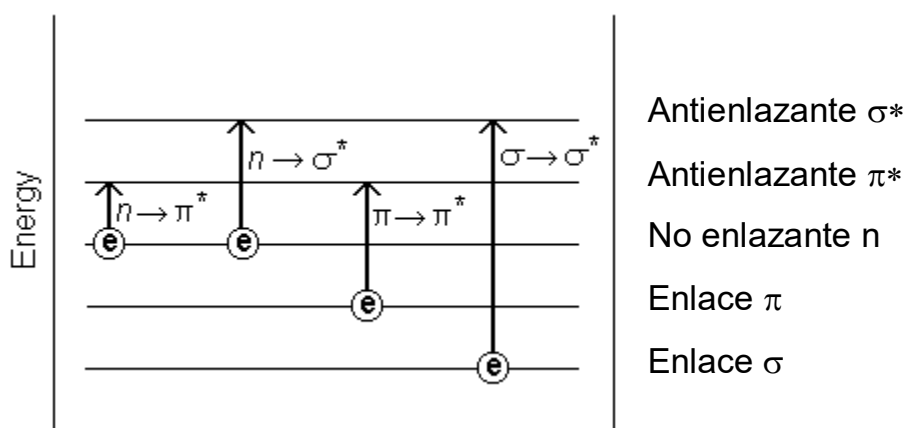


Figura 8. Transiciones electrónicas de los electrones  $\sigma$ ,  $\pi$  y  $n$  en las moléculas (22)

Las transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  requieren de una energía muy grande debido a la fortaleza de estos enlaces, son características de compuestos saturados y aparecen en la región del vacío del ultravioleta lejano, mientras las transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$  requieren de menos energía y son características de sustancias insaturadas, sus bandas de absorción se encuentran en la región ultravioleta y parte en la visible (dependiendo de la conjugación). La tabla 2 muestra las transiciones típicas y sus longitudes de onda aproximadas en el espectro de absorción **(13)**.

Las transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$  (por ejemplo en el  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ ) y  $n \rightarrow \pi^*$  (en cetonas), se realizan en orbitales atómicos no enlazados del estado fundamental de la molécula hasta orbitales  $\sigma^*$  y  $\pi^*$  antienlazantes respectivamente, y se les designa usualmente transiciones N $\rightarrow$ Q. Las transiciones  $n \rightarrow \pi^*$  requieren de menor energía que las transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$ , por lo tanto sus bandas aparecen en la región de mayor longitud de onda del espectro.

TABLA 2. Transiciones típicas y longitudes de onda aproximadas en el espectro de absorción.

TRANSICIÓN	REGION APROXIMADA DE ABSORCION
$\sigma \rightarrow \sigma^*$	150 nm
$n \rightarrow \sigma^*$	< 200 nm
$\pi \rightarrow \pi^*$ (sin conjugar)	< 200 nm
(conjugado)	UV cercano y visible.
$n \rightarrow \pi^*$	300 nm

## 2. SECCION EXPERIMENTAL

### 2.1. METODOLOGÍA

La separación de los componentes de los asfaltos original y envejecido a 5,10 y 15 horas se llevó a cabo mediante los siguientes procesos:

- ☞ Se trata el asfalto con solventes orgánicos, en este caso con n-pentano, con el cual se separaron dos fracciones: una soluble (fase malténica) y una insoluble (fase asfáltica).
- ☞ Los asfaltenos pueden ser sometidos a las pruebas descritas en la figura 9, lo cual no fue objeto de este estudio.
- ☞ Los maltenos fueron separados en sus diferentes fracciones: saturados (parafinas), aromáticos y resinas, mediante la utilización de la norma ASTM D-2007, la cual emplea la cromatografía de columna con adsorbentes como arcilla y/o alumina y sílica gel. A esta metodología se le hizo una variación, en la que se utilizaron adsorbentes no convencionales como arcilla tipo montmorillonita/ caolinita y ripio de fique, como puede apreciarse en la figura 10.
- ☞ Posteriormente los compuestos obtenidos se analizaron por espectroscopia IR y Uv-vis

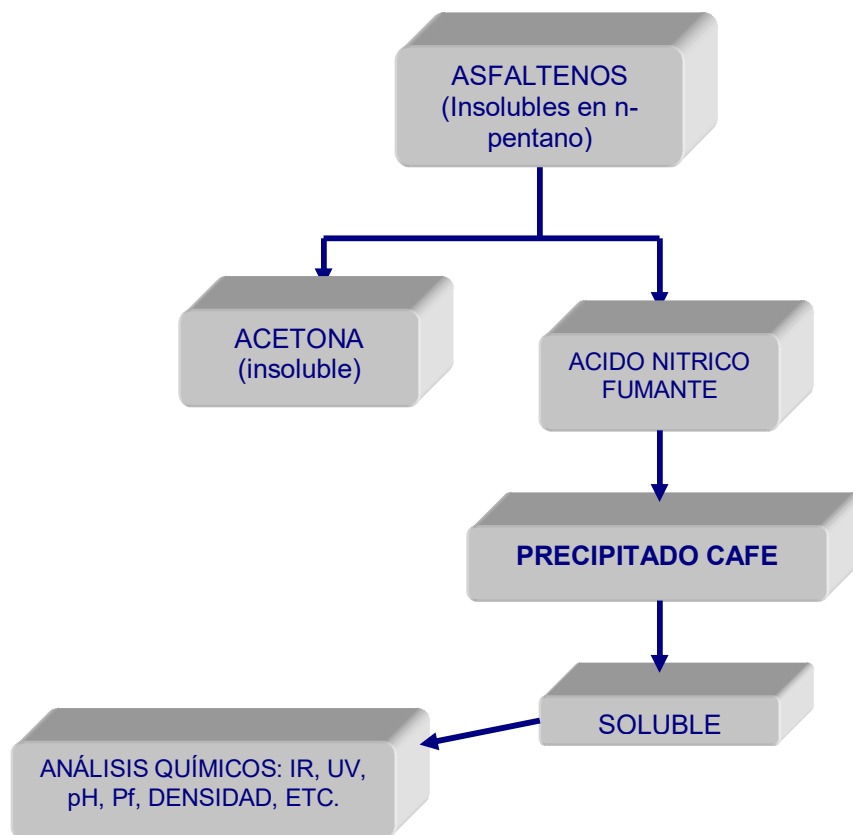


Figura 9. Tratamiento químico efectuado a los asfaltenos.

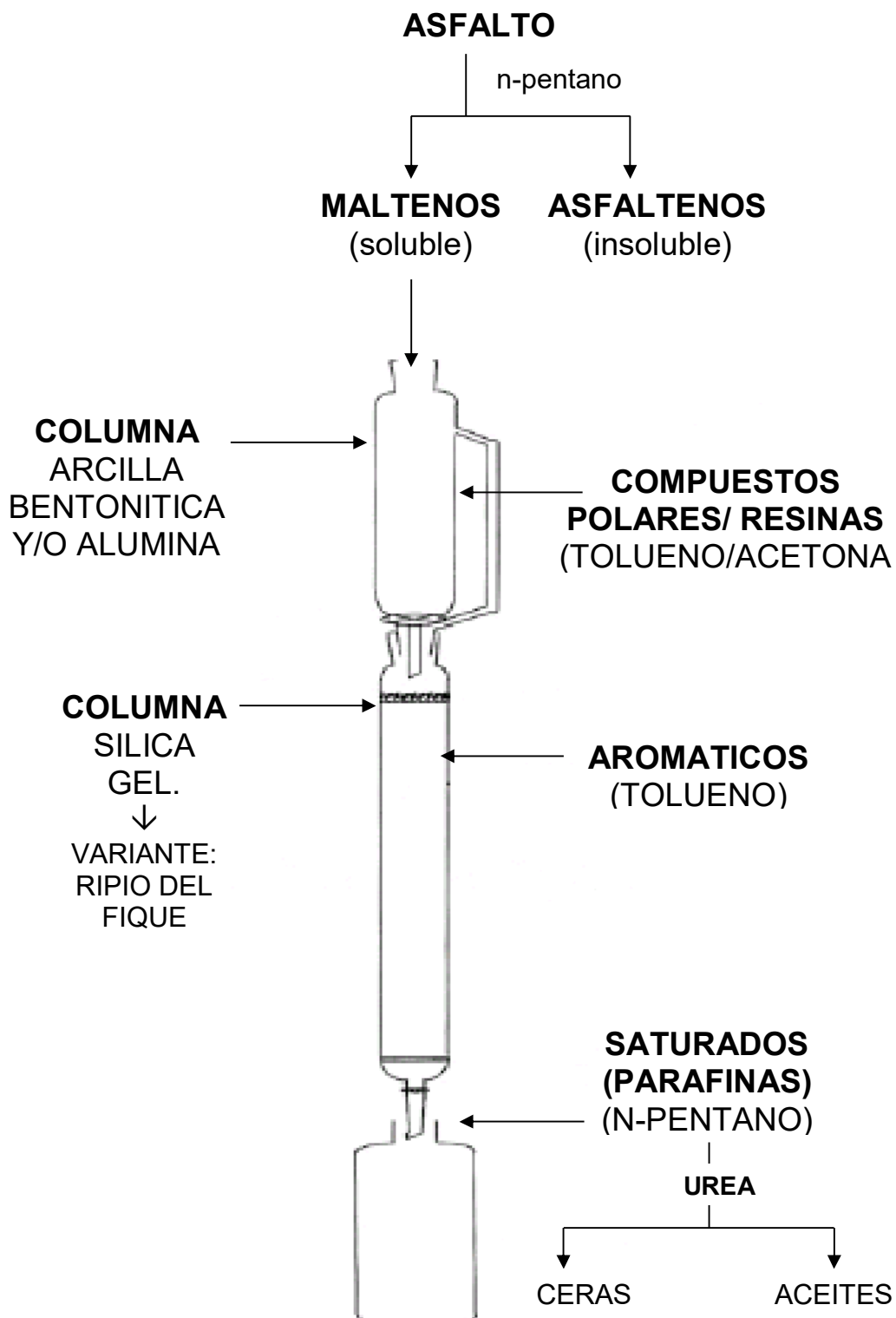


Figura 10. Tratamiento químico realizado a los maltenos

## 2.2 MATERIALES E INSTRUMENTAL

### 2.2.1. REACTIVOS

Se utilizaron en esta investigación los siguientes reactivos químicos:

- \* n-Pentano (grado analítico)
- \* Acetona (99% pureza)
- \* Tolueno (grado analítico)
- \* Metanol
- \* Sílica gel (grado analítico)
- \* Urea
- \* Tiourea
- \* Ácido sulfúrico
- \* Hidróxido de sodio
- \* Permanganato de sodio
- \* Fenol
- \* Bencidina
- \* Sulfato cúprico pentahidratado
- \* Ácido acético
- \* Parafina analítica
- \* Yoduro de metilo
- \* Hidróxido de potasio
- \* Formaldehído

Estos reactivos pertenecen a las siguientes marcas: Analytical, Merck, Carlo Erba Reagenti, C.A.F. KAHLBAUM, Baker Analyzed, entre otras.

También se emplearon los siguientes materiales:

- \* Muestras de asfalto: proporcionadas por el Laboratorio de Suelos y Pavimentos de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, provenientes del Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB). Son 4 muestras, tres de ellas de asfalto envejecido a 163 ° C durante 5, 10 y 15 horas, mediante el ensayo al horno en película delgada, y un patrón (asfalto original)
- \* Arcilla tipo montmorillonita/ caolinita proveniente del municipio de Timbio (Cauca).
- \* Ripio de fique obtenido de fique recolectado en la empresa Empaca SA en el municipio de Popayán

### **2.2.2. EQUIPOS**

Se utilizaron los siguientes equipos para realizar el análisis de las fracciones separadas del asfalto en la cromatografía de columna con adsorbentes convencionales y no convencionales:

- ✓ Espectrofotómetro GEMINI FTIR MATTSON (ATI). Resolución (4000-400 cm<sup>-1</sup>). Laboratorio de Organometálica. Unicauca.
- ✓ Espectronic Genesis 5 UV-Vis (200-1100 nm). Laboratorio de Biología Celular y Molecular. Unicauca.
- ✓ Refractómetro ABBE MARK II. Reichert-Jung. Laboratorio de Organometalica. Unicauca.
- ✓ Balanza Metter PJ 360, Delta Range. Laboratorio de Organometalica, Unicauca.

## 2.3 PARTE EXPERIMENTAL

### 2.3.1 SEPARACIÓN DEL ASFALTO

1. Como se aprecia en la figura 12, a un gramo de asfalto se le adicionaron 25 mL de n-pentano, se agitó y se dejó reposar la mezcla de 3 a 4 horas en la oscuridad, con el fin de separar los asfaltenos de los maltenos. El resultado de este procedimiento se observa en la foto de la figura 11.

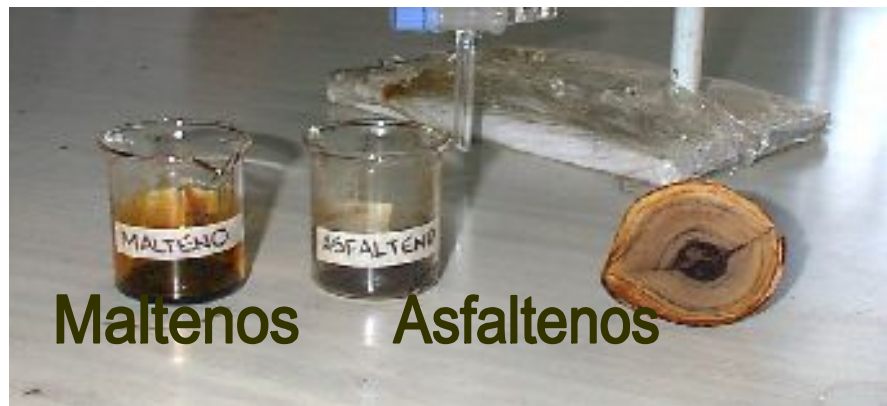


Figura 11. Separación de maltenos y asfaltenos mediante precipitación con n-pentano.

2. Se prepararon 2 columnas de la siguiente manera:

- ❖ La columna 1 se empacó empleando aproximadamente 20 g de arcilla previamente tratada.
- ❖ La columna 2 se empacó empleando aproximadamente 4 g de sílica (el patrón) o 3 g de Ripio de Fique (material no convencional)

3. Se colocaron las dos columnas tal como lo muestra la figura 12, se humedecieron mediante la adición de n-pentano. La muestra que contiene el asfalto es previamente filtrada, quedando en solución los Maltenos, los cuales son cargados en la columna que



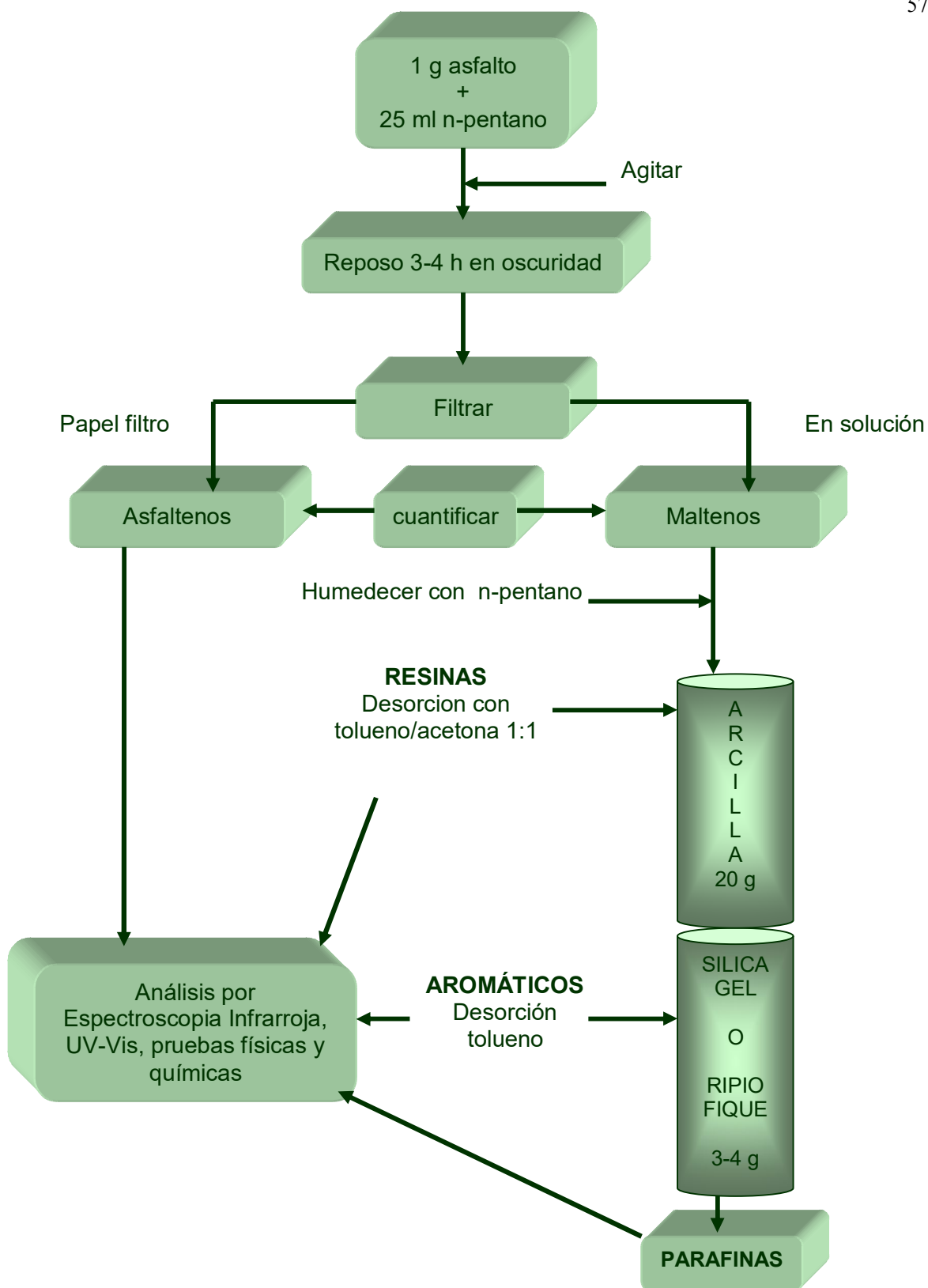


Figura 12. Separación del Asfalto

contiene arcilla, y se siguió adicionando n-pentano a la doble columna, dependiendo de la cantidad de efluente a colectar. El proceso completo terminó cuando el solvente bajó incoloro, así, se procedió a cerrar la llave cortando el flujo de fase móvil y las fracciones recogidas anteriormente corresponden a los SATURADOS, de este modo se inicia el primer fraccionamiento.

4. Se desconectaron las dos columnas; la columna que contiene arcilla retiene los compuestos POLARES, y la columna empacada con Ripio de Fique retiene los COMPUESTOS AROMÁTICOS. Se procedió a desorber estos compuestos de las columnas mediante la adición de una mezcla volumétrica de 50 a 50 de Tolueno / Acetona (para la columna 1) es decir relación 1:1, obteniendo así las resinas; la cromatografía para la separación de resinas finalizó cuando el solvente salió incoloro. Las fracciones recogidas se guardaron en nevera a una temperatura de 4° C, y posteriormente se analizaron por espectroscopia Infrarroja y UV-VIS, además de practicárseles pruebas físicas y químicas.

5. La separación de los maltenos, finalizó con la desadsorción de los compuestos aromáticos los cuales son removidos de la columna empacada con silica o con Ripio de Fique mediante la adición de Tolueno como efluente. Estos compuestos también se analizaron mediante espectroscopia infrarroja y ultravioleta y visible y se les practicaron pruebas de caracterización para verificar su composición química.

## **2.3.2. PRUEBAS DE CARATERIZACION PARA LAS FRACCIONES OBTENIDAS DEL ASFALTO**

### **2.3.2.1 Análisis Cualitativo de Compuestos Saturados**

A la primera fracción obtenida de la cromatografía de columna, correspondiente a las parafinas, se le practicaron las siguientes pruebas con el fin de caracterizarlas y verificar la presencia de dichos compuestos.

#### **2.3.2.1.1 Prueba de Baeyer**

A 2mL de Agua, Etanol o Acetona, se le añaden 5mL de la fracción. Enseguida se añade gota a gota una solución de Permanganato de Potasio al 2% mientras se agita, hasta que persista el color púrpura del Permanganato.

Si hay presencia de enlaces etilénicos o acetilénicos, el Permanganato de Potasio se decolora.

#### **2.3.2.1.2. Pruebas de solubilidad con ácidos y con bases fuertes**

A un volumen igual al de la pruebas anterior se le adicionan 2mL de Ácido Sulfúrico concentrado, con el fin de probar su reactividad, debido a que los alcanos son inertes frente a la mayoría de los reactivos en condiciones normales de presión y temperatura. Se repite el mismo procedimiento utilizando como solventes Amoniac, Ácido Nítrico, Hidróxido de Sodio, entre otros **(4)**.

Para estas pruebas se tomaron como blancos parafina analítica y parafina comercial. Finalmente a las fracciones obtenidas se les realizó un análisis espectroscópico (FTIR y UV-Vis) para caracterizar y encontrar los grupos funcionales presentes en dicha fracción.

#### **2.3.2.2 Análisis Cualitativo de resinas**

Las resinas que se encuentran retenidas por la columna que contiene arcilla son extraídas con una mezcla de Tolueno / acetona en relación 1:1 como se expresa en el numeral 2.3.4. El producto extraído se seca y se pesa, posteriormente se le efectuaron las siguientes pruebas de identificación de núcleos, para determinar la presencia de Ácidos Cresílicos:

#### **2.3.2.2.1 Reacción de L’Rosen para identificación de aromáticos**

Se toma 1mL de la muestra y se acidifica con Ácido Sulfúrico, luego se agregan 0.5mL de Formaldehído y se agita. La presencia de aromáticos se detecta por un cambio en la coloración de la solución **(12)**.

#### **2.3.2.2.2 Prueba de identificación de Fenoles mediante la adición de Hidróxido de Sodio**

Se toma 1mL de la muestra, y se le adicionan 3mL de hidróxido de sodio 6N. La formación de un precipitado de color blanco en la fase acuosa indica que se ha formado la sal del Fenol **(12)**.

Los blancos utilizados para la realización de estas pruebas fueron o-Cresol y Fenol. El análisis finaliza con la toma de espectros FTIR y UV-Vis para caracterizar y confirmar la presencia de estos compuestos.

