

**CAMBIOS EN LA ESTABILIDAD QUÍMICA DURANTE EL ALMACENAMIENTO A
CORTO PLAZO DE UN ASFALTO MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO
EASTMAN (EE-2), PARA USO VIAL**

**AURA YELITZA ROSERO MONTILLA
ROSY YASMIN SOLARTE ARCOS**



**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
POPAYÁN
2005**

**CAMBIOS EN LA ESTABILIDAD QUÍMICA DURANTE EL ALMACENAMIENTO A
CORTO PLAZO DE UN ASFALTO MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO
EASTMAN (EE-2), PARA USO VIAL**

**AURA YELITZA ROSERO MONTILLA
ROSY YASMIN SOLARTE ARCOS**

Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título de
Químicas

Directora
M.Sc. CRUZ MARINA TORRES CAICEDO

UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACIÓN
DEPARTAMENTO DE QUIMICA
POPAYÁN
2005

Nota de aceptación

Directora _____
M.Sc. CRUZ MARINA TORRES C.

Jurado _____
Ph. D. NORA ELENA VALDERRUTEN P.

Jurado _____
Ing. M.Sc. HUGO LEÓN ARENAS L.

Fecha de sustentación: Popayán, 16 de marzo de 2005

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	17
1. MARCO REFERENCIAL	18
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	18
1.2 OBJETIVOS	20
1.2.1 Objetivo general	20
1.2.2 Objetivos específicos	20
1.3 JUSTIFICACIÓN	21
1.4 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE	23
1.4.1 El Asfalto	23
1.4.1.1 Definición y procedencia del asfalto	23
1.4.1.2 Reseña histórica	23
1.4.1.3 Origen del asfalto	24
1.4.1.4 Proceso de obtención de asfaltos derivados del petróleo	25
1.4.1.5 Composición química del asfalto	26
1.4.1.6 Influencia de la composición química en las propiedades del asfalto	32
1.4.1.7 Problemas con el asfalto	33
1.4.1.8 Problemas típicos del asfalto	33
1.4.2 Asfaltos modificados	34
1.4.2.1 Modificación del asfalto	34
1.4.2.2 Características de los asfaltos modificados	35
1.4.2.3 Polímeros	36

1.4.2.4 Características del polímero utilizado en la modificación de asfaltos	38
1.4.2.5 Polímero Eastman, EE-2	38
1.4.2.6 Estudios realizados sobre asfaltos modificados	39
1.4.3 Técnicas de análisis	40
1.4.3.1 Métodos cromatográficos	40
1.4.3.1.1 Clasificación de los métodos cromatográficos	40
1.4.3.2 Norma ASTM D-2007	41
1.4.3.3 Índice de refracción	42
1.4.3.4 Microscopía de fluorescencia	42
1.4.3.5 Técnicas espectroscópicas	43
1.4.3.5.1 Espectroscopia infrarroja	43
1.4.3.5.2 Espectroscopia ultravioleta y visible	44
2. SECCIÓN EXPERIMENTAL	46
2.1 Metodología	46
2.1.1 Etapa I: “Estudio del asfalto original”	46
2.1.1.1 Procedimiento No 1. (Norma I.N.V. E – 726)	46
2.1.1.2 Procedimiento No 2. (Norma ASTM D-2007)	47
2.1.1.3 Procedimiento No 3. Propiedades físicas de los asfaltos	47
2.1.2 Etapa II: “ estudio del asfalto modificado”	49
2.1.2.1 Procedimiento para la modificación del asfalto	49
2.2 MATERIALES E INSTRUMENTAL	50
2.2.1 Reactivos	50
2.2.2 Equipos	51
2.3 PARTE EXPERIMENTAL	52

2.3.1	Modificación del asfalto	52
2.3.2	Almacenamiento del asfalto	52
2.3.3	Separación del asfalto	53
2.3.3.1	Separación de los componentes malténicos	54
2.3.4	Pruebas de caracterización para las fracciones obtenidas del asfalto	55
2.3.4.1	Análisis cualitativo de compuestos saturados	55
2.3.4.2	Análisis cualitativo de resinas	56
2.3.4.3	Análisis cualitativo de compuestos aromáticos	56
2.3.5	Tratamiento previo realizado a la arcilla	57
3.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS	58
3.1	ANÁLISIS PRELIMINAR DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN, EE-2	58
3.2	ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL ASFALTO ORIGINAL Y DEL ASFALTO MODIFICADO, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO	60
3.2.1	Análisis de las propiedades físicas de penetración y punto de ablandamiento del asfalto original sin calentamiento y del asfalto original calentado a 165°C y almacenado	60
3.2.2	Análisis de las propiedades físicas de penetración y punto de ablandamiento del asfalto modificado antes y durante el proceso de almacenamiento	61
3.3	ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN EN EL CONTENIDO DE ASFALTENOS Y MALTENOS, DE LOS ASFALTOS ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, AL TRANSCURRIR EL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO	66
3.4	ANÁLISIS DE LA SEPARACIÓN DE LOS COMPONENTES (SARA) DEL ASFALTO ORIGINAL Y DEL ASFALTO MODIFICADO CON EL POLÍMERO EE-2, ANTES Y DURANTE EL ALMACENAMIENTO	69
3.4.1	Propiedades cualitativas de los componentes malténicos, obtenidos tanto del asfalto original como modificado	69
3.4.2	Asfalto original y modificado con el plastómero EE-2 antes del proceso de almacenamiento (día cero)	70

3.4.3 Asfalto original y asfalto modificado con el plastómero EE-2 durante el proceso de almacenamiento (período de cinco a cuarenta días)	72
3.5 ANÁLISIS DE LA INESTABILIDAD COLOIDAL (IC) DE LOS ASFALTOS ORIGINAL Y MODIFICADO, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO	77
3.6 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DEL ASFALTO ORIGINAL Y DEL ASFALTO MODIFICADO POLIMÉRICAMENTE CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, Y DE SUS RESPECTIVOS CONSTITUYENTES ASFALTÉNICOS Y MALTÉNICOS, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO	78
3.6.1 Análisis de espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FIRST) del asfalto original y modificado con el polímero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento	78
3.6.1.1 Análisis de espectroscopia infrarroja para el asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento	79
3.6.1.2 Análisis de espectroscopia infrarroja para el asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento	82
3.6.1.2.1 Estudio del plastómero Eastman EE-2 mediante espectroscopia de absorción infrarroja	82
3.6.1.2.2 Estudio del asfalto modificado poliméricamente con el plastómero Eastman EE-2 mediante espectroscopia de absorción infrarroja	84
3.6.2 Análisis de espectroscopia infrarroja para los asfaltenos obtenidos del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento	87
3.6.3 Análisis químico de la fracción malténica mediante pruebas de caracterización química, espectroscopia infrarroja con transformada rápida de Fourier (FIRST) y espectroscopia UV-Vis	91
3.6.3.1 Análisis para la fracción de saturados obtenidos a través de cromatografía líquida de columna.	92
3.6.3.1.1 Pruebas de caracterización química para la fracción de saturados, obtenidos del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	92
3.6.3.1.2 Análisis de espectroscopia infrarroja para los saturados, obtenidos del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento	93

3.6.3.1.3	Análisis de espectroscopia ultravioleta - visible para los saturados, obtenidos del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento	97
3.6.3.2	Análisis para la fracción de aromáticos.	101
3.6.3.2.1	Pruebas de caracterización química para la fracción aromática.	101
3.6.3.2.2	Análisis de espectroscopia infrarroja para la fracción de aromáticos, obtenidos del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento	102
3.6.3.2.3	Análisis de espectroscopia ultravioleta - visible para los aromáticos, obtenidos del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento	107
3.6.3.3	Análisis para la fracción de resinas (aromáticos polares)	111
3.6.3.3.1	Pruebas de caracterización química para la fracción de resinas	111
3.6.3.3.2	Análisis de espectroscopia infrarroja para las resinas, obtenida tanto del asfalto original como modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento	113
3.6.3.3.3	Análisis de espectroscopia ultravioleta - visible para los aromáticos polares, obtenidos del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman, EE-2 antes y durante el proceso de almacenamiento	119
3.7	ANALISIS DE LA MEZCLA ASFALTO – POLIMERO EASTMAN EE-2, MEDIANTE MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA	124
3.8	INCIDENCIA DE DIVERSOS SOLVENTES EN LA ESTABILIDAD QUÍMICA DE LA MEZCLA ASFALTO – POLIMERO EASTMAN	125
4.	CONCLUSIONES	128
	BIBLIOGRAFÍA	130
	ANEXOS	133

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna.	41
Tabla 2. Transiciones típicas y longitudes de onda aproximadas en el espectro de absorción UV – Vis.	45
Tabla 3. Propiedades físicas de consistencia y peso específico del cemento asfáltico original sin calentamiento.	58
Tabla 4. Composición química del asfalto original, obtenida mediante precipitación con n-pentano y separación por cromatografía líquida de columna.	59
Tabla 5. Propiedades físicas y químicas del polímero Eastman, EE-2.	59
Tabla 6. Propiedades físicas de penetración y punto de ablandamiento del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.	60
Tabla 7. Propiedades físicas de penetración y punto de ablandamiento del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	61
Tabla 8. Viscosidades del asfalto original antes y durante el proceso de almacenamiento.	63
Tabla 9. Viscosidades del asfalto modificado con el polímero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	64
Tabla 10. Densidad relativa del asfalto original y modificado con el polímero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	65
Tabla 11. Variación del contenido de asfaltenos y maltenos antes del proceso de almacenamiento, del asfalto original y del modificado con el plastómero EE-2.	66
Tabla 12. Variación del contenido de asfaltenos y maltenos durante el proceso de almacenamiento, del asfalto original y del modificado con el plastómero EE-2.	67
Tabla 13. Porcentaje de las diferentes fracciones separadas del asfalto original y del modificado con EE-2, antes del proceso de almacenamiento.	70

Tabla 14.	Porcentaje de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto original y modificado con EE-2, durante el proceso de almacenamiento.	72
Tabla 15.	Índice de inestabilidad coloidal para los asfaltos original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	78
Tabla 16.	Datos vibracionales de los espectros infrarrojo (IR) del asfalto original antes y durante el proceso de almacenamiento.	79
Tabla 17.	Datos vibracionales del espectro infrarrojo para el polímero Eastman EE-2.	83
Tabla 18.	Datos vibracionales de los espectros IR del asfalto modificado, antes y durante el proceso de almacenamiento.	86
Tabla 19.	Datos vibracionales de los espectros infrarrojo de asfaltenos para el asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.	87
Tabla 20.	Datos vibracionales de los espectros IR de asfaltenos obtenidos del asfalto modificado poliméricamente con el plastómero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	90
Tabla 21.	Resultados obtenidos en las pruebas para la determinación de insaturaciones.	92
Tabla 22.	Absorciones más representativas de los espectros infrarrojos para la fracción de saturados, obtenidos del asfalto original antes y durante el proceso de almacenamiento.	93
Tabla 23.	Absorciones más representativas de los espectros infrarrojos para la fracción de saturados obtenidos del asfalto modificado, antes y durante el proceso de almacenamiento.	96
Tabla 24.	Bandas de absorción representativas para una parafina analítica, obtenidas mediante espectroscopia infrarroja.	97
Tabla 25.	Absorciones de los espectros UV-Vis de los compuestos saturados, tanto del asfalto original como del modificado con el plastómero Eastman EE-2.	100
Tabla 26.	Resultados de las pruebas para la identificación de compuestos aromáticos.	101
Tabla 27.	Absorciones más comunes presentadas por los compuestos aromáticos en un espectro infrarrojo.	102

Tabla 28.	Absorciones más comunes en los espectros infrarrojos presentadas por los compuestos aromáticos, obtenidos del asfalto original antes y durante el proceso de almacenamiento.	103
Tabla 29.	Absorciones más comunes en los espectros infrarrojos presentadas por la fracción aromática, obtenidas del asfalto modificado antes y durante el proceso de almacenamiento.	103
Tabla 30.	Absorciones de los espectros UV-Vis para la fracción aromática tanto del asfalto original como modificado con el plastómero Eastman EE-2.	107
Tabla 31.	Resultados obtenidos en las pruebas para la determinación de compuestos aromáticos polares.	111
Tabla 32.	Asignaciones típicas para resinas asfálticas en la región del infrarrojo.	113
Tabla 33.	Absorciones de los espectros infrarrojos presentadas por las resinas del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.	114
Tabla 34.	Absorciones de los espectros infrarrojos, presentadas por las resinas del asfalto modificado con el polímero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	114
Tabla 35.	Absorciones de los espectros UV-Vis para la fracción de resinas, obtenidas tanto del asfalto original como modificado con el plastómero Eastman EE-2.	120

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Procesamiento del petróleo para la obtención del asfalto.	25
Figura 2. Estructura hipotética de los diferentes componentes del asfalto.	26
Figura 3. Diferentes estructuras moleculares de los asfaltenos.	28
Figura 4. Estructuras moleculares para la fracción de resinas.	29
Figura 5. Estructuras moleculares para la fracción de aromáticos.	30
Figura 6. Estructuras moleculares para la fracción de saturados.	30
Figura 7. Esquema coloidal de la estructura del asfalto.	31
Figura 8. Naturaleza coloidal del asfalto.	31
Figura 9. Problemas típicos del asfalto cuando es puesto en vía.	34
Figura 10. Diferentes estructuras para polímeros.	36
Figura 11. Estructura del polímero Eastman, EE-2.	39
Figura 12. Transiciones electrónicas de los electrones σ , π y n en las moléculas.	45
Figura 13. Esquema del recipiente para el ensayo de estabilidad al almacenamiento de asfaltos. Norma I.N.V. E-726.	46
Figura 14. Tratamiento químico efectuado a los asfaltos.	48
Figura 15. Procedimiento para la modificación del asfalto con el polímero Eastman EE-2.	49
Figura 16. Almacenamiento del asfalto original y modificado con el plastómero EE-2.	53
Figura 17. Separación de maltenos y asfaltenos mediante precipitación con n-pentano.	54
Figura 18. Penetración del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	62

Figura 19.	Punto de ablandamiento del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	62
Figura 20.	Viscosidades del asfalto original y modificado con el plastómero EE-2 a diferentes temperaturas.	65
Figura 21.	Variación del contenido de asfaltenos y maltenos antes del proceso de almacenamiento, del asfalto original y modificado con el plastómero EE-2.	68
Figura 22.	Variación del contenido de asfaltenos y maltenos durante el proceso de almacenamiento, del asfalto original y modificado con el plastómero EE-2.	68
Figura 23.	Porcentaje de la composición química (SARA) de los asfaltos estudiados, antes del proceso de almacenamiento.	71
Figura 24.	Porcentaje de la composición química (SARA) de los asfaltos estudiados, durante el proceso de almacenamiento.	73
Figura 25.	Diagrama esquemático de la transformación química ocurrida para el asfalto original a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento.	74
Figura 26.	Variación del contenido químico en el asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.	75
Figura 27.	Variación del contenido químico en el asfalto modificado, antes y durante el proceso de almacenamiento.	76
Figura 28.	Espectros infrarrojos del asfalto original a diferentes periodos de almacenamiento.	80
Figura 29.	Espectro infrarrojo del plastómero Eastman, EE-2.	82
Figura 30.	Espectros infrarrojos del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, a diferentes periodos de almacenamiento.	85
Figura 31.	Espectros infrarrojos de las fracciones asfálticas obtenidas del asfalto original, a diferentes periodos de almacenamiento.	88
Figura 32.	Espectros infrarrojos de las fracciones asfálticas obtenidas del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, a diferentes periodos de almacenamiento.	89
Figura 33.	Espectros infrarrojos de las fracciones de saturados obtenidas del asfalto original, a diferentes periodos de almacenamiento.	94

Figura 34.	Espectros infrarrojos de las fracciones de saturados obtenidas del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, a diferentes periodos de almacenamiento.	95
Figura 35.	Espectros visibles para la fracción de saturados del asfalto original.	98
Figura 36.	Espectros visibles de la fracción de saturados del asfalto modificado.	99
Figura 37.	Espectros infrarrojos de la fracción de aromáticos del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.	104
Figura 38.	Espectros infrarrojos de la fracción de aromáticos, del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	105
Figura 39.	Espectros visibles de la fracción de aromáticos del asfalto original.	108
Figura 40.	Espectros visibles de la fracción de aromáticos del asfalto modificado.	109
Figura 41.	Espectros infrarrojos para la fracción de resinas del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.	115
Figura 42.	Espectros infrarrojos para la fracción de resinas del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.	116
Figura 43.	Diagrama hipotético de la reacción entre el polímero Eastman EE-2, con el asfalto analizado.	119
Figura 44.	Espectros visibles de la fracción de resinas del asfalto original.	121
Figura 45.	Espectros visibles de la fracción de resinas del asfalto modificado.	122
Figura 46.	Esquema hipotético de la protección que el polímero ejerce sobre el asfalto.	123
Figura 47.	Microfotografías del asfalto original y modificado, tomadas a 10 aumentos.	124
Figura 48.	Espectro infrarrojo del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2.	124
Figura 49.	Espectros infrarrojos del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, en cada uno de los solventes analizados.	126

LISTA DE ANEXOS

	Pág
Anexo 1. NORMA I.N.V. E-726	133
Anexo 2. Viscosidad del asfalto con el método del viscosímetro capilar de vacío (I.N.V. E – 716).	133
Anexo 3. Peso específico y peso unitario de productos asfálticos sólidos y semisólidos (I.N.V. E – 707).	133
Anexo 4. Penetración de los materiales asfálticos (I.N.V. E – 706).	134
Anexo 5. Punto de ablandamiento de materiales bituminosos (aparato de anillo y bola) (I.N.V. E – 712).	134

A Dios a quien le debemos lo que somos

A nuestros padres por su nobleza e infinita generosidad

A nuestros hermanos de quienes siempre tendremos su apoyo

A CRUZ MARINA TORRES C, M. Sc, Profesora del Departamento de Química y directora del trabajo

Al ingeniero HUGO LEÓN ARENAS L. y a la profesora NORA ELENA VALDERRUTÉN, evaluadores del trabajo

Al Departamento de Química y al Grupo de Investigación Geotecnia Vial y Pavimentos de la Facultad de Ingeniería Civil, quienes nos facilitaron los recursos necesarios

A compañeros y amigos con quienes compartimos la experiencia en el estudio y en el trabajo

RESUMEN

En la actualidad las mezclas asfálticas convencionales (que utilizan cementos asfálticos de refinería) no satisfacen los requerimientos conjuntos del tránsito y del clima, siendo necesaria su modificación con el fin de mejorar sus propiedades físicas, químicas y reológicas, adaptándolos a las condiciones particulares del proyecto. Los polímeros resultan ser una buena alternativa a evaluar para alcanzar estos objetivos.

La modificación del asfalto es un proceso que se lleva a cabo añadiéndole polímeros (tipo elastómeros o plastómeros, entre otros) a temperaturas altas; con el propósito de mejorar su comportamiento en servicio mediante la formación de interacciones y/o redes o mallas tridimensionales en su interior, capaces de absorber gran parte de la energía de deformación que sufre el material al ser sometido a esfuerzos externos inducidos por el tránsito y el clima.

El problema más común en la modificación de asfaltos es el grado de compatibilidad, debido a la falta de afinidad química entre los dos materiales. Este factor se ve reflejado en el grado de separación polímero – ligante cuando el producto es sometido a almacenamientos prolongados a temperaturas elevadas (en planta) y sin un proceso de agitación.

En este trabajo se evaluó la influencia del almacenamiento (norma I.N.V. E-726) en la composición química y comportamiento reológico de un asfalto convencional, procedente de la refinería de Barrancabermeja y del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, mediante la utilización de la cromatografía líquida de columna (norma ASTM D-2007) y técnicas espectroscópicas de infrarrojo y ultravioleta – visible.

La investigación demuestra que el plastómero Eastman EE-2 se mezcla fácil y homogéneamente con el bitumen, reaccionando con los componentes resinosos presentes en el asfalto, mejorando sus propiedades físicas y químicas, confiriéndole mayor durabilidad cuando es puesto en vía.

En comparación con otros tipos de modificadores, el plastómero estudiado no presenta separación de los componentes, logrando así, una alta estabilidad química que garantiza la permanencia de las propiedades a través del tiempo de almacenamiento y en servicio.

INTRODUCCIÓN

Colombia es un país con más de 115.000 Km de carreteras, la mayor parte de ellas han sido construidas mediante la utilización de mezclas asfálticas; sin embargo, con el pasar del tiempo se ha observado un deterioro permanente en las vías, tales como: ahuellamiento, fisuramiento por temperatura y fatiga, pérdida de agregado, entre otras. Dichos problemas se generan cuando el asfalto es sometido a ciclos de calentamiento y/o enfriamiento durante la etapa de almacenamiento o cuando puesto en vía sufre problemas de: oxidación, evaporación de compuestos volátiles, fotodegradación y envejecimiento.

La modificación del asfalto puede incrementar su desempeño en términos de rangos de temperatura y tolerancia al esfuerzo. Con la modificación de un asfalto se puede disminuir la susceptibilidad térmica, mejorar su viscosidad y flexibilidad a bajas temperaturas en servicio, presentar menor fisuramiento, mejorar la adhesión con los agregados e impedir la oxidación prematura, así como incrementar su resistencia a la fatiga y a las deformaciones.

En ocasiones, cuando el asfalto modificado es almacenado a altas temperaturas y sin un proceso de agitación, ocurre una separación entre el asfalto y el polímero debido a la diferencia en las propiedades físicas de estos materiales.

El propósito de este estudio es analizar los cambios en la estabilidad química de un asfalto proporcionado por el Complejo Industrial de Barrancabermeja, durante el proceso de almacenamiento, así como también del asfalto modificado con el polímero Eastman EE-2. Se busca con esto destacar el efecto que puede ejercer el polímero sobre las propiedades físicas y químicas del asfalto. Para tal fin, se emplearon las normas I.N.V. E-726 referente al almacenamiento del bitumen y la ASTM D-2007, la cual se fundamenta en una técnica cromatográfica que utiliza arcilla tipo bentonita y silica gel como adsorbentes, con el fin de separar los componentes del asfalto.

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El comportamiento reológico de los asfaltos depende de su origen, de su composición química y del proceso de refinación. Este material es muy susceptible a los cambios de temperatura, sufre envejecimiento por intemperismo, es afectado por la oxidación y la fotodegradación, sufre deformación permanente, fisuramiento por temperatura y fatiga, ahuellamiento, entre otros.

Para mejorar las propiedades mecánicas de los asfaltos se ha creado una nueva técnica utilizada para el aprovechamiento de este material en la pavimentación de vías. Esta técnica consiste en la adición de polímeros al asfalto, con el propósito de obtener mezclas de mayor durabilidad y elasticidad, capaces de absorber gran parte de la energía de deformación que sufre el material al ser sujeto a esfuerzos externos, como por ejemplo, cuando se usa en la construcción de vías pavimentadas.

En muchas ocasiones cuando el asfalto es modificado poliméricamente, puede ocurrir una separación entre el asfalto y el polímero debido a la diferencia en sus propiedades físicas, tales como: densidad, peso molecular, entre otras. Cuando la mezcla es sometida a altas temperaturas aumenta la fluidez y después de cierto tiempo se precipita el polímero y la estabilidad de la mezcla se altera por almacenamientos prolongados y el uso de solventes no adecuados en ausencia de agitación.

Con esta investigación se pretende analizar los cambios en la estabilidad química, producidos durante el almacenamiento (norma I.N.V. E-726) a corto plazo, en un asfalto convencional suministrado por el Complejo Industrial de Barrancabermeja y un asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, a temperaturas de 165°C y ambiente. Para tal fin, se empleará la técnica de cromatografía líquida de columna (Norma ASTM D-2007, arcilla tipo bentonita y sílica gel), con el propósito de observar los cambios en los componentes: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA), presentes en el asfalto.

Encontrando solución a estos problemas se contribuye a:

1. Mejorar las propiedades químicas del asfalto, de tal manera que el polímero EE-2 forme parte del asfalto como un todo, sin llegar a precipitarse así no presente agitación.

2. Optimizar las propiedades físicas y reológicas del asfalto cuando es puesto en vía.
3. Disminuir la oxidación y envejecimiento del bitumen aunque se encuentre expuesto a fotoluminiscencia e intemperismo.
4. Fomentar la investigación interdisciplinaria de materiales (asfaltos) para el beneficio de la ingeniería vial a nivel regional y nacional.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Evaluar los cambios en la estabilidad química del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, sometido a un proceso de almacenamiento a temperatura constante mediante técnicas cromatográficas, espectroscópicas y ensayos de caracterización física tradicional.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ❖ Estudiar la variación de los componentes químicos de un asfalto convencional (Maltenos: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA)) durante el almacenamiento a corto plazo y a temperatura constante (cinco días a 165°C y treinta y cinco días más a temperatura ambiente), aplicando las normas I.N.V. E-726 y la ASTM D-2007 que utiliza arcilla tipo bentonita y silica gel.

- ❖ Analizar la forma como se alteran los componentes químicos del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2 durante el almacenamiento a corto plazo (cuarenta días), aplicando las normas I.N.V. E-726 y la ASTM D-2007.

- ❖ Evaluar la influencia del plastómero sobre las propiedades físicas del asfalto tales como: viscosidad, densidad, penetración y punto de ablandamiento anillo y bola, durante el almacenamiento.

- ❖ Contribuir en la búsqueda de solventes que permitan mejorar las propiedades viscoelásticas y reológicas del asfalto, evitando la separación ligante – polímero, en caso de ocurrir durante el almacenamiento de un asfalto modificado para uso vial.

1.3 JUSTIFICACIÓN

El asfalto es un material de suma importancia para la industria de la construcción por sus propiedades de consistencia, adhesividad, impermeabilidad, durabilidad, pero sobretodo por el costo ya que es el residuo en el proceso de la refinación del crudo.

Existen casos en que las características de las mezclas asfálticas obtenidas de los cementos asfálticos convencionales, no son capaces de resistir a la acción conjunta del tránsito y del clima, siendo necesaria la utilización de asfaltos modificados que presenten mejores propiedades físicas, químicas y reológicas.

La modificación del asfalto con polímeros es un proceso que se lleva a cabo añadiéndole a temperaturas altas (entre 150 y 200 °C) polímeros como: elastómeros, plastómeros, entre otros; con el propósito de formar una red o malla tridimensional en el interior del asfalto lo que le confiere mejores propiedades mecánicas. Esta malla de polímero con ligante absorbe gran parte de la energía de deformación que sufre el material, al ser sometido a esfuerzos externos cuando se usa en la fabricación de pavimentos.

Esta red polimérica tridimensional llena de asfalto proporciona un mayor intervalo de temperaturas de servicio, así como también incrementa el intervalo de esfuerzos a que este material compuesto puede ser sometido. Por ejemplo un asfalto suave puede ser usado a mayores temperaturas de servicio cuando es modificado poliméricamente.

El problema más común en la modificación de asfaltos es la separación polímero – ligante cuando esta mezcla es sometida a almacenamiento prolongado a temperaturas elevadas y sin un proceso de agitación, debido a la falta de compatibilidad química entre el asfalto y el polímero.

Con esta investigación se pretende estudiar como incide el almacenamiento en la composición química y en algunas propiedades físicas de dos tipos de asfaltos: uno original y otro modificado con el plastómero Eastman EE-2; también es de suma importancia conocer la estabilidad y compatibilidad de la mezcla asfalto – polímero, así como la forma en que el polímero interactúa con el asfalto. Una de las formas de conocer el grado de compatibilidad entre estos dos materiales es visualizando su microestructura, otra puede ser a través de las respuestas térmicas, ya que los polímeros pueden separarse del ligante cuando se somete la mezcla a almacenamientos prolongados a altas temperaturas y en ausencia de agitación. Esta separación puede ocurrir por la falta de afinidad química entre estos.

Se espera que el polímero Eastman EE-2 reaccione con el asfalto impidiendo dicha separación, de ser así, se estudiarán los diferentes constituyentes químicos del asfalto que puedan estar interactuando con éste, siendo la temperatura el factor predominante para que se produzcan reacciones, asegurando así su estabilidad.

De ocurrir la separación se buscarán solventes adecuados capaces de mantener el polímero unido al asfalto, aunque se sometan a altas temperaturas en ausencia de agitación.

Existen casos en que los asfaltos modificados son puestos en vía sin estudios físicos y químicos previos que garanticen una adecuada estabilidad ligante – polímero, presentándose fallas comunes tales como: ahuellamiento, pérdida de agregado, fisuramiento, endurecimiento, envejecimiento, entre otras, influyendo en diversos factores económicos y ambientales. Por estas razones es necesario un estudio previo que garantice una verdadera unión entre el asfalto y el polímero. Por tal motivo esta investigación centrará su atención en la influencia que el polímero Eastman EE-2 presenta sobre un asfalto obtenido de la refinería de Barrancabermeja antes de ser puesto en vía.

1.4 MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

1.4.1 EL ASFALTO

1.4.1.1 DEFINICIÓN Y PROCEDENCIA DEL ASFALTO

El asfalto es parte integral de muchos petróleos en los que existe en solución. Se define como un material cementicio de estado sólido o líquido, con consistencia viscoelástica, de color negro o café oscuro, en el cual los componentes que predominan son los betunes y conforma un sistema tipo sol-gel.

Su constitución química incluye mayoritariamente carbono e hidrógeno en forma de hidrocarburos, junto a trazas de azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales como níquel, hierro, vanadio, cobre, magnesio y calcio (1).

El asfalto se compone de asfaltenos que son responsables de su consistencia (dureza) y los maltenos que aportan la adhesividad del material. Esta estructura presenta al asfalto en forma simplificada; sin embargo, hay que enfatizar que la composición química es extremadamente compleja y distinta entre uno y otro asfalto (14).

El asfalto procede de yacimientos naturales o como residuo de la destilación fraccionada del petróleo (2), sus cualidades aglutinantes y propiedades físicas y químicas lo hacen apto para un sin número de aplicaciones.

Es un material termoplástico, es decir, su condición de estado es dependiente de la temperatura, así en ambientes fríos se comporta como un sólido elástico, a temperaturas intermedias (0°C a 70°C) presenta una condición viscoelástica y a medida que se eleva la temperatura pasa a ser un material de flujo plástico muy viscoso, para tornarse francamente líquido a temperaturas sobre los 110°C ó 120°C (14).

1.4.1.2 RESEÑA HISTORICA

El asfalto es uno de los materiales más antiguos que se conocen. Recientes excavaciones arqueológicas muestran el extenso uso del asfalto en el valle del Eufrates en Mesopotamia (actualmente Irak) y del Indo, entre los años 3200 a 540 a.C. Se utilizaba como un material cementante para la construcción de mamposterías y de caminos, y como impermeabilizante para baños en los templos y otros depósitos de agua. Se dice que Noé la usó para calafatear su arca y que también se empleó para sellar la canasta en que Moisés siendo niño, fue depositado en las aguas del Nilo.

Por el año 300 a.C los egipcios utilizaban ampliamente el asfalto para los tratamientos de preservación y momificación de sus muertos; igualmente era utilizado para construir embarcaciones de juncos entretejidos. Los Japoneses utilizaban aceite de roca para la iluminación hace más de 2000 años y se afirma que los Chinos efectuaron perforaciones en busca de petróleo hacia el año 221 a. C.

Los Indios de América lo emplearon para impermeabilizar sus canoas antes que el hombre blanco llegara al nuevo continente. En México lo han utilizado como medicina y hasta para cierta clase de ritos, fumigaciones, preparación de tizanas y colirios.

En la edad media se utilizó en Europa para el tratamiento de enfermedades de la piel y como desinfectante.

En el año de 1802 se uso el asfalto de roca en Francia para el terminado superficial de pisos, puentes y bermas. En 1838 se utilizó el asfalto de roca para construir bermas en Estados Unidos y en 1870 se colocó el primer pavimento asfáltico en dicho país; en 1876 se aplicó la primera capa de mezcla asfáltica con arena en la ciudad de Washington. Estos primeros trabajos de pavimentación fueron con asfaltos naturales, es decir, que se encontraron en formas de yacimientos y que se podían explotar sin dificultad.

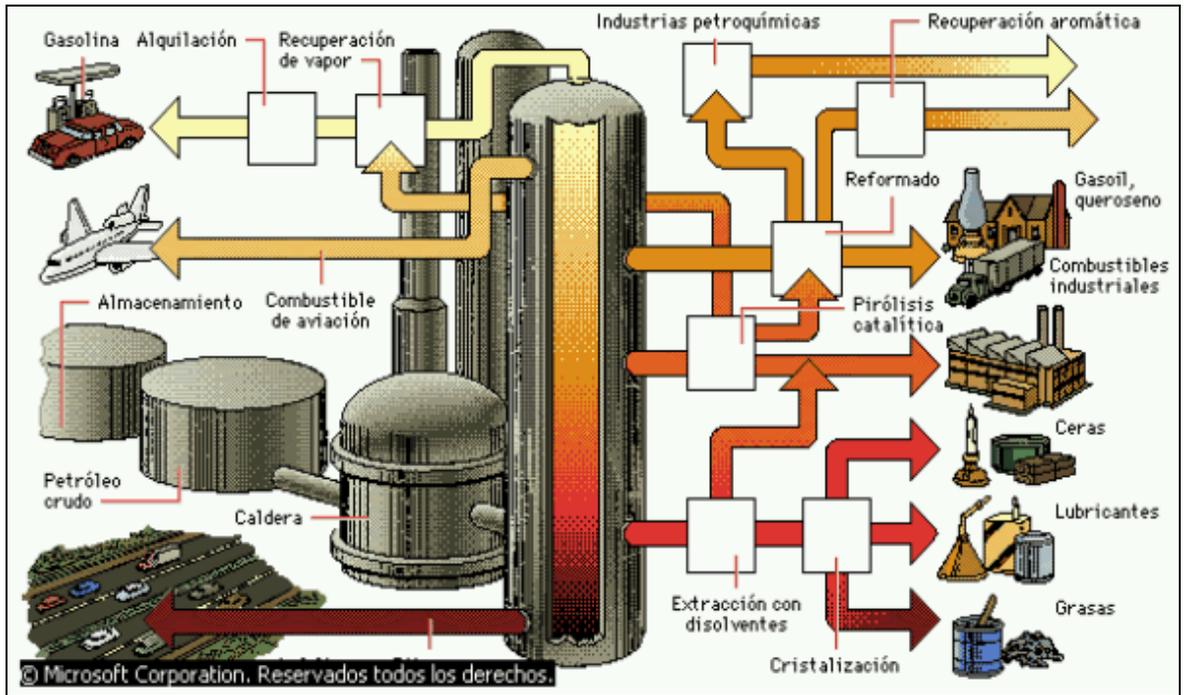
El uso del asfalto procedente de la destilación del crudo se inició en Estados Unidos en la segunda mitad del siglo XIX, con las primeras refinerías por el año de 1886 y a partir del año 1926, con el desarrollo de la industria automotriz y con la necesidad de contar con mejores vías de comunicación para el tránsito vehicular. La utilización del asfalto derivado del petróleo ha tenido un aumento sostenido en todas partes del mundo, sobre todo en los países industrializados (2).

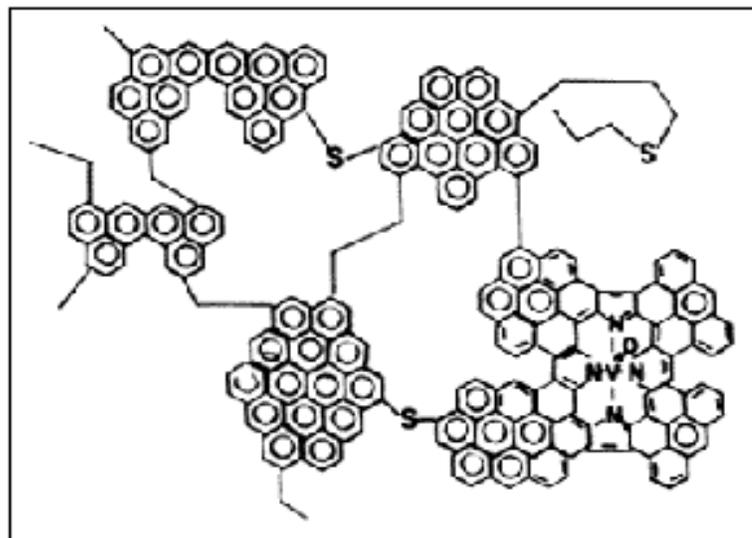
1.4.1.3 ORIGEN DEL ASFALTO

Los asfaltos provienen del crudo 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.

Los asfaltos pueden tener dos orígenes: los naturales y los derivados del petróleo. Los naturales, como su nombre lo indica, se encuentran en la naturaleza formando depósitos algunos prácticamente libres de materias extrañas y otros mezclados con cantidades variables de ciertos minerales, agua y otras sustancias. Los depósitos naturales en que el asfalto se encuentra dentro de la estructura de una roca porosa se conocen como asfaltos de roca o rocas asfálticas.

El otro tipo de asfaltos son los que proceden de la refinación del petróleo. El asfalto derivado del petróleo es llamado a veces asfalto residual (residuo de la destilación del petróleo) para distinguirlo de los asfaltos naturales (6).





Aunque el proceso de destilación puede causar algunos cambios en la composición química de los asfaltos, la misma está estrechamente relacionada con la del crudo que le dio origen.

Los crudos se clasifican en tres grupos de acuerdo con la calidad de estos, como:

- ✓ Crudos nafténicos: Se caracterizan por tener altos contenidos de betún y algunas trazas de parafina, en su composición predominan los hidrocarburos aromáticos y nafténicos.
- ✓ Crudos parafínicos: Contienen elevadas proporciones de compuestos sencillos parafínicos y de ceras de alto peso molecular.
- ✓ Crudos mezclados: Presentan características de los anteriores (8).

El asfalto cuando es disuelto en un solvente como pentano, hexano, heptano, entre otros, se separa en dos componentes principales: **Asfaltenos y Maltenos** (3).

➤ **ASFALTENOS**

Se definen como los compuestos que se precipitan del petróleo crudo por la adición de un mínimo de 40 volúmenes de n-pentano. Son partículas sólidas, cuyo color varía desde el café oscuro hasta el negro, sin punto de fusión definido; al calentarse forman una masa viscosa que se descompone, se hincha y aglutina, dejando un residuo de carbón. Son hidrocarburos de alto peso molecular (103 a 105 unidades de masa atómica) de carácter predominantemente aromático.

Diversos estudios analíticos muestran que los asfaltenos están formados por sistemas de anillos aromáticos polinucleares, rodeados de cadenas alquílicas con un peso molecular que varía de 1.000 a 4.000 unidades de masa atómica (UMA), con estructura plana, generalmente conocida como microestructura. Estas moléculas se agrupan en capas de cinco o seis para formar un cristal o partícula con un peso molecular que varía de 4.000 a 10.000 UMA. A su vez, varios de éstos cristales se agrupan para formar las llamadas micelas con peso molecular que varía de 40.000 a 40.000.000 UMA, que contiene en su interior metales como el níquel y el vanadio. A estos agrupamientos se les conoce como la macroestructura de los asfaltenos (2).

Como se puede observar en la figura 3, la estructura de los asfaltenos concentra compuestos indeseables como azufre y algunos metales pesados, que afectan la calidad y durabilidad del asfalto.

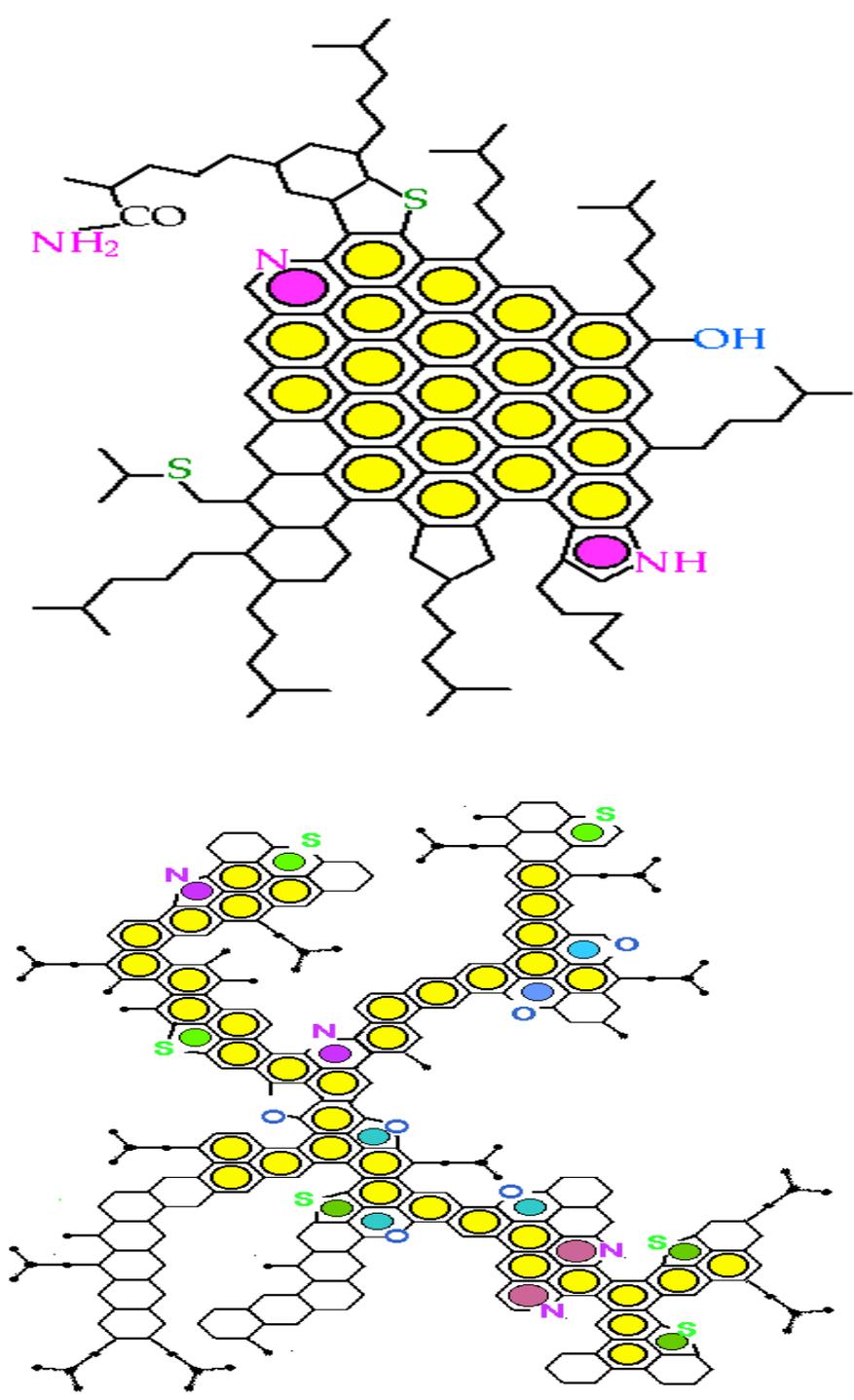


Figura 3. Diferentes estructuras moleculares de los asfaltenos (4).