#### **2.3.2.3 Análisis Cualitativo de Compuestos Aromáticos**

Los compuestos aromáticos son la tercera y última fracción obtenida de la separación cromatográfica de los asfaltos, y su desadsorción de la columna empaquetada con Ripio de Fique o Sílica Gel se consigue mediante la adición de Tolueno. La caracterización e identificación de núcleos se hizo mediante la aplicación de las siguientes pruebas:

##### **2.3.2.3.1 Determinación de Nitrógeno mediante la adición de Bencidina y Sulfato de Cobre**

Se toman 3mL de la muestra y se acidifican con Ácido Acético; luego se añaden 2 gotas de una solución preparada reciente de Bencidina al 1% en Ácido Acético al 50% y se agita. Posteriormente se adiciona 1 gota de una solución de Sulfato de Cobre al 1% y la formación de un precipitado de color Azul indica la presencia de Nitrógeno en la muestra **(12)**.

#### **2.3.2.3.2 Reacción de Hoffmann**

Se toman 2mL de la muestra y se calientan suavemente, luego se adicionan 2mL de Yoduro de Metilo, y se añade poco a poco Hidróxido de Potasio diluido hasta formar una pasta espesa.

La coloración roja de la masa y el desprendimiento de un olor picante, indican que en la muestra se encuentran presentes anillo piridínicos **(4, 12)**.

La presencia de estos grupos funcionales y elementos se confirma mediante análisis espectroscópicos (FTIR y UV-Vis).

#### **2.3.3 TRATAMIENTO PREVIO REALIZADO A LA ARCILLA Y AL RIPIO DE FIQUE**

El fique procedente de los residuos recolectados de la empresa Empaques del Cauca S:A fue tamizado con dos mallas número 40 y 100 respectivamente, obteniéndose un polvillo fino; luego se lavó con porciones consecutivas de peróxido de hidrógeno al 3%, formol y por último ácido clorhídrico 1N, con el fin de eliminar la materia orgánica, lavando con abundante agua destilada entre cada aplicación. Se colocó a secar a 60°C para eliminar cualquier bacteria (tratamiento de pasteurización) para garantizar su total esterilización. Este mismo procedimiento se le aplico a la arcilla.

### 3. DISCUSION Y RESULTADOS

#### 3.1. ANÁLISIS PRELIMINAR DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO ORIGINAL Y ENVEJECIDO A TEMPERATURA CONSTANTE DE 163 °C DURANTE 5, 10 Y 15 HORAS

El envejecimiento del asfalto es un proceso que altera las características químicas, físicas y reológicas del material, las cuales inciden en la durabilidad, adhesividad, viscosidad, entre otras. En la tabla 3 se aprecian algunas características cualitativas determinadas mediante observación del asfalto sometido a envejecimiento por calentamiento a temperatura constante de 163 °C por 5, 10 y 15 horas. Dicho proceso equivale a la simulación del envejecimiento producido al asfalto por el calentamiento en planta durante el mezclado con los agregados.

Tabla 3. Características cualitativas del asfalto sometido a calentamiento durante 5, 10 y 15 horas a temperatura constante de 163 °C.

MUESTRA	COLOR	CONSISTENCIA	DUREZA / FRAGILIDAD
Original	Café oscuro-negro	Blando, elástico	+
Envejecido 5 h.	Café oscuro-negro	Elástico	++
Envejecido 10 h.	Café oscuro-negro	Elasticidad media	+++
Envejecido 15 h	Café oscuro-negro	Elasticidad baja	++++

El asfalto original tiene unas características físicas, las cuales pueden cambiar al someterlo a calentamiento constante, en este caso, a 163 °C por tiempos diferentes, 5, 10 y 15 horas. Estos cambios se manifiestan por pérdida de elasticidad y aumento de su fragilidad, es decir, aumenta su estado de vitrificación, volviéndose rígido y quebradizo al aplicarle una fuerza portante; así mismo, su elasticidad disminuye al igual que su adhesividad a medida que aumenta el tiempo de calentamiento.

Sus propiedades físicas fueron evaluadas y suministradas por el laboratorio de Suelos y Pavimentos de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, las cuales se encuentran resumidas en la tabla 4. La referencia resaltada entre paréntesis corresponde al método aplicado en cada análisis según las normas de INVIAS (Datos proporcionados en este Laboratorio).

TABLA 4. Propiedades físicas de las muestras de asfalto original y envejecido a temperatura constante de 163 °C por 5, 10 y 15 horas.

ENVEJECIMIENTO (Horas)	PESO ESPECIFICO	PUNTO DE ABLANDAMIENTO (°C) (E-712)	PENETRACIÓN (0.1mm) (E-706)	VISCOSIDAD 60 °C Poises (E-716)	INDICE VSICOSIDAD
0	1.012	51.5	59	2120	1
5	1.017	53.0	36	8192	3.9
10	1.020	56.0	27	20162	9.5
15	1.021	65.0	22	58196	27.5

El cambio de las propiedades físicas debido al calentamiento se manifiesta por un aumento en el punto de ablandamiento y la viscosidad mientras se reduce la penetración.

Los cambios en sus propiedades físicas inciden en sus propiedades químicas, ya que por el tiempo de calentamiento las moléculas cambian; aquellas que son menos densas tienden a evaporarse, esto hace que aumenten las moléculas mas pesadas y su estructura general cambie. Por ejemplo, al calentar el asfalto a temperatura constante de 163°C por 15 horas, los componentes del asfalto tales como parafinas y resinas han cambiado, ya que cualquier material envejecido al calentarlo, dependiendo de su

temperatura, desprenderá  $\text{CO}_2$  y  $\text{H}_2\text{O}$ , y sus moléculas restantes tienden a volverse más rígidas debido a que sus enlaces pueden tornarse más fuertes formando moléculas más grandes y de menor penetración y mayor índice de viscosidad.

Estos fenómenos se producen como consecuencia de un aumento en la cantidad de asfaltenos con disminución en el contenido de maltenos a medida que el tiempo de envejecimiento es mayor; en la figura 13 se puede apreciar la variación lineal en el contenido de asfaltenos y maltenos con el tiempo de envejecimiento, mientras la tabla 5 contiene los datos de la variación en el contenido de asfaltenos y maltenos para las muestras de análisis.

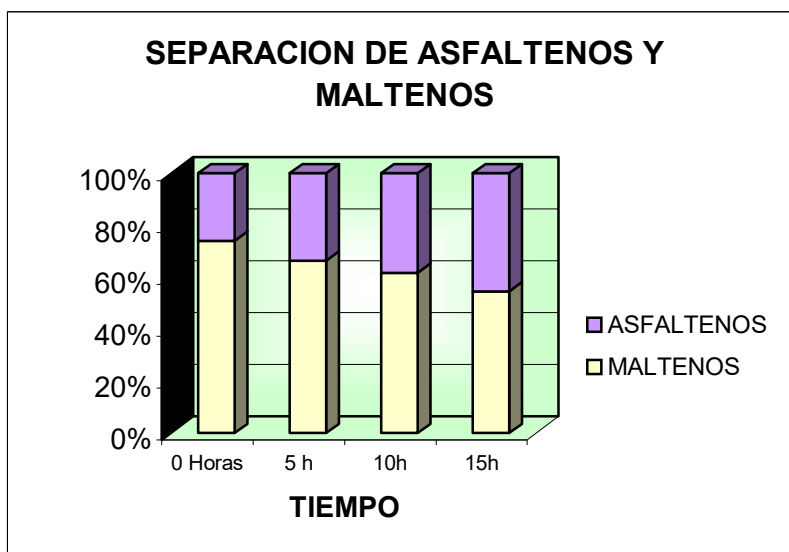


Figura 13. Variación en el contenido de asfaltenos y maltenos con el tiempo de envejecimiento

La disminución en la cantidad de maltenos y aumento en el contenido de asfaltenos se debe a que las fracciones que componen los maltenos, como son los saturados, las resinas y los aromáticos (bases nitrogenadas) disminuyen y cambian como consecuencia del calentamiento del asfalto. Por ejemplo, la oxidación de las resinas por acción del aire o la temperatura se traduce en un envejecimiento de las mismas, de manera que aumentan los asfaltenos, así mismo, los aromáticos tienden a volatilizarse y



deshidrogenarse, produciéndose un desprendimiento de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_x$  entre otros, esto hace que sus moléculas tiendan a formar enlaces más rígidos con otras para formar macromoléculas tan pesadas como los asfaltenos, cambiando de esta forma sus propiedades físicas, químicas y reológicas como se indicó anteriormente.

Tabla 5. Variación en el contenido de asfaltenos y maltenos con el tiempo de envejecimiento

MUESTRA	PESO MUESTRA (g)	PESO MALTENOS (g)	PESO ASFALTENOS (g)
Asfalto original	1.000	0.7400	0.2600
Asfalto envejecido 5 h	1.000	0.6642	0.3358
Asfalto envejecido 10 h	1.000	0.6178	0.3822
Asfalto envejecido 15 h	1.000	0.5465	0.4535

En las figuras 14 y 15 se comparan los porcentajes de los componentes del asfalto (asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados) en relación al tiempo de envejecimiento, utilizando ambos métodos de cromatografía de columna: convencional y no convencional.

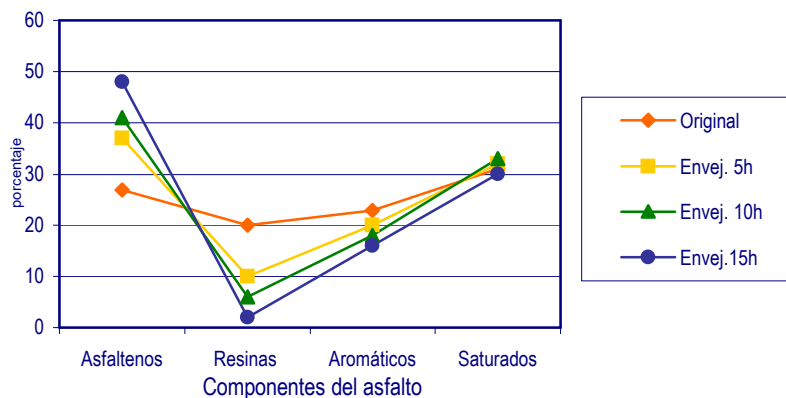


Figura 14. Comparación de los porcentajes de los componentes del asfalto separados por cromatografía de columna (método convencional) en relación al tiempo de envejecimiento

Puede observarse que en ambos casos, el porcentaje de asfaltenos es menor en el asfalto original y se incrementa progresivamente a medida que el asfalto envejece. No ocurre así con las resinas y los aromáticos, los cuales disminuyen a medida que se incrementa el tiempo de envejecimiento del material. En cuanto a los saturados, el porcentaje tiende a mantenerse estable, aumenta ligeramente y luego disminuye cuando se utilizó el método convencional en la separación.

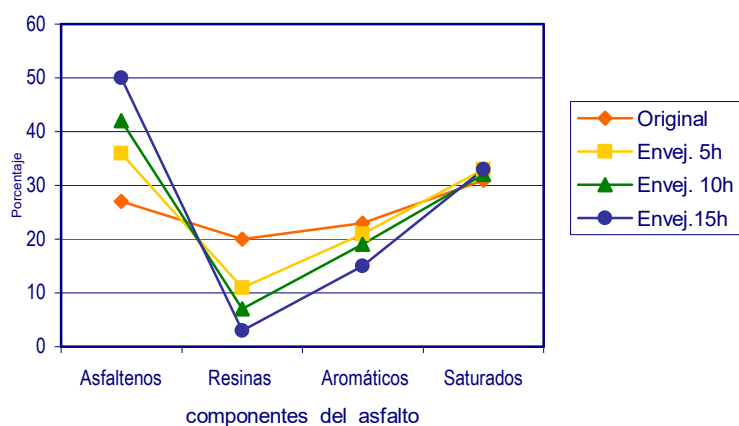


Figura 15. Comparación de los porcentajes de los componentes del asfalto separados por cromatografía de columna (método no convencional) en relación al tiempo de envejecimiento

Los datos de las graficas 14 y 15 aparecen consignados en las tablas 6 y 7, los cuales corresponden a los porcentajes de las fracciones obtenidas durante varios ensayos realizados para el proceso de separación del asfalto.

Tabla 6. Porcentaje de los compuestos separados del asfalto por cromatografía convencional.

	ORIGINAL	ENVEJECIDO 5 h	ENVEJECIDO 10 h	ENVEJECIDO 15 h
SATURADOS	31	32	33	30
ASFALTENOS	27	37	41	48
RESINAS	20	10	6	2
AROMATICOS	23	20	18	16

Tabla 7. Porcentaje de los compuestos separados del asfalto por cromatografía no convencional.

	ORIGINAL	ENVEJECIDO 5 h	ENVEJECIDO 10 h	ENVEJECIDO 15 h
SATURADOS	31	33	32	33
ASFALTENOS	27	36	42	50
RESINAS	20	11	7	3
AROMATICOS	23	21	19	15

Las variaciones en el contenido de los componentes del asfalto se pueden apreciar mas claramente en las figuras 16 y 17.

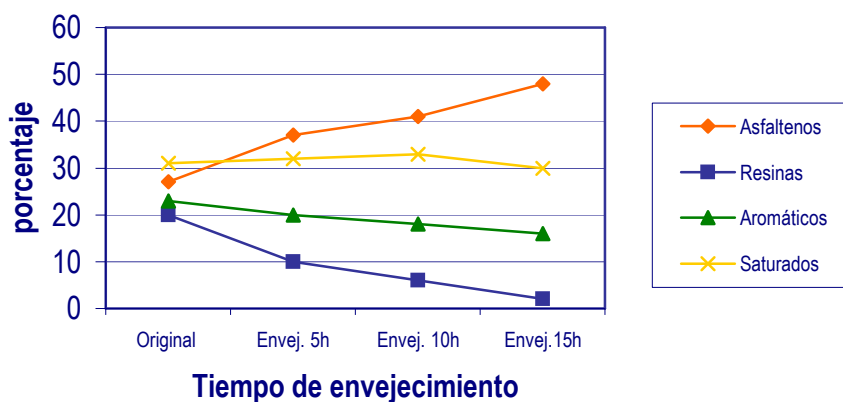
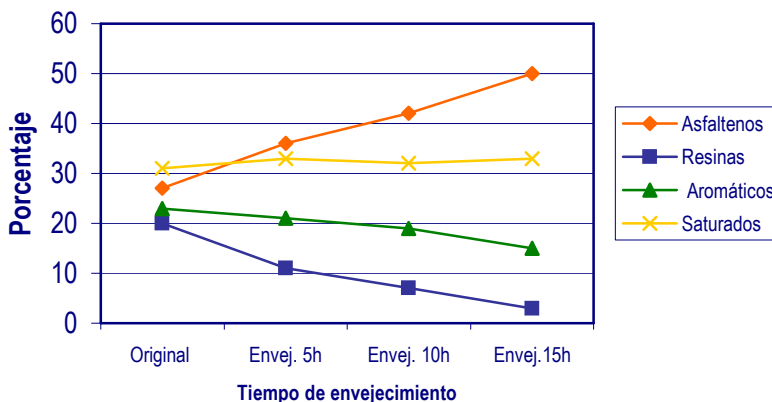


Figura 16. Comparación de los porcentajes de los componentes del asfalto separados por cromatografía de columna (método convencional) en relación al tiempo de envejecimiento.



**Figura 17. Comparación de los porcentajes de los componentes del asfalto separados por cromatografía de columna (método no convencional) en relación al tiempo de envejecimiento**

Para ambos métodos (convencional y no convencional) se observa que el incremento de los asfaltenos es bastante marcado, mientras la disminución de los aromáticos no es tan fuerte como con las resinas. Como se mencionó anteriormente, existe una tendencia a que el porcentaje de la fracción de los saturados permanezca estable.

Es posible explicar estos cambios en los porcentajes de los componentes del asfalto, ya que cuando éste envejece debido a la acción de la temperatura, muchas moléculas se rompen, otras se volatilizan y se producen nuevos compuestos, como ocurre por ejemplo con las resinas, que aumentan el contenido de asfaltenos, mientras que parte de los compuestos aromáticos se evaporan o incrementan el porcentaje de los saturados. Esto se debe a que las resinas están conformadas, al igual que los asfaltenos, por anillos aromáticos policondensados, salvo que, la aromaticidad de las resinas es mucho menor que la de los asfaltenos; las resinas con sus núcleos aromáticos condensados y sus grupos funcionales característicos de compuestos como fenol o cresol, al oxidarse, sufren rompimiento de enlaces y un reordenamiento, de manera que se transforman en moléculas con anillos condensados, como los asfaltenos, aumentando así la cantidad de estos.

En cuanto a los compuestos aromáticos, estos tienden a volatilizarse por acción de la temperatura, sufren una ruptura de enlaces de modo que los anillos se abren, en algunos casos se convierten en moléculas de bajo peso molecular que fácilmente se evaporan, mientras que las mas pesadas incrementan la cantidad de los compuestos saturados. Los resultados obtenidos para ambos métodos son equiparables, y los valores hallados para cada una de las fracciones del asfalto presentan una similitud del 98%, con diferencias no significativas.

Al observar las figuras 16 y 17 se puede deducir que, según los criterios anteriormente expuestos, la conversión de resinas a asfaltenos es alta y la transformación de aromáticos a saturados es relativamente baja. Para una mejor comprensión, el esquema de la figura 18 representa las transformaciones que suceden con las fracciones que componen el asfalto.

Comparando las figuras 14 y 16 (correspondientes a la cromatografía convencional) con las figuras 15 y 17 (correspondientes a la cromatografía no convencional) se observa que las diferencias en cuanto al contenido de las fracciones para cada una de las muestras son mínimas, de esto se deduce que, la cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales permite realizar una separación de los componentes del asfalto de manera eficiente tal como se hace con el método cromatográfico convencional, obteniéndose los mismos compuestos en las cantidades esperadas.

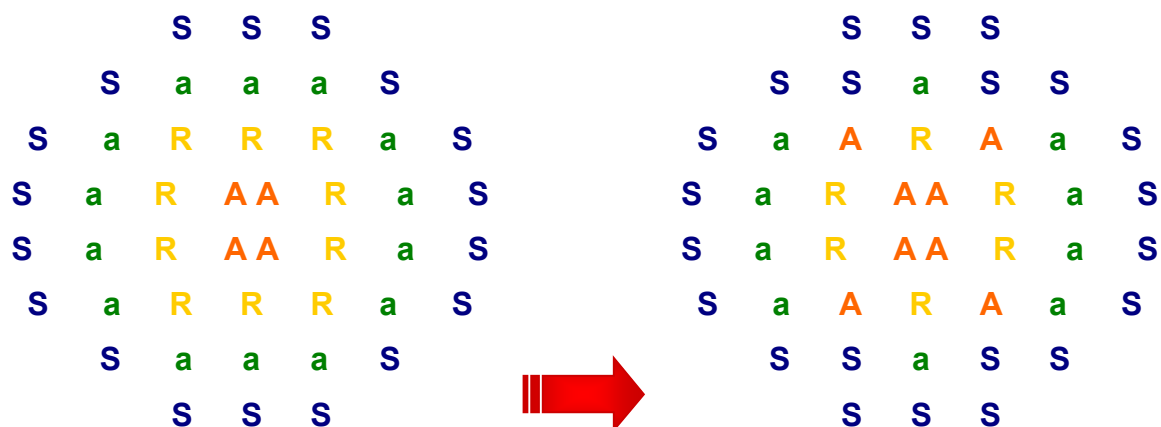


Figura 18. Representación esquemática de la conversión de los componentes del asfalto al envejecer.

S → Saturados  
A → Asfaltenos  
R → Resinas  
a → aromáticos

### 3.2 SEPARACION DE LOS MALTENOS POR CROMATOGRAFÍA DE COLUMNA MEDIANTE LA UTILIZACIÓN DE MATERIALES CONVENCIONALES (ARCILLA Y SILICA GEL) COMO ADSORBENTES

Los maltenos son la fracción del asfalto que puede solubilizarse en hidrocarburos saturados como n-pentano, n-hexano y n-heptano. Diversos análisis han demostrado que están compuestos por hidrocarburos saturados alifáticos, hidrocarburos aromáticos no bencenoides, resinas pesadas, aceites, entre otros, los cuales se fusionan y forman una macromolécula de tipo *cluster* que puede contener metales complejantes como calcio, vanadio, hierro o níquel.

La disminución en el contenido de estos compuestos, con el consiguiente aumento en la cantidad de asfaltenos, se traduce en cambios estructurales que afectan las propiedades físicas y reológicas del asfalto; por ejemplo, su durabilidad disminuye, aumenta su rigidez y se torna menos flexible, más frágil y quebradizo.

Mediante la aplicación de la norma ASTM D 2007, empleando la cromatografía de columna con adsorbentes convencionales (arcilla y silica gel) se logra la separación de los diferentes componentes de la fase malténica de cada una de las muestras de asfalto, tal como se ha descrito en la figura 5 sección 1.4.4.1.

#### 3.2.1 Asfalto original.

Como se mencionó en la tabla 3, la muestra de asfalto original presenta un color café oscuro a negro, consistencia blanda y elástica.

Esta muestra no ha sido sometida al proceso de envejecimiento por calentamiento a temperatura constante de 163 ° C, por lo que sus fracciones componentes: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos, las cuales proporcionan al asfalto ciertas propiedades de adherencia, flexibilidad y maleabilidad, entre otras, aun se encuentran sin modificar en

su porcentaje, como ocurre en las otras muestras de asfalto envejecido por 5, 10 y 15 horas a temperatura constante de 163 °C, como se mencionara mas adelante.

Al realizar la separación de las fracciones contenidas en la fase malténica mediante cromatografía de columna, empleando arcilla y silica gel para empacar las columnas, se obtuvieron en primer lugar las parafinas, al desmontar la columna empacada con arcilla y realizar la desorción con una mezcla de tolueno / acetona 1:1 se obtuvieron las resinas y por último la desorción de la columna de silica gel con tolueno una permitió obtener los compuestos aromáticos. En la tabla 8 se encuentran las características y cantidades de las fracciones recogidas mediante el procedimiento anteriormente descrito.

TABLA 8. Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto original por cromatografía de columna con adsorbentes convencionales.

COMPUESTO	APARIENCIA	COLOR	$n_i$	PESO (g)
Saturados	Semisólido- viscoso	Amarillo claro	1.3469	0.3126
Resinas	Sólido	Marrón	1.4835	0.1880
Aromáticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.4100	0.2324
			TOTAL	0.7330

Las parafinas (saturados) normalmente tienen un color blanco o crema, pero en el caso de las parafinas separadas del asfalto analizado el color es amarillo pálido. Esta fracción esta compuesta por una mezcla de hidrocarburos saturados con cadenas de más de 10 carbonos, además presenta ciertas impurezas; a estos factores puede atribuirse su color.