➤ MALTENOS

Son la fracción soluble en hidrocarburos saturados de bajo punto de ebullición. Los maltenos están constituidos por anillos aromáticos, anillos nafténicos y poca cadena parafínica; generalmente existe mayor proporción de maltenos que asfaltenos. El mayor contenido del primero es lo que le da la calidad a un asfalto, esto quiere decir que la naturaleza química de los maltenos regula en gran parte las propiedades químicas de los asfaltos. Los maltenos se separan por métodos físicos en resinas y aceites. Las resinas son líquidos pesados de color ámbar o pardo oscuro, las cuales proporcionan las cualidades adhesivas al asfalto; mientras que los aceites actúan como un medio de transporte para los asfaltenos y las resinas (2).

Los maltenos están constituidos por tres grupos principales: Resinas, Aromáticos y Saturados.

• 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 el fenol, cresol, xilenol, etc. (figura 4), los cuales al fusionarse dan a la fracción un aspecto resinoso. Su acción es aglutinante y adherente.

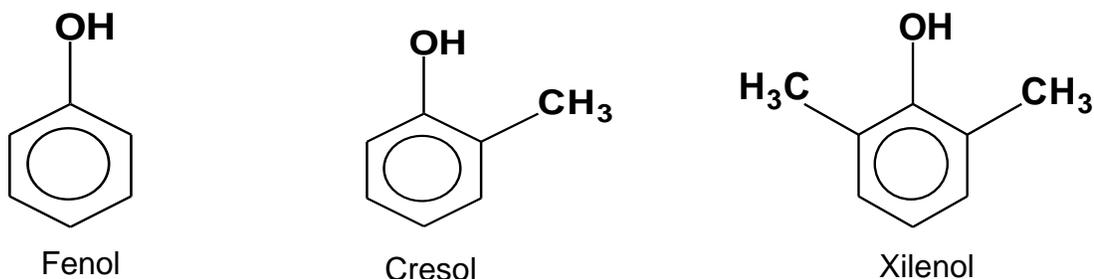
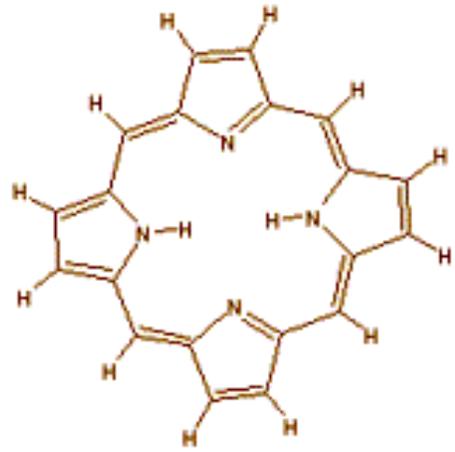
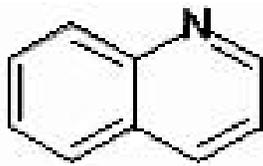
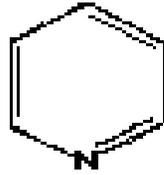
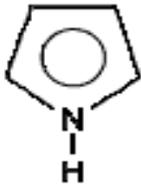
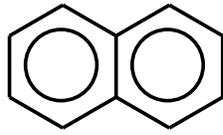
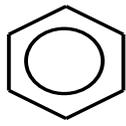


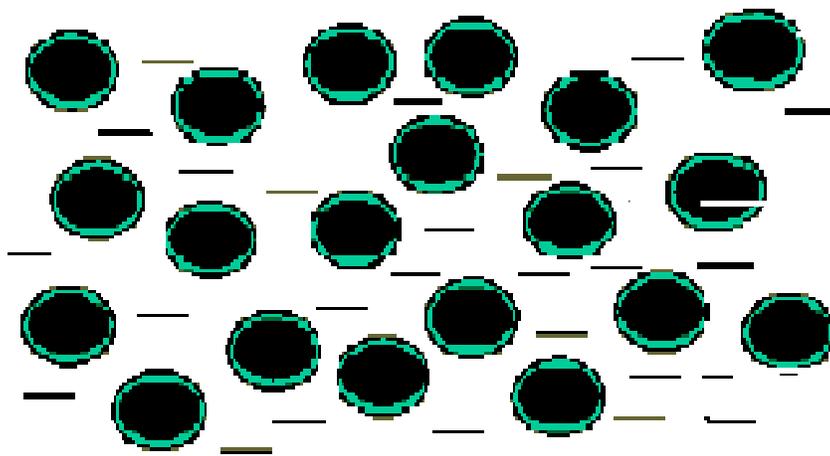
Figura 4. Estructuras moleculares para la fracción de resinas.

• 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 (figura 5).

Las bases nitrogenadas tienden a volatilizarse y deshidrogenarse por acción del envejecimiento o la oxidación.





- Sistema coloidal con estructura tipo SOL (figura 8a), donde las micelas se encuentran en equilibrio separadas unas de otras. Esto se debe a que el contenido de aromáticos de los maltenos es suficiente para saturar la capacidad de adsorción de los asfaltenos presentes y eliminar la fuerza de atracción entre ellos.
- Sistema coloidal con estructura tipo GEL (figura 8b), donde las micelas poseen fuerzas de atracción no compensadas produciendo puntos de unión entre ellas. Esto se debe a que el bajo contenido de aromáticos es incapaz de saturar la capacidad de adsorción de los asfaltenos.

El sistema coloidal del asfalto, dependiendo de la naturaleza química del crudo y del proceso de refinación, es un factor determinante en la susceptibilidad térmica y durabilidad en vía, variables más importantes a determinar en la caracterización de materiales bituminosos para pavimentos (3).

1.4.1.6 INFLUENCIA DE LA COMPOSICION QUIMICA EN LAS PROPIEDADES DEL ASFALTO

Los asfaltenos son los responsables de la dureza del asfalto, en proporciones adecuadas le dan durabilidad, pero en proporciones altas aumentan la viscosidad y hacen que se torne quebradizo (20). Las resinas le proporcionan sus características cementantes o aglutinantes, los aceites aromáticos brindan la consistencia necesaria para hacerlos trabajables, mientras que los saturados preservan al asfalto de la oxidación, actúan como plastificantes o fluidificantes, por su acción gelante o floculante producen fluido complejo en los asfaltos aumentando la viscosidad.

Las propiedades físicas del asfalto dependen de las proporciones de los constituyentes: asfaltenos, resinas, aceites y saturados que contenga. Un asfalto con un alto contenido de aceites se comportará como un fluido viscoso, ya que las micelas formadas por los asfaltenos rodeados de las resinas adsorbidas flotarán en el líquido aceitoso sin tocarse. Cuando el asfalto es sometido al calentamiento en la planta se presenta una reducción gradual de los aceites; un acercamiento entre los núcleos de los asfaltenos y la fricción originada hace que el asfalto incremente su viscosidad. Por lo tanto, es muy importante la proporción de cada uno de estos componentes en la consistencia del asfalto.

También mediante un proceso de oxidación se pueden modificar las cantidades de estos componentes en el asfalto. Mediante este fenómeno los aceites se convierten en resinas y estas en asfaltenos. Los aceites protegen al asfalto de la oxidación debido a su gran estabilidad química, lo cual lleva a concluir que un asfalto que tenga altos contenidos de aceites será más resistente al envejecimiento y más durable, pero será igualmente muy deformable a temperaturas ordinarias. Es necesario entonces que exista un equilibrio en esta composición, siendo lo ideal un asfalto poco deformable y durable o poco sensible al envejecimiento (2).

1.4.1.7 PROBLEMAS CON EL ASFALTO

El asfalto puede presentar varios problemas, entre ellos:

- **Susceptibilidad a las variaciones de temperatura:** los incrementos 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.
- **Oxidación:** es un proceso químico que altera la composición química del asfalto. 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.
- **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 la 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.
- **Envejecimiento:** el proceso de envejecimiento se produce principalmente cuando el asfalto se encuentra expuesto a altas temperaturas, provocando la evaporación de ciertos componentes o por oxidaciones ocasionadas por el 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 (16).

1.4.1.8 PROBLEMAS TÍPICOS DEL ASFALTO

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

- Deformación permanente (ahuellamiento)
- Fisuramiento por temperatura y fatiga

- Endurecimiento a edad prematura, tornándose quebradizo
- Pérdida de agregado (2,16).



Figura 9. Problemas típicos del asfalto cuando es puesto en vía.

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 conlleva a un deterioro de la mezcla.

1.4.2 ASFALTOS MODIFICADOS

1.4.2.1 MODIFICACIÓN DEL ASFALTO

Existen casos en los que las características de las mezclas asfálticas obtenidas con los cementos asfálticos convencionales no son capaces de resistir la acción conjunta del tránsito y del clima, por estas razones este material tiene que ser aditivado o modificado para mejorar substancialmente sus propiedades. Una de las formas de mejorar las

propiedades del asfalto es oxidándolo, sin embargo, esta técnica es poco recomendada ya que el contenido de asfaltenos incrementa debido a la oxidación de las resinas y aceites, los cuales se convierten en asfaltenos.

Sin embargo, estudios diversos (2) han mostrado que la modificación con polímero es preferible si se quieren mejorar substancialmente sus propiedades mecánicas, en especial su recuperación elástica. Esta técnica consiste en la adición de polímeros a altas temperaturas (entre 150 y 200°C) a los asfaltos convencionales con el objetivo de formar una red entre estos materiales, cuyo resultado mejore sus características mecánicas, es decir, su resistencia a las deformaciones por factores climatológicos y del tránsito (peso vehicular).

Las características físicas y químicas resultantes de la mezcla asfalto-polímero dependen del tipo de asfalto, de la cantidad y tipo de polímero, de la compatibilidad entre los constituyentes, del proceso de mezclado y de las propiedades térmicas de los materiales (20).

1.4.2.2 CARACTERÍSTICAS DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS

Algunas de las ventajas de los asfaltos modificados con polímeros se citan a continuación:

- ◆ Aumenta su recuperación elástica
- ◆ Disminuye la deformación permanente debido a altas temperaturas y cargas pesadas
- ◆ Mejora la adhesión entre la carpeta de rodamiento y la sub-base
- ◆ Posee superficies durables con alta cohesividad
- ◆ Mayor viscosidad
- ◆ Mayor resistencia al envejecimiento
- ◆ No se reblandece a altas temperaturas
- ◆ A bajas temperaturas no se fractura
- ◆ Reduce significativamente los costos de mantenimiento (12).

1.4.2.3 POLÍMEROS

Los polímeros son moléculas orgánicas gigantes, compuestas de muchas unidades más pequeñas (monómeros) que se repiten y se unen entre sí. Conforme aumenta el tamaño del polímero, se incrementa el punto de fusión o de reblandamiento y el polímero se hace más resistente y rígido.

Un polímero puede adoptar diversas formas debido a que normalmente las unidades repetitivas están unidas a través de enlaces sencillos, que tienen la capacidad de rotar en ciertos ángulos. Es poco probable que todas las cadenas que se forman sean completamente lineales; durante el proceso de polimerización ocurren también reacciones laterales que pueden originar cadenas ramificadas, pudiéndose llegar a casos extremos donde pueden incluso obtenerse redes tridimensionales por la unión química (entrecruzamiento) de dos cadenas distintas a través de algunas de sus ramificaciones. Algunas estructuras que pueden adoptar los polímeros se observan en la figura 10.

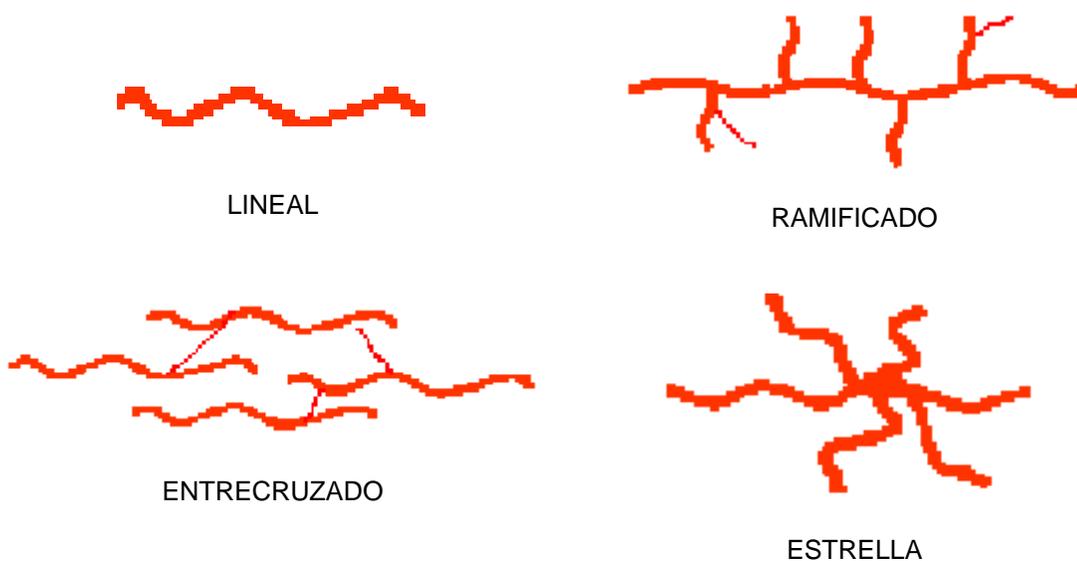


Figura 10. Diferentes estructuras para polímeros.

La importancia de los polímeros en la vida actual se puede vislumbrar cuando se considera la infinidad de aplicaciones que tienen los materiales que se fabrican con ellos. Existen muchos tipos de polímeros, por lo que su dosificación y sistematización resulta muy compleja. Atendiendo a su naturaleza química y función se clasifican en: elastómeros, termoendurecibles y plastómeros.

➤ ELASTÓMEROS O CAUCHOS

Son polímeros lineales, amorfos y generalmente insaturados. Sometidos a un proceso de vulcanización adquieren una estructura parcialmente reticulada, la cual le confiere las propiedades elásticas. Los cauchos de uso más generalizados son:

- Caucho natural
- Etileno – propileno
- Estireno - Butadieno (SB)
- Terpolímero elastomérico reactivo de etileno (TERE).

➤ TERMOENDURECIBLES

Se forman por la reacción química de dos componentes: la base y el endurecedor, dando lugar a una estructura entrecruzada por lo que no pueden ser recuperados para volver a transformarse. Entre los más comunes se encuentran:

- Resinas fenólicas
- Resinas epoxi
- Resinas de poliéster
- Resinas de poliuretano.

➤ PLASTÓMEROS

Son polímeros que se reblandecen con el calor y dependiendo de su intensidad pueden llegar a fluir. Una vez enfriados es posible moldearlos repetidamente sin que pierdan sus propiedades. Por lo general, son polímeros lineales o ligeramente ramificados. Pertenecen a este grupo:

- Polietileno
- Poliestireno
- Polipropileno
- EVA (etileno – vinilacetato)
- Eastman (EE-2).

Existen algunos polímeros que presentan características combinadas de termoplásticos y elastómeros, entre estos se encuentran:

- SBS (estireno – butadieno – estireno)
- SIS (estireno – isopreno – estireno) (2, 11).

1.4.2.4 CARACTERÍSTICAS DEL POLÍMERO UTILIZADO EN LA MODIFICACIÓN DE ASFALTOS

El polímero debe tener cierto grado de compatibilidad con el asfalto, de tal forma que no ocurra una completa separación de fases, ya que en este caso las propiedades del compuesto no son mejoradas. Esta compatibilidad se logra mediante la disolución parcial del polímero por los aceites malténicos del asfalto, es decir, con una verdadera reacción química y formación de una sola fase (15).

Un polímero modificador efectivo debe ser práctico, económico, fácilmente aplicable, resistente a la degradación térmica, mezclable con el asfalto y debe mejorar la resistencia a la influencia de altas temperaturas de los pavimentos, sin hacer que el asfalto sea demasiado viscoso a las temperaturas de mezcla y de compactación o demasiado "liviano" o quebradizo a bajas temperaturas (10, 20).

Para extender el rango de aplicaciones del asfalto es necesario conocer la manera en que el polímero está interactuando con él. Una de las formas de conocer el grado de compatibilidad entre estos dos materiales es visualizando la microestructura del compuesto o a través de las respuestas térmicas y/o viscoelásticas del material compuesto (15).

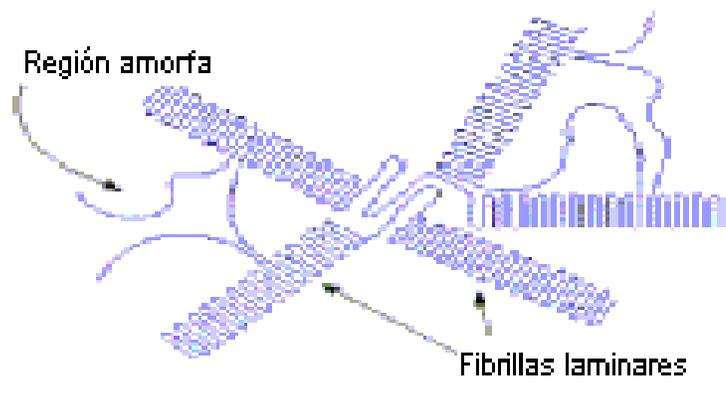
1.4.2.5 POLÍMERO EASTMAN, EE-2

El polímero Eastman EE-2 es un producto fabricado por Eastman Chemical Company. Es un plastómero olefínico modificado para altas temperaturas en asfaltos de carreteras.

Ofrece una baja viscosidad, facilidad de mezclado, buena procesabilidad y es compatible con la gran mayoría de los asfaltos comunes. La característica principal de esta resina es que logra una asociación molecular con el asfalto y no es solamente mezcla. Además no se requiere un equipo especial para trabajar con Eastman EE-2 y presenta una excelente estabilidad de almacenamiento (9).

Eastman Chemical Company no da mucha información sobre su estructura química y su morfología; sin embargo, la compañía reporta que el producto contiene una región amorfa y otra constituida por fibrillas laminares, las cuales se unen formando una estructura polimérica tipo entrecruzado, como se observa en la figura 11.

De acuerdo a estudios realizados (10) en laboratorio, se recomienda utilizar para la modificación de asfaltos una concentración del 2 al 5% en peso del polímero. Esta concentración varía dependiendo la zona climática en que se desee pavimentar un terreno.



investigación, que buscan determinar la influencia de los polímeros en las mezclas asfálticas. La Universidad del Cauca y en especial los grupos de investigación Geotecnia Vial y Pavimentos de la Facultad de Ingeniería Civil y Organometálica del Departamento de Química, han desarrollado varias investigaciones sobre materiales asfálticos, así como la implementación de la espectroscopia infrarroja por transformada rápida de Fourier (19) para detectar los cambios en los crudos procesados en la refinería para la producción del cemento asfáltico, que están utilizando como ligante para la elaboración de la mezcla asfáltica y que en mayor o menor grado pueden variar su comportamiento y por consiguiente la estructura del pavimento.

1.4.3 TÉCNICAS DE ANÁLISIS

1.4.3.1 MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

La cromatografía es una técnica de separación extraordinariamente versátil que presenta distintas variantes. En toda separación cromatográfica hay dos fases (sólida, líquida o gaseosa): una móvil y otra estacionaria, que se mueven una con respecto de la otra manteniendo un contacto íntimo. La muestra se introduce en la fase móvil y los componentes de la muestra se distribuyen entre la fase estacionaria y la móvil. Los componentes de la mezcla a separar invierten un tiempo diferente en recorrer cada una de las fases, con lo que se produce la separación. Si un componente está la mayor parte del tiempo en la fase móvil el producto se mueve rápidamente, mientras que si se encuentra la mayor parte en la fase estacionaria el producto queda retenido y su salida es mucho más lenta (24).

1.4.3.1.1 CLASIFICACIÓN DE LOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

Las distintas técnicas cromatográficas se pueden dividir, según cómo esté dispuesta la fase estacionaria, así:

✓ CROMATOGRAFÍA PLANA

En la cromatografía plana se usa como fase estacionaria un sólido como gel de sílice o alúmina, conteniendo algún material que hace que se mantenga la fase estacionaria sobre un soporte plano o papel. Las principales técnicas son:

- Cromatografía en papel
- Cromatografía en capa fina.

✓ CROMATOGRAFÍA EN COLUMNA

En este tipo de cromatografía la fase estacionaria se sitúa dentro de una columna. Según el fluido empleado como fase móvil se distinguen:

- Cromatografía de líquidos
- Cromatografía de gases
- Cromatografía de fluidos supercríticos.

Tabla 1. Clasificación de los métodos cromatográficos en columna (25).

CLASIFICACIÓN GENERAL	MÉTODOS ESPECÍFICOS	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 la superficie unida

1.4.3.2 NORMA ASTM D-2007

La sigla ASTM significa "American Standard for Testing and 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 D-2007 es uno de los métodos de fraccionamiento más usados en la evaluación química de los asfaltos, inicialmente el asfalto es tratado con n-pentano para precipitar los asfáltenos. La fracción malténica contenida en los solubles es adsorbida en la columna cromatográfica y seguidamente desorbida por solventes selectivos que permiten obtener fracciones de polaridad creciente. Utiliza como adsorbentes arcilla o alumina y sílica gel, distribuidos en una columna superior y una inferior, respectivamente. En el diagrama esquemático de la figura 14 se aprecia que la fracción malténica del asfalto 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 con el solvente. En las columnas quedan retenidos los hidrocarburos aromáticos polares (columna 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) (3, 6).

1.4.3.3 ÍNDICE DE REFRACCIÓN

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 la 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 purezas 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 (26).

1.4.3.4 MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

Las moléculas fluorescentes absorben la luz de una determinada longitud de onda y emiten luz de otra longitud de onda más larga. Si un componente de este tipo es iluminado a su longitud de onda absorbente y visualizado a través de un filtro que sólo permita pasar la luz de longitud de onda igual a la de la luz emitida, el componente aparece brillante sobre un fondo oscuro. La intensidad y el color de la luz es una

propiedad característica de la molécula fluorescente utilizada, detectado con ayuda del microscopio de fluorescencia. Este microscopio es similar al microscopio convencional, a excepción de que la luz incidente que procede de una potente fuente atraviesa un primer filtro que selecciona la longitud de onda capaz de excitar al fluorocromo antes de incidir sobre la muestra. La luz emitida por la muestra (reflejada y fluorescente) atraviesa un segundo filtro que selecciona la longitud de onda de emisión del fluorocromo (27).