Al desmontar la columna de arcilla y adicionar una mezcla en proporción 1:1 de tolueno/ acetona se obtuvo la fracción de las **resinas**, de color café claro. Esta constituida por los ácidos cresílicos, compuestos que derivan del hidroxitolueno, formados a partir de los fenoles, cresoles y xilenoles presentes en el asfalto. El aspecto de estos es resinoso, ya que los ácidos cresílicos se fusionan formando una macromolécula resinosa plástica (por eso también se les llama a estos compuestos *resinas fenólicas*); la función que cumplen es de aglutinación y adherencia.

De la columna de silica gel se extrajeron, mediante la adición de tolueno, los compuestos aromáticos, constituidos principalmente por piridina, pirrol, indol, quinolina, entre otros, los cuales se encuentran fusionados formando una especie de macromolécula tipo cluster..

La coloración amarilla y anaranjada de esta fracción se debe a que las bases nitrogenadas poseen una mayor densidad electrónica en su núcleo (electrones  $\pi$ ), por la presencia de anillos pirrólicos, lo cual facilita su oxidación por factores como el aire. Estos compuestos tienden a volatilizarse fácilmente, lo que disminuye adhesividad al asfalto.

Los compuestos aromáticos dan al asfalto flexibilidad y adhesividad mientras las resinas ayudan a aglutinar y proporcionan adherencia. A lo largo del análisis en esta sección se observarán los cambios que presentan las parafinas, los compuestos aromáticos y las resinas en sus proporciones a medida que el tiempo de envejecimiento es mayor y se analizarán los efectos que estas variaciones producen en la calidad del material.

### **3.2.2 Asfalto envejecido 5 horas**

Esta muestra presenta, al igual que la anterior, una coloración marrón oscuro casi negro, sin embargo su elasticidad se nota algo reducida. Esto se debe principalmente a la evaporación de las fracciones de resinas y aromáticos, las cuales influyen en la flexibilidad y viscosidad del material.

La tabla 9 resume las características y cantidades de las fracciones obtenidas de la cromatografía de columna de esta muestra.



Tabla 9. Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 5 horas por cromatografía de columna con adsorbentes convencionales.

COMPUESTO	APARIENCIA	COLOR	$n_i$	PESO (g)
Saturados	Semisólido- viscoso	Amarillo claro	1.5305	0.3234
Resinas	Sólido	Marrón	1.4172	0.0355
Aromaticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.3875	0.2724
			TOTAL	0.6313

De acuerdo con estos resultados se observa una disminución en la fracción de las resinas, mientras se incrementaron los saturados y los aromáticos, en comparación con la muestra original.

Un asfalto adecuado debe presentar un porcentaje de saturados bajo y un porcentaje de resinas entre 30 y 40 % y de aromáticos alto, sin embargo, tanto en el asfalto original como en el envejecido 5 horas, el porcentaje de parafinas es alto y se incrementa con el envejecimiento, se puede deducir que el envejecimiento produjo la volatilización de parte de los aromáticos y la formación de saturados a partir de ellos, mientras que las resinas, por efecto de la oxidación, contribuyeron a la formación de asfaltenos.

### 3.2.3 Asfalto envejecido 10 horas

Las características de esta muestra, cuyo tiempo de envejecimiento es mayor, son similares a las de las muestras anteriormente descritas, sin embargo, se puede notar que la elasticidad del asfalto se ha reducido aun mas, se torna mas duro y quebradizo que el asfalto sin envejecimiento. Estos fenómenos se deben a que la evaporación de las fracciones de resinas y aromáticos en esta muestra, con respecto al asfalto original es mayor. Por lo tanto, al evaporarse estos compuestos, se pierde flexibilidad y se adquiere mas dureza.

La tabla 10 resume las características y cantidades de las fracciones obtenidas de la cromatografía de columna de esta muestra.

Tabla 10. Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 10 horas por cromatografía de columna con adsorbentes convencionales.

COMPUESTO	APARIENCIA	COLOR	$n_i$	PESO (g)
Saturados	Semisólido- viscoso	Amarillo claro	1.5414	0.3274
Resinas	Sólido	Marrón	1.4153	0.0616
Aromaticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.3955	0.2306
TOTAL				0.6196

### 3.2.4 Asfalto envejecido 15 horas

En el caso de esta muestra, la elasticidad se ha reducido de tal forma que el asfalto se torna duro y quebradizo, se encuentra en un estado de **vitrificación** como consecuencia de la pérdida de maltenos, los cuales están conformados por fracciones (resinas, aromáticos y saturados) que proveen al asfalto de flexibilidad y plasticidad.

En la realidad, un asfalto que sufre el envejecimiento por su uso como cementante se vuelve rígido y quebradizo, de manera que presenta un agrietamiento típico conocido como *piel de cocodrilo*, debido a la vitrificación por la pérdida de algunos de sus componentes mas volátiles (aromáticos, resinas, etc).

La tabla 11 resume las características y cantidades de las fracciones obtenidas de la cromatografía de columna de esta muestra.

Tabla 11. Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 15 horas por cromatografía de columna con adsorbentes convencionales.

COMPUESTO	APARIENCIA	COLOR	$n_i$	PESO (g)
Saturados	Semisólido- viscoso	Amarillo claro	1.5280	0.2282
Resinas	Sólido	Marrón	1.4156	0.0416
Aromaticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.3950	0.2482
TOTAL				0.5180

### 3.3. SEPARACION DE LOS MALTENOS POR CROMATOGRFIA DE COLUMNA MEDIANTE LA UTILIZACI3N DE MATERIALES NO CONVENCIONALES (ARCILLA Y RIPIO DE FIQUE) COMO ADSORBENTES

Se realiz3 una segunda separaci3n de las muestras de asfalto mediante la adici3n de n-pentano, obteni3ndose asfaltenos y maltenos, estos 3ltimos fueron separados en sus componentes mediante cromatograf3a de columna cambiando la columna de silica gel por ripio de fique (*furcraea sp*), tal como se explica en la secci3n 2.3.1. Se obtuvieron resultados similares a los logrados con la columna de silica gel. A continuaci3n se comentaran cada una de las muestras y los resultados obtenidos al aplicar el proceso anteriormente mencionado.

#### 3.3.1 Asfalto original

En la tabla 12 se reportan las caracter3sticas de las fracciones obtenidas del asfalto original separadas por cromatograf3a de columna con adsorbentes no convencionales.

Tabla 12. Caracter3sticas de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto original por cromatograf3a de columna con adsorbentes no convencionales.

COMPUESTO	APARIENCIA	COLOR	$n_i$	PESO (g)
Saturados	Semis3lido- viscoso	Amarillo	1.5147	0.4610
Resinas	S3lido	Marr3n oscuro	1.4140	0.1697
Aromaticos	S3lido	Marr3n anaranjado	1.3951	0.1158
			TOTAL	0.7465

Se observan algunas diferencias con respecto a las fracciones separadas del asfalto original por cromatograf3a convencional. El color de las fracciones saturados y resinas es diferente, la cantidad de saturados es mayor, mientras la de los arom3ticos es menor. El tiempo de elusi3n de los componentes separados es menor, al igual que la retenci3n.

En cuanto al índice de refracción, se observan diferencias entre estos valores y los valores obtenidos para las fracciones de la muestra de asfalto original obtenidas por el método cromatográfico convencional, debido posiblemente a que, como el índice de refracción es un índice de la pureza de una sustancia, estas fracciones recogidas pueden estar un poco contaminadas y no son totalmente puras, por ello se altera esta medida.

Observando las tablas 8 y 12 se pueden comparar los valores de los índices de refracción de las tres fracciones (aromáticos, saturados y resinas) obtenidos del asfalto original por ambos métodos: convencional y no convencional. Estos valores son comparables dado que, un hidrocarburo saturado tiene índices de refracción que van desde 1.3572 (n-pentano) hasta 1.4360 (heptadecano), teniendo en cuenta además que si el número de carbonos aumenta, el índice de refracción sigue aumentando. Con los compuestos aromáticos sucede lo mismo, los índices de refracción son variables ( $n_i$  del tolueno: 1.4969) e igualmente las resinas (en estas dependería del contenido y conjugación de los anillos aromáticos que las conforman). Cada una de las fracciones obtenidas está constituida por una mezcla de compuestos químicos que son semejantes entre sí. Por ejemplo, la fracción de saturados está conformada por una combinación de diversos hidrocarburos lineales, ramificados y cíclicos. El número de carbonos y el tipo de cadena que estos presenten determinará algunas de sus propiedades, tales como el índice de refracción, ya que este es un parámetro con el cual se identifica y determina la pureza de una mezcla. Por lo tanto, las diferencias en el índice de refracción que se presentan se deben al grado de pureza que hay en las fracciones en cuestión. No puede determinarse exactamente cuál es más pura, puesto que se trata de mezclas que tienen un índice de refracción que se encuentra en un rango amplio, solo puede decirse que los compuestos que las conforman son diferentes pero pertenecen a la misma familia, por consiguiente, los índices de refracción obtenidos en ambos casos y consignados en las tablas 8 y 12 se encuentran en los rangos permitidos de sus respectivas familias.

### **3.3.2 Asfalto envejecido 5 horas**

La tabla 13 contiene las características de las fracciones obtenidas de la separación por cromatografía de columna no convencional para esta muestra.

Tabla 13. Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 5 horas por cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales.

COMPUESTO	APARIENCIA	COLOR	$n_i$	PESO (g)
Saturados	Semisólido- viscoso	Amarillo	1.5176	0.4763
Resinas	Sólido	Marrón oscuro	1.4135	0.1088
Aromaticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.3967	0.1118
TOTAL				0.6969

Se observa que los saturados aumentan mientras las resinas y aromáticos disminuyen, lo que indica que el asfalto, al envejecerse sufrió cambios estructurales, se evaporaron parte de los aromáticos y las resinas se oxidaron aumentando los asfaltenos.

### 3.3.3 Asfalto envejecido 10 horas

Las características de las fracciones obtenidas de la separación por cromatografía de columna no convencional para la muestra de asfalto envejecido 10 horas se reportan en la tabla 14.

Tabla 14. Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 10 horas por cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales.

COMPUESTO	APARIENCIA	COLOR	$n_i$	PESO (g)
Saturados	Semisólido- viscoso	Amarillo	1.5160	0.5470
Resinas	Sólido	Marrón oscuro	1.4167	0.0532
Aromaticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.3907	0.0156
TOTAL				0.6158

La fracción de los saturados aumentó su cantidad y las resinas y aromáticos aun siguen disminuyendo, esto se espera ya que a medida que el asfalto es mas envejecido, los procesos de oxidación hacen que las resinas aumenten el contenido de los asfaltenos,

los aromáticos tienden a volatilizarse y a cambiar su conformación, aumentando la proporción de saturados.

### 3.3.4 Asfalto envejecido 15 horas

Se percibe un estado de vitrificación en este asfalto, ya que como se espera, las resinas y los aromáticos han disminuido notablemente con respecto a la muestra de asfalto original. El contenido de los saturados ha disminuido ligeramente si se compara con la muestra anterior. Estas características se reportan en la tabla 15.

Tabla 15. Características de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto envejecido 15 horas por cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales.

COMPUESTO	APARIENCIA	COLOR	$n_i$	PESO (g)
Saturados	Semisólido- viscoso	Amarillo	1.5189	0.5194
Resinas	Sólido	Marrón oscuro	1.4109	0.0450
Aromáticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.3897	0.0106
			TOTAL	0.5750

En la sección 3.1 se analiza detalladamente la variación en el contenido de estas fracciones mediante las figuras 14, 15, 16 y 17.

## 3.4 PRUEBAS DE CARACTERIZACION PARA LAS FRACCIONES OBTENIDAS DE LA SEPARACION CROMATOGRAFICA DE MALTENOS

Con el fin de confirmar que las fracciones obtenidas corresponden a saturados, aromáticos y resinas, se realizaron diversas pruebas de caracterización, cuyos procedimientos se describieron en la sección 2.3.2.

### 3.4.1 Pruebas de caracterización para los saturados (parafinas).

A la fracción de parafinas y saturados se le realizaron dos pruebas: instauraciones mediante  $\text{KMnO}_4$  y solubilidad y reactividad con ácidos y bases (sección 2.3.2.1). Los resultados se encuentran en la tabla 16.

Tabla 16. Resultados obtenidos de las pruebas realizadas a los saturados.

TIPO DE CROMATOGRAFIA	MUESTRA	REACCION CON $\text{KMnO}_4$	SOLUBILIDAD EN ACIDOS Y BASES (*)
ADSORBENTES CONVENCIONALES (ARCILLA-SILICA G)	Asfalto original	-	-
	Asfalto envejecido 5h	-	-
	Asfalto envejecido 10h	-	-
	Asfalto envejecido 15h	-	-
ADSORBENTES NO CONVENCIONALES (ARCILLA-RIPO DE FIQUE)	Asfalto original	-	-
	Asfalto envejecido 5h	-	-
	Asfalto envejecido 10h	-	-
	Asfalto envejecido 15h	-	-

(\*) Se utilizaron los ácidos sulfúrico y clorhídrico y las bases hidróxido de sodio e hidróxido de amonio.

Para efectuar esta pruebas se utilizó parafina analítica como blanco.

De esta manera se confirmó que la fracción obtenida en primera instancia mediante la elusión de n-pentano en la cromatografía de columna con adsorbentes convencionales y no convencionales para todas las muestras corresponde a parafinas y saturados.

Los resultados negativos para la prueba de instauración con permanganato de potasio se deben a que no hay presencia de dobles enlaces que puedan reaccionar con él.

Debido a que los enlaces saturados son poco reactivos, a temperatura ambiente no son afectados por ácidos y bases, agentes oxidantes o reductores fuertes, por ello las pruebas efectuadas con ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, hidróxido de amonio e hidróxido de sodio resultaron negativas.

### 3.4.2. Pruebas de caracterización de resinas

Para verificar la presencia de núcleos aromáticos y fenoles se realizaron dos pruebas a las fracciones obtenidas de la desorción de la columna de arcilla, que corresponden a las resinas (sección 2.3.2.2). La tabla 17 resume los resultados obtenidos.

Tabla 17. Pruebas de caracterización realizadas a las resinas.

TIPO DE CROMATOGRAFIA	MUESTRA	REACCION DE L'ROSEN	REACCION CON NaOH
ADSORBENTES CONVENCIONALES (ARCILLA-SILICA G)	Asfalto original	+	+
	Asfalto envejecido 5h	+	+
	Asfalto envejecido 10h	+	+
	Asfalto envejecido 15h	+	+
ADSORBENTES NO CONVENCIONALES (ARCILLA-RIPO DE FIQUE)	Asfalto original	+	+
	Asfalto envejecido 5h	+	+
	Asfalto envejecido 10h	+	+
	Asfalto envejecido 15h	+	+

La reacción de L'Rosen se emplea para identificar anillos aromáticos, mientras la reacción con hidróxido de sodio se emplea en la identificación de fenoles. Los cambios de color, en el primer caso, o la formación de un precipitado, en el segundo, evidencian la presencia de núcleos aromáticos, debido a las reacciones que se producen en cada caso (4).

### 3.4.3. Pruebas de caracterización de compuestos aromáticos

De igual forma se llevaron a cabo pruebas a estas fracciones, para determinar la presencia de nitrógeno (sección 2.3.2.3). La reacción con bencidina al 1% y sulfato de cobre al 1% fue efectiva para identificar nitrógeno en todas las muestras, mientras que, mediante la reacción de Hoffman se comprobó la presencia de anillos piridínicos. Para ambas pruebas se utilizó como blanco piridina.



La tabla 18 presenta de manera resumida los resultados de estas pruebas.

Tabla 18. Pruebas de caracterización realizadas a los aromáticos.

TIPO DE CROMATOGRAFIA	MUESTRA	REACCION CON BENCIDINA Y $\text{CuSO}_4$	REACCION DE HOFFMAN
ADSORBENTES CONVENCIONALES (ARCILLA-SILICA G)	Asfalto original	+	+
	Asfalto envejecido 5h	+	+
	Asfalto envejecido 10h	+	+
	Asfalto envejecido 15h	+	+
ADSORBENTES NO CONVENCIONALES (ARCILLA-RIPO DE FIQUE)	Asfalto original	+	+
	Asfalto envejecido 5h	+	+
	Asfalto envejecido 10h	+	+
	Asfalto envejecido 15h	+	+

En la reacción con bencidina y sulfato de cobre se forma un precipitado de color azul, esto indica la presencia de nitrógeno. La intensidad del color es directamente proporcional a la cantidad de nitrógeno presente. En todos los casos el color del precipitado formado era azul muy claro. El color azul es debido a la formación de un compuesto de coordinación entre los compuestos aromáticos y el metal (cobre).

La reacción de Hoffman produce una reacción de metilación que da como producto una sal de amonio cuaternaria, al adicionar yoduro de metilo en medio alcalino se forma esa sal, la cual es una pasta espesa de color rojo oscuro y se desprende un gas de olor picante.

Cuando se realizó esta prueba con todas las muestras se produjo un compuesto de color rojizo y se desprendió un gas de olor fuerte, dando un resultado positivo a este ensayo, confirmando así la presencia de anillos piridinicos.

### 3.5 ANÁLISIS ESPECTROSCOPICO DE LAS DIFERENTES FRACCIONES OBTENIDAS DE LA SEPARACIÓN DE LOS MALTENOS

#### 3.5.1 ANÁLISIS DE ESPECTROS IR Y UV-VIS DE COMPUESTOS SATURADOS

Los hidrocarburos saturados o parafinas presentan ciertas absorciones típicas en la región del infrarrojo. La tabla 19 recopila las bandas más representativas de las parafinas.

**Tabla 19. Bandas representativas en el espectro IR de un HC saturado.**

FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )	VIBRACION
2980-2850	Tensión C-H
1465 y 1375	Deformación C-H
810-600	Deformación de balanceo C-H

Existe una banda cerca de 720 cm<sup>-1</sup>, que corresponde a la deformación de balanceo, su posición proporciona información sobre el número aproximado de metilenos, de la siguiente manera:

- \* Frecuencia por debajo de 720 cm<sup>-1</sup> indica que (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, donde n>5
- \* Frecuencia por encima de 720 cm<sup>-1</sup> indica que (CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, donde n<4
- \* Frecuencia de 738 cm<sup>-1</sup>, indica que n=3
- \* Frecuencia de 760 cm<sup>-1</sup>, indica que n=2
- \* Frecuencia de 780 cm<sup>-1</sup>, indica que n=1

Teniendo en cuenta esta información se realizará el análisis de los espectros infrarrojo de las parafinas.

Los espectros de las parafinas obtenidas por el método convencional (arcilla y silica gel) son muy similares a las obtenidas por el método no convencional (arcilla y ripio de fique). Igualmente estos concuerdan con el espectro de una parafina analítica. En la figura 19 se aprecia la comparación de tres espectros: parafina analítica, parafina del

asfalto original separada por el método convencional y parafina del asfalto original separada por el método no convencional.

Se observan en los tres espectros las bandas características de un compuesto alifático saturado:

- Bandas entre  $2980$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  correspondientes a las vibraciones de tensión asimétrica y simétrica respectivamente de metilenos o metilos en hidrocarburos saturados.
- Absorciones entre  $1480$  y  $1350\text{ cm}^{-1}$  que se atribuyen a las vibraciones de deformación asimétrica y simétrica respectivamente de metilenos o metilos en hidrocarburos saturados.
- Picos en la región cercana a  $720\text{ cm}^{-1}$  debidos a deformación de balanceo de metilenos.

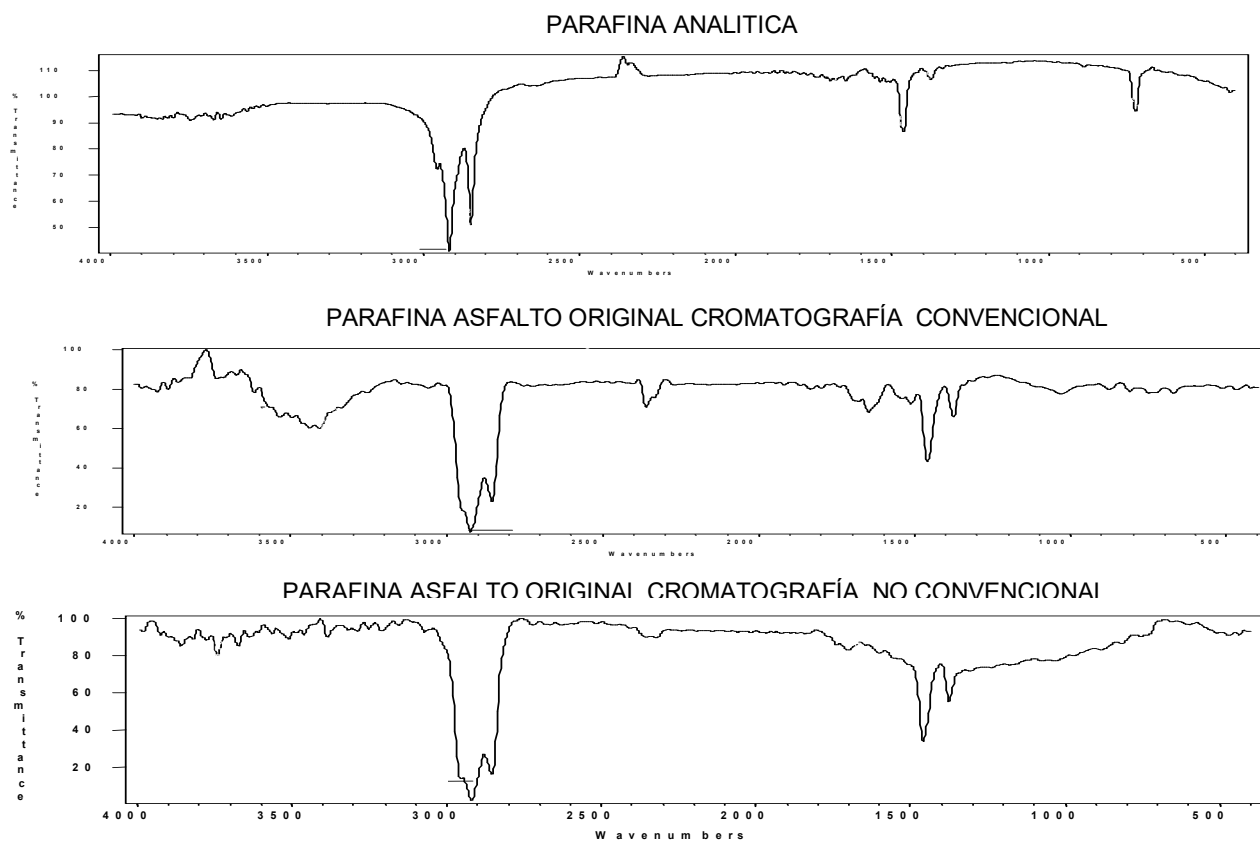


Figura 19. Comparación de espectros de parafinas.

### 3.5.1.1. Análisis de compuestos saturados obtenidas por el método cromatográfico convencional (arcilla y silica gel)

Las bandas más importantes para las parafinas separadas mediante el método cromatográfico convencional se resumen en la tabla 20.

**Tabla 20. Absorciones más importantes de los espectros de las parafinas separadas mediante el método cromatográfico convencional.**

VIBRACION	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
	A. ORIGINAL	A. E. 5h	A. E. 10h	A. E. 15h
Tensión asimétrica y simétrica C-H alcanos	2922 y 2854	2951 2853	2950 2852	2924 2854
Deformación asimétrica Y simétrica C-H alcanos	1458 y 1375	1457 1371	1450 1375	1458 1374
Deformación de balanceo C-H	780 - 720	730	726	750

En la figura 20 pueden apreciarse los espectros infrarrojo de parafinas de las cuatro muestras de asfalto original y envejecido a 163° C por 5, 10 y 15 horas, separadas mediante el método cromatográfico convencional.

- En los cuatro espectros se puede observar la presencia de una banda ancha entre 3500-3400 cm<sup>-1</sup> cuya intensidad disminuye a medida que el asfalto esta mas envejecido. Corresponde a vibraciones de tensión del grupo –OH no asociado; puede deberse a humedad recogida del medio

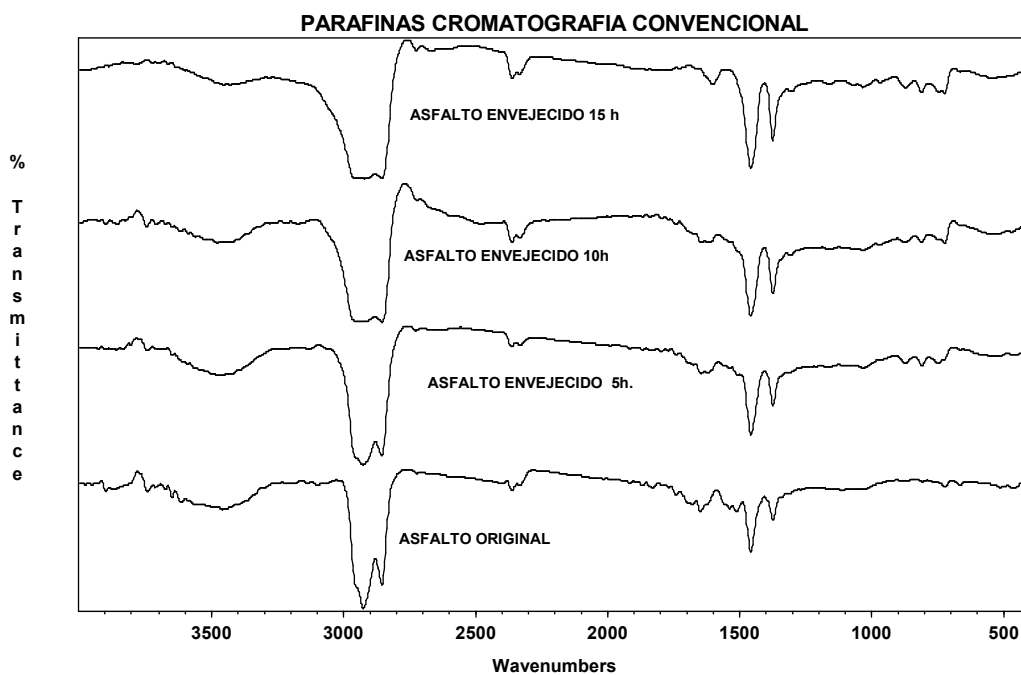


Figura 20. Espectros infrarrojo de las parafinas obtenidas por el método cromatográfico convencional.

- En todos los espectros se observa una banda con dos picos cerca de  $2930\text{ cm}^{-1}$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$ , en los espectros de asfalto envejecido 10 y 15 horas la intensidad de esta banda tiende a disminuir. Ambas absorciones se atribuyen a tensión asimétrica y simétrica de enlaces C-H en hidrocarburos saturados. Estas se complementan con las bandas a  $1460$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$ , cuya intensidad aumenta ligeramente con el tiempo de envejecimiento del asfalto, son típicas de deformaciones asimétrica y simétrica de enlaces C-H de alcanos.
- Se aprecian bandas débiles entre  $780$  y  $720\text{ cm}^{-1}$ , que se hacen más intensas en los espectros de asfalto envejecido 10 y 15 horas. Corresponden a deformaciones de balanceo C-H de metilenos.
- Otras absorciones como las bandas que aparecen a  $880$  y  $820\text{ cm}^{-1}$  en los espectros de asfalto envejecido 5, 10 y 15 horas se pueden atribuir a la presencia de

impurezas en la muestra (por ejemplo, metales como vanadio y níquel, los cuales se encuentran en pequeñas proporciones en la estructura del asfalto)

Se confirma con estos espectros y las pruebas de caracterización realizadas (sección 3.4.1.), que la primera fracción de color amarillo e índice de refracción cercano a 1.3500 se trata de una parafina.

En cuanto a los **espectros ultravioleta y visible** (UV-VIS) de los compuestos saturados (parafinas) obtenidos por el método cromatográfico convencional, los cuales pueden apreciarse en la figura 21, se observan desde 1 a 3 bandas de absorción. En la tabla 21 se pueden apreciar estos valores.

**Tabla 21. Bandas de absorción de las parafinas obtenidas por el método cromatográfico convencional.**

<b>ESPECTRO UV-VIS DE:</b>	<b>ABSORCIONES (nm)</b>
ASFALTO ORIGINAL	268, 325, 349
ASFALTO ENVEJECIDO 5 h	325, 349
ASFALTO ENVEJECIDO 10 h	325, 352
ASFALTO ENVEJECIDO 15 h	352

Los hidrocarburos saturados solo tienen enlaces sencillos, los cuales están constituidos por electrones sigma ( $\sigma$ ); por lo tanto, las únicas transiciones que pueden presentar son las de tipo  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (ubicadas alrededor de 150 nm).

Sin embargo, en ocasiones puede suceder que un hidrocarburo saturado contenga heteroátomos (por ejemplo, Nitrógeno, oxígeno o azufre, entre otros) con electrones no enlazados (electrones n); El efecto de tales heteroátomos al estar unidos a estos hidrocarburos es provocar que los electrones n sean capaces de sufrir transiciones  $n \rightarrow \sigma^*$ , que requieren de menor energía, de modo que las absorciones en este caso se encuentran a longitudes de onda mayores (entre 150-250 nm). Además, a mayor

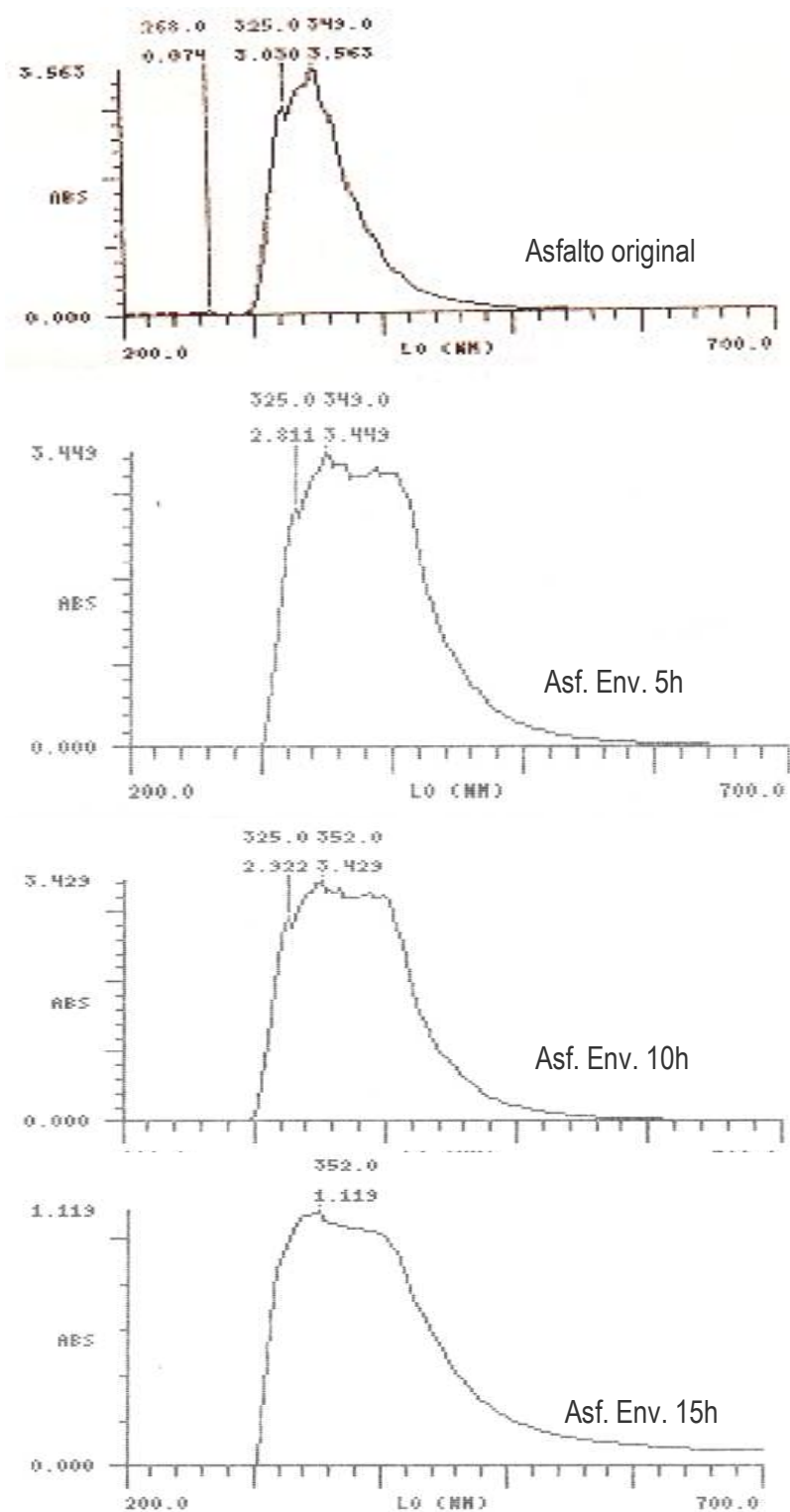


Figura 21. Espectros UV-VIS de saturados separados mediante cromatografía de columna con adsorbentes convencionales

numero de átomos de carbono en la cadena, menor solidez de la molécula, de esta forma la absorción se desplaza mayores longitudes de onda <sup>(1)</sup>.

Con base en estas afirmaciones se puede deducir que los compuestos saturados obtenidos por el método cromatográfico convencional, a partir de las muestras de asfalto original y envejecido a 5, 10 y 15 horas presentan absorciones a longitudes de onda no típicas para ellos debido a varios factores.

- Muy probablemente contienen heteroátomos (por ejemplo, oxígeno), debido a la oxidación parcial de esta fracción.
- Anteriormente en la sección 3.2.1, se mencionó que la fracción de parafinas presenta un color amarillo pálido debido a que está compuesta por una mezcla de hidrocarburos saturados con cadenas de mas de 10 carbonos y que además posee ciertas impurezas; pero igualmente se puede afirmar que tales estructuras no son únicamente lineales sino que también son ramificadas o cíclicas, que están fusionadas formando estructuras complejas que pueden provocar absorciones en la región del ultravioleta cercano (entre 200 y 380 nm), a pesar de que las transiciones mas probables para este tipo de moléculas sean las transiciones  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ , cuyas absorciones se presentan en la región del UV lejano (<150 nm).

<sup>(1)</sup> SILVERSTEIN, Bassler y Morrill. Spectrometric Identification of organic Compound. 4<sup>a</sup>. Edición. New York: Jhon Wiley & Sons. 1981. p.308-309



### 3.5.1.2. Análisis de compuestos saturados obtenidas por el método cromatográfico no convencional (arcilla y ripio de fique)

Los espectros infrarrojos de las parafinas obtenidas mediante cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales pueden apreciarse en la figura 22 y en la tabla 22 pueden encontrarse las absorciones más importantes de los espectros de las parafinas separadas mediante el método cromatográfico no convencional.

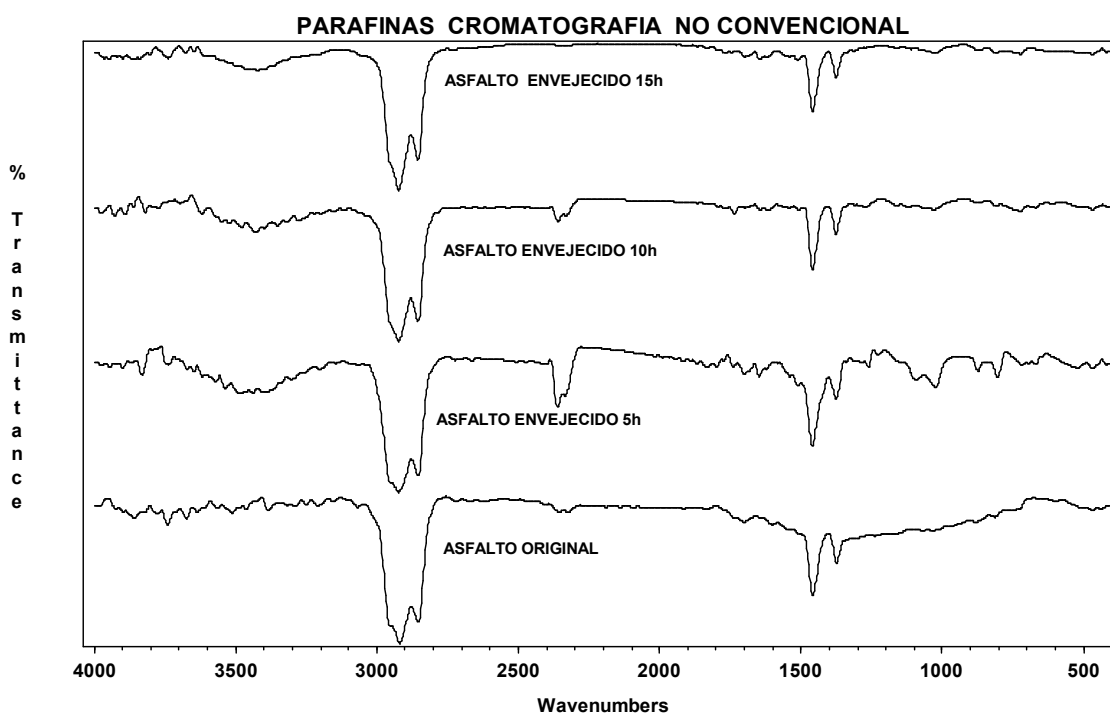


Figura 22. Espectros infrarrojo de las parafinas obtenidas por el método cromatográfico no convencional.

**Tabla 22. Absorciones más importantes de los espectros de las parafinas separadas mediante el método cromatográfico no convencional.**

VIBRACION	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
	A. ORIGINAL	A. E. 5h	A. E. 10h	A. E. 15h
Tensión asimétrica y simétrica C-H alcanos	2918 y 2853	2920 y 2855	2920 y 2853	2923 y 2854
Deformación asimétrica Y simétrica C-H alcanos	1458 y 1374	1459 y 1373	1459 y 1376	1458 y 1375
Deformación de balanceo C-H	720	720	720	720

- Se aprecian absorciones en 3500-3390 cm<sup>-1</sup>, características de grupos –OH, se deben a la humedad recogida del medio. La intensidad de dicha banda es menor en el espectro de asfalto original y aumenta ligeramente en los espectros de asfalto envejecido 5 y 10 horas, pero disminuye en el de 15 horas.
- Los cuatro espectros presentan las típicas absorciones de un alcano alrededor de 2920 y 2850 cm<sup>-1</sup>, las cuales se atribuyen a tensión asimétrica y simétrica C-H de hidrocarburos saturados. En todos se conservan relativamente similares sus intensidades.
- El doblete cerca de 1460 y 1375 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a deformación asimétrica y simétrica C-H de alcanos, complementa a las anteriores.
- Cerca de 720 cm<sup>-1</sup> todos presentan un pico de baja intensidad, el cual se debe a deformación de balanceo C-H. De acuerdo a la información registrada en la sección 3.5.1, la ubicación de estas bandas sirve para determinar el número de metilenos, por lo tanto, se presume que el número de metilenos que conforman parte de la molécula es alrededor de cuatro.

Se presentan en estos espectros las bandas características de un alcano, estos resultados concuerdan con los datos reportados en la tabla 19 (sección 3.5.1).

Los espectros ultravioleta y visible de la fracción de los saturados obtenidos por el método cromatográfico no convencional se aprecian en la figura 23 y la tabla 23 contiene los datos de las absorciones máximas que presentan estos espectros.

**Tabla 23. Absorciones máximas en el ultravioleta-visible de los compuestos saturados separados con adsorbentes no convencionales.**

ESPECTRO UV-VIS DE:	ABSORCIONES (nm)
ASFALTO ORIGINAL	325, 352
ASFALTO ENVEJECIDO 5 h	334
ASFALTO ENVEJECIDO 10 h	350
ASFALTO ENVEJECIDO 15 h	334

Se observa que los tres espectros de los asfaltos envejecidos a 5, 10 y 15 horas solo presentan una banda de absorción, mientras el espectro del asfalto original presenta dos absorciones. Todas estas se encuentran a longitudes de onda no características de los compuestos saturados.

En la sección 3.5.1.1 se mencionó que los hidrocarburos saturados solo tienen enlaces sencillos, los cuales están constituidos por electrones sigma ( $\sigma$ ) y que, por lo tanto, las únicas transiciones que pueden presentar son las de tipo  $\sigma \rightarrow \sigma^*$  (ubicadas alrededor de 150 nm), pero que la presencia de heteroátomos como nitrógeno y oxígeno, tienen el efecto de producir transiciones de tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ , que requiere de menor energía, y por ello las absorciones pueden desplazarse a longitudes de onda mayores. Si a esto se suma la presencia de cadenas alifáticas mas largas y la formación de estructuras cíclicas o ramificadas, el efecto es aumentar la longitud de onda de la absorción, es decir, ocurre un desplazamiento batocrómico causado por los sustituyentes. En el asfalto envejecido es probable que ocurran reacciones que oxidan y que cambian la estructura de las moléculas saturadas, ocasionando así el efecto explicado.

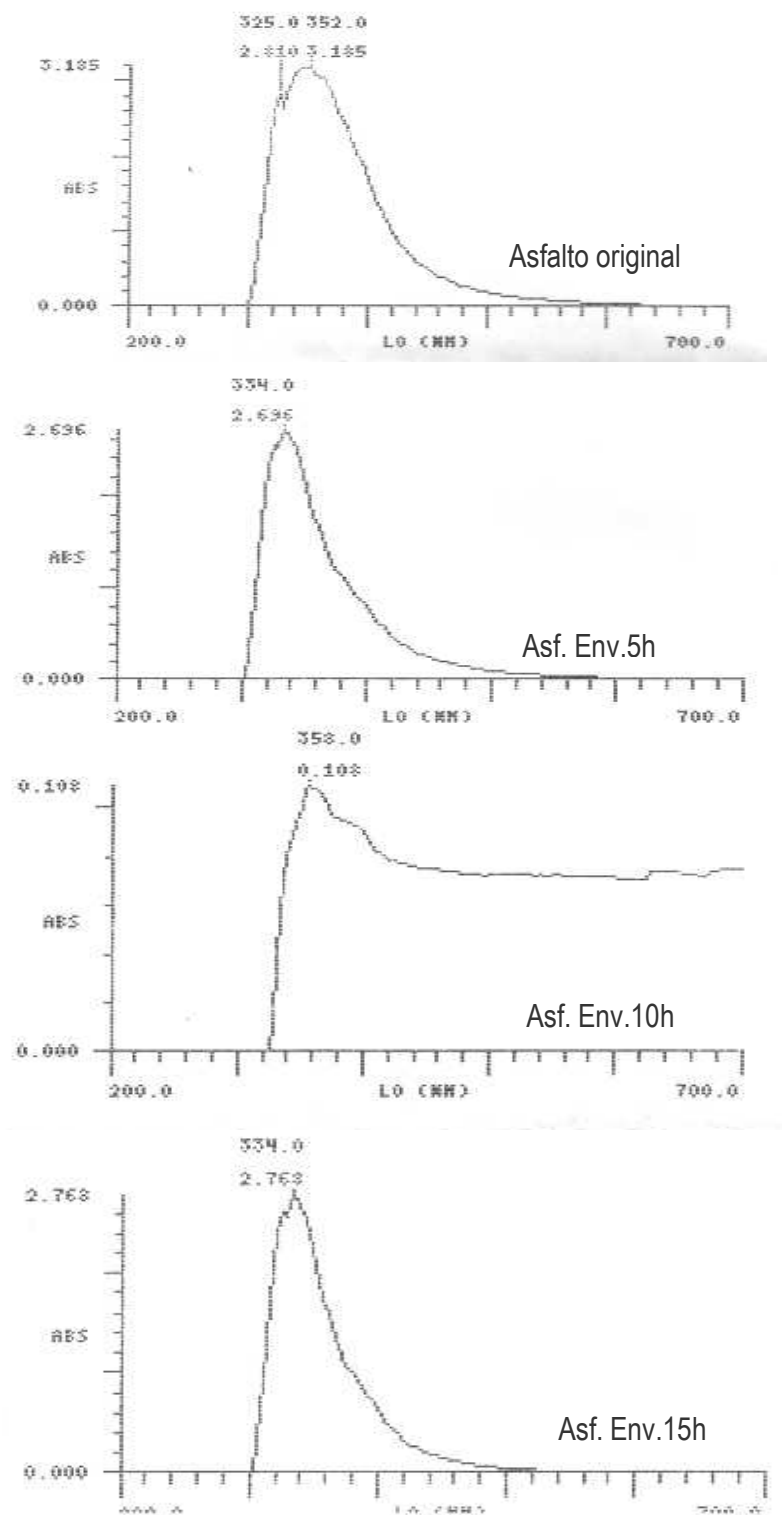


Figura 23. Espectros UV-VIS de saturados separados mediante cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales

### 3.5.2 ANÁLISIS DE ESPECTROS IR Y UV-VIS DE COMPUESTOS AROMÁTICOS.

La fracción obtenida mediante la adición de tolueno a la columna de silica gel y a la columna de ripio de fique, la que contiene los compuestos aromáticos no bencenoides tales como piridina, pirrol, quinolina e indol, entre otros, con presencia de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno o azufre.