1.4.3.5 TÉCNICAS ESPECTROSCÓPICAS

1.4.3.5.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja o IR es un tipo de espectroscopía vibracional donde se analizan las vibraciones moleculares. Para comprender cabalmente la espectroscopía IR se deberá entender los principios del *movimiento armónico simple*. Tomando como ejemplo dos esferas o masas conectadas por medio de un resorte, una vez puestas en movimiento 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 mayor. 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.

Anteriormente 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.

❖ La región del infrarrojo

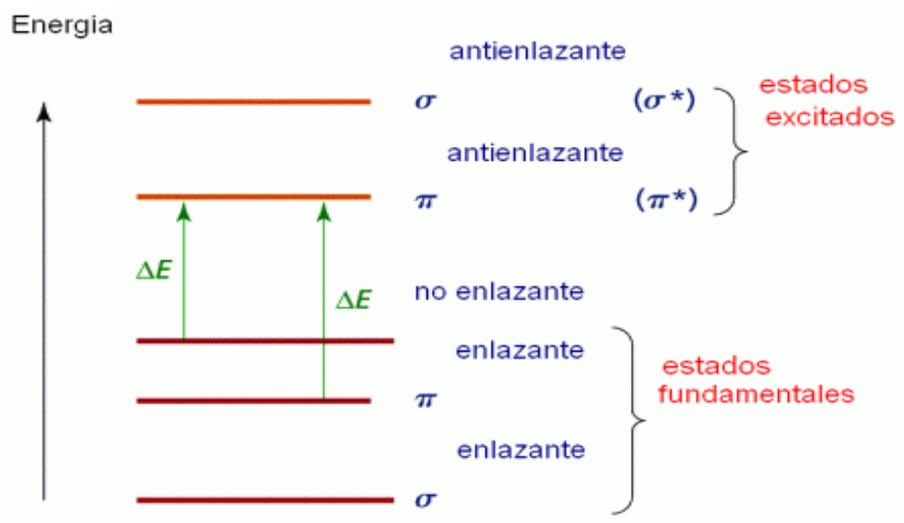
Es una determinada zona del espectro electromagnético esta amplia zona suele dividirse en tres regiones:

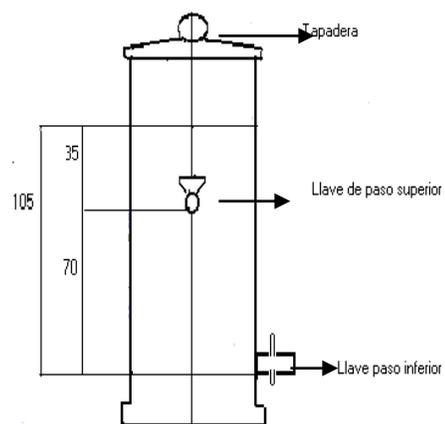
- Infrarrojo cercano: comprendida entre 0.75 y 2.5 μm ($13333 - 4000 \text{ cm}^{-1}$).
- Infrarrojo medio: ubicado entre 2.5 y 25 μm ($4000-400 \text{ cm}^{-1}$). En esta región aparecen las bandas de absorción debidas a las vibraciones fundamentales de las moléculas, por lo que es la más importante y empleada en espectroscopia infrarroja.
- Infrarrojo lejano: comprendido entre 25 y 1000 μm ($400-10 \text{ cm}^{-1}$) (28).

1.4.3.5.2 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA Y VISIBLE

Utiliza la radiación del espectro electromagnético cuya longitud de onda está comprendida entre los 100 y los 800 nm. Produce transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos y/o moleculares de la sustancia.

Las longitudes de onda de la luz ultravioleta que una molécula absorbe están determinadas por las diferencias de energía entre los orbitales de la misma. Los enlaces sigma (σ) 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 (π) 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 $\pi \rightarrow \pi^*$ ó $\sigma \rightarrow \sigma^*$, ver figura 12.





La muestra contenida en el recipiente hermético se almacenó por un periodo de cinco días a temperatura de 165°C sin agitación y 35 días más a temperatura ambiente. Se tomaron muestras de asfalto por cada salida del recipiente a los cero, cinco y cuarenta días de almacenamiento.

A cada muestra se le realizó el siguiente procedimiento:

2.1.1.2 PROCEDIMIENTO No 2. (NORMA ASTM D-2007) (3)

La separación de componentes mediante tratamiento químico se realizó con n-pentano obteniendo dos partes (soluble e insoluble) como se ilustra en la figura 14, cuyo desarrollo se encuentra más explícito en la sección (2.3.3).

A las fracciones obtenidas por el tratamiento descrito en la figura 14 (maltenos y asfaltenos) se les realizaron pruebas de cuantificación química (SARA) y los resultados fueron analizados y procesados, con el fin de clasificar el tipo de crudo. Del mismo modo a cada fracción se le tomó espectros de infrarrojo y UV-Vis para confirmar los grupos funcionales de los componentes del asfalto.

2.1.1.3 PROCEDIMIENTO No 3. PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ASFALTOS

A cada una de las muestras obtenidas en el procedimiento No 1 a los días cero, cinco y cuarenta, se les evaluaron las siguientes propiedades físicas cuyos procedimientos se citan en la parte final del documento: viscosidad (anexo 2), densidad (anexo 3), penetración (anexo 4) y punto de ablandamiento anillo y bola (anexo 5).

Estas pruebas fueron realizadas en el laboratorio de Suelos, Pavimentos y Materiales de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, por personal idóneo y con la ayuda de equipos adecuados y calibrados.

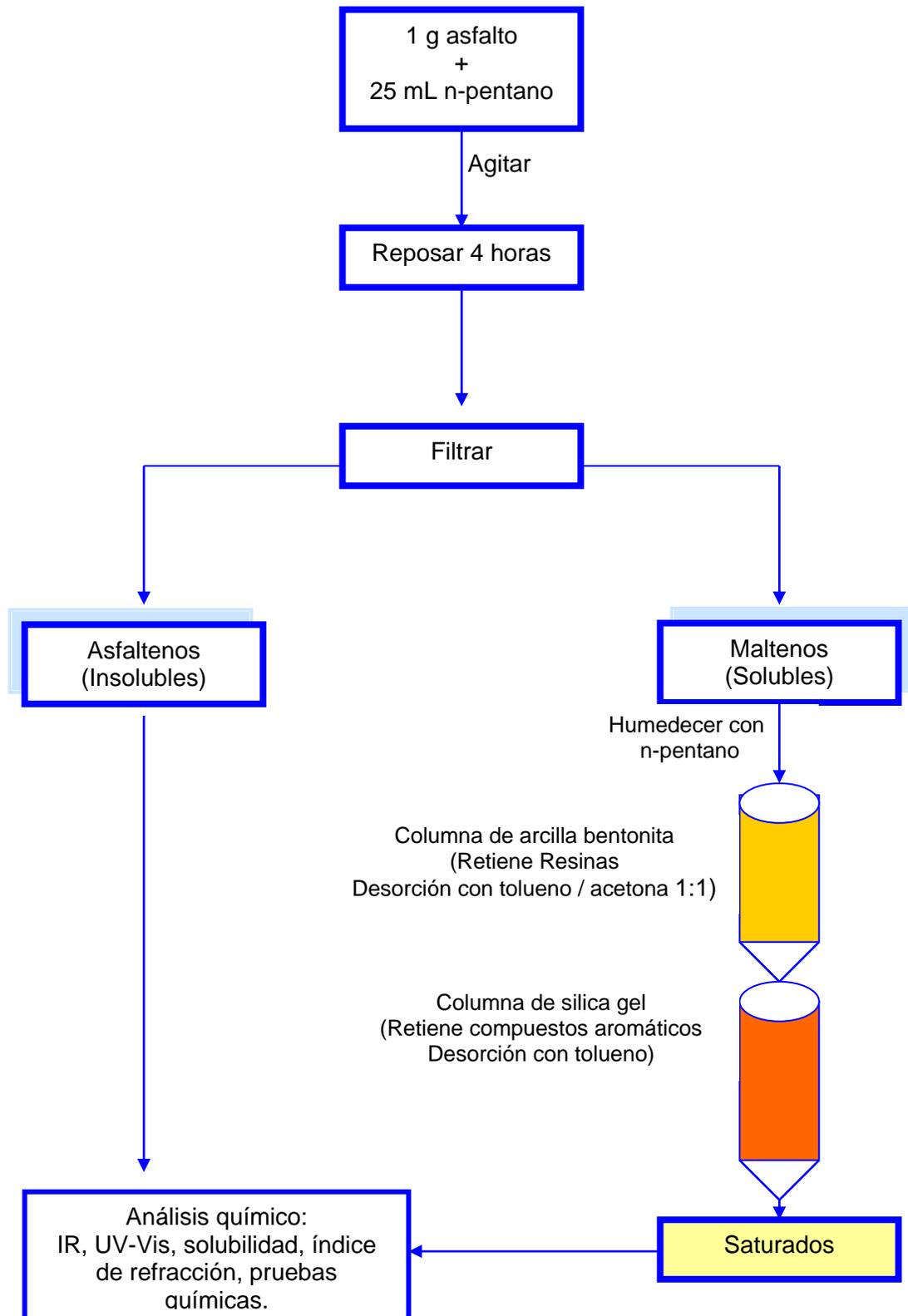


Figura 14. Tratamiento químico efectuado a los asfaltos.

2.1.2 ETAPA II: “ ESTUDIO DEL ASFALTO MODIFICADO”

2.1.2.1 PROCEDIMIENTO PARA LA MODIFICACIÓN DEL ASFALTO

El procedimiento realizado en la modificación del asfalto con el polímero Eastman EE-2 se aprecia en la figura 15.

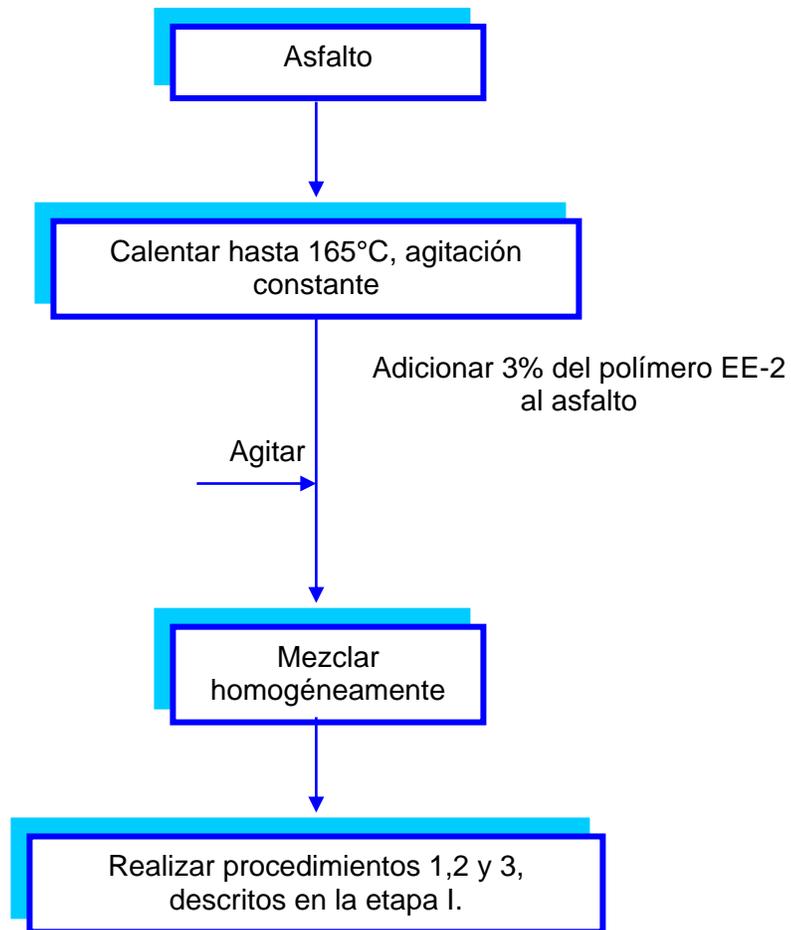


Figura 15. Procedimiento para la modificación del asfalto con el polímero Eastman EE-2.

Las dos etapas fueron efectuadas simultáneamente con el propósito de que el asfalto no sufra oxidación en un intervalo de tiempo. Al asfalto modificado se le realizaron las mismas pruebas químicas y físicas que al asfalto original.

2.2 MATERIALES E INSTRUMENTAL

2.2.1 REACTIVOS

En esta investigación se utilizaron los siguientes reactivos químicos:

- ◆ n-Pentano (Carlo Erba - grado analítico)
- ◆ Acetona (Mallinckrodt – 99.7% pureza)
- ◆ Tolueno (Carlo Erba - grado analítico)
- ◆ Silica gel (Carlo Erba - grado analítico)
- ◆ Ácido sulfúrico (Riedel-De Haën)
- ◆ Hidróxido de sodio (Carlo Erba)
- ◆ Permanganato de potasio (Codex - Carlo Erba)
- ◆ Bencidina (Carlo Erba)
- ◆ Fenol (Merck)
- ◆ Sulfato cúprico pentahidratado (Carlo Erba)
- ◆ Ácido acético (Merck)
- ◆ Parafina
- ◆ Yoduro de metilo (Carlo Erba)
- ◆ Hidróxido de potasio (Carlo Erba)
- ◆ Formaldehído (Merck)
- ◆ Etanol (Merck)
- ◆ Cloruro férrico (Baker analyzed)
- ◆ Ácido clorhídrico (Merck)
- ◆ Peroxido de hidrógeno (comercial)

También se emplearon los siguientes materiales:

- ◆ Muestra de asfalto proporcionado por el Complejo Industrial de Barrancabermeja (CIB) al Grupo de Investigación Geotecnia Vial y Pavimentos de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca.
- ◆ Polímero Eastman EE-2 suministrado por el grupo de investigación mencionado anteriormente.
- ◆ Arcilla tipo bentonita procedente del municipio de Popayán – sector Pueblillo.

2.2.2 EQUIPOS

Los equipos utilizados para el análisis de las fracciones del asfalto obtenidas por cromatografía líquida de columna fueron:

- ◆ Espectrofotómetro GEMINI FTIR MATTSON (ATI). Resolución (4000 – 400 cm^{-1}). Laboratorio de Organometálica. Universidad del Cauca.
- ◆ Spectronic Genesis 5 UV-Vis (200 – 1100 nm). Laboratorio de Biología Celular y Molecular. Universidad del Cauca.
- ◆ Refractómetro ABBE MARK II. Reichert – Jung. Laboratorio de Organometálica. Universidad del Cauca.
- ◆ Controlador de temperatura Barnant Company, modelo 689-0000. Laboratorio Departamento de Química. Universidad del Cauca.
- ◆ Microscopio de Fluorescencia Nikon. Unidad de Microscopía Electrónica. Universidad del Cauca.
- ◆ Plancha de calentamiento Corning, modelo PC-320. Laboratorio de Organometálica. Universidad del Cauca.

- ◆ Estufa Haceb, modelo EM-2. Laboratorio de Organometálica. Universidad del Cauca.
- ◆ Balanza Metter PJ-360, Delta Range. Laboratorio de Organometálica. Universidad del Cauca.
- ◆ Picnómetro Hubbard, Humboldt MFG. CO. 60656. Laboratorio de Suelos, Pavimentos y Materiales de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca.
- ◆ Viscosímetro PROGRAMMABLE RHEOMETER, model DV-III. Brookfield. Laboratorio de Suelos, Pavimentos y Materiales de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca.
- ◆ Penetrómetro Humboldt MFG. CO. IL. 60656. Laboratorio de Suelos, Pavimentos y Materiales de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca.

2.3 PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1 MODIFICACIÓN DEL ASFALTO

1000 g de asfalto se calentaron hasta 165°C, se adicionó lentamente y con agitación constante, 30 g del plastómero Eastman EE-2 en estudio y se agitó por treinta minutos más asegurando una mezcla homogénea. Posteriormente se transfirió al recipiente de almacenamiento.

La cantidad de polímero utilizada (3%) fue escogida de acuerdo a estudios realizados que revelan, que esta concentración es la óptima para la modificación de un asfalto en una región de clima templado.

2.3.2 ALMACENAMIENTO DEL ASFALTO

Cada recipiente de almacenamiento a los que se les realizo vacío, se llenó con aproximadamente 700 g de asfalto original y modificado al 3% con el plastómero Eastman EE-2. Los recipientes se calentaron en un baño de arena, el cual se mantuvo a una

temperatura constante de 165°C con la ayuda del estabilizador de temperatura Barnant Company, como se observa en la figura 16.

Figura 16. Almacenamiento del asfalto original y modificado con el plastómero EE-2.

Se tomaron 150 g de muestra de cada recipiente de almacenamiento para llevar a cabo los procedimientos descritos en la metodología.

2.3.3 SEPARACIÓN DEL ASFALTO

La separación del asfalto original y modificado se llevó a cabo tomando un gramo de muestra, a la cual se le adicionaron 25 mL de n-pentano y se dejó reposar la mezcla durante cuatro horas en la oscuridad, con el fin de separar los asfaltenos de los maltenos. Transcurrido este tiempo se filtró por gravedad la mezcla obteniendo dos partes: soluble e insoluble (maltenos y asfaltenos), como se ilustra en la figura 17.

Figura 17. Separación de maltenos y asfaltenos mediante precipitación con n-pentano.

2.3.3.1 SEPARACIÓN DE LOS COMPONENTES MALTÉNICOS

La separación se realizó por medio de cromatografía líquida de columna la cual consta de dos columnas como se especifica a continuación.

- ◆ Columna 1: Se empacó empleando aproximadamente 20 g de arcilla bentonita previamente tratada.
- ◆ Columna 2: Se empacó empleando aproximadamente 10 g de silica gel.

Se colocó la columna 1 sobre la 2 como lo muestra la figura 14 y se humedecieron mediante la adición de n-pentano. La solución que contiene los componentes malténicos (Saturados, Aromáticos y Resinas) se cargó en la columna que contiene arcilla y se continuó adicionando n-pentano a la doble columna. El proceso completo terminó cuando el solvente bajó incoloro, así se procedió a cerrar la llave cortando el flujo de la fase móvil, de este modo se inició el primer fraccionamiento correspondiente a la fracción parafínica.

Se desconectaron las dos columnas, la columna que tenía arcilla retuvo los compuestos polares o resinas y la columna empacada con silica gel retuvo los compuestos aromáticos. Se procedió a desorber estos compuestos de la columna mediante la adición de una mezcla volumétrica de 50 a 50 de tolueno/acetona (para la columna 1), obteniéndose 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 5°C y posteriormente se analizaron por espectroscopia Infrarroja y UV-Vis, además de practicárseles pruebas físicas y químicas, como: índice de refracción, solubilidad y pruebas de caracterización.

La separación de los maltenos finalizó con la desorción de los compuestos aromáticos, los cuales fueron removidos de la columna empacada con silica gel mediante la adición de tolueno como efluente. Estos compuestos también se analizaron mediante espectroscopia Infrarroja y UV-Vis y se les practicaron pruebas de caracterización para verificar su composición química.

2.3.4 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LAS FRACCIONES OBTENIDAS DEL ASFALTO

2.3.4.1 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 caracterizar y verificar la presencia de dichos compuestos.

- **Prueba de Baeyer**

A 2 mL 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 (17).

- **Pruebas de solubilidad con ácidos y bases fuertes**

A un volumen igual al de la prueba 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 ácido nítrico, hidróxido de sodio, entre otros (13, 17).

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.

2.3.4.2 ANÁLISIS CUALITATIVO DE RESINAS

Las resinas retenidas por la columna que contiene la arcilla fueron extraídas con una mezcla de tolueno / acetona en relación 1:1, como se expresó en el numeral 2.3.3.1. A estos compuestos se les efectuaron las siguientes pruebas de identificación de núcleos para determinar la presencia de ácidos cresílicos.

- **Prueba de identificación de fenoles mediante la adición de Hidróxido de Sodio**

Se toma 1 mL de la muestra y se le adicionan 3 mL 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 (13, 22).

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.

- **Prueba para identificación de aromáticos**

Se tomó 1 mL de la muestra a analizar y se le adicionaron unos pocos cristales de cloruro férrico anhidro y 2,5 mL de ácido clorhídrico concentrado, se agita la muestra. Si hay formación de un anillo de color rojo / violeta, indica que se ha efectuado una halogenación en el anillo (13).

- **Reacción de L'Rosen para la identificación de aromáticos**

Se toma 1 mL de la muestra y se acidifica con ácido sulfúrico, luego se agregan 0,5 mL de formaldehído y se agita.

La presencia de aromáticos se detecta por un cambio en la coloración de la solución (13).

2.3.4.3 ANÁLISIS CUALITATIVO DE COMPUESTOS AROMÁTICOS

Los compuestos aromáticos son la tercera y última fracción obtenida de la separación cromatográfica de los asfaltos y su desorción de la columna empaquetada con silica gel se consigue mediante la adición de tolueno. La caracterización e identificación de núcleos se hizo mediante la aplicación de las siguientes pruebas:

- **Determinación de nitrógeno mediante la adición de bencidina y sulfato de cobre**

Se toman 3 mL 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.

- **Reacción de Hoffmann**

Se toman 2 mL de la muestra y se calientan suavemente, luego se adicionan 2 mL 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 anillos piridínicos (13, 22).

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

2.3.5 TRATAMIENTO PREVIO REALIZADO A LA ARCILLA

La arcilla procedente del municipio de Popayán en el sector de Pueblillo fue tamizada con malla número 40, luego se lavó con peróxido de hidrógeno al 35% y ácido clorhídrico 1N, con el fin de eliminar la materia orgánica. Entre cada aplicación se lavó con abundante agua destilada. Se colocó a secar a 60°C para eliminar cualquier bacteria (tratamiento de pasteurización) para garantizar su total esterilización (6).

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS PRELIMINAR DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2

El asfalto analizado proviene del Complejo Industrial de Barrancabermeja y fue suministrado por el Grupo de Investigación Geotecnia Vial y Pavimentos, de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca. La tabla 3 presenta las propiedades físicas de consistencia y peso específico del material.

Tabla 3. Propiedades físicas de consistencia y peso específico del cemento asfáltico original sin calentamiento *.

PROPIEDAD FÍSICA	VALOR	NORMA DE ENSAYO
PENETRACIÓN a 25°C, 100 g, 5 s.	63 (0.1 mm)	I.N.V E-706
PUNTO DE ABLANDAMIENTO Se utilizó agua destilada	49.5°C	I.N.V E-712
VISCOSIDAD ABSOLUTA, a 60°C, 300 mm Hg de vacío	1819 Poises	I.N.V E-716
DENSIDAD RELATIVA a 25°C	1.0116 g/mL	I.N.V E-707

* Valores suministrados por el Grupo de Investigación Geotecnia Vial y Pavimentos.

El asfalto es un material muy complejo, constituido por dos macromoléculas: Asfaltenos y Maltenos, los cuales se separan con hidrocarburos saturados como: n-pentano, hexano, heptano, entre otros. Los asfaltenos precipitan en dichos solventes mientras que los maltenos presentan solubilidad en estos. A su vez, la parte malténica comprende tres fracciones principales: Parafinas o Saturados, Resinas o Aromáticos polares y Aceites aromáticos. Todos estos constituyentes interactúan entre si formando un fluido de comportamiento viscoelástico (2). La tabla 4 reporta la composición química del asfalto original, antes de ser sometido a un proceso de calentamiento.

Tabla 4. Composición química del asfalto original, obtenida mediante precipitación con n-pentano y separación por cromatografía líquida de columna.

SATURADOS	AROMÁTICOS	RESINAS	ASFALTENOS
20%	37%	23%	20%

Según estos datos, la composición química del asfalto original estudiado revela un crudo de origen naftenico, dado que presenta una mayor proporción en cuanto a su composición aromática.

La modificación del asfalto es una técnica utilizada para el aprovechamiento efectivo de la pavimentación de vías, dado que mejora las propiedades químicas, físicas y reológicas del mismo, aportando a este material mayor resistencia a las deformaciones por factores externos como la fotodegradación, variación de la temperatura, lluvia y ahuellamiento, entre otros. Existen diferentes tipos de polímeros utilizados en la modificación de asfaltos, entre estos se destacan: elastómeros, plastómeros y polímeros termoendurecibles (12). En la tabla 5, se presentan algunas propiedades físicas y químicas del plastómero en estudio.

Tabla 5. Propiedades físicas y químicas del polímero Eastman EE-2.

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE EE-2				
Estado		Sólido		
Color		Blanco		
Olor		Inodoro		
Densidad		0.96 a 25°C		
Índice de refracción		1.3243 a 25°C		
Punto de fusión		50°C		
Temperatura de descomposición térmica *		No tiene propiedades exotérmicas a 400°C		
Punto de ablandamiento *		111°C		
SOLUBILIDAD A TEMPERATURA AMBIENTE				
Agua	n-Pentano	Medio ácido HCl, HNO ₃ , H ₂ SO ₄	Medio básico NaOH, NH ₄ OH	Hidrocarburos ACPM, Gasolina, Petróleo
Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble

* Tomadas de la página web de Eastman Company. (8)

El polímero Eastman EE-2 es un material termoplástico por lo cual no se puede hablar de un punto de fusión en el término estricto de la palabra, se establece entonces, un punto

de ablandamiento determinado por la temperatura a la que alcanza un estado de fluidez. Sin embargo, el punto de fusión reportado en la tabla 5 sirve para conocer la temperatura a la cual el polímero cambia de estado (sólido - líquido) y así, comprobar que este se disuelve completamente cuando es agregado al asfalto a 165°C.

Durante el proceso de la modificación se pudo observar que el polímero fácilmente se integraba a la mezcla asfáltica, presentando buena compatibilidad con el asfalto original y disolviéndose rápidamente en dicho material.

3.2 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL ASFALTO ORIGINAL Y DEL ASFALTO MODIFICADO, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

3.2.1 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE PENETRACIÓN Y PUNTO DE ABLANDAMIENTO, DEL ASFALTO ORIGINAL SIN CALENTAMIENTO Y DEL ASFALTO ORIGINAL CALENTADO A 165°C Y ALMACENADO

El asfalto es un material susceptible a los cambios de temperatura, puesto que sus propiedades físicas y químicas se ven modificadas cuando es sometido a calentamientos prolongados (6). En la tabla 6 aparecen las propiedades físicas de penetración y punto de ablandamiento realizadas al asfalto original.

Tabla 6. Propiedades físicas de penetración y punto de ablandamiento del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.

ASFALTO ORIGINAL						
	Día cero		Día cinco		Día cuarenta	
	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
PENETRACIÓN A 25°C, 100 g, 5 s. Norma I.N.V.E-706	60 (0,1mm)	60 (0,1mm)	54 (0,1mm)	54 (0,1mm)	54 (0,1mm)	53 (0,1mm)
PUNTO DE ABLANDAMIENTO Norma I.N.V.E-712	50.1 °C	50.1°C	51°C	50.7°C	51°C	50.9°C

Comparando los datos reportados en la tabla 3 con la tabla 6, se comprueba el efecto que produce el calentamiento en la consistencia del asfalto: la penetración disminuye mientras

que el punto de reblandecimiento permanece prácticamente constante a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento a 165°C, una vez este material alcanza la temperatura ambiente se torna un poco más duro y menos flexible. En el lapso de tiempo en que el asfalto es almacenado a temperatura ambiente las propiedades físicas se mantienen.

En el día cero la penetración y el punto de ablandamiento son similares en la parte superior e inferior del recipiente que contiene la muestra, debido a que este material no se encuentra mezclado con otro componente que pueda alterar los resultados, además revela una buena homogeneidad en el crudo utilizado, descartando así la estratificación del asfalto convencional.

Cuando han transcurrido cinco días de almacenamiento y calentamiento a 165°C, la penetración disminuye con respecto al día cero, como consecuencia del calentamiento prolongado al que fue sometido este material.

El día cuarenta se refiere al asfalto que fue almacenado y calentado durante cinco días a 165°C y continuó almacenado por treinta y cinco días más sin calentamiento. En este periodo la penetración y el punto de ablandamiento del ligante permanecen constantes respecto al día cinco, lo que significa que el calentamiento es el factor que influye en el cambio de la propiedad física de penetración, posiblemente este cambio es provocado por la composición química que el bitumen adquiere después de ser sometido a dicha temperatura.

3.2.2 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE PENETRACIÓN Y PUNTO DE ABLANDAMIENTO DEL ASFALTO MODIFICADO, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

En la tabla 7 se encuentran resumidas algunas propiedades físicas de consistencia del asfalto modificado con el polímero EE-2.

Tabla 7. Propiedades físicas de penetración y punto de ablandamiento del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

ASFALTO MODIFICADO						
	Día cero		Día cinco		Día cuarenta	
	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
PENETRACIÓN A 25°C, 100 g, 5 s. Norma I.N.V.E-706	53 (0,1mm)	53 (0,1mm)	52 (0,1mm)	52 (0,1mm)	51 (0,1mm)	52 (0,1mm)
PUNTO DE ABLANDAMIENTO Norma I.N.V.E-712	58.4°C	58.4°C	59.2°C	59.4°C	60.1°C	59.4°C

La penetración y el punto de ablandamiento del asfalto original y del modificado con el polímero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento, se pueden comparar en las tablas 6 y 7. De la comparación sobresale el efecto del polímero sobre la consistencia del asfalto original, presentando un aumento significativo en el punto de ablandamiento y una reducción notoria en la penetración. A diferencia del asfalto original (día cero), cuando el asfalto modificado es calentado se aprecia un cambio en su punto de reblandecimiento y en la penetración a 25°C, esto como consecuencia de la adición del polímero.

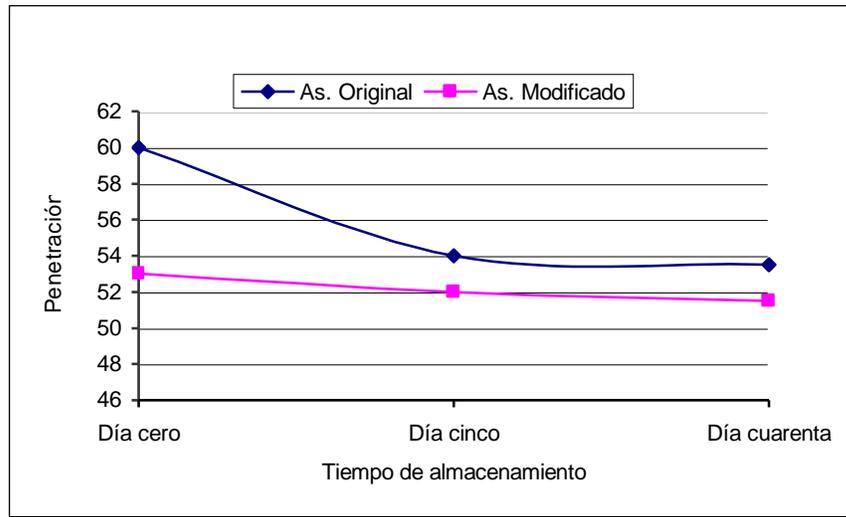


Figura 18. Penetración del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

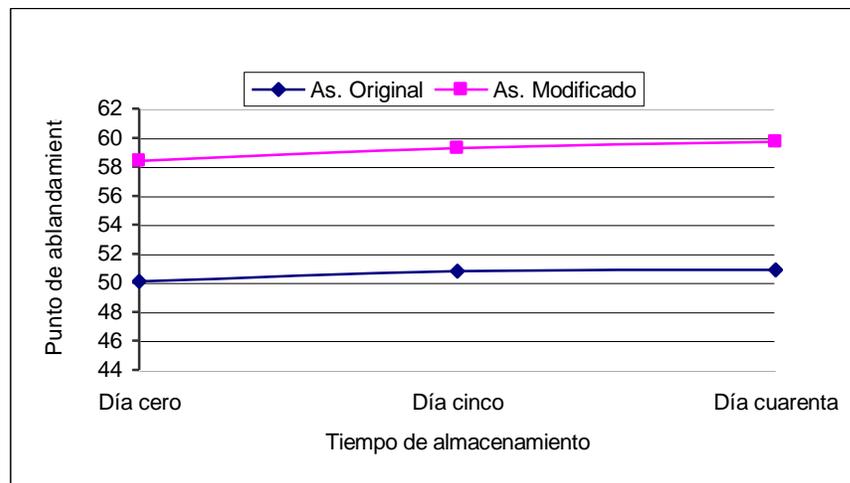


Figura 19. Punto de ablandamiento del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

Las figuras 18 y 19 corroboran el efecto positivo que el polímero ejerce sobre el asfalto original durante el periodo de almacenamiento a 165°C (de cero a cuarenta días). Se aprecia que en el asfalto modificado poliméricamente con el plastómero Eastman la penetración permanece prácticamente constante a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento, a diferencia del asfalto original que presenta un cambio brusco en el periodo de cero a cinco días. Mientras que el punto de reblandecimiento para el asfalto modificado supera al del original, confiriéndole una mayor resistencia a las deformaciones y al ahuellamiento, estos efectos pueden ser causados por el cambio en la composición química que el ligante adquiere después de ser sometido al calentamiento y a la adición del agente modificador.

Con los datos de la tabla 7 de la parte superior (arriba) e inferior (abajo) del asfalto modificado, antes de ser sometido al proceso de almacenamiento (día cero), se deduce una excelente homogeneidad en la mezcla ligante-polímero, evaluando con certeza la estabilidad que el plastómero presentó durante el almacenamiento.

Cuando el asfalto modificado es almacenado por cinco días a 165°C se observa, con respecto al día cero, que la variación en estas propiedades es mínima. Del mismo modo ocurre cuando es almacenado por treinta y cinco días más a temperatura ambiente. Esta leve variación en los resultados es ocasionada por el efecto que ejerce el polímero sobre el asfalto, confiriéndole mayor resistencia. Este efecto se detalla más claramente en el análisis químico cuantitativo y cualitativo (secciones 3.3 a 3.7) del producto ligante – polímero, ya que el plastómero pudo haber reaccionado con el asfalto formando parte de él como un todo.

Los resultados tanto arriba como abajo de la muestra en los días cinco y cuarenta, revelan que la mezcla homogénea ligante – polímero se conserva durante el periodo de almacenamiento, produciendo así una buena estabilidad e impidiendo una separación de fases a lo largo del proceso.

Otra propiedad física evaluada fue la viscosidad. Para caracterizar los asfaltos es necesario conocer su consistencia a distintas temperaturas, ya que son materiales termoplásticos que se licuan gradualmente al calentarlos. Los datos de viscosidad del asfalto original y modificado se consignan en las tablas 8 y 9.

Tabla 8. Viscosidades del asfalto original antes y durante el proceso de almacenamiento.

Días Viscosidad	Asfalto Original	Asfalto Original Día Cero		Asfalto Original Día Cinco		Asfalto Original Día Cuarenta	
		Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
VISCOSIDAD a 135°C (cP)	-	344	344	385	377	372	380

Tabla 9. Viscosidades del asfalto modificado con el polímero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

Días Viscosidad	Asfalto Modificado (Día Cero)		Asfalto Modificado (Día Cinco)		Asfalto Modificado (Día Cuarenta)	
	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
VISCOSIDAD a 135°C (cP)	355	355	404	405	402	406

Según la tabla 8 la viscosidad del asfalto original a 135°C antes y durante el proceso de almacenamiento varía muy poco, esta escasa variación es causada por la temperatura a la que fue sometido el material los primeros cinco días de almacenamiento. En este periodo se puede evaluar el grado de endurecimiento del material, lo cual explica la disminución en la penetración del asfalto. En los treinta y cinco días restantes a temperatura ambiente, la viscosidad se mantiene en un rango de 372 a 385 cP; presentando poca variación respecto al día cero.

En la tabla 9 se observa que los resultados de viscosidad para el asfalto modificado antes y durante el proceso de almacenamiento, presenta una mínima variación. El cambio más notorio se observa en el día quinto; como se ha mencionado anteriormente, en este lapso de tiempo el material estuvo expuesto a una alta temperatura, siendo esta un factor predominante en la variación.

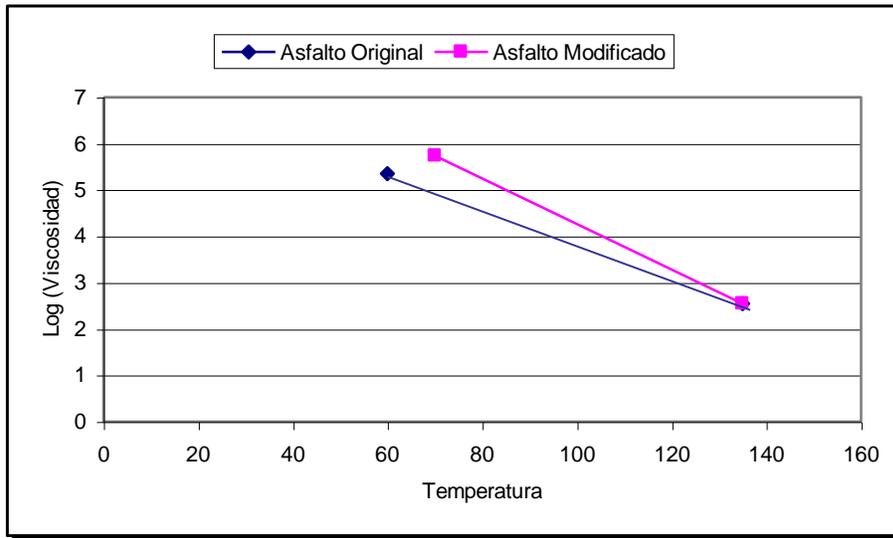
Relacionando las tablas 8 y 9 se aprecia un cambio mínimo en la viscosidad del asfalto modificado con respecto al asfalto original, esto en parte se debe a la similitud de densidad entre el polímero y el ligante.

La mínima variación en los resultados de viscosidad tanto en el extremo superior e inferior de las muestras de asfalto modificado, reflejan una buena estabilidad de la mezcla bitumen – polímero, debido a que no se presenta la separación del polímero en ninguna etapa de almacenamiento.

Comparando los resultados del día cero del asfalto modificado con el asfalto original (tablas 8 y 9), se observa un aumento poco significativo en la viscosidad del asfalto modificado tomada a 135°C, mientras que cuando este es almacenado y calentado a 165°C por cinco días, presenta un incremento más notorio respecto al asfalto original, este cambio puede ser ocasionado por la acción que el polímero ejerce sobre los componentes químicos del asfalto.

Cuando el material modificado es almacenado a temperatura ambiente no varía esta propiedad, indicando que el polímero mantiene casi constante éste parámetro.

El efecto que causa el polímero sobre el asfalto original en cuanto a su viscosidad, se ilustra en la figura 20.



temperaturas.

Según la figura 20 el polímero EE-2 aumenta ligeramente la viscosidad de la mezcla, asegurando que un asfalto modificado con este plastómero puede ser almacenado a altas temperaturas sin presentar problema de separación de fases, esto brindaría un efecto positivo al material cuando es puesto en vía, confiriéndole un mayor tiempo de vida útil al cemento asfáltico. A temperaturas altas de servicio (60°C), la adición del plastómero mejora la resistencia al ahuellamiento de las mezclas asfálticas.

Otra propiedad física tenida en cuenta para este análisis fue el peso específico o densidad relativa a 25°C, estos datos se resumen la tabla 10

Tabla 10. Densidad relativa del asfalto original y modificado con el polímero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

DENSIDAD RELATIVA A 25°C (g/mL)					
	Día cero	Día cinco		Día cuarenta	
		Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
ASFALTO ORIGINAL	1.0129	1.0129	1.0135	1.0135	1.0140
ASFALTO MODIFICADO	1.0101	1.0108	1.0123	1.0127	1.0126

El peso específico del asfalto varía según su origen y proceso de obtención, como regla general todos los asfaltos deben presentar una densidad cercana a la unidad. Según los datos de la tabla 10, tanto en el asfalto original como en el modificado esta regla se cumple durante todo el proceso de almacenamiento. La nula separación ligante – polímero observada, tanto arriba como abajo de la muestra, se debe en parte a la similitud en sus densidades, logrando así una compatibilidad estable de la mezcla, impidiendo la separación de fases durante el almacenamiento a alta temperatura y en ausencia de agitación. Este comportamiento se observó en todas las pruebas físicas analizadas hasta el momento.

3.3 ANÁLISIS DE LA VARIACIÓN EN EL CONTENIDO DE ASFALTENOS Y MALTENOS, DE LOS ASFALTOS ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, AL TRANSCURRIR EL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO

Los asfaltenos son los componentes del asfalto de elevado peso molecular cuya solubilidad en n-pentano es nula, mientras que los maltenos (compuestos de bajo peso molecular) presentan una elevada solubilidad en este solvente. Es por eso que un primer fraccionamiento de los asfaltos puede hacerse mediante reacciones de precipitación, utilizando como solventes hidrocarburos saturados de bajo peso molecular (3).

En las tablas 11 y 12 aparecen los porcentajes del contenido de asfaltenos y maltenos del asfalto original y modificado, a cero, cinco y cuarenta días de almacenamiento.

Tabla 11. Variación del contenido de asfaltenos y maltenos antes del proceso de almacenamiento, del asfalto original y modificado con el plastómero EE-2.

	As. Original	As. Original a 165°C (Día Cero)		As. Modificado a 165°C (Día Cero)	
		Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
ASFALTENOS*	20%	20%	20%	24%	24%
MALTENOS*	80%	80%	80%	76%	76%

*En todos los casos se tomó 1 g de asfalto
 $\% \text{ masa Asfaltenos} = (\text{g Asfaltenos} / \text{g Asfalto}) \times 100$
 $\% \text{ masa Maltenos} = 100 - \% \text{ Asfaltenos}$

Tabla 12. Variación del contenido de asfaltenos y maltenos durante el proceso de almacenamiento, del asfalto original y modificado con el plastómero EE-2.

	As. Original (Día Cinco)		As. Modificado (Día Cinco)		As. Original (Día Cuarenta)		As. Modificado (Día Cuarenta)	
	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
ASFALTENOS	27%	26%	28%	29%	29%	28%	30%	31%
MALTENOS	73%	74%	72%	71%	71%	72%	70%	69%

Los cambios de las propiedades químicas inciden en las propiedades físicas, ya que por el tiempo de calentamiento las moléculas del asfalto se transforman. Puesto que el almacenamiento se realizó en un sistema hermético, la volatilización y oxidación de los componentes químicos es casi nula.

En la tabla 11 se resume el porcentaje de asfaltenos y maltenos antes del proceso de almacenamiento, tanto del asfalto original como modificado con el plastómero EE-2, en esta se observa que cuando el asfalto original es calentado hasta 165°C no hay variación en el contenido de sus macromoléculas, con respecto al asfalto original sin calentamiento, mientras que con el asfalto modificado la diferencia es del 4%, este cambio indica que el polímero afecta al asfalto en toda su composición química, asegurando una reacción entre el plastómero y el asfalto, descartando así una mezcla.