En la tabla 24 se encuentran consignadas las absorciones más comunes que presentan estos compuestos en un espectro infrarrojo.

Tabla 24. Absorciones más comunes presentadas por los compuestos aromáticos en un espectro infrarrojo.

FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )	VIBRACION
3500-3220	Tensión N-H heteroaromático
3400 (ancha)	Quinolinas
3000-2850	Tensión C-H hidrocarburos alifáticos.
1600-1350	Tensión del anillo (esqueletales) 4 picos = piridina, 2-4 picos = pirrol
900-650	Deformación de abanico N-H (fuera del plano)
< 604	Porfirina- M (M = V, Fe, Cu, Ni)

#### 3.5.2.1. Espectros infrarrojo y ultravioleta de compuestos aromáticos obtenidos por el método cromatográfico convencional

La tabla 25 resume las absorciones más representativas encontradas en los espectros de la figura 24.

- El espectro del asfalto original muestra bandas características relacionadas con las encontradas en la tabla 24, además de dos bandas cercanas a  $3380$  y  $3320\text{ cm}^{-1}$  debidas a tensión N-H heteroaromático.
- En los espectros de asfalto envejecido 5 y 15 también se presentan las dos bandas agudas cerca de  $3380$  y  $3320\text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a tensión N-H heteroaromático, donde la de mayor frecuencia es representativa de las quinolinas.

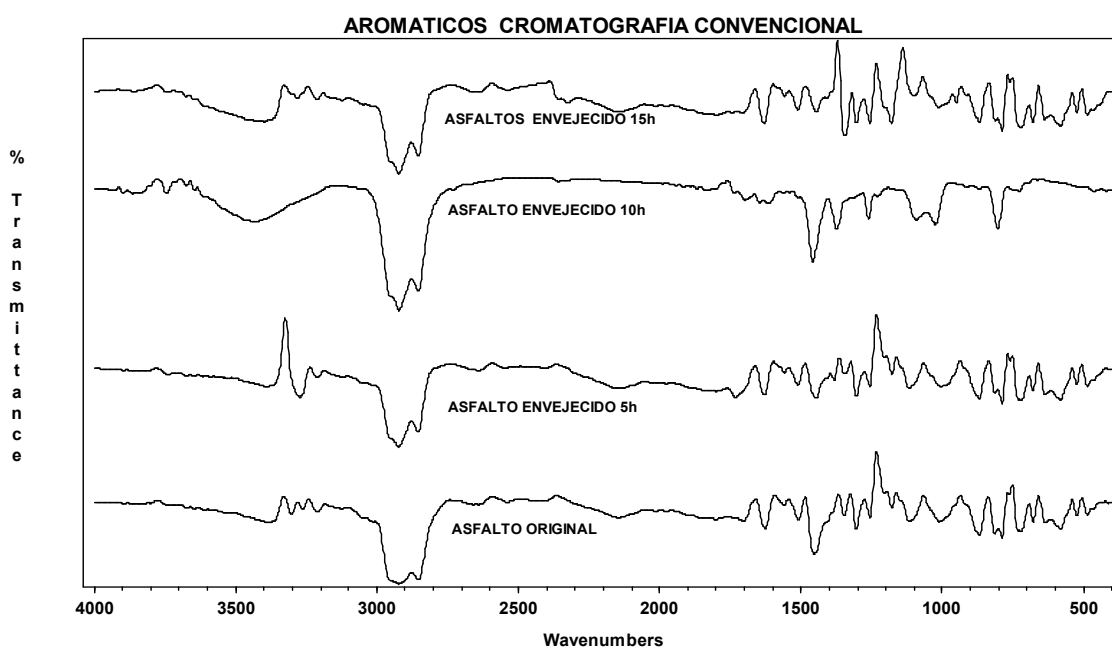


Figura 24. Espectros infrarrojos de los compuestos aromáticos obtenidos por cromatografía convencional.

Tabla 25. Absorciones compuestos aromáticos cromatografía convencional.

VIBRACION	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
	A. ORIGINAL	A. E. 5h	A. E. 10h	A. E. 15h
Tensión N-H heteroaromáticos	3300	3280	3450	3280
Quinolína	3380	3380		3380
Tensión asimétrica y simétrica	2922 y	2921	2920	2920
C-H alcanos	2854	2853	2852	2854
C=C y C=N (esqueletales)	4 picos	4 picos	2 picos	4 picos
Porfirina - M	597	600		600

- Para la muestra de asfalto envejecido 10 horas el espectro cambia en esta región donde se observa una banda un poco ancha, que corresponde al grupo OH (probablemente se deba a humedad del medio), la cual solapa a aquellas que son típicas del enlace N-H y que están en esa misma región.
- Se presentan vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H características de alcanos alrededor de 2920 y 2850 cm<sup>-1</sup> en todos los espectros. La de mayor intensidad es la del asfalto envejecido a 10 horas.
- Es común en este tipo de espectros encontrar 4 bandas en la región entre 1600 y 1380 cm<sup>-1</sup> atribuidas a las bases nitrogenadas, especialmente a la piridina. En los espectros analizados se encuentran las cuatro absorciones (excepto en el de asfalto envejecido 10 horas, donde solo aparecen dos picos, característico de anillos pirrólicos) y se deben a enlaces C=C y C=N (bandas esqueletales).
- Por debajo de 604 cm<sup>-1</sup> se producen las vibraciones porfirina-M. En los espectros de asfalto original y envejecido 5 y 15 horas se aprecia un pico próximo a 600 cm<sup>-1</sup>, el cual se puede atribuir a esta vibración.
- Donde más se aprecian efectos de transición (cambios) es en el espectro de asfalto envejecido 10 horas; desaparecen dos de las 4 bandas características de

deformaciones C=C y C=N de compuestos heteroaromáticos de nitrógeno (piridina), ubicadas entre 1600 y 1380  $\text{cm}^{-1}$ . También en este desaparecen casi totalmente las bandas entre 1400 y 1000  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponde a tensión C-N. Esto puede indicar la formación de nuevos compuestos y/o cambios de estructura.

En cuanto a los **espectros UV- Vis** de la fracción aromáticos obtenida por cromatografía convencional, y que se encuentran en la figura 25, los espectros presentan las absorciones enumeradas en la tabla 26.

**Tabla 26. Absorciones de los espectros UV- Vis de los compuestos aromáticos obtenidos por cromatografía convencional.**

MUESTRA	ABSORCIONES (nm)
ASFALTO ORIGINAL	265, 320, 361, 430
ASFALTO ENVEJECIDO 5 h	271, 325
ASFALTO ENVEJECIDO 10 h	262, 322
ASFALTO ENVEJECIDO 15 h	229, 325

Se observa en todos una banda en el rango entre 322 y 328 nm, que para todos los casos, es la máxima absorción. Los compuestos aromáticos esperados son sistemas de anillos aromáticos no bencenoides con heteroátomos como nitrógeno y dobles enlaces conjugados; estos sistemas anulares pueden encontrarse fusionados de manera que forman una serie de macromoléculas, lo que hace que las absorciones en la región ultravioleta se desplacen a mayores longitudes de onda, debido a que la presencia de dobles enlaces conjugados produce transiciones de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , las cuales requieren de menor energía.

Si se observa un espectro ultravioleta de un sistema aromático polinuclear, por ejemplo, del tipo del antraceno, puede verse que en él existen dos, tres o mas bandas, a longitudes de onda incluso mayores a 300 nm; esto se debe a que dichos anillos tan conjugados sufren transiciones tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , las cuales provocan absorciones en el rango



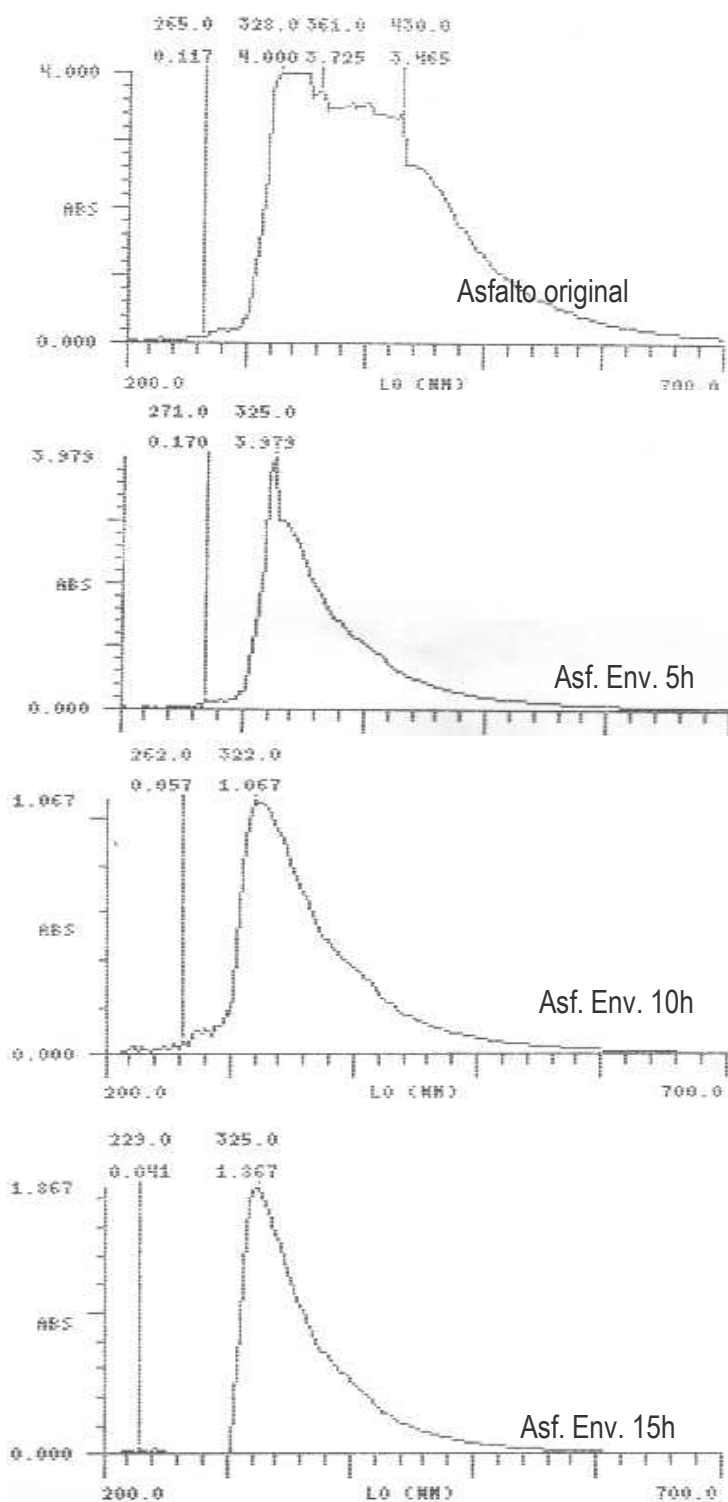


Figura 25. Espectros UV-VIS de aromaticos separados mediante cromatografia de columna con adsorbentes convencionales

entre 240 y 280 nm, pero además la presencia de heteroátomos, con transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ , produce desplazamientos a longitudes de onda más largas, y si a esto se suma el efecto de los grupos cromóforos, las bandas aparecerán aun más desplazadas hacia mayores longitudes de onda.

Por lo general, el tolueno presenta dos bandas a 218 y 262 nm (bandas E<sub>2</sub> y B); este fue el solvente utilizado para separar por cromatografía de columna a esta fracción de aromáticos, pero además, se empleó como solvente para obtener los espectros UV de dichos compuestos **(15)**.

Observando los cuatro espectros correspondientes a la fracción de aromáticos de las muestras de asfalto original y asfalto envejecido a 5, 10 y 15 horas a temperatura constante de 163°C, separados por el método convencional, se puede ver que los espectros de las tres primeras muestras anteriormente mencionadas, presentan una banda cerca del rango de absorción del solvente, mientras que el espectro de la última muestra no presenta dicha banda en ese rango, sino en una longitud de onda inferior (229 nm); posiblemente la absorción registrada no se deba al solvente sino a la presencia de un compuesto formado como consecuencia del envejecimiento.

La longitud de onda máxima en todos está ubicada entre 322 y 328 nm y corresponde al compuesto que, en su mayoría, compone a esta fracción, el cual debe ser un conglomerado de varios anillos aromáticos, con múltiples enlaces insaturados conjugados, los cuales son los responsables de la absorción a esa longitud de onda tan alta, ubicada en el ultravioleta cercano. También se debe tener en cuenta que, la presencia de los heteroátomos como nitrógeno, oxígeno (grupo carbonilo) y azufre (grupo sulfóxido) que conforman grupos cromóforos con transiciones  $n \rightarrow \pi^*$ , producen desplazamiento batocrómico.

En el espectro ultravioleta del asfalto original presenta dos absorciones adicionales a 361 y 430 nm, las cuales se deben a la presencia de compuestos similares a los ya mencionados, pero con más insaturaciones y también posiblemente presenta grupos cromóforos que provocan desplazamiento de la absorción hacia el visible; el envejecimiento produce la volatilización de los aromáticos, la ruptura de enlaces y la

formación de otros nuevos compuestos (como por ejemplo hidrocarburos saturados), lo cual reduce su cantidad y modifica su estructura; por tal razón dichas bandas no aparecen en los espectros de las otras muestras de asfaltos envejecidos a 5, 10 y 15 horas.

### 3.5.2.2. Espectros infrarrojo y ultravioleta de compuestos aromáticos obtenidos por el método cromatográfico no convencional

Al realizar la desorción de la columna de ripio de fique utilizando tolueno (de la misma manera como se procedió con la columna de silica gel), se obtuvieron las fracciones correspondientes a los aromáticos. En la figura 26 se encuentran los espectros infrarrojos correspondientes a estos compuestos y en la tabla 27 se resumen las absorciones encontradas en ellos.

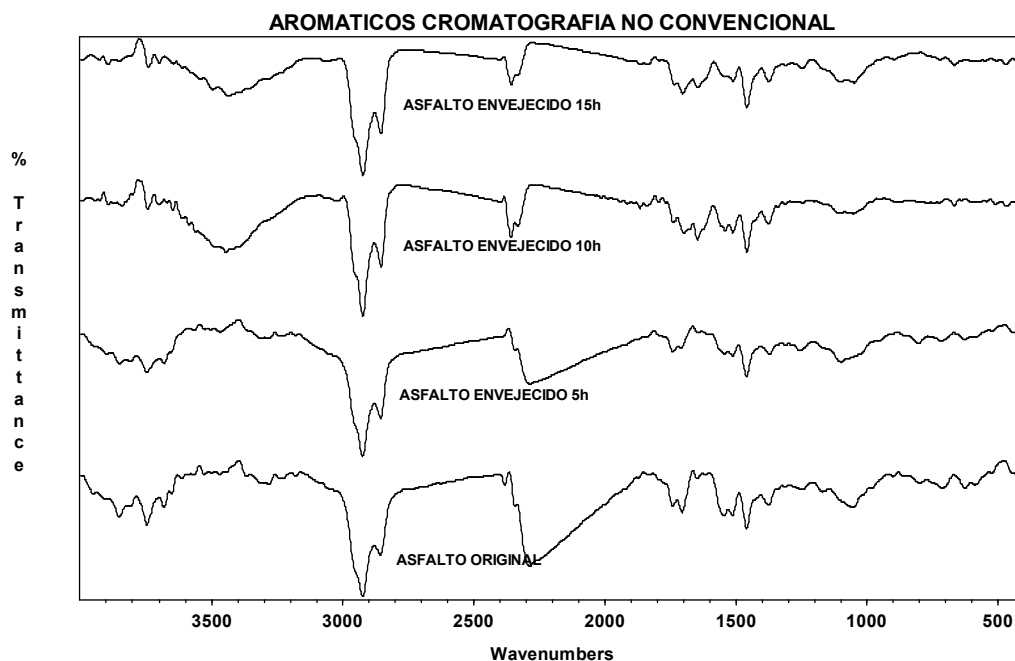


Figura 26. Espectros infrarrojos de los compuestos aromáticos obtenidos por cromatografía no convencional.

- Los espectros de asfalto original y envejecido 5 horas presentan dos bandas pequeñas, una alrededor de  $3380\text{ cm}^{-1}$  y otra cercana a  $3300\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se pueden atribuir a tensión N-H, y la primera en especial a las quinolinas. Los otros espectros de las muestras de asfalto envejecido 10 y 15 horas presentan una banda ancha a  $3450\text{ cm}^{-1}$  que, por sus características, se puede asignar al grupo  $-\text{OH}$  y se debe posiblemente a humedad del medio.
- En todos los espectros se puede observar una banda incipiente entre  $3100$  y  $3000\text{ cm}^{-1}$ , el cual corresponde a tensión C-H de compuestos heteroaromáticos como piridina y pirrol.

Tabla 27. Absorciones compuestos aromáticos cromatografía no convencional.

VIBRACION	FRECUENCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )			
	A. ORIGINAL	A. E. 5h	A. E. 10h	A. E. 15h
Tensión N-H heteroaromáticos	3300	3300	3450 (ancha)	3280 (ancha)
Quinolina	3380	3380		
Tensión asimétrica y simétrica	2910 y	2910	2910	2910
C-H alcanos	2850	2850	2850	2850
C=C y C=N (esqueletales)	4 picos	4 picos	4 picos	4 picos
Porfirina - M	597	No	No	No

- Aparecen dos absorciones cerca de  $2920$  y  $2840\text{ cm}^{-1}$ , típicas de tensión asimétrica y simétrica C-H en alcanos.
- Los espectros presentan cuatro bandas entre  $1650$  y  $1300\text{ cm}^{-1}$ , estas se atribuyen a vibraciones C=C y C=N (vibraciones esqueletales) en compuestos heteroaromáticos como piridina.
- Se aprecian dos bandas pequeñas entre  $1750$  y  $1700\text{ cm}^{-1}$ ; son características del grupo C=O, el cual se espera que aparezca a causa del envejecimiento. Se observa que enseguida de esta banda en el espectro de asfalto envejecido 10 y 15 horas, comienza a

aparecer una absorción cerca de  $1650\text{ cm}^{-1}$ , que posiblemente corresponde al mismo grupo funcional.

- En el espectro del asfalto original aparece una banda muy débil por debajo de  $604\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a vibraciones porfirina-M, mientras que en los espectros de asfaltos envejecidos 5, 10 y 15 horas esta banda prácticamente no se observa.
- Se encuentra en todos los espectros un pico ensanchado entre  $1100$  y  $1000\text{ cm}^{-1}$ , corresponde a vibraciones C-N.

Los datos de las absorciones de los **espectros UV- VIS de los aromáticos** obtenidos por el método no convencional se encuentran en la tabla 28 y dichos espectros pueden verse en la figura 27.

Tabla 28. Absorciones de los espectros UV- Vis de los compuestos aromáticos obtenidos por cromatografía no convencional.

MUESTRA	ABSORCIONES (nm)
ASFALTO ORIGINAL	247, 340
ASFALTO ENVEJECIDO 5 h	247, 322
ASFALTO ENVEJECIDO 10 h	262, 322
ASFALTO ENVEJECIDO 15 h	271, 320

En los cuatro espectros UV-Vis, el máximo corresponde a la segunda banda. Para el caso del espectro del asfalto original, dicha absorción esta ubicada a  $340\text{ nm}$ , debido a que la fracción esta compuesta por anillos aromáticos no bencenoides que presentan conjugaciones; este tipo de moléculas presentan transiciones  $\pi \rightarrow \pi^*$ , y la presencia de grupos cromóforos (por ejemplo C=O y C=S) puede ser también la causa de que la absorción esté a mayor longitud de onda.

En los tres espectros restantes, la longitud de onda del máximo de absorción disminuye a un rango menor, como puede observarse en la figura 27 y en la tabla 28. Hay que recordar que el envejecimiento aunque provoca la oxidación del asfalto y facilita la formación de compuestos carbonílicos y sulfóxidos, produce la volatilización de los

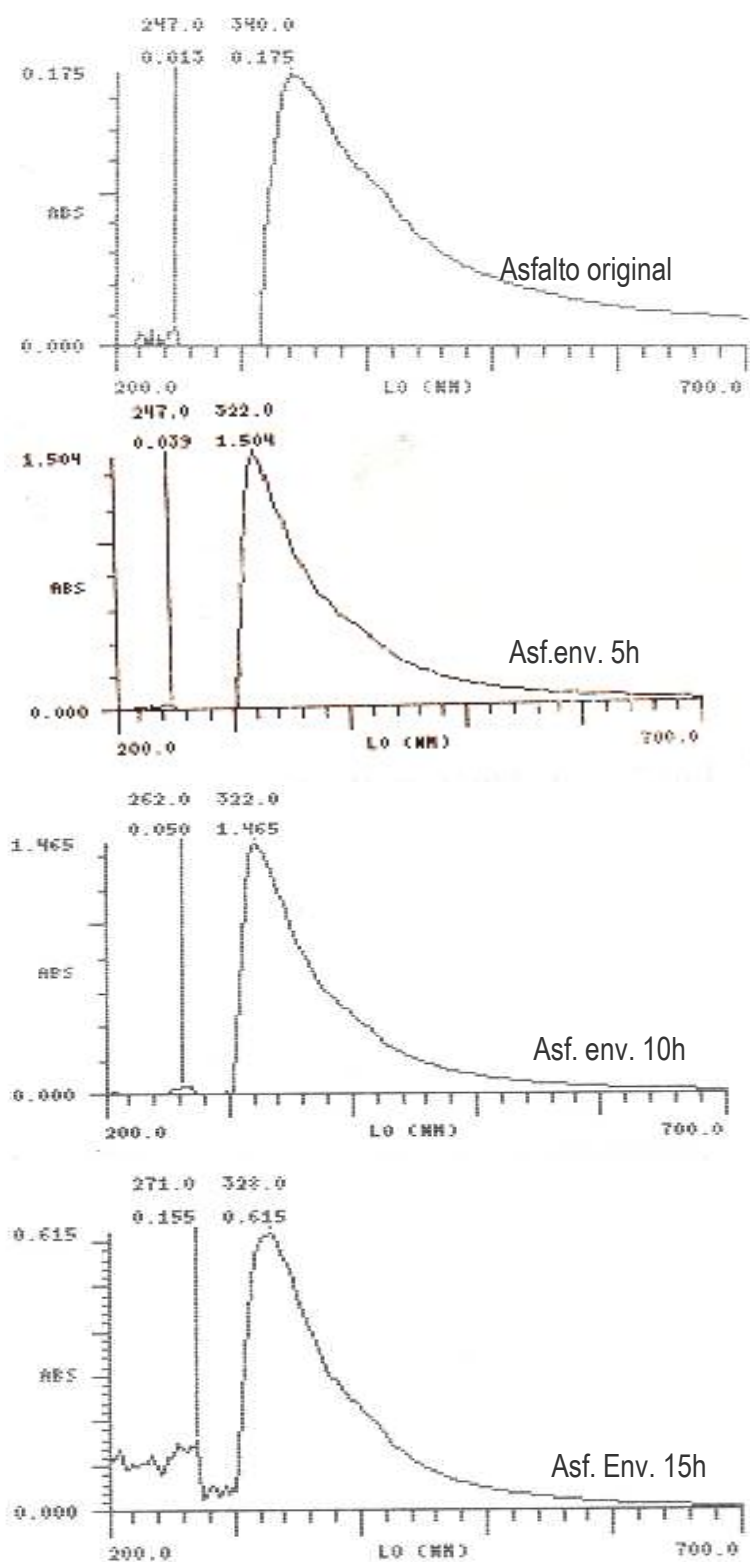


Figura 27. Espectros UV-VIS de aromaticos separados mediante cromatografia de columna con adsorbentes no convencionales

compuestos aromáticos, los cuales por el calentamiento, sufren rupturas en sus enlaces, produciéndose compuestos mas ligeros y susceptibles de evaporarse por acción de la temperatura, de modo que si se disminuye la cantidad de los anillos aromáticos puede ocurrir un desplazamiento hipsocrómico.

Los espectros del asfalto original y envejecido 5 horas presentan una banda en 247 nm, mientras los espectros de asfaltos envejecidos 10 y 15 horas presentan bandas en 262 y 271 nm respectivamente. En los dos últimos casos, se puede atribuir dicha absorción al solvente, ya que el tolueno absorbe a 262 nm. Sin embargo en los primeros casos la banda en cuestión se puede explicar a la acción de las moléculas aromáticas que conforman la fracción, pero que absorben a longitudes de onda menores. Existe además una diferencia entre los espectros UV-vis de los aromáticos obtenidos del asfalto original y separados por el método convencional y no convencional. En el primero se presentan cuatro bandas en 265, 328, 365 y 430 nm, mientras en el segundo solo se presentan dos bandas en 247 y 340 nm. Esto puede deberse a impurezas que presenta la primera fracción, lo que ocasiona absorciones en longitudes de onda diferentes para ambos casos. Tales impurezas pueden presentarse como consecuencia de los procesos de separación y además a la oxidación y el envejecimiento que ocurre en el asfalto con el paso del tiempo.

### **3.5.3 ANÁLISIS DE ESPECTROS IR Y UV-VIS DE RESINAS**

Las resinas están conformados por ácidos orgánicos derivados del hidroxitolueno y el fenol, cresol y xilenol, entre otros, presentes en el asfalto, de manera que constituyen los *ácidos cresílicos*. El aspecto de esta fracción es resinoso y pesado (debido a la formación de estructuras por fusión de estos anillos). Su aromaticidad es baja si se las compara con los asfaltenos. Cada resina tiene anillos aromáticos condensados ligados a cadenas de hidrocarburos saturados y anillos nafténicos y conectados con anillos en cadena. Durante el proceso cromatográfico son retenidas en la columna empaquetada con arcilla, por ello, para su desorción, se adiciona una mezcla tolueno / acetona 1:1.

Las bandas que se esperan encontrar en un espectro infrarrojo de resinas se resumen en la tabla 29.

Tabla 29. Asignaciones típicas de resinas en la región del infrarrojo (4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ).

FRECUENCIA ( $\text{cm}^{-1}$ )	VIBRACION
3500-3200	Tensión OH (banda ancha)
3100-3000	Tensión C-H aromático
3000-2850	Tensión C-H hidrocarburos alifáticos.
1260-1000	Tensión C-O
1560 y 1480	Tensión C=C (anular)
765-600	Deformación C-H fuera del plano
685	Deformación C=C fuera del plano
650	Deformación O-H fuera del plano

Observando los espectros (figura 28) de resinas obtenidas tanto por el método convencional como por el no convencional se pueden apreciar sus similitudes.

#### ☞ Resinas obtenidas por el método convencional

En los cuatro primeros espectros de la figura 28 pueden observarse las siguientes bandas:

- Entre 3500 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  todos los espectros presentan una absorción ancha, la cual indica la presencia del grupo hidroxilo.
- En los cuatro espectros se aprecia una banda aguda en 3290  $\text{cm}^{-1}$  (de menor intensidad en el asfalto envejecido 5 horas), que puede atribuirse a tensión N-H.
- En 2925 y 2850  $\text{cm}^{-1}$  se observan dos absorciones características de tensión C-H de alcanos. La intensidad de estas bandas disminuye con el tiempo de envejecimiento de la muestra.



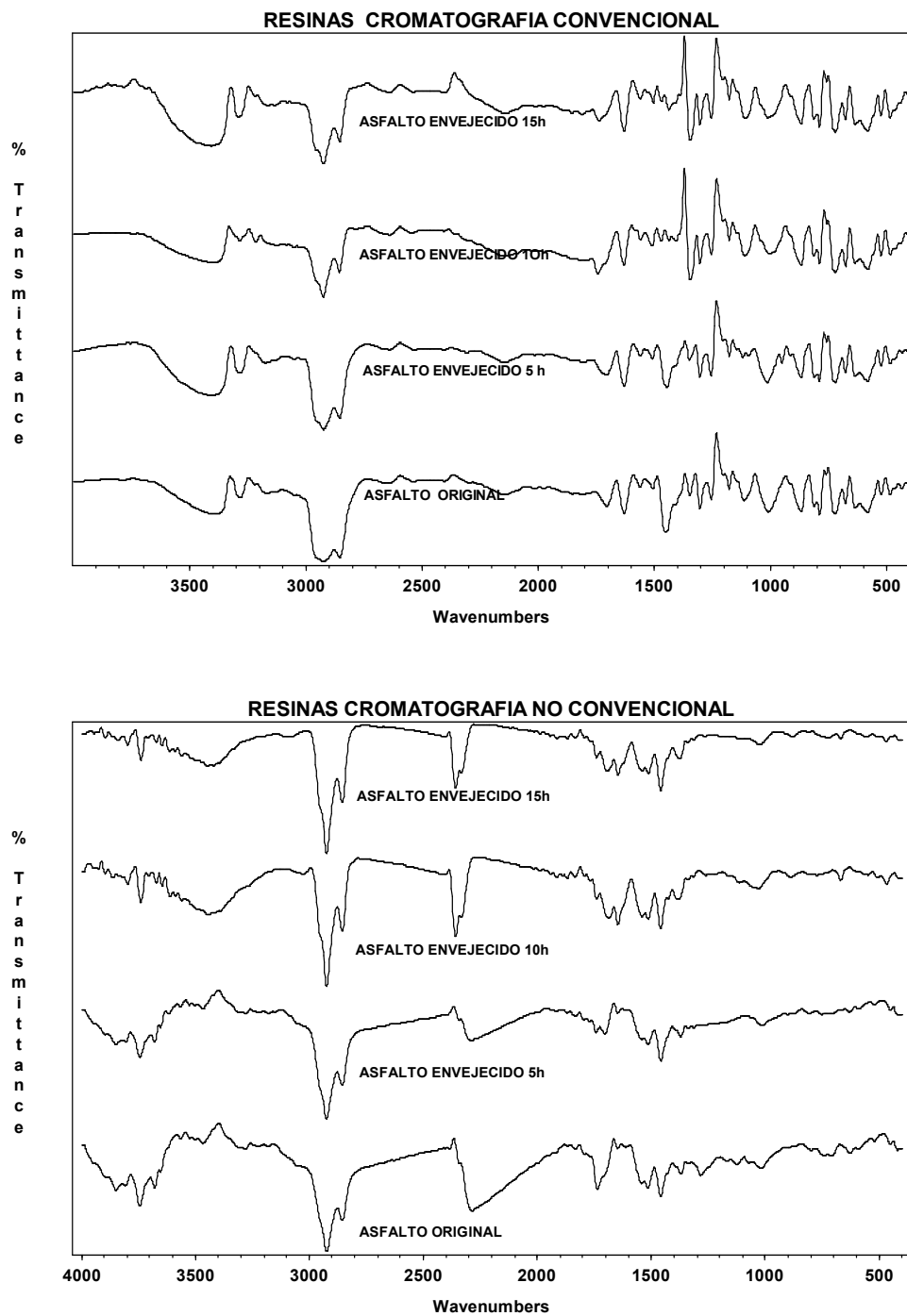


Figura 28. Espectros infrarrojos de las resinas obtenidas por los métodos convencional y no convencional.

- Entre 3100 y 3300  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia un hombro incipiente en los espectros de asfalto original y envejecido 5 horas, este puede asignarse a tensión C-H de hidrocarburos aromaticos.
- Estos cuatro espectros presentan bandas entre 1750 y 1700  $\text{cm}^{-1}$ , debidas a C=O.
- Puede observarse en todos un pico muy pequeño en 1560  $\text{cm}^{-1}$  y otro alrededor de 1500-1480  $\text{cm}^{-1}$ , ambas absorciones se deben a la tensión anular C=C. Dichas bandas tienden a desaparecer con el envejecimiento progresivo del asfalto. La banda ubicada cerca de 1480  $\text{cm}^{-1}$  puede estar solapada por la correspondiente vibración de deformación asimétrica C-H de grupos  $\text{CH}_2$  y  $\text{CH}_3$ . En 1375  $\text{cm}^{-1}$  se encuentra un pico que se atribuye a deformación OH (de fenoles y alcoholes), el cual aumenta su intensidad en los espectros de 10 y 15 horas de envejecimiento.
- En los 4 espectros se observa una banda pequeña pero ancha alrededor de 1020  $\text{cm}^{-1}$ , la cual se asigna a tensión C-O.
- En los espectros de asfalto original y envejecido 10 y 15 horas se presenta una banda en 745  $\text{cm}^{-1}$  debida a deformación C-H fuera del plano. Igualmente en 685  $\text{cm}^{-1}$  hay otra banda débil que corresponde a la deformación C=C fuera del plano, mientras un pico debil en 650  $\text{cm}^{-1}$  se atribuye a deformación OH fuera del plano.

La tabla 30 contiene un resumen de los datos vibracionales y sus respectivas asignaciones para los espectros de las resinas extraidas con el metodo cromatografico convencional.

Tabla 30. Datos vibracionales y asignaciones para los espectros de las resinas extraídas con el método cromatográfico convencional.

VIBRACION	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
	A. ORIGINAL	A.E. 5 h	A.E. 10 h	A.E. 15 h
Tensión OH (banda ancha)	3380	3380	3380	3420
Tensión C-H aromático	Hombro 3080	Hombro 3080	No	No
Tensión C-H alcanos	2920, 2850	2925, 2850	2925, 2850	2925, 2850
Tensión anular C=C	1560, 1480	1560, 1480	1560, 1480	1560, 1480
Tensión C-O	1020	1020	1020	1020
Deformación C-H fuera del plano	745	745	745	745
Deformación C=C fuera del plano	685	685	685	685
Deformación O-H fuera del plano	650	650	650	650

En seguida se analizan los **espectros UV-Vis** de las resinas separadas por el método convencional. Los datos de las absorciones se reportan en la tabla 31, mientras en la figura 29 se encuentran dichos espectros.

Tabla 31. Absorciones de los espectros UV- Vis de las resinas obtenidas por cromatografía convencional.

MUESTRA	ABSORCIONES (nm)
ASFALTO ORIGINAL	262, 325
ASFALTO ENVEJECIDO 5 h	322
ASFALTO ENVEJECIDO 10 h	271, 340
ASFALTO ENVEJECIDO 15 h	271, 304, 346

En el espectro de la muestra de asfalto envejecido 5 horas presenta solo una absorción, carece de la banda ubicada por debajo de 280 nm, mientras en los otros espectros si se encuentra una banda alrededor de 262 nm, la cual se puede atribuir al solvente: mezcla tolueno / acetona 1:1 (recordar que anteriormente se menciona que el tolueno presenta una banda de absorción en 262 nm, y la acetona presenta absorción a 279 nm).

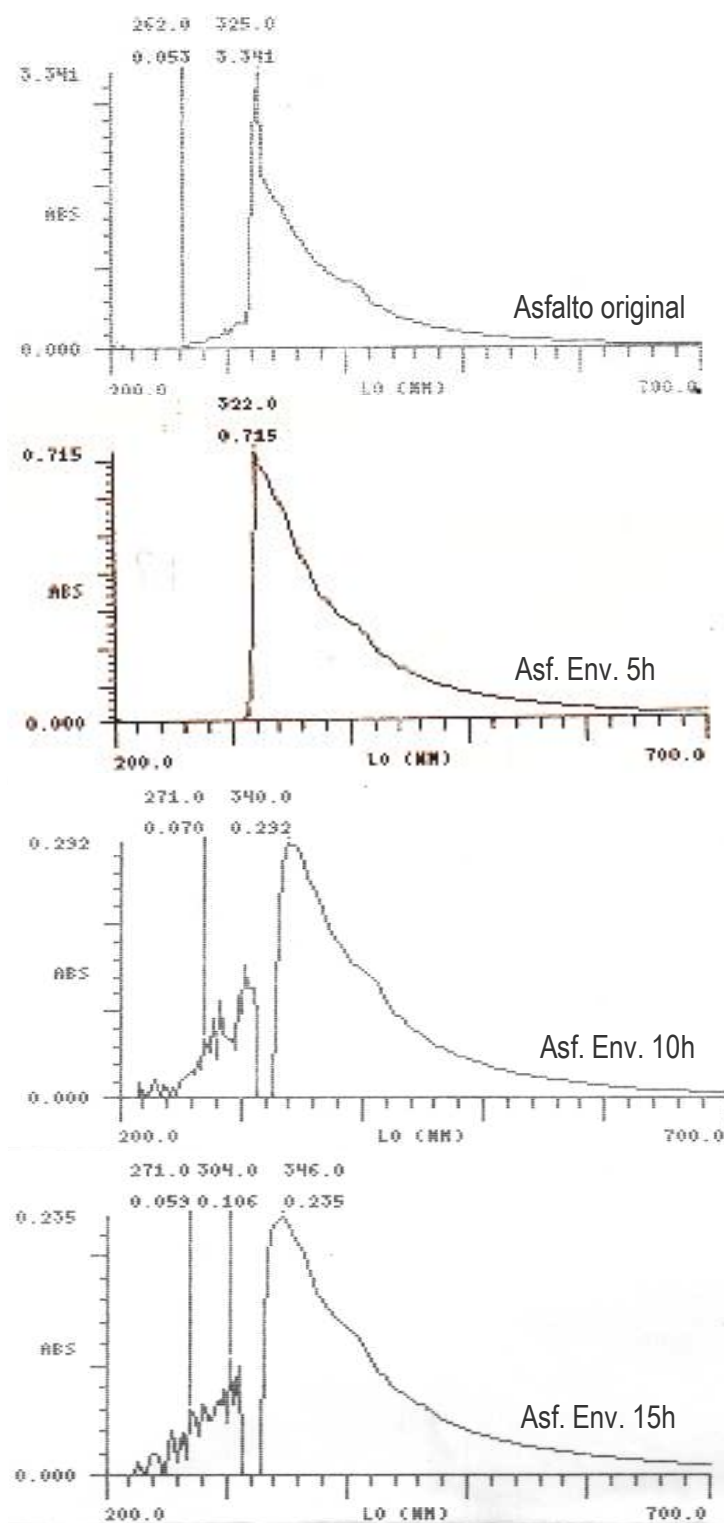


Figura 29. Espectros UV-VIS de resinas separadas mediante cromatografía de columna con adsorbentes convencionales

Las resinas son polímeros que presentan aromaticidad ya que están compuestas entre otros, por los ácidos cresílicos, los cuales son derivados de compuestos como fenol, cresol y xilenol, constituidos estos por anillos aromáticos con sustituyentes como hidroxilo y metilo. Sin embargo, el grado de aromaticidad de las resinas es menor si se comparan con los asfaltenos; en todo caso, presentan transiciones de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , y los grupos cromóforos como  $-\text{OH}$ , presentan transiciones de tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ . Son dichas transiciones las que ocasionan absorciones a longitudes de onda superiores a 300 nm, como sucede con el espectro UV-VIS del asfalto original, en el cual se encuentra una banda en 325 nm.

El asfalto envejecido forma compuestos con grupos  $-\text{C}=\text{O}$ , los cuales provocan desplazamiento batocrómico, como ocurre en el espectro del asfalto envejecido a 10 horas; en el espectro de la muestra de asfalto envejecido a 15 horas se encuentra una banda adicional a 304 nm, ya que por ser la muestra más envejecida, presenta formación de nuevos enlaces y grupos funcionales, lo que modifica notablemente el tipo de transiciones que sufre la molécula y por lo tanto, las longitudes de onda a las cuales estas absorben.

#### Resinas separadas por cromatografía no convencional

Las asignaciones vibracionales de los espectros de las resinas separadas con el método cromatográfico no convencional se encuentran en la tabla 32.

Tabla 32. Datos vibracionales y asignaciones para los espectros de las resinas separadas con el metodo cromatografico no convencional.

VIBRACION	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
	A. ORIGINAL	A.E. 5 h	A.E. 10 h	A.E. 15 h
Tensión OH (banda ancha)	3470 (débil)	3470 (débil)	3450 (ancha)	3450 (ancha)
Tensión C-H aromático	3080 (débil)	3080 (débil)	3030 (débil)	3050 (débil)
Tensión C-H alcanos	2920, 2854	2920, 2850	2920, 2850	2920, 2853
Tensión anular C=C	1560, 1480	1560, 1480	1560, 1480	1560, 1480
Tensión C-O	1020	1020, débil	1020	1020
Deformación C-H fuera del plano	745	Muy débil	No	No
Deformación O-H fuera del plano	No	Muy débil	650	650

En los espectros infrarrojos de la figura 28 pueden observarse las siguientes absorciones:

- En el espectro del asfalto original y el envejecido a 5 horas se aprecia una banda pequeña y ancha en 3470 cm<sup>-1</sup> y otra en 3300 cm<sup>-1</sup>, mientras en los que corresponden a asfaltos envejecidos 10 y 15 horas se observa una absorción ancha entre 3500 y 3300 cm<sup>-1</sup>, estas pueden ser atribuidas a tensión del grupo hidroxilo (OH). También presentan los cuatro espectros, un hombro incipiente en la región entre 3100 y 3000 cm<sup>-1</sup>, típica de tensión C-H aromático.
- Se aprecian en los cuatro espectros absorciones características de tensión asimétrica y simétrica de enlaces C-H de hidrocarburos saturados, ubicadas en 2920 y 2860 cm<sup>-1</sup> respectivamente. La intensidad de estos picos tiende a aumentar con el tiempo de envejecimiento.
- Se observan bandas típicas de C=O entre 1750 y 1700 cm<sup>-1</sup>.
- También presentan un doblete en 1560 cm<sup>-1</sup> y un pico cerca de 1460 cm<sup>-1</sup>, debido a la tensión C-C del anillo. La intensidad de estas bandas es similar en todos los espectros.
- Igualmente puede apreciarse en los espectros un pico pequeño en 1375 cm<sup>-1</sup>, debida deformación O-H.
- En los 4 espectros se localiza una banda débil entre 1050 y 1000 cm<sup>-1</sup>, la cual corresponde a tensión C-O.

- Entre  $769$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  se puede ubicar una absorción (de mayor intensidad en el asfalto envejecido 5 horas) debido a deformación O-H fuera del plano.

Se pueden comparar los espectros de las resinas obtenidas por el método convencional y no convencional con el espectro de una resina natural como la que aparece en la figura 30.

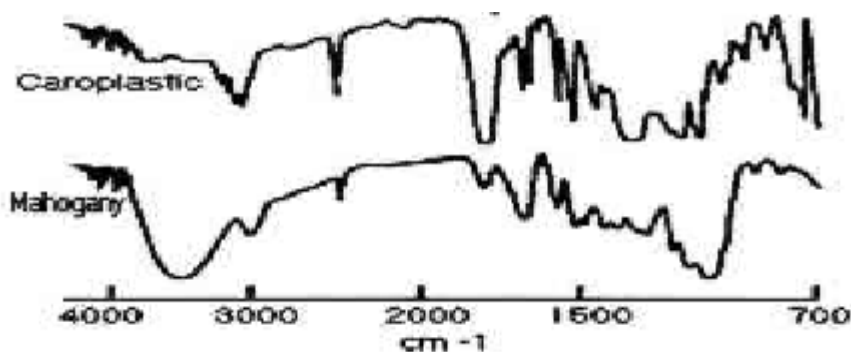


Figura 30. Espectros infrarrojos de una resina natural (1).

Al comparársete espectro infrarrojo, con el espectro de una resina obtenida de la separación de los componentes del asfalto mediante la norma ASTM D2007, se distinguen algunas similitudes, por ejemplo, una banda ancha en la región de  $3500\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$ , múltiples bandas en la región entre  $1800$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ , lo que permite deducir que los espectros analizados corresponden a compuestos de tipo resinoso.

En cuanto a los espectros UV-Vis de las resinas obtenidas por el método no convencional, en la tabla 33 se reportan los datos de las absorciones, y en la figura 31 se encuentran estos espectros UV-vis.