Los resultados tanto en la parte superior como inferior en el día cero muestran una buena homogeneidad del asfalto modificado, sin presentar separación de fases, lo que asegura un buen comportamiento químico de la mezcla durante el almacenamiento.

Comparando las tablas 11 y 12 se observa la variación en el contenido de las macromoléculas tanto del asfalto original como del modificado poliméricamente, antes y durante el proceso de almacenamiento. Se aprecia cómo a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento, aumentan los asfaltenos y como consecuencia se obtiene una disminución en la fracción malténica, los cambios provocados son consecuencia del calentamiento el cual genera una transformación de unos componentes en otros, además con la adición del polímero se establece una reacción la cual incrementa la fracción asfáltica. Posiblemente este pequeño aumento vaya ligado a una mejora en sus propiedades reológicas, tales como: adherencia, flexibilidad, menor ahuellamiento y protección a sus moléculas impidiendo fotodegradación (oxidación).

Al igual que las propiedades físicas, las químicas revelan buena estabilidad durante el proceso de almacenamiento, esto se puede deducir al comparar los datos obtenidos en las tablas 11 y 12, tanto en la parte superior como inferior de las muestras (la semejanza

en los resultados revela una nula estratificación del asfalto en el interior del recipiente de almacenamiento), lo cual significa que el polímero Eastman EE-2 se mezcla homogéneamente y no se separa por efectos de temperaturas y por ausencia de agitación, por este motivo se tomarán datos promedio para el desarrollo de este análisis.

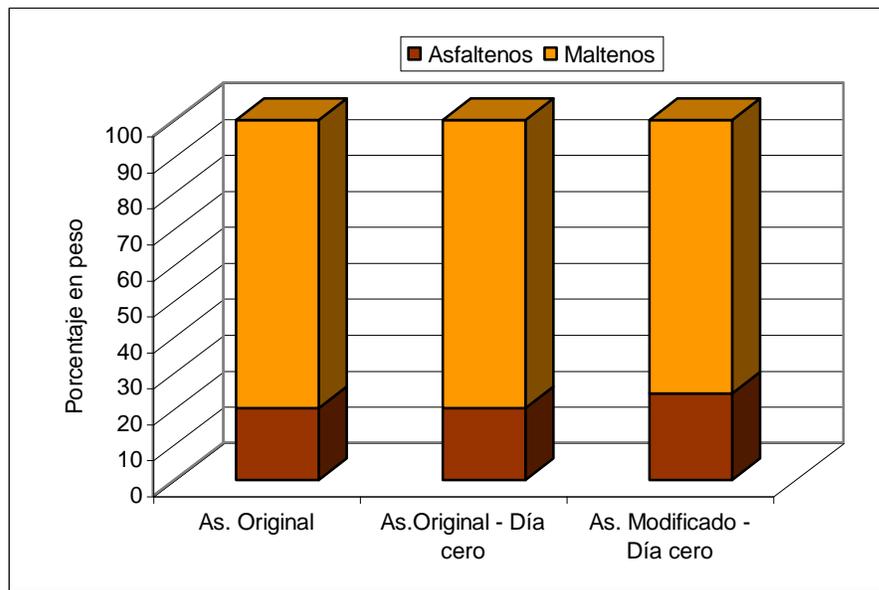


Figura 21. Variación del contenido de asfaltenos y maltenos antes del proceso de almacenamiento, del asfalto original y modificado con el plastómero EE-2.

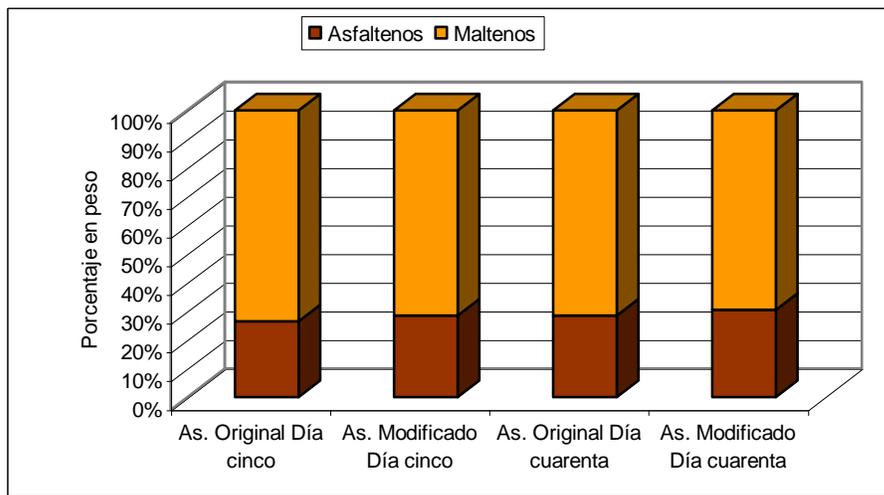


Figura 22. Variación del contenido de asfaltenos y maltenos durante el proceso de almacenamiento, del asfalto original y modificado con el plastómero EE-2.

En las figuras 21 y 22 se puede apreciar que en el asfalto original a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento a 165°C, los asfaltenos presentan un pequeño incremento, reduciendo de esta manera el porcentaje de maltenos. De igual manera sucede con el asfalto modificado, sin embargo, la presencia del polímero afecta en bajo porcentaje la fracción asfáltica de dicho material.

Cuando los asfaltos estuvieron almacenados a temperatura ambiente el cambio fue mínimo, con lo que se deduce que la temperatura es el factor que influye en la transformación de sus componentes malténicos a asfálticos, por medio de interacciones químicas entre sus moléculas.

3.4 ANÁLISIS DE LA SEPARACIÓN DE LOS COMPONENTES (SARA) DEL ASFALTO ORIGINAL Y DEL ASFALTO MODIFICADO CON EL POLIMERO EE-2, ANTES Y DURANTE EL ALMACENAMIENTO

Diversos estudios analíticos y fisicoquímicos muestran que los maltenos están constituidos básicamente por hidrocarburos alifáticos, aromáticos, cíclicos no bencenoides, bases nitrogenadas entre otros; los cuales al fusionarse forman una macromolécula tipo cluster (cerrado), donde los metales acomplejantes pueden ser hierro, níquel y vanadio (21).

Los maltenos pueden ser fraccionados en sus componentes principales mediante la aplicación de la norma ASTM D-2007, empleando la cromatografía de columna con adsorbentes tales como arcilla y sílica gel, logrando así la separación de los diferentes componentes de la fase malténica de cada una de las muestras de asfalto (3).

3.4.1 PROPIEDADES CUALITATIVAS DE LOS COMPONENTES MALTÉNICOS OBTENIDOS TANTO DEL ASFALTO ORIGINAL COMO MODIFICADO

En la tabla 4 (página 59), se encuentra resumida la composición química del asfalto original (Saturados, Asfaltenos, Resinas y Aromáticos), antes de ser sometido a un proceso de calentamiento o modificación. Como se mencionó anteriormente, estos constituyentes proporcionan al asfalto ciertas propiedades de adherencia, flexibilidad y maleabilidad, entre otras.

La fracción de los saturados es la primera en eluir de la columna cromatográfica, normalmente estos presentan un color blanco o crema, pero en el caso de las parafinas separadas de los asfaltos analizados son de color amarillo y presentan un aspecto plastificante.

De la columna de arcilla se extrajeron las resinas, las cuales presentan un color café y su aspecto es adherente y de la columna de silica gel, eluyeron los compuestos aromáticos, cuya coloración varía entre amarillo y naranja y su aspecto es pegajoso.

Del mismo modo, las fracciones malténicas obtenidas del asfalto modificado presentaron las mismas cualidades, con la diferencia en que sus colores fueron más intensos y su tiempo de elusión fue más corto.

A lo largo de este análisis se observarán los cambios que presentan estos compuestos en sus proporciones a medida que varía el tiempo y temperatura de almacenamiento y se analizarán los efectos que estas variaciones, y la adición del polímero, producen en la estabilidad del material.

3.4.2 ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EE-2, ANTES DEL PROCESO DE ALMACENAMIENTO (DÍA CERO)

Como se ha mencionado anteriormente, los cambios de temperatura afectan las proporciones de los diferentes constituyentes del ligante. A continuación se cita la tabla 13 con los respectivos valores de la composición química del asfalto original calentado hasta 165°C, antes de someterlo al proceso de almacenamiento y del asfalto calentado hasta esta temperatura con la adición del plastómero en estudio.

Tabla 13. Porcentaje de las diferentes fracciones separadas del asfalto original y modificado con EE-2, antes del proceso de almacenamiento.

	ASFALTO ORIGINAL SIN CALENTAMIENTO	AS. ORIGINAL A 165°C		AS. MODIFICADO A 165°C	
		Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
SATURADOS*	20 %	23%	23%	27%	27%
AROMÁTICOS*	37 %	35%	35%	24%	24%
RESINAS*	23 %	22%	22%	25%	25%
ASFALTENOS	20 %	20%	20%	24%	24%

*En todos los casos se tomó 1 g de asfalto

% masa Saturados = (g recogidos con n-pentano / g Asfalto) x 100

% masa Aromáticos = (g recogidos con tolueno / g Asfalto) x 100

% masa Resinas = (g recogidos con tolueno – acetona / g Asfalto) x 100

La homogeneidad en la mezcla asfalto-polímero se aprecia comparando los resultados de la parte superior e inferior de las muestras, por tal motivo se toma el promedio para la discusión de los resultados.

De acuerdo con los resultados reportados en la tabla 13 se observa que el asfalto original, después de ser sometido a calentamiento, presenta un incremento en la fracción de saturados y una disminución en aromáticos y resinas, todos en proporciones mínimas con respecto al asfalto original sin calentamiento, esto es ocasionado por la temperatura a la cual fue sometido el material, la cual es responsable del rompimiento de los enlaces presentes en los anillos aromáticos, convirtiéndolos en cadenas saturadas.

Por el contrario, en el asfalto modificado respecto al asfalto original sin calentamiento (tabla 4), se presenta una disminución del 13% en la fracción de aromáticos con un aumento del 7% en saturados, 2% en resinas y como se había mencionado anteriormente un incremento del 4% en la fracción asfáltica. Estos cambios revelan una transformación de aromáticos en los demás componentes del asfalto, causada tanto por el calentamiento como por la adición del polímero al material; sin embargo, comparando los resultados de las fracciones malténicas del asfalto modificado a los cero días con las del asfalto original en el mismo día de análisis, se observa una reducción significativa (11%) de aromáticos y un pequeño aumento en la fracción parafínica, resinosa y asfáltica. Lo anterior refleja el efecto que el polímero ejerce sobre los componentes del asfalto, protegiendo en mayor grado a resinas, saturados y asfaltenos de una posible transformación química a alta temperatura logrando mantener en equilibrio a sus moléculas, siendo menor su protección con los aromáticos, los cuales por efecto de la temperatura rompen sus enlaces produciendo nuevos compuestos.

En la figura 23 se comparan los porcentajes de los componentes del asfalto: Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos (SARA) de los dos asfaltos analizados, antes del proceso de almacenamiento.

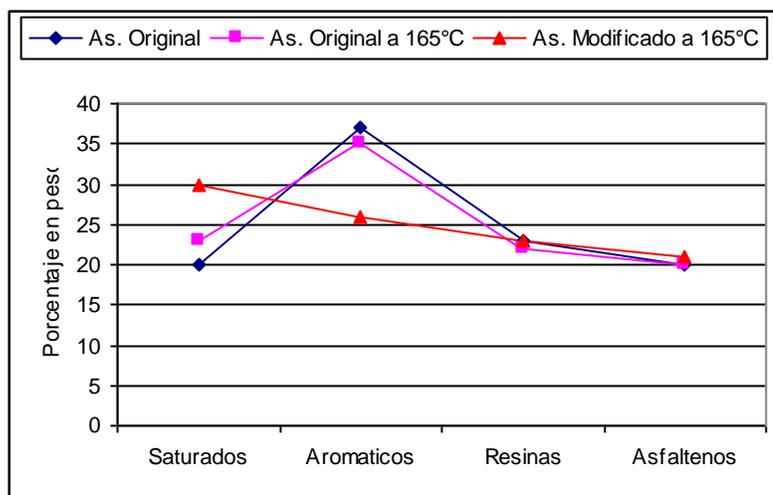


Figura 23. Porcentaje de la composición química (SARA) de los asfaltos estudiados, antes del proceso de almacenamiento.

En la figura 23 se observa que el cambio más notorio, se presenta en la fracción de saturados y aromáticos del asfalto modificado con respecto al asfalto original, antes y después de ser sometido a calentamiento, mientras que sus resinas y asfaltenos tienden a mantenerse estables. Como se ha mencionado anteriormente, este efecto surge más como consecuencia de la adición del polímero que del mismo calentamiento, debido a que el polímero protege a las resinas, saturados y asfaltenos, dejando más susceptibles a los aromáticos de una transformación química ocasionada por la temperatura.

3.4.3 ASFALTO ORIGINAL Y ASFALTO MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EE-2, DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO (PERÍODO DE CINCO A CUARENTA DÍAS)

El proceso de almacenamiento se llevó a cabo sometiendo los asfaltos por cinco días a una temperatura constante de 165°C, como lo exige la norma I.N.V. E-726, posteriormente se mantuvo el almacenamiento a temperatura ambiente por treinta y cinco días más, con el fin de observar los cambios en la composición química que los ligantes pueden presentar a las variaciones de temperatura.

Los cambios en la composición química de las fracciones malténicas, tanto del asfalto original como modificado durante el proceso de almacenamiento, se reportan en la tabla 14.

Tabla 14. Porcentaje de las fracciones separadas de los maltenos del asfalto original y modificado con EE-2, durante el proceso de almacenamiento.

	Asfalto Original Almacenado (Día 5)		Asfalto Modificado Almacenado (Día 5)		Asfalto Original Almacenado (Día 40)		Asfalto Modificado Almacenado (Día 40)	
	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
SATURADOS	32%	33%	35%	34%	33%	33%	35%	34%
AROMATICOS	24%	23%	9%	10%	22%	22%	7%	7%
RESINAS	17%	18%	28%	27%	16%	17%	28%	28%
ASFALTENOS	27%	26%	28%	29%	29%	28%	30%	31%

En la tabla 14 se muestra la variación en el porcentaje de los componentes químicos del asfalto original y modificado, tanto en la parte superior como inferior de las muestras. Estos indican una buena estabilidad química durante el almacenamiento, debido a la

mínima desviación en los resultados. Con esto es posible deducir que en el asfalto modificado el polímero no sólo se mezcla con el bitumen, sino que reacciona con este dando un producto estable y resistente a los cambios de temperatura. Teniendo en cuenta que el asfalto es un polímero complejo y además muy susceptible con los cambios de temperatura, es difícil hablar de una reacción específica entre el ligante y el polímero sin embargo, con la ayuda de la espectroscopía infrarroja es posible detectar cambios en sus grupos funcionales al transcurrir el tiempo de almacenamiento (sección 3.6).

Las variaciones en el contenido de los componentes químicos (Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos) de los asfaltos original y modificado, durante el proceso de almacenamiento, se pueden apreciar más claramente en la figura 24.

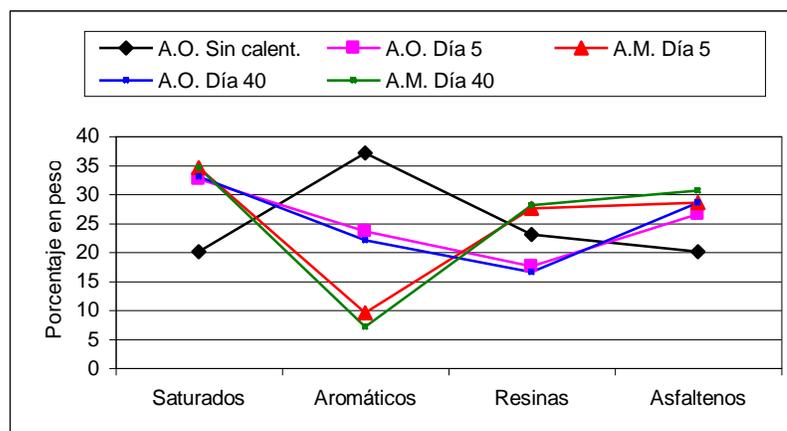


Figura 24. Porcentaje de la composición química (SARA) de los asfaltos estudiados, durante el proceso de almacenamiento.

En la figura 24 se aprecia un cambio notorio en la composición química de los asfaltos durante el proceso de almacenamiento.

Comparando el asfalto original calentado (día cero, tabla 13) con el asfalto original almacenado y calentado a 165°C (día cinco), se observa un cambio en todos sus componentes, así: un aumento del 9,5% y 6,5% en la fracción parafínica y asfáltica respectivamente y una disminución del 11,5% en aromáticos y 4,5% en resinas. Debido a que el almacenamiento se realizó en un sistema hermético al cual se le realizó vacío, se descarta la posible volatilización de las sustancias menos densas y reacciones de oxidación por acción del aire, por lo tanto, al calentar el asfalto a la temperatura de almacenamiento los componentes tales como aromáticos y resinas sufren rompimientos de enlaces transformándose y aumentando la cantidad de compuestos estables (saturados y asfaltenos).

Para el asfalto original es posible explicar la transformación de las fracciones de los componentes del asfalto, ya que cuando es sometido a la acción de la temperatura muchas moléculas se rompen produciendo nuevos compuestos, esto se debe, a que los aromáticos y resinas están conformados, 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 condensados y sus grupos funcionales característicos de compuestos de fenol o cresol, al calentarse sufren rompimientos de enlace y un reordenamiento, de manera que se transforman en moléculas con anillos condensados como los asfaltenos, aumentando la cantidad de estos. En cuanto a los compuestos aromáticos, cuando son sometidos a la acción de la temperatura sufren una ruptura de enlaces, de modo que los anillos se abren incrementando la cantidad de los compuestos saturados.

Al observar la figura 24 se puede deducir, según los criterios anteriormente expuestos, que la conversión de resinas a asfaltenos es relativamente baja, mientras que la transformación de aromáticos a saturados es un poco mayor.

En el día cuarenta, en donde el material estuvo almacenado a temperatura ambiente por treinta y cinco días, se observa una pequeña disminución del 2,5% en cuanto aromáticos y resinas, transformándose en saturados y asfaltenos. Esta pequeña transformación ocurrida a temperatura ambiente se debe a la interacción química (colisiones) que se presenta entre los componentes del asfalto. Estas transformaciones son explicadas por medio del diagrama esquemático que se presenta en la figura 25.



Figura 25. Diagrama esquemático de la transformación química ocurrida para el asfalto original a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento.

En cuanto al asfalto modificado, antes y durante el proceso de almacenamiento (tablas 13 y 14), se observa una disminución significativa del 14,5% en la cantidad de aromáticos y un aumento en las fracciones restantes (saturados, resinas y asfaltenos).

Como se puede observar en la figura 24, al igual que en el asfalto original, en el modificado almacenado a cinco días, una parte de la fracción de aromáticos puede pasar a integrar los compuestos polares y saturados, y otra caracterizada por su elevada viscosidad y reactividad puede ser transformada en asfaltenos, quedando así, reducidos los compuestos que actúan como fluidificantes en el asfalto.

Sin embargo, con la adición del polímero se puede deducir que los asfaltenos, resinas y saturados se encuentran protegidos del efecto de la temperatura. La fracción de los aromáticos al parecer es la menos protegida por la acción del polímero, además sufren una transformación química cuando se someten a elevadas temperaturas ya que su estabilidad es muy variable y depende de diversos factores relativos al propio ciclo y a los heteroátomos presentes en ellos. En los heterocíclicos se produce una alta reactividad en procesos de los que se deriva la apertura del anillo, liberando la tensión lo que conlleva a la repulsión o interacción entre sus sustituyentes, favoreciendo así la formación de nuevos productos (13, 22).

Durante el proceso de almacenamiento del asfalto modificado a temperatura ambiente, se observa una baja variación en su composición química con respecto al día quinto, como consecuencia del calentamiento ocurrido en la primera etapa del almacenamiento.

Para una mejor comprensión en las figuras 26 y 27 se resumen las transformaciones que suceden en las fracciones que componen al asfalto original y modificado con el plastómero EE-2, respectivamente.

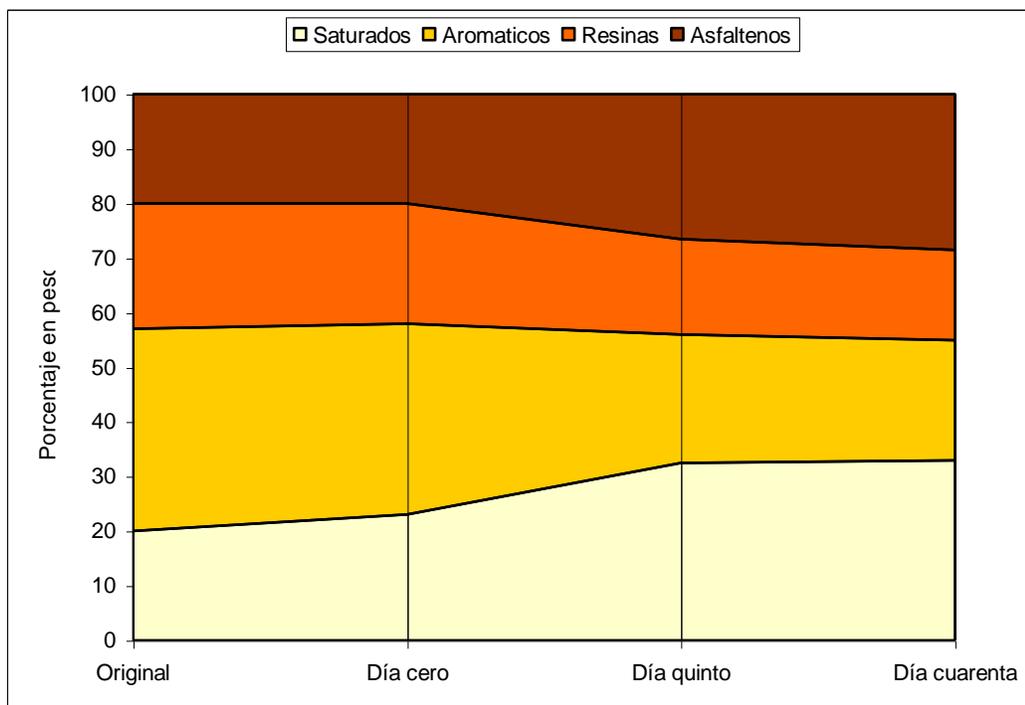


Figura 26. Variación del contenido químico en el asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.