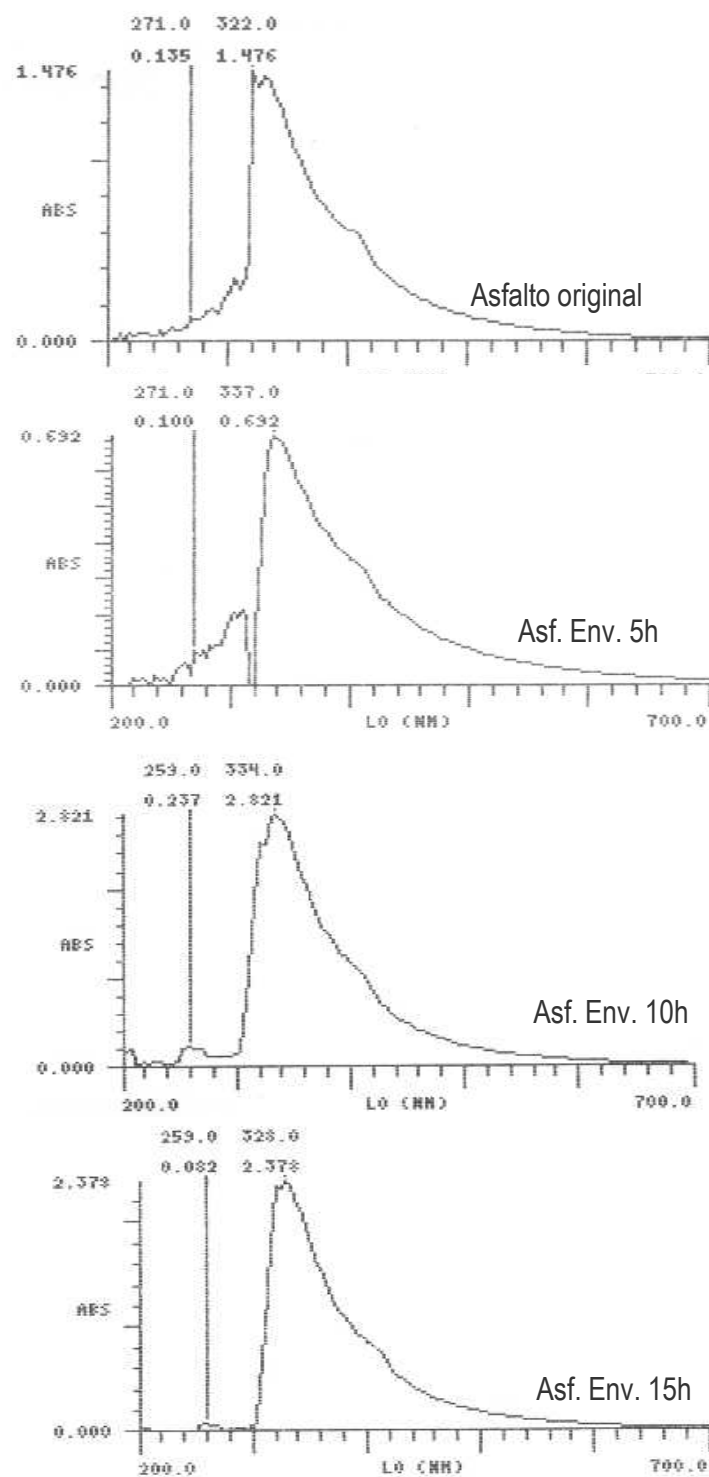


Figura 31. Espectros UV-VIS de resinas separadas mediante cromatografía de columna con adsorbentes no convencionales.



Tabla 33. Absorciones de los espectros UV- Vis de las resinas obtenidas por cromatografía no convencional.

MUESTRA	ABSORCIONES (nm)
ASFALTO ORIGINAL	271., 322
ASFALTO ENVEJECIDO 5 h	271, 337
ASFALTO ENVEJECIDO 10 h	253, 334
ASFALTO ENVEJECIDO 15 h	253, 328

Las resinas son polímeros que presentan aromaticidad ya que están compuestas por ácidos cresílicos derivados de fenol, cresol y xilenol. Debido a esta aromaticidad, las transiciones mas probables son de tipo  $\pi \rightarrow \pi^*$ , y la presencia de cromóforos como OH, hace que sufran transiciones tipo  $n \rightarrow \sigma^*$ , de este modo las absorciones tienden a desplazarse por encima de 300 nm.

Las primeras bandas pueden atribuirse a los solventes (tolueno y acetona), cuyas absorciones se presentan en rangos similares. Las segundas bandas pueden ser debidas a la aromaticidad de las resinas, cuyas conjugaciones de dobles enlaces provocan desplazamiento batocrómico, ayudado por el efecto de los sustituyentes.

Nota: El ripio de fique puede ser reutilizado, pero para ello debe pasar por un proceso de descontaminación (ya que ha sido utilizado y puede retener impurezas) para que no afecte análisis posteriores. Este proceso de purificación puede llegar a ser mas costoso y engorroso que si se toma nuevamente ripio de fique sin utilizar y se le practica el proceso de limpieza explicado en la sección 2.3.3. Pero para evitar que este ripio de fique sea desechado y vuelva a convertirse en un factor de contaminación, pueden buscarse otras aplicaciones prácticas, un ejemplo, utilizarlo como abono o incinerarlo para aplicación como puzolana mediante la adición de  $\text{Ca(OH)}_2$ , un buen cementante en la estabilización de suelos, proceso que no es objeto de este estudio. .La investigación sobre el ripio de fique se esta abriendo campo, y son muchas la aplicaciones que podrían proponerse para que los residuos del fique sea aprovechados y eviten generar un problema de impacto ambiental.

## 3.6 ANALISIS ESPECTROSCÓPICO DE ASFALTOS, ASFALTENOS Y MALTENOS

### 3.6.1 EL ASFALTO

El asfalto es una mezcla de compuestos organometálicos, esta constituido por diversas fracciones como: **hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos saturados, resinas, aceites**, además por una serie de elementos no deseables como **hierro, vanadio, cobre, níquel, calcio, sulfatos**, entre otros.

En la figura 2 (sección 1.4.1.4) se aprecia el esquema coloidal de la estructura del asfalto, formado por:

- **Asfaltenos:** compuestos insolubles en solventes orgánicos tales como n-pentano, . Están constituidos por anillos aromáticos polinucleares, los cuales se agrupan formando micelas (en suspensión) rodeadas por líquido intramicelar (medio de dispersión); son moléculas muy pesadas, las cuales se apiñan en capas y forman una estructura tipo cristal, en cuyo interior pueden encontrarse metales como vanadio, hierro o níquel. El contenido parafínico en ellos es muy bajo. La función de los asfaltenos es dar estructura al asfalto, siendo los responsables de su dureza.
- **Resinas:** son el líquido intramicelar que rodea a los asfaltenos, manteniéndolos dispersos. Están en una fase intermedia entre el núcleo y el líquido intermicelar. Se compone de aromáticos polares. Son mas ligeros que los asfaltenos, su función es aglutinante y adherente.
- **Aceites:** son compuestos aromáticos de nafta y componentes saturados. Son ligeros y predominan en el líquido intermicelar. Dan al asfalto la consistencia necesaria para hacerlos trabajables. (3)

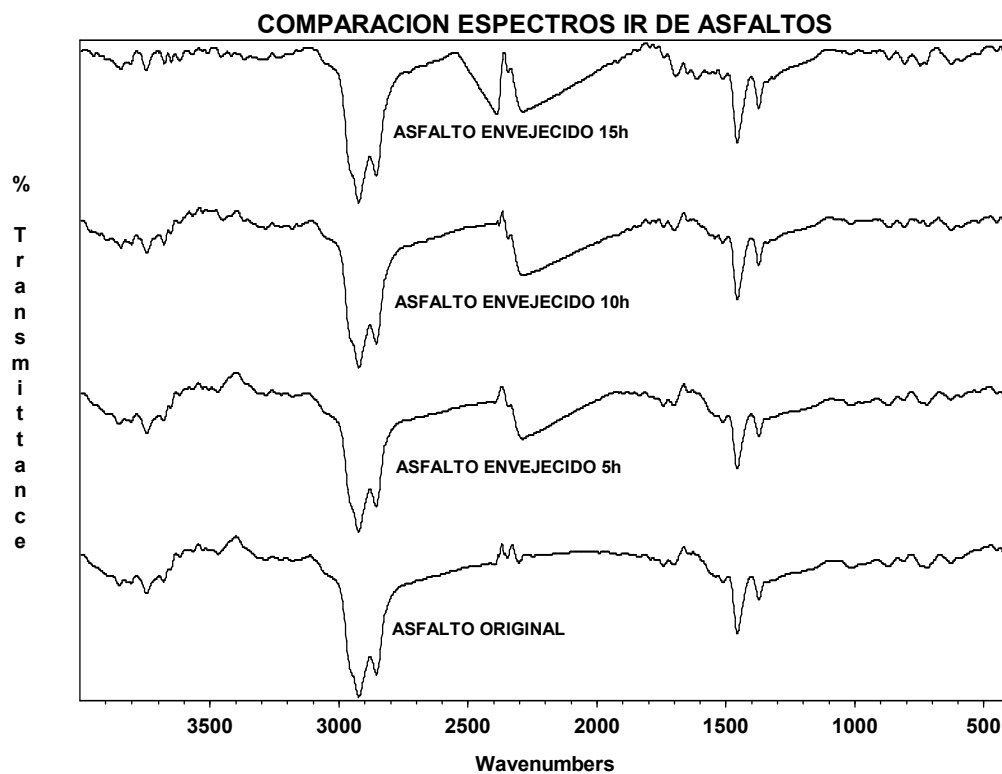
De estas características se puede decir que el asfalto presenta diversos grupos funcionales identificables, tales como:

- **Hidrocarburos saturados (parafinas):** grupos metilo y metileno.
- **Anillos aromáticos polares (ácidos cresílicos derivados de fenol, cresol o xilenol):** grupos hidroxilo, metilo e insaturaciones.
- **Hidrocarburos aromáticos no bencenoides (como las bases nitrogenadas pirrol, piridina, etc):** nitrógeno.
- **Compuestos organometalicos:** enlaces CO-M, donde CO = compuesto orgánico y M = metal, puede ser vanadio, níquel, hierro, cobre, etc.

La figura 32 permite apreciar los espectros obtenidos de las muestras de asfalto original y envejecido a temperatura constante de 163 ° C durante 5, 10 y 15 horas. Las absorciones mas representativas se resumen en la tabla 34

Tabla 34. Datos vibracionales de los espectros infrarrojos de asfaltos original y envejecidos a temperatura constante de 163° C durante 5, 10 y 15 horas.

VIBRACION	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
	A. ORIGINAL	A.E. 5 h	A.E. 10h	A.E. 15h
Tensión C-H alcanos	2920 y 2856	2924 y 2854	2922 y 2854	2924 y 2855
Deformación C-H alcanos	1456 y 1375	1456 y 1375	1460 y 1375	1460 y 1375
Tensión C-H aromáticos	3070	3070	3070	3070
Tensión C-C aromáticos	1511	1513	1515	1520
Sobretonos (aromáticos)	Si	Si	Si	Si
iones con azufre	1020	1020	1020	1020
Metales (Vanadio)	880-800	880-800	880-800	880-800
Tensión N-H	3470	3480	3470	3480
Deformación de balanceo C-H (hidrocarburos aromáticos y saturados)	750-700	750-700	750-700	750-700



**Figura 32. Espectros infrarrojos de asfaltos original y envejecidos a temperatura constante de 163° C durante 5, 10 y 15 horas.**

En ellos se pueden distinguir las siguientes características:

- Se aprecian en todos, bandas típicas de hidrocarburos alifático, ubicados cerca de las siguientes regiones:

- ✓ 2920  $\text{cm}^{-1}$ , tensión asimétrica C-H ( $\text{CH}_2$ )
- ✓ 2850  $\text{cm}^{-1}$ , tensión simétrica C-H ( $\text{CH}_2$ )
- ✓ 1460  $\text{cm}^{-1}$ , deformación asimétrica C-H ( $\text{CH}_3$ )
- ✓ 1375  $\text{cm}^{-1}$ , deformación simétrica C-H ( $\text{CH}_3$ )
- ✓ 730  $\text{cm}^{-1}$ , deformación de balanceo C-H ( $\text{CH}_2$ )

- Hay un hombro incipiente en todos los espectros, localizado cerca de  $3060\text{ cm}^{-1}$ , se debe a tensión C-H de aromáticos; este se complementa con la absorción débil entre  $1550$  y  $1500\text{ cm}^{-1}$ , característica de tensión C-C de aromáticos, así mismo las bandas a  $750-700\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a deformación C-H fuera del plano para el mismo grupo de moléculas.
- Se encuentran bandas débiles entre  $1670$  y  $2000\text{ cm}^{-1}$ , se pueden considerar sobretonos típicos de los aromáticos, o vibraciones características de enlaces C=O.
- Pico muy débil localizado en  $1020\text{ cm}^{-1}$ , posiblemente se debe a la presencia de iones con azufre (como sulfatos, sulfóxidos, sulfitos, etc)
- Un doblete en  $880-800\text{ cm}^{-1}$  en todos los espectros, de muy baja intensidad, puede corresponder a metales como vanadio.
- Absorción débil que se reduce con el tiempo de envejecimiento, localizada en  $3480\text{ cm}^{-1}$ , debida a tensión N-H. Ciertas bases nitrogenadas como pirrol o quinolina presentan una banda en esta región. La presencia del pirrol se confirma al identificar dos absorciones leves en la región de  $1600$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$ , asignadas a vibraciones anulares C=C, las cuales deben estar solapadas con las de sus equivalentes aromáticos bencenoides.

En los espectros infrarrojos se evidenció la presencia de grupos carbonilo y sulfóxido. Esto ocurre debido a que, con el envejecimiento, aumenta el porcentaje de oxígeno como carbonilo y de azufre como sulfóxidos. Se forman grupos como cetonas y sulfóxidos durante el curso del envejecimiento. Este proceso se ve favorecido por la formación radicales libres por la ruptura de cadenas alquílicas y otros grupos, los cuales inician y favorecen las reacciones de oxidación **(9)**.

### 3.6.2 LOS ASFALTENOS

Como se mencionó anteriormente (sección 1.4.1.4), los asfaltenos son la fase micelar dispersa en una fase intermicelar (maltenos), se componen de hidrocarburos aromáticos polinucleares y muy poca cantidad de saturados, se agrupan para formar una macroestructura tipo cristal, que contienen en su interior algunos metales como vanadio. Proporcionan estructura y dureza al asfalto.

La figura 33 contiene los espectros infrarrojos de los asfaltenos separados de las muestras de asfalto original y envejecido a temperatura constante de 163 ° C durante 5, 10 y 15 horas. En la tabla 35 se encuentran resumidas las absorciones mas representativas de estos espectros.

Cuando el asfalto es envejecido sufre cambios químicos que afectan sus propiedades químicas, físicas y reológicas; estos cambios químicos se manifiestan en aumento en el contenido de asfaltenos y disminución de las fracciones que componen los maltenos, tales como resinas, aromáticos y saturados.

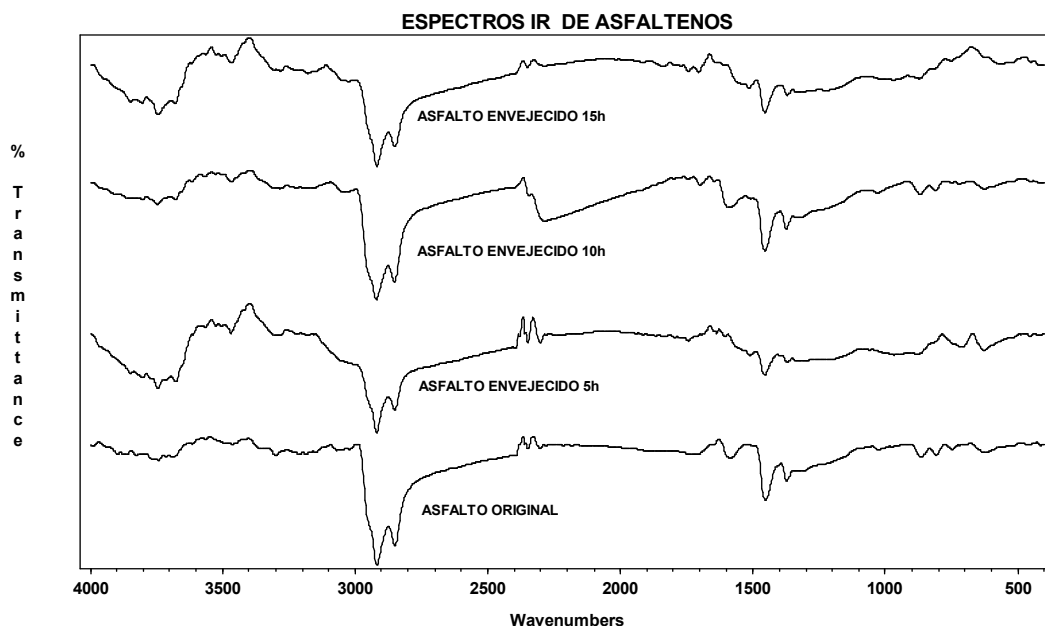


Figura 33. Espectros infrarrojos de los asfaltenos separados de las muestras de asfaltos original y envejecidos a temperatura constante de 163 ° C durante 5, 10 y 15 horas.

Tabla 35. Datos vibracionales de los espectros infrarrojos de asfaltenos obtenidos de asfaltos original y envejecidos a temperatura constante de 163° C durante 5, 10 y 15 horas.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
	A. ORIGINAL	A.E. 5 h	A.E. 10h	A.E. 15h
Tensión C-H alcanos	2910 y 2850	2914 y 2850	2912 y 2850	2914 y 2850
Deformación C-H alcanos	1460 y 1375	1460 y 1375	1460 y 1375	1460 y 1375
Tensión C-H aromáticos	3050	3050	3050	3050
Tensión C-C aromáticos	1595	Muy débil	1595	Muy débil
Tensión C=O	≅1700	≅1700	≅1700	≅1700
iones con azufre	1020 y 620	1020 y 620	1020 y 620	1020 y 620
Metales (Vanadio)	880-800	880-800	880-800	880-800
Tensión N-H	3500-3300	3500-3300	3500-3300	3500-3300
Deformación de balanceo C-H (hidrocarburos aromáticos y saturados)	750-620	750-620	750-620	750-620

El aumento en la cantidad de asfaltenos se da como resultado de la oxidación de los aceites y las resinas, las cuales sufren rompimiento en sus enlaces y formación de nuevos compuestos, con pérdida de CO<sub>2</sub> y agua, además, la formación de radicales libres favorecen y propician las reacciones de oxidación propias del envejecimiento. Esto provoca un aumento en la proporción de asfaltenos, traduciéndose en pérdida de flexibilidad, aumento de la rigidez y mayor fragilidad, el asfalto se toma duro y quebradizo, es decir, sufre una vitrificación, que se refleja en sus propiedades físicas y reológicas, así como en su comportamiento en servicio.

En los espectros de asfaltenos se distinguen las vibraciones mas representativas:

- Los cuatro espectros poseen dos picos cerca de 2910 y 2850 cm<sup>-1</sup> que corresponden a tensión asimétrica y simétrica C-H de hidrocarburos saturados.
- Absorciones alrededor de 1700 cm<sup>-1</sup> en todos, típicas de la tensión C=O.

- Se presenta una banda débil en  $1595\text{ cm}^{-1}$  (la cual no se aprecia bien en los espectros de asfalto envejecido 5 y 15 horas), características de tensión C=C de anillos aromáticos.
- Doblete en  $1460$  y  $1375\text{ cm}^{-1}$  en todos los espectros, debido a deformación asimétrica y simétrica C-H de grupos metilos.
- Todos presentan bandas débiles en  $1020\text{ cm}^{-1}$  (poco visibles en los espectros de asfalto envejecido 5 y 15 horas), las cuales se deben posiblemente a la presencia de iones que contienen átomos de azufre, al igual que el pico en  $620\text{ cm}^{-1}$ .
- Vibraciones de deformación C-H de aromáticos entre  $880$  y  $800\text{ cm}^{-1}$  presentes en todos los espectros. Pueden atribuirse también a la presencia de metales como vanadio (aunque las bandas de este metal son fuertes).
- Entre  $750$  y  $700\text{ cm}^{-1}$  se observan dos absorciones débiles en los espectros de asfalto original y envejecido 5 horas, en los otros dos no se aprecian tales absorciones. Estas son asignadas a deformación C-H de hidrocarburos aromáticos trisustituídos.

### 3.6.3. LOS MALTENOS

Los maltenos son la fracción del asfalto soluble en solventes no polares como n-pentano, n-hexano y n-heptano. Como se menciona en la sección 1.4.1.4 están constituidos por las **resinas** (ácidos cresílicos) y **aceites** (parafinas y aromáticos). Le dan al asfalto adhesividad, aglutinación y flexibilidad. Su cantidad disminuye cuando el asfalto es envejecido, haciendo que dicho material pierda flexibilidad. y se torne más duro y quebradizo .

En la figura 34 se comparan los espectros infrarrojos de los maltenos separados de las muestras de asfalto original y envejecidos a temperatura constante de  $163^{\circ}\text{C}$  por 5, 10 y 15 horas.



En estos espectros pueden distinguirse las siguientes absorciones:

- Entre  $3500$  y  $3400\text{ cm}^{-1}$  se encuentra una banda ancha intensa en el espectro de asfalto envejecido 10 horas, es menos intensa en el espectro de asfalto envejecido 15 horas, mientras que no se aprecia tan intensa en los otros espectros de asfalto original y envejecido 5 horas. Se atribuye esta banda a la presencia de grupo hidroxilo (-OH).
- Dos picos cerca de  $2920$  y  $2853\text{ cm}^{-1}$  debidos a la tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H en hidrocarburos saturados. Sus intensidades disminuyen ligeramente con el envejecimiento.

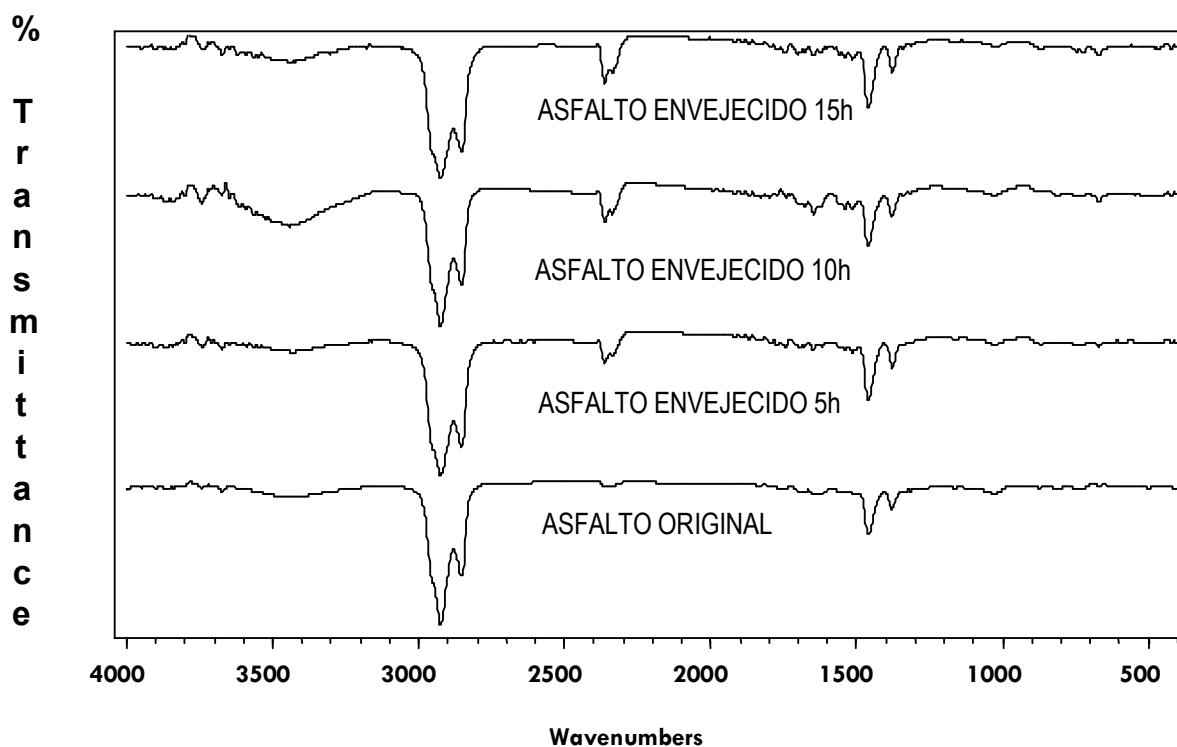


Figura 34 Comparación de los espectros infrarrojos de los maltenos separados de las muestras de asfalto original y envejecidos a temperatura constante de  $163^{\circ}\text{C}$  por 5, 10 y 15 horas.