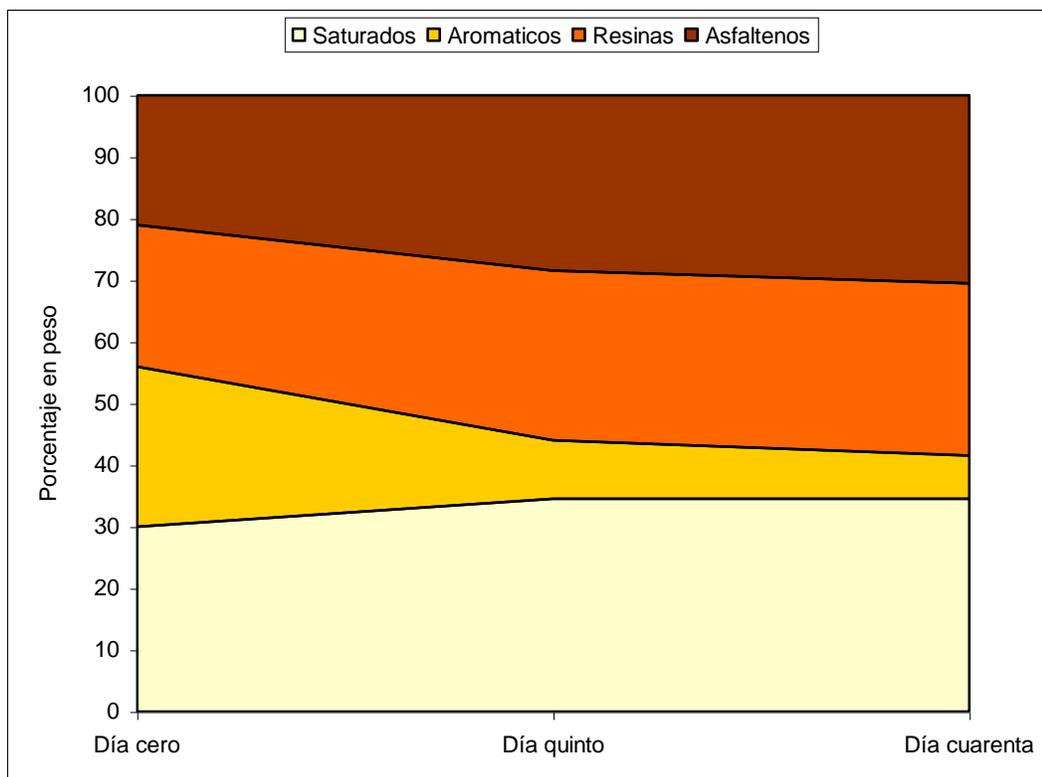


Figura 27. Variación del contenido químico en el asfalto modificado, antes y durante el proceso de almacenamiento.

Comparando las figuras 26 y 27 se deduce que el polímero protege a las resinas, asfaltenos y saturados del efecto de la temperatura, mientras que los aromáticos presentan una mayor variación con la temperatura a la que fue expuesto dicho material.

A medida que transcurre el tiempo de almacenamiento a temperatura ambiente, se presenta una baja variación en la composición química, esto puede ser ocasionado por las interacciones químicas entre sus componentes.

Teniendo en cuenta que ocurre una transformación química de los componentes del asfalto original y modificado poliméricamente y teniendo en cuenta que no existe una separación entre el ligante y el polímero, se puede deducir que este influye de manera positiva sobre el asfalto, al notarse un incremento de la fracción de resinas, asfaltenos y saturados.

El incremento en el contenido de las resinas se refleja en la poca variación de la viscosidad a 135°C, debido a que estos componentes son los encargados de mantener en dispersión a los asfaltenos y saturados dentro del estado coloidal del ligante, ya que ésta propiedad depende de estos últimos. Esta poca variación de la viscosidad y mejoramiento

de las propiedades físicas y químicas del asfalto permite suponer una prolongación de la vida útil del asfalto modificado cuando es puesto en vía.

Como se ha mencionado anteriormente, el cambio en las propiedades químicas influye en el comportamiento físico de dicho material. Al comparar los datos de la composición química del asfalto original con el modificado, al finalizar el proceso de almacenamiento (tabla 14), se observa que la mayor diferencia radica en la fracción de los aromáticos, cuya función es brindar adherencia y flexibilidad, una desventaja es que tienden a volatilizarse y deshidrogenarse cuando son sometidos a altas temperaturas, disminuyendo así la flexibilidad y aumentando un poco la rigidez del asfalto. Sin embargo; en el asfalto modificado este efecto es contrarrestado por el aumento que presentan las fracciones de saturados, resinas y asfaltenos, los cuales en conjunto brindan adherencia, aglutinación, durabilidad y una mayor protección contra la oxidación.

A medida que transcurre el tiempo de almacenamiento del asfalto original en estudio, se observa una disminución del 9% en la fracción malténica, ocasionada por la transformación de compuestos livianos en asfaltenos. Este fenómeno es suficiente para que la penetración disminuya en un 10% e incremente su viscosidad sin afectar su punto de ablandamiento, debido a que este material no es sometido a un proceso diferente al calentamiento. Del mismo modo ocurre con el asfalto modificado, el cual presenta un incremento del 10% en su contenido asfáltico con respecto al asfalto original en el día cero, con la diferencia en que este cambia sus propiedades físicas en el momento que se realiza la modificación, permaneciendo casi constantes estas propiedades a lo largo del almacenamiento.

3.5 ANÁLISIS DE LA INESTABILIDAD COLOIDAL (IC) DE LOS ASFALTOS ORIGINAL Y MODIFICADO, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

El índice de inestabilidad coloidal (IC) da una idea del grado de gelificación de los asfaltos o del cambio de la estructura coloidal y de la susceptibilidad térmica. Experimentalmente se ha determinado un valor máximo de 0.6; si este valor es mayor el asfalto tiende a comportamiento tipo gel y su estabilidad coloidal es menor, si este valor está por debajo de 0.6 el material tiende a comportamiento tipo sol, presentando mayor estabilidad; sin embargo, no se conoce un valor óptimo de inestabilidad coloidal para los asfaltos en general.

La tabla 15 resume los datos de IC a lo largo del proceso de almacenamiento de los asfaltos en estudio.

Tabla 15. Índice de inestabilidad coloidal para los asfaltos original y modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

INESTABILIDAD COLOIDAL*						
ASFALTO ORIGINAL				ASFALTO MODIFICADO		
Sin calentamiento	Día cero	Día cinco	Día cuarenta	Día cero	Día cinco	Día cuarenta
0.67	0.75	1.4	1.6	1.04	1.7	1.8

* IC = (% Asfaltenos +% Saturados) / (% Aromáticos + % Resinas).

De la tabla 15 se puede deducir que los asfaltos estudiados a lo largo del proceso de almacenamiento presentan un comportamiento coloidal tipo gel, aumentando este valor a medida que se somete a temperatura de 165°C. Sin embargo, en el asfalto modificado se observa un incremento notorio de este parámetro, ya que los aromáticos al ser los componentes menos protegidos por el polímero disminuyen agresivamente, aumentando la cantidad de asfaltenos y saturados, lo cual revela que la función del polímero es aglomerar sus partículas haciendo que en su estado coloidal las micelas se encuentren menos dispersas dentro del material homogéneo.

3.6 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DEL ASFALTO ORIGINAL Y DEL ASFALTO MODIFICADO POLIMÉRICAMENTE CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, Y DE SUS RESPECTIVOS CONSTITUYENTES ASFALTÉNICOS Y MALTÉNICOS, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

3.6.1 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA RÁPIDA DE FOURIER (FIRST), DEL ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL POLÍMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

Como se citó en la sección 1.4.1.5 el asfalto es una mezcla de compuestos organometálicos, constituidos principalmente por hidrocarburos alifáticos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y aceites; además de una serie de elementos como hierro, vanadio, níquel, azufre, entre otros.

De acuerdo con lo anterior, se puede decir que el asfalto presenta diversos grupos funcionales identificables como:

- Hidrocarburos saturados (parafinas), como grupos metilo y metileno.
- Anillos aromáticos polares (ácidos cresílicos derivados del fenol, cresol o xilenol): grupo hidroxilo, metilo y dobles enlaces conjugados.
- Hidrocarburos aromáticos no bencenoides (bases nitrogenadas: pirrol, piridina, etc.): grupos funcionales que contengan nitrógeno en su estructura.
- Compuestos organometálicos: enlaces CO – M, donde CO representa un compuesto orgánico y M, un metal como vanadio, níquel, hierro, etc.

Con el propósito de conocer los principales cambios químicos que se presentan en los grupos funcionales, tanto del asfalto original como del asfalto modificado poliméricamente con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento, que incluye calentamiento hasta 165°C (día cero) y periodos de almacenamiento a diferentes temperaturas (los primeros cinco días a 165°C y los treinta y cinco días restantes del almacenamiento a temperatura ambiente), se realizaron análisis de espectroscopía de absorción infrarroja a los ligantes mencionados.

3.6.1.1 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA EL ASFALTO ORIGINAL, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

En la figura 28 se observan los espectros obtenidos de las muestras de asfalto original sin calentamiento, asfalto original calentado hasta 165°C (día cero), asfalto original almacenado por cinco días a 165°C (día cinco) y asfalto original almacenado por treinta y cinco días más a temperatura ambiente (día cuarenta). Las absorciones más representativas se resumen en la tabla 16.

Tabla 16. Datos vibracionales de los espectros infrarrojo (IR) del asfalto original antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)					
	Original	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta	
			Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
Tensión N-H	3470	3450	3450	3450	3400	3400
Tensión C-H alcanos	2921 y 2852	2921 y 2853	2922 y 2851	2922 y 2850	2920 y 2851	2921 y 2851
Tensión C=O	1742	1740	1740	1740	1740	1740
Tensión C=C aromáticos	1600	1603	1603	1603	1620	1615
Deformación C-H alcanos	1457 y 1373	1458 y 1374	1460 y 1376	1460 y 1376	1458 y 1375	1457 y 1375
Iones con azufre	1014	1014	1014	1014	1014	1014
Metales (Vanadio)	870 - 810	870 - 810	870 - 810	870 - 810	870 - 810	870 - 810
Deformación de balanceo C-H (aromáticos y saturados)	750 - 700	750 - 700	750 - 700	750 - 700	750 - 700	750 - 700

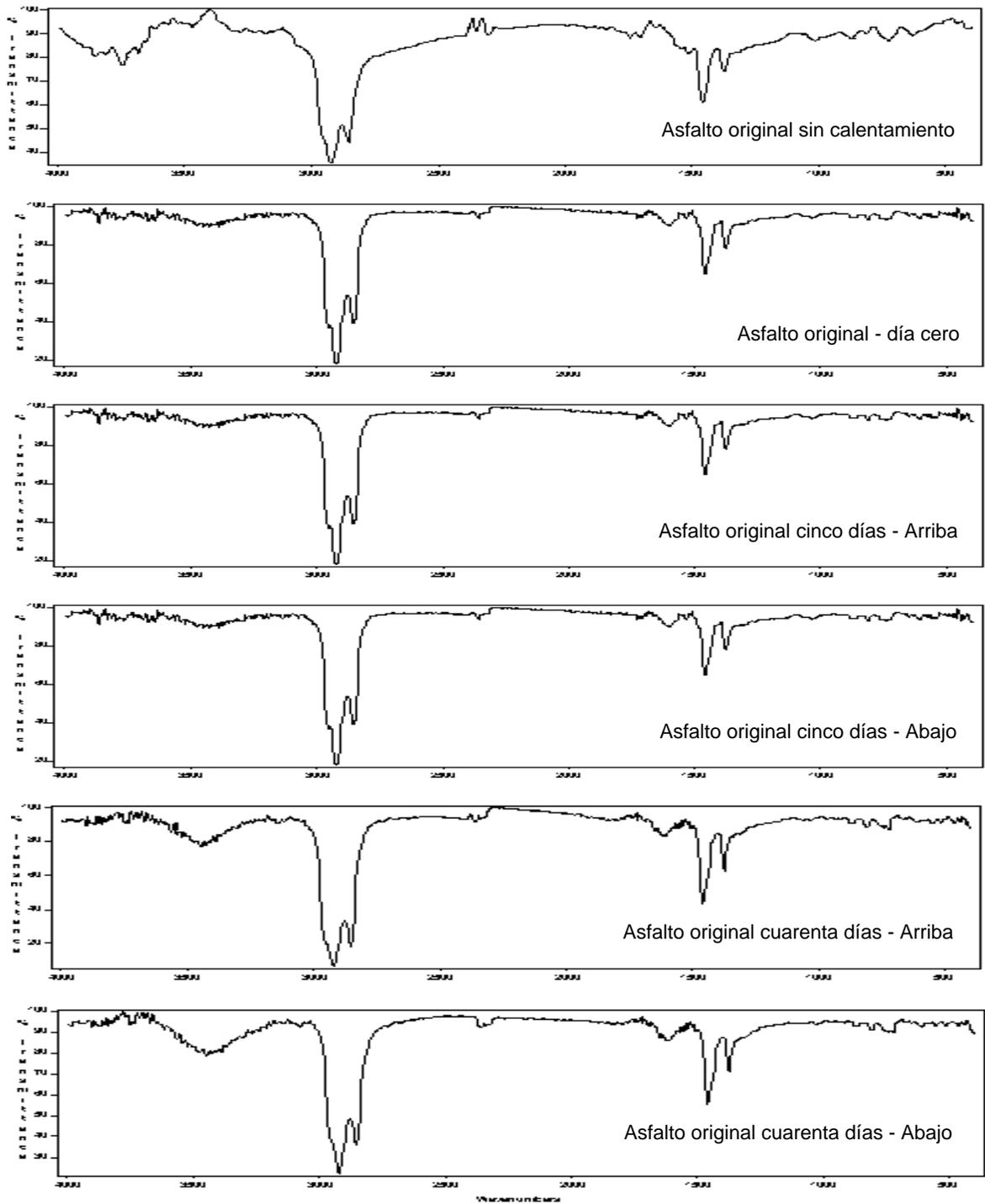


Figura 28. Espectros infrarrojos del asfalto original a diferentes periodos de almacenamiento.

En los espectros de la figura 28 se pueden distinguir las siguientes regiones de absorción:

Las bandas típicas de hidrocarburos alifáticos se encuentran alrededor de:

- ✓ 700 – 750 cm^{-1} : Deformación de balanceo C-H de metileno
- ✓ 1373 cm^{-1} : Deformación simétrica C-H de metilo
- ✓ 1460 cm^{-1} : Deformación asimétrica C-H de metilo
- ✓ 2852 cm^{-1} : Tensión simétrica C-H de metileno
- ✓ 2929 cm^{-1} : Tensión asimétrica C-H de metileno (7, 18).

Los hidrocarburos aromáticos presentan las siguientes características:

La región comprendida entre 1400 y 1600 cm^{-1} , se puede atribuir a vibraciones de tensión del tipo C=C en el anillo, esta se complementa con los armónicos o sobretonos ubicados entre 1660 y 2000 cm^{-1} , así mismo, las bandas comprendidas entre 700 a 750 cm^{-1} se atribuyen a la deformación C-H fuera del plano para el mismo grupo de moléculas.

En los espectros también se observa una banda muy débil alrededor de 1014 cm^{-1} , atribuida posiblemente a la presencia de iones con azufre (sulfatos, sulfóxidos, sulfitos, etc.), presentes en el asfalto.

Una absorción de muy baja intensidad entre 810 – 870 cm^{-1} puede corresponder a grupos funcionales que contengan metales como vanadio, tales como sus óxidos.

En el rango situado entre 3400 – 3600 cm^{-1} se contemplan bandas de muy baja intensidad debidas a la tensión N-H, así como también a la tensión O-H.

El alargamiento del enlace C=O correspondiente al grupo carbonilo, se hace presente en todos los espectros de los asfaltos analizados, con una banda muy débil alrededor de 1740 cm^{-1} .

Al comparar los espectros del asfalto original a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento, se pueden distinguir algunas diferencias:

En el espectro del asfalto original sin calentamiento se observan un conjunto de bandas débiles en el rango de 3670 a 3850 cm^{-1} , causadas posiblemente por la tensión del enlace O-H, debidas a cierto grado de humedad presente en la muestra. También se observa un hombro incipiente localizado cerca de 3070 cm^{-1} , debido probablemente a la tensión C-H de aromáticos, a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento desaparecen estas señales, esto puede ser consecuencia de la transformación molecular que presentan los componentes del asfalto, los cuales son sensibles a cambios de temperatura. El mismo efecto se aprecia con los sobretonos situados entre 1660 y 2000 cm^{-1} , los cuales se desvanecen cuando el material es sometido a altas temperaturas (165°C). Los cambios

en las bandas de absorción ratifican lo mencionado en el análisis cuantitativo SARA (transformación química de componentes), realizado para cada uno de los asfaltos analizados.

3.6.1.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA EL ASFALTO MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

3.6.1.2.1 ESTUDIO DEL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA

Como se mencionó en la sección 1.4.2.5, el plastómero Eastman EE-2 es una olefina modificada. Este polímero presenta una estructura del tipo entrecruzado, en donde las fibrillas laminares se entrecruzan con su región amorfa, otorgando de esta manera buena estabilidad al material (9).

Para tener una idea de cómo incide químicamente el polímero en la modificación del asfalto fue necesario estudiar sus grupos funcionales mediante espectroscopía de absorción infrarroja. El espectro del plastómero Eastman se observa en la figura 29.

En la tabla 17 se resumen las posiciones de las principales bandas que presenta el polímero, sus intensidades y correspondientes asignaciones en la región de 400 a 4000 cm^{-1} .

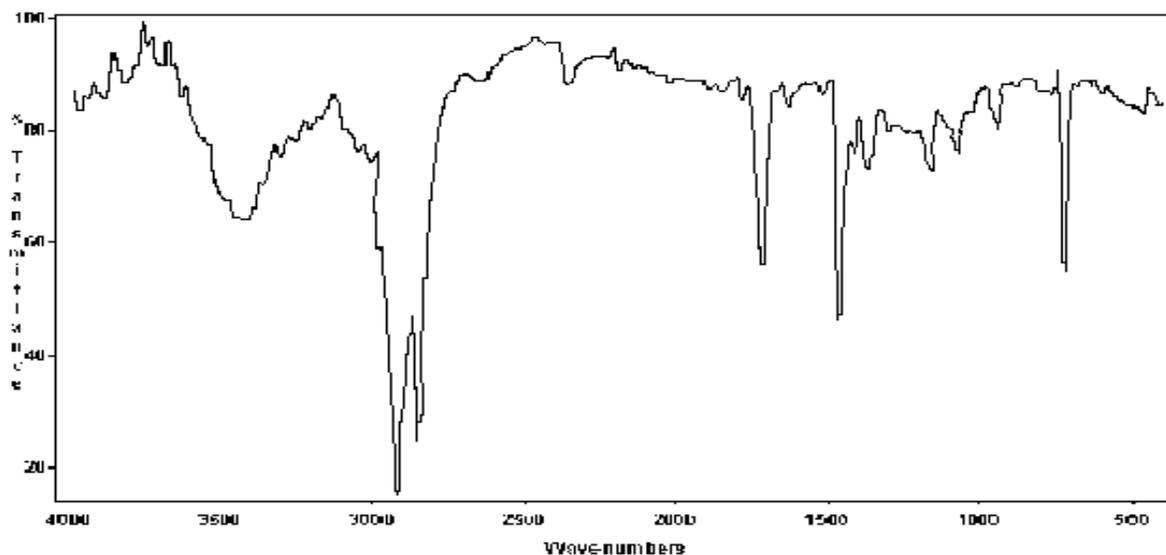


Figura 29. Espectro infrarrojo del plastómero Eastman, EE-2.

Tabla 17. Datos vibracionales del espectro infrarrojo para el polímero Eastman EE-2.

FRECUENCIA (cm^{-1})	VIBRACIÓN
467	Deformación C-C en alcanos lineales
721	Deformación de balanceo C-H de metileno
910	Deformación =C-H fuera del plano
1170 – 1093	Tensión simétrica C-O-C para éteres alifáticos
1371	Deformación simétrica C-H de metilo
1466	Deformación simétrica C-H de metileno
1630	Tensión C=C de sistemas conjugados
1715	Tensión del grupo C=O
2849	Tensión simétrica C-H de metileno
2920	Tensión asimétrica C-H de metileno
2990	Tensión simétrica =C-H
3090	Tensión asimétrica =C-H
3368 – 3521	Tensión del grupo O-H para alcoholes

De acuerdo con la tabla 17, el polímero está constituido por cinco grupos funcionales tales como: hidrocarburos alifáticos saturados e insaturados con dobles enlaces conjugados, grupos éter (C-O-C), carbonilo (C=O) y también grupos hidroxilo (O-H).