- Absorciones de poca intensidad entre 1750 y 1650  $\text{cm}^{-1}$  correspondientes al grupo carbonilo (C=O) en cetonas y aldehídos. A medida que el asfalto está más envejecido el tamaño de estas bandas se incrementa ligeramente.
- De 1650 a 1500  $\text{cm}^{-1}$  se distinguen picos pequeños cuya intensidad es mayor en los espectros de las muestras de asfalto envejecido 10 y 15 horas. Se asignan a vibraciones de tensión C-H y C-C de anillos aromáticos.
- En 1450 y 1350  $\text{cm}^{-1}$  existen dos bandas correspondientes a deformaciones asimétrica y simétrica de alcanos, las cuales complementan las bandas de tensión ubicadas en 2920 y 2853  $\text{cm}^{-1}$ . Su intensidad aumenta ligeramente.
- En los espectros puede observarse un pico pequeño a 1020  $\text{cm}^{-1}$ , el cual se atribuye a deformaciones en el plano del anillo, aunque también puede pertenecer a tensión C-O de alcoholes y fenoles o tensión C-N de aminas.
- A 880  $\text{cm}^{-1}$  se aprecia una absorción que corresponde a deformación C-H de aromáticos, y conserva su intensidad con el envejecimiento.
- Se distingue un pico en 720  $\text{cm}^{-1}$  atribuido a deformación C-H fuera del plano en hidrocarburos saturados. La intensidad de este no varía con el envejecimiento.
- Absorción en 660  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a deformación C=C fuera del plano en compuestos aromáticos. Su tamaño aumenta ligeramente con el envejecimiento.

En la tabla 36 se encuentran resumidas las absorciones más representativas de estos espectros.

Pueden reconocerse grupos funcionales de ácidos cresílicos, compuestos de carácter aromático, hidrocarburos saturados, compuestos carbonílicos y aminas, todos estos hacen parte de las estructuras de las fracciones que componen los maltenos: *resinas, saturados y aromáticos*. Cuando el asfalto se envejece el contenido de estos disminuye, de modo que, si se observa en los espectros puede verse que la intensidad de algunas de

las bandas representativas de dichos grupos funcionales tiende a incrementarse ligeramente debido a que se rompen enlaces y se forman nuevos compuestos.

Tabla 36. Absorciones mas representativas de los espectros infrarrojo de los maltenos de las muestras de asfalto original y envejecidos por 5, 10 y 15 horas a temperatura constante de 163°C.

VIBRACION	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )			
	A. ORIGINAL	A.E. 5 h	A.E. 10h	A.E. 15h
Tensión C-H alcanos	2910 y 2850	2914 y 2850	2912 y 2850	2914 y 2850
Deformación C-H alcanos	1460 y 1375	1460 y 1375	1460 y 1375	1460 y 1375
Tensión C-H aromáticos	3050	3050	3050	3050
Tensión C-C aromáticos	1595	Muy débil	1595	Muy débil
Tensión C=O	≅1700	≅1700	≅1700	≅1700
iones con azufre	1020 y 620	1020 y 620	1020 y 620	1020 y 620
Metales (Vanadio)	880-800	880-800	880-800	880-800
Tensión N-H	3500-3300	3500-3300	3500-3300	3500-3300
Deformación de balanceo C-H (hidrocarburos aromáticos y saturados)	750-620	750-620	750-620	750-620

### 3.7 ANALISIS DEL ACEITE DEL RIPIO DE FIQUE

Cuando se utiliza la columna de ripio de fique en la cromatografía de columna, para separar los componentes del asfalto, antes de agregar la solución de maltenos a las columnas, se aplica el solvente (n-pentano) hasta que el liquido sale completamente incoloro, señal de que todo el aceite del ripio de fique ha sido extraído, asegurando que el ripio de fique sea un material inerte

Este proceso se llevo a cabo con dos clases de ripio de fique, cuyo proceso de limpieza se realizo de manera similar por dos personas distintas (primero fue realizado por Maira

Arrieta durante el desarrollo de su trabajo de grado, posteriormente por la autora de este trabajo), pero con un año de diferencia. Las características de cada uno de estos aceites se encuentran reportadas en la tabla 37, donde el aceite E se extrajo del fique procesado recientemente, mientras el aceite M se obtuvo del fique procesado con anterioridad.

Tabla 37. Características de los aceites extraídos de dos clases de ripio de fique.

CARACTERÍSTICA	ACEITE E	ACEITE M
ESTADO	Semisólido	Líquido
COLOR	Blanco - amarillo	Amarillo claro
OLOR	Similar al fique	Similar al fique
CONSISTENCIA	Pegajosa	Viscosa

Se tomaron espectros infrarrojos de estos dos aceites, los cuales aparecen en la figura 35. En la tabla 38 se reportan los datos vibracionales de estos espectros.

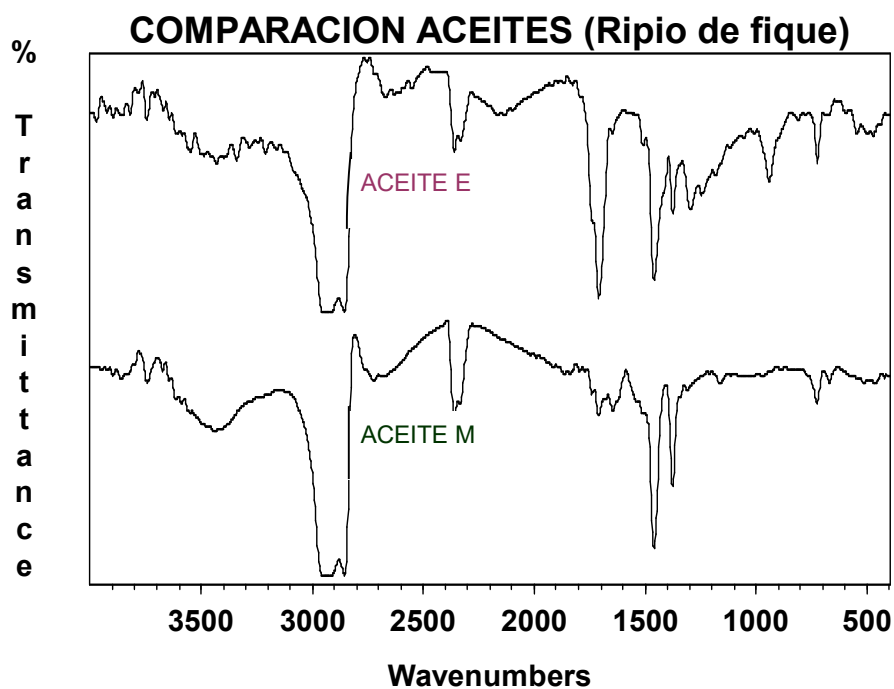


Figura 35. Espectros infrarrojos de los aceites extraídos del ripio de fique.

Tabla 38. Datos vibracionales de los espectros de los aceites del ripio de fique.

VIBRACION	FRECUENCIA (cm <sup>-1</sup> )	
	Aceite E	Aceite M
Tensión OH	3430	3450
Tensión C-H (alcanos)	3000-2850	3000-2850
Deformación C-H alcanos	1460 y 1375	1460 y 1375
Tensión C=O	1710	1710 y 1650
Deformación C-O	1320-1100	1180
Deformación de balanceo C-H (alcanos)	≅ 720	≅ 720

Se observan en los espectros las siguientes absorciones:

- En el espectro infrarrojo del aceite M se aprecia una banda amplia alrededor de 3450 cm<sup>-1</sup>, se puede atribuir a tensión OH de alcoholes o ácidos. En el espectro infrarrojo del aceite E se encuentra en esta región una serie de picos pequeños de los cuales sobresale un máximo a 3430 cm<sup>-1</sup>, puede deberse a grupos N-H de amidas o a grupos OH de ácidos carboxílicos.
- En ambos espectros se aprecian dos bandas agudas entre 3000 y 2850 cm<sup>-1</sup>, típicas de tensión asimétrica y simétrica C-H de hidrocarburos saturados, sin embargo, existen diferencias de las bandas características de esos compuestos en que son algo ensanchadas y no agudas. Por ello, pueden corresponder a tensión C-H de compuestos carbonílicos como aldehídos y cetonas.
- El espectro del aceite E presenta un pico agudo y fuerte en 1710 cm<sup>-1</sup> con un ligero hombro en 1655 cm<sup>-1</sup>, se pueden asignar a vibraciones de tensión C=O de aldehídos y cetonas. El espectro del aceite M tiene dos absorciones, una primera a 1710 cm<sup>-1</sup>, menos aguda y más débil, y una segunda en 1650 cm<sup>-1</sup>, también atribuidas al grupo carbonilo.
- Las bandas a 1460 y 1375 cm<sup>-1</sup> se atribuyen a deformación asimétrica y simétrica C-H de hidrocarburos saturados. Se encuentra un pico pequeño a 720 cm<sup>-1</sup>, correspondiente a deformación de balanceo CH<sub>2</sub>.
- En el espectro del aceite E aparecen 3 bandas débiles entre 1320 y 1100 cm<sup>-1</sup> que corresponden a vibraciones de deformación C-O de los compuestos carbonílicos. En el

espectro del aceite M aparece en esta región una sola banda pequeña en  $1180\text{ cm}^{-1}$ , debida a esa misma vibración.

La evidencia vibracional muestra claramente que el aceite extraído del fique, en ambos casos, contiene hidrocarburos saturados y compuestos carbonílicos; estos últimos están presentes debido a la oxidación de los componentes del material. Puede apreciarse que el aceite E presenta mayor grado de oxidación, debido posiblemente a la utilización de peróxido de hidrógeno más concentrado en el proceso de lavado.

### **3.7.1 Incidencia del aceite del ripio de fique en la composición del asfalto**

Se realizó un ensayo en el cual, se disolvió una pequeña porción de asfalto en el aceite M del ripio de fique; se hizo para saber si el aceite disuelve completamente al asfalto; también se evaluó en este ensayo la necesidad de agitación para disolver al asfalto en el aceite o si el proceso ocurre naturalmente. Para ello se marcaron dos frascos con los números 1 y 2, en el primero se agregó el asfalto y se dejó disolver sin agitar (*mezcla 1*), mientras que en un segundo frasco se adicionó una porción similar de asfalto y se comenzó a agitar (*mezcla 2*).

Se observa que cuando el asfalto es agitado, la disolución es más rápida, mientras que con el otro, sin agitar, la disolución lleva mucho más tiempo, sin embargo, los resultados son los mismos: el asfalto se disuelve en ambos casos y no hay precipitación del material sólido que compone al asfalto (asfaltenos) y tampoco se produce desprendimiento de gas ni cambio de color. La viscosidad del aceite disminuye y se observa como se integra al asfalto. El pH de la mezcla se encuentra en un rango entre 3 y 4.

Para ambas mezclas se tomaron espectros infrarrojos, los cuales se pueden apreciar en la figura 36.

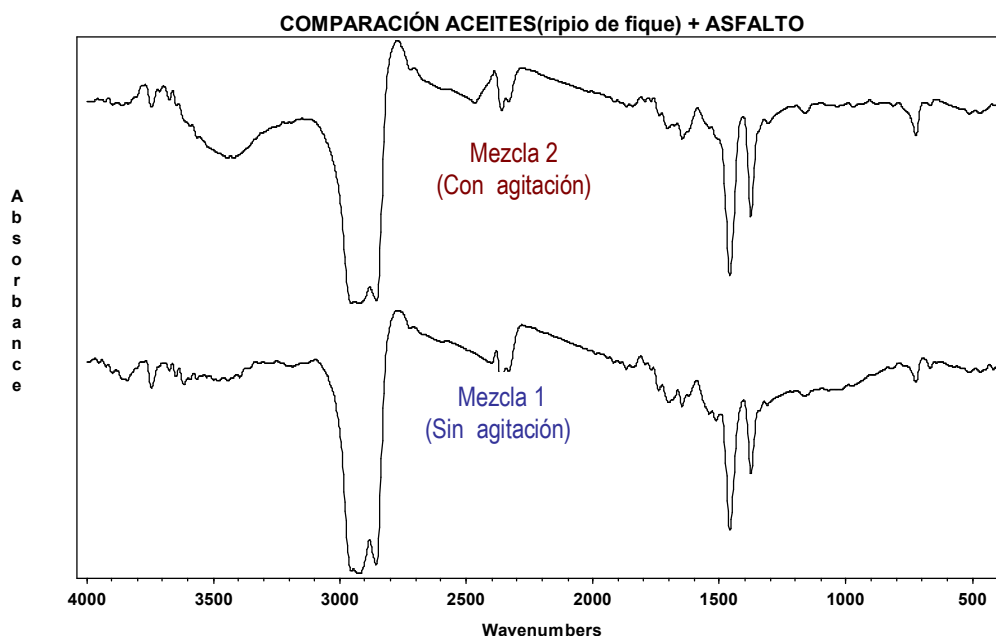


Figura 36. Espectros infrarrojos de las mezclas del asfalto con el aceite del ripio de fique.

Se observa la presencia de una banda ensanchada en la región cercana a  $3400\text{ cm}^{-1}$  en el espectro de la **mezcla 2**, característica de grupo hidroxilo; ambos espectros presentan absorciones típicas de tensión y deformación C-H de hidrocarburos saturados, las cuales aparecen entre  $3000$  y  $2850\text{ cm}^{-1}$  (dos bandas) y entre  $1480$  y  $1370\text{ cm}^{-1}$  (doblete) respectivamente, también se encuentra un pico correspondiente a deformación de balanceo de CH<sub>2</sub> en  $720\text{ cm}^{-1}$ ; igualmente aparecen bandas correspondientes a grupo carbonilo en la región entre  $1800$  y  $1600\text{ cm}^{-1}$ , las cuales, en conjunto con la débil absorción ubicada cerca de los  $1150\text{ cm}^{-1}$ , propia de la deformación C-O, confirman que hay oxidación de compuestos, tanto del asfalto como del aceite del ripio de fique.

## CONCLUSIONES

Del trabajo desarrollado se puede concluir lo siguiente:

- El asfalto, cuando se envejece, sufre cambios en sus propiedades físicas y reológicas, debido a que su composición química también cambia. El estudio logró demostrar un marcado aumento en la fracción de asfaltenos con disminución de los maltenos, se produjo el decrecimiento en las fracciones de aromáticos y resinas, y aumentó ligeramente la fracción de saturados.
- Se ratifica en este estudio la gran utilidad de la espectroscopia infrarroja y ultravioleta-visible como herramientas para el análisis y caracterización de las fracciones que componen el asfalto. Por medio de ellas se confirmó satisfactoriamente que las fracciones recogidas durante la separación cromatográfica, presentan los grupos funcionales característicos de los compuestos que las conforman: saturados, resinas, aromáticos y maltenos. Además, la espectroscopia infrarroja fue muy útil para verificar los cambios que sufre el asfalto con el envejecimiento.
- Las propiedades físicas y reológicas del asfalto, tales como la viscosidad, la dureza, la penetración y el punto de ablandamiento, entre otras, variaron notablemente: la viscosidad y el punto de ablandamiento se incrementaron, mientras la penetración disminuyó. Estos cambios se perciben en el asfalto, el cual, a mayor tiempo de envejecimiento, mas duro y quebradizo se tornó, como consecuencia de la vitrificación. Esta vitrificación se produce debido a que el envejecimiento provoca la evaporación de los componentes mas livianos y la ruptura de enlaces con formación de nuevas moléculas, como por ejemplo los asfaltenos, los cuales aumentan y tienen estructuras mas rígidas. También influye la disminución de los aceites (conformados por los



aromáticos y saturados) como consecuencia del envejecimiento, por lo tanto, se disminuye la flexibilidad, plasticidad y adherencia del asfalto, incrementándose su rigidez.

- Cuando un asfalto es envejecido, se aumenta el porcentaje de ciertos grupos como carbonilo y sulfóxidos. Este proceso se ve favorecido por la formación de radicales libres por la ruptura de cadenas alquílicas y otros grupos, los cuales inician y favorecen las reacciones de oxidación. El análisis de espectros infrarrojo ayudó a confirmar la presencia de estos grupos en algunas de las fracciones de los asfaltos envejecidos.
- Se demostró que mediante ambos métodos (convencional y no convencional) se separan satisfactoriamente los componentes del asfalto, pero la utilización del ripio de fique (*furcraea sp*), material no convencional, es mas ventajosa porque disminuye los costos , ya que la silica gel, material convencional, es un reactivo costoso. De esta manera se da una aplicación practica a un desecho que contamina y que se esta desaprovechando.
- El aceite del ripio de fique, que desprende con n-pentano, al mezclarlo con el asfalto se integra a este sin afectarlo, disminuyendo viscosidad y penetración, pero aumenta un poco la adherencia, es posible utilizarlo como aditivo no convencional para mejorar algunas de sus propiedades, lo cual constituye tema de otra investigación.
- Así mismo, se pueden encontrar nuevas aplicaciones del ripio de fique como material no convencional en la cromatografía de columna, ya que el asfalto es solo uno de los materiales que puede ser fraccionado utilizando este adsorbente de menor costo y de fácil manejo y consecución.

## BIBLIOGRAFÍA

1. [aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic31-02-006.html](http://aic.stanford.edu/jaic/articles/jaic31-02-006.html)
2. ARENAS, H. Tecnología del cemento asfáltico. 2ª. Edición. Cali: editorial FAID. 2000.
3. ARENAS, H. MARTINEZ, R. Composición química del asfalto colombiano producido en refinería y su correlación con la durabilidad. Popayán. 1990. Tesis de Postgrado. Universidad del Cauca. Facultad de Ingeniería Civil. Instituto de Postgrado en Vías Terrestres.
4. ARRIETA, M. A. Nueva opción de cromatografía de columna mediante la utilización de materiales no convencionales: arcilla y ripio de fique (*furcraea* sp) en la descomposición de asfaltos. Popayán. 2000. 111p. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Cauca. FACENED. Departamento De Química.
5. [cipres.cec.uchile.cl/~rorrego/me43a/taller1/refinado.html](http://cipres.cec.uchile.cl/~rorrego/me43a/taller1/refinado.html)
6. COMPAÑÍA DE EMPAQUES DE MEDELLÍN. El cultivo del fique y el beneficio de la cabuya. Medellín; Editorial Colina, 1974.
7. LINDARTE, Jairo. Extracción de sustancias organometálicas a partir del jugo de fique (*Furcraea Macrophilla* Beacker). Popayán. 1999. Trabajo de grado (Químico). Universidad del Cauca. FACENED. Departamento De Química.
8. PEREZ MEJIA, J. A. El fique: su taxonomía, cultivo y tecnología. Medellín: Editorial Colina, 1974. p 3-10.
9. [Pittcon.omnibooksonline.com/2001/papers/1808p.pdf](http://Pittcon.omnibooksonline.com/2001/papers/1808p.pdf)

10. [pubs.acs.org/cen/whatstuff/stuff/7747scit6.html](https://pubs.acs.org/cen/whatstuff/stuff/7747scit6.html)
11. SHELL. Conferencias: La calidad del asfalto colombiano. Bucaramanga; segundas jornadas internacionales del asfalto. Agosto de 2000.
12. SHRINER, R. FUSON, R. CURTIN, D. Identificación sistemática de compuestos orgánicos. México: Noriega - Limusa editores. 1995
13. SILVERSTEIN Bassler y Morrill. Spectrometric Identification of organic Compound. 4ª. Edición. New York: Jhon Wiley & Sons. 1981. p 112-115, 132-135, 305-309, 326-329.
14. SKOOG, D.A; WEST, D.M; HOLLER, F.J. Química Analítica. Sexta edición. México: Mc Graw-Hill, 1994. p490-492
15. TORRES, C.M. Conferencias: Implementación de una carta de referencia para estudiar la composición química de los asfalto colombianos mediante espectroscopia IR por transformada rápida de Fourier. Bucaramanga; segundas jornadas internacionales del asfalto. Agosto de 2000.
16. TORRES, C.M. Naturaleza química de los constituyentes del asfalto y su importancia en la aplicación vial. Popayán. Producción intelectual. Universidad del Cauca. FACENED. Departamento de Química.
17. WILLARD, H. Et al. Métodos instrumentales de análisis. México: Compañía editorial Continental, SA. 1986 p.425-428
18. [www.chem.vt.edu/chem-ed/spec/uv-vis/uv-vis.html](http://www.chem.vt.edu/chem-ed/spec/uv-vis/uv-vis.html)
19. [www.e-asfalto.com/orig\\_asf/origenasf.htm](http://www.e-asfalto.com/orig_asf/origenasf.htm)
20. [www.e-asfalto.com/quimex/kbreclamex\\_102.htm](http://www.e-asfalto.com/quimex/kbreclamex_102.htm)
21. [www.owenscoming.com/trumbull/resources/downloads/SHRP\\_memorandum\\_4.pdf](http://www.owenscoming.com/trumbull/resources/downloads/SHRP_memorandum_4.pdf)

22. [www.Petrobras.com.br/espanhol/canalcli/prod-es.htm](http://www.Petrobras.com.br/espanhol/canalcli/prod-es.htm)

23. [www.pcc.usp.br](http://www.pcc.usp.br)

24. [www.psrc.usm.edu/spanish/ir.htm](http://www.psrc.usm.edu/spanish/ir.htm)

25. [www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/uvvisab1.htm](http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/uvvisab1.htm)

26. [www.slsanlorenzo.com.ar/Asfalto/cementos.htm](http://www.slsanlorenzo.com.ar/Asfalto/cementos.htm)