La presencia de los enlaces saturados en la estructura del polímero EE-2 se identifica mediante las absorciones encontradas alrededor de:

- ✓ 467 cm^{-1} , debida a la deformación en el enlace C-C para alcanos lineales.
- ✓ 721 cm^{-1} , ocasionada por la flexión de balanceo C-H especial para el grupo metileno.
- ✓ 1371 y 1466 cm^{-1} , producto de la deformación simétrica C-H en los grupos metilos y metilenos, respectivamente.
- ✓ 2849 y 2920 cm^{-1} , ocasionados por el alargamiento del enlace C-H del grupo metileno, tanto simétrica como asimétricamente.

Los grupos olefinicos del plastómero en estudio se pueden caracterizar con las siguientes bandas de absorción:

- ✓ 910 cm^{-1} , ocasionada por la deformación =C-H fuera del plano.
- ✓ 2990 y 3090 cm^{-1} , producto de la tensión tanto simétrica como asimétrica del enlace =C-H; estos picos pueden ser confundidos al solaparse con las bandas de tensión C-H para grupos metilenos.
- ✓ 1630 cm^{-1} , correspondientes a la conjugación de dobles enlaces C=C.

El grupo éter se hace presente con dos bandas de absorción localizadas cerca de 1170 y 1090 cm^{-1} , las cuales pueden deberse a la tensión simétrica del enlace C-O-C, propia de éteres alifáticos.

En el espectro del polímero EE-2 también se puede observar la presencia del grupo carbonilo, con un pico de absorción situado alrededor de 1715 cm^{-1} .

Por último, el grupo hidroxilo se manifiesta por medio de las bandas localizadas entre 3368 y 3521 cm^{-1} , las cuales son ocasionadas por la tensión del enlace O-H propio para alcoholes (7, 17).

Según lo anterior, este material es un compuesto químico donde cuatro de sus cinco grupos funcionales pueden interaccionar químicamente con el asfalto, de este modo se evita la separación de fases entre el ligante y el polímero.

Comparando las bandas de los espectros tanto del asfalto original (fig 28) como del polímero (fig 29) se aprecia una similitud en sus grupos funcionales, lo cual puede influir en la buena compatibilidad de estos materiales, facilitando una buena reacción y generando un producto estable.

3.6.1.2.2 ESTUDIO DEL ASFALTO MODIFICADO POLIMÉRICAMENTE CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, MEDIANTE ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN INFRARROJA

Para tener una idea más clara de cómo reacciona el polímero Eastman con el asfalto analizado procedente de la refinería de Barrancabermeja, se recurrió a la técnica analítica de espectroscopía infrarroja; el espectro del material modificado con dicho polímero se observa en la figura 30. Las absorciones más representativas se resumen en la tabla 18.

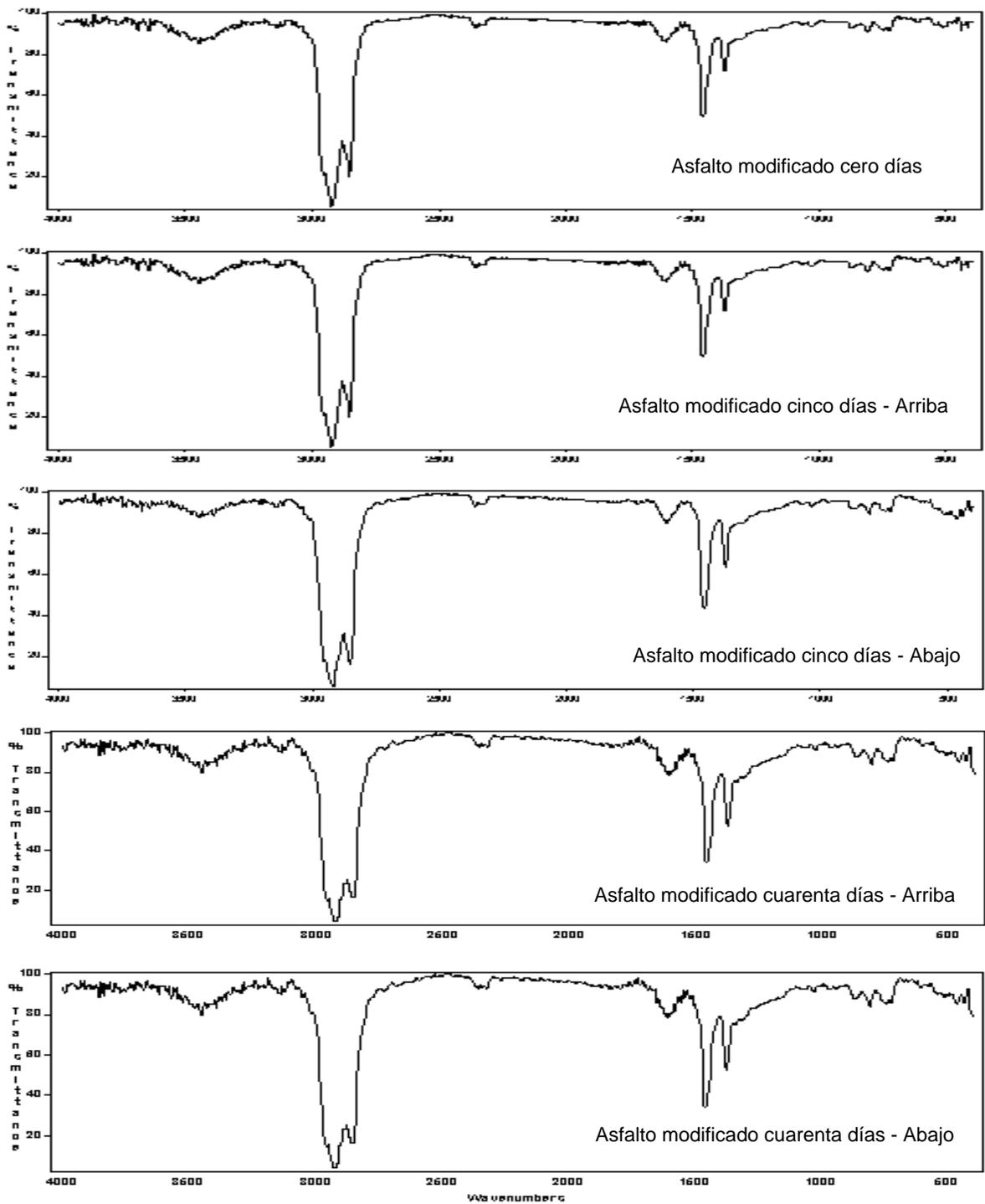


Figura 30. Espectros infrarrojos del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, a diferentes periodos de almacenamiento.

Tabla 18. Datos vibracionales de los espectros I.R del asfalto modificado, antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)				
	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta	
		Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
Tensión N-H	3500 - 3350	3500 - 3350	3500 - 3350	3500 - 3350	3500 - 3350
Tensión C-H de alcanos	2920 y 2851	2919 y 2851	2919 y 2850	2922 y 2851	2917 y 2851
Tensión C=C de aromáticos	1605	1605	1603	1590	1590
Deformación C-H de alcanos	1459 y 1375	1459 y 1375	1459 y 1375	1456 y 1372	1458 y 1375
iones con azufre	1020	1020	1019	1018	1016
Metales (Vanadio)	870 - 810	870 - 810	870 - 810	870 - 810	870 - 810
Deformación de balanceo C-H (Hidrocarburos aromáticos y saturados)	750 - 700	750 - 700	750 - 700	750 - 700	750 - 700

Observando los espectros del asfalto modificado con el plastómero EE-2 y comparándolos con los obtenidos para el asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento, se aprecia mucha similitud en las absorciones obtenidas, así:

Los hidrocarburos alifáticos absorben entre 700 y 750, 1375, 1456, 2851 y 2920 cm⁻¹; estas bandas son representativas para el enlace C-H de los grupos metilo y metileno presentes en el asfalto modificado.

Del mismo modo, las absorciones características para los hidrocarburos aromáticos del asfalto original se hacen presentes en el asfalto modificado, estas se ubican entre 1400 y 1600, 700 y 750 cm⁻¹ y los sobretonos encontrados a 1650 y 2000 cm⁻¹.

En los espectros también se observa la presencia de metales como vanadio, heteroátomos como azufre y oxígeno. Además se contemplan bandas de baja intensidad alrededor de 3400 y 3500 cm⁻¹ correspondientes a la tensión N-H, descartando en esta región la tensión O-H, puesto que esta última absorbe a números de onda por encima de 3500 cm⁻¹.

Comparando los espectros del asfalto modificado (fig 30), con los del asfalto original (fig 28), se nota la ausencia de la banda alrededor de 1700 cm⁻¹ atribuida a la absorción del grupo carbonilo (C=O), esto da indicio de que posiblemente por medio de esta función el asfalto esté interactuando con el polímero, dando como resultado nuevos productos que absorban en esta región.

De acuerdo con la gran similitud que se observa en los espectros infrarrojos, para las muestras de asfalto modificado antes y durante el proceso de almacenamiento, tanto en la parte superior como inferior del recipiente que contiene la muestra analizada, se puede deducir con más certeza que el polímero forma parte del asfalto como un todo, sin llegar a

precipitarse en ausencia de agitación. Esto contribuye a mejorar las propiedades físicas y químicas del asfalto cuando es puesto en vía.

3.6.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA LOS ASFALTENOS OBTENIDOS DEL ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

Como se mencionó en la sección 1.4.1.5, los asfaltenos son la fase micelar del asfalto dispersa en una fase intermicelar (maltenos), constituidos por hidrocarburos aromáticos polinucleares que contienen en su interior algunos metales como vanadio, níquel y hierro; cuya función es proporcionar al asfalto estructura y dureza.

Las figuras 31 y 32 contienen los espectros IR de los asfaltenos separados de las muestras de asfalto original y modificado poliméricamente con el plastómero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento (días cero, cinco y cuarenta).

En las tablas 19 y 20 se encuentran resumidas las absorciones más representativas de estos espectros.

Tabla 19. Datos vibracionales de los espectros infrarrojo de asfaltenos para el asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)					
	Original	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta	
			Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
Tensión N-H	3500 - 3300	3500 - 3300	3500 - 3300	3500 - 3300	3500 - 3300	3500 - 3300
Tensión C-H alcanos	2920 y 2849	2922 y 2850	2921 y 2850	2921 y 2850	2921 y 2850	2921 y 2850
Tensión C=C aromáticos	1601	1612	1610	1605	1602	1602
Deformación C-H alcanos	1452 y 1377	1453 y 1379	1454 y 1376	1454 y 1376	1456 y 1375	1456 y 1375
Iones con azufre	1033	1033	1033	1033	1033	1033
Metales (Vanadio)	880 - 810	880 - 810	880 - 810	880 - 810	880 - 810	880 - 810
Deformación de balanceo C-H (aromáticos y saturados)	760 - 700	760 - 700	760 - 700	760 - 700	760 - 700	760 - 700

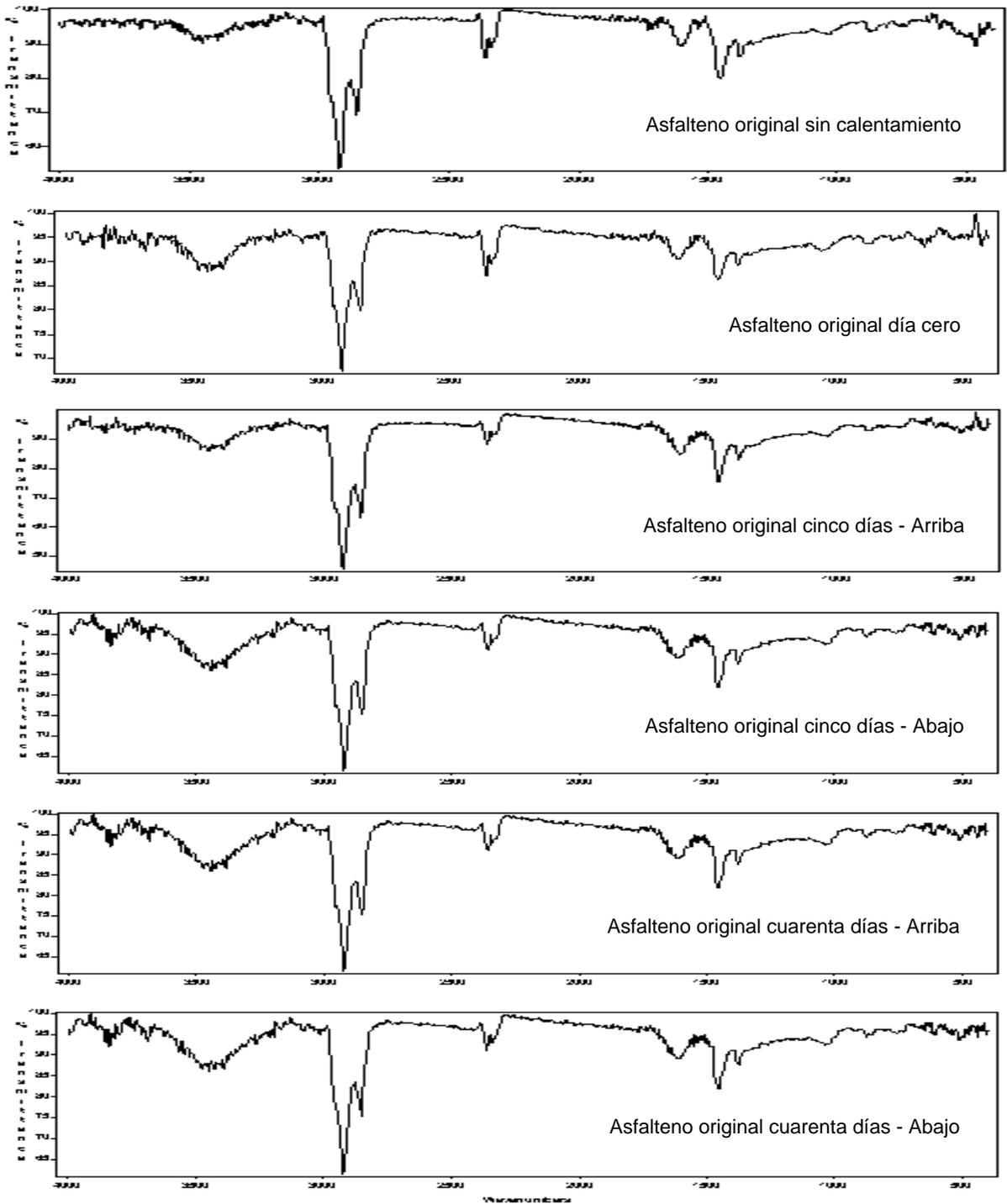


Figura 31. Espectros infrarrojos de las fracciones asfálticas obtenidas del asfalto original, a diferentes periodos de almacenamiento.

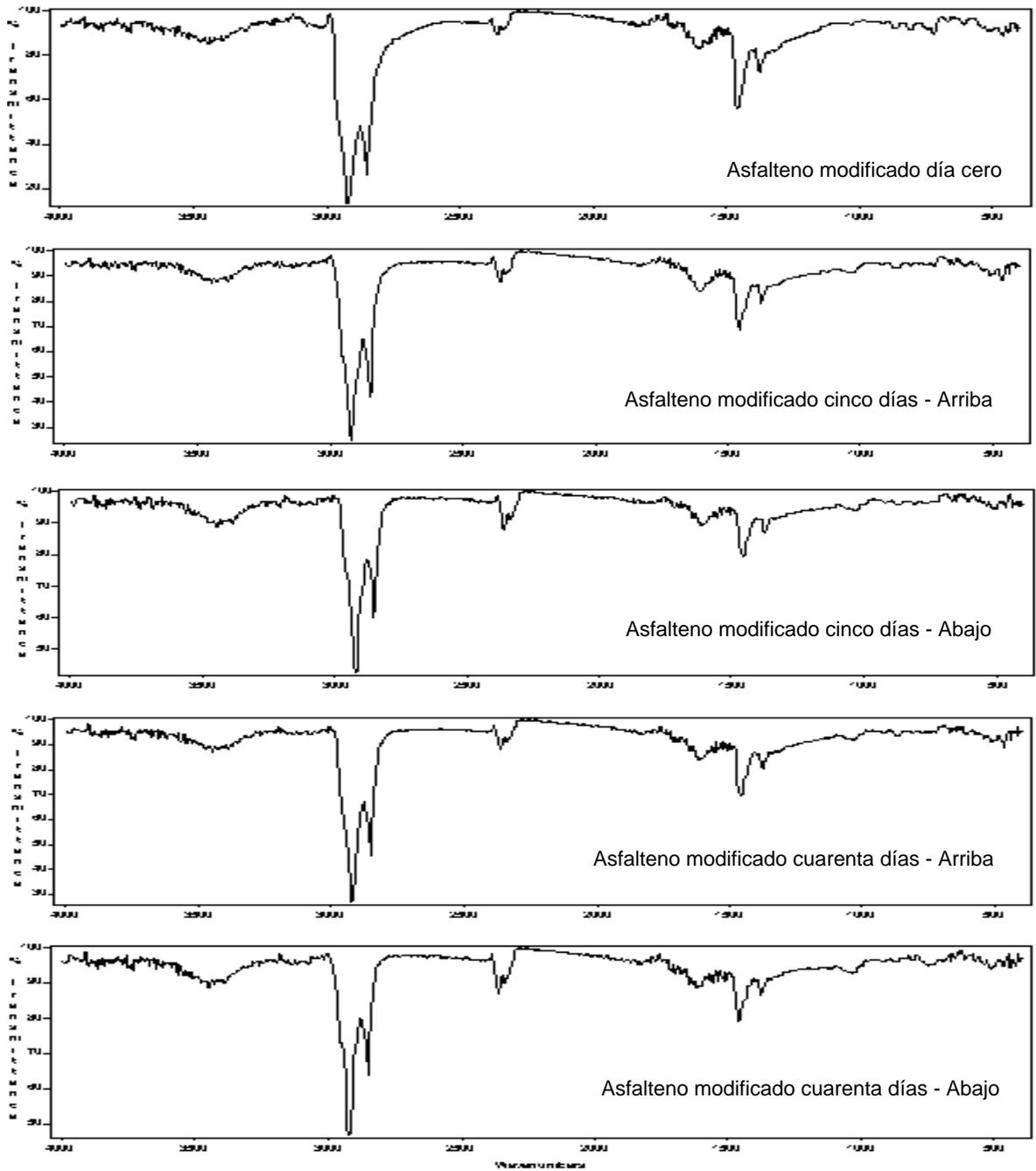


Figura 32. Espectros infrarrojos de las fracciones asfálticas obtenidas del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, a diferentes periodos de almacenamiento.

Tabla 20. Datos vibracionales de los espectros I.R de asfaltenos obtenidos del asfalto modificado poliméricamente con el plastómero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)				
	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta	
		Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
Tensión N-H	3500 - 3300	3500 - 3300	3500 - 3300	3500 - 3300	3500 - 3300
Tensión C-H de alcanos	2918 y 2849	2920 y 2850	2920 y 2850	2922 y 2851	2922 y 2852
Tensión C=C de aromáticos	1603	1605	1605	1602	1603
Deformación C-H de alcanos	1459 y 1375	1459 y 1375	1459 y 1375	1456 y 1372	1458 y 1375
iones con azufre	1025	1025	1025	1025	1025
Metales (Vanadio)	870 - 810	870 - 810	870 - 810	870 - 810	870 - 810
Deformación balanceo C-H (Hidrocarburos aromáticos y saturados)	750 - 700	750 - 700	750 - 700	750 - 700	750 - 700

En las figuras 31 y 32 de los espectros IR para la fracción asfáltica del asfalto original y modificado, no se observa una aparente diferencia en sus absorciones a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento. Como se citó en la sección 3.3, referente al análisis cuantitativo del contenido de asfaltenos y maltenos de los dos asfaltos estudiados, se observó que a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento los asfaltenos originales (obtenidos del asfalto original) presentan un incremento del 8%, mientras que en un 7% aumenta esta fracción para el asfalto modificado. Esta pequeña variación no produce cambios aparentes en la espectroscopía de absorción infrarroja, esto pudo deberse a que el almacenamiento del material se llevó a cabo en un sistema hermético, evitando así una posible oxidación en sus componentes químicos; mas no se descarta una reacción entre en sus constituyentes.

Comparando los espectros infrarrojos de los asfaltenos originales (fig 31) con los espectros de los asfaltenos para el asfalto modificado (fig 32), se aprecian bandas de absorción en común:

Los once espectros (seis de asfaltenos originales y cinco de asfaltenos modificados) poseen dos picos cerca de 2920 y 2850 cm⁻¹, correspondientes a la tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H. El doblete ubicado alrededor de 1450 y 1375 cm⁻¹ corresponde a la deformación asimétrica y simétrica C-H de grupos metilo, de esta manera da indicio de la presencia de hidrocarburos saturados en las muestras.

Los anillos aromáticos se hacen presentes con la absorción que se encuentra alrededor de 1600 cm⁻¹, característica de la tensión C=C.

Todos los espectros presentan una banda muy débil cerca de 1030 cm^{-1} , debida posiblemente a la presencia de iones que contienen átomos de azufre en su interior.

Las vibraciones de deformación C-H de aromáticos ubicadas entre 880 y 810 cm^{-1} , presentes en todos los espectros, pueden atribuirse también a la presencia de óxidos metálicos.

Entre 750 y 700 cm^{-1} se observan absorciones débiles correspondientes a la deformación C-H de hidrocarburos aromáticos.

La presencia del nitrógeno en estos componentes químicos se puede apreciar con la banda de absorción ubicada entre 3300 y 3500 cm^{-1} , la cual corresponde a la tensión del enlace N-H (7, 18).

Debido a la similitud presentada en los espectros infrarrojos de esta fracción, se puede deducir que el polímero no está afectando directamente el grupo asphalténico del ligante, posiblemente por qué éste es el componente más estable que presentan los asfaltos.

3.6.3 ANÁLISIS QUÍMICO DE LA FRACCIÓN MALTENICA, MEDIANTE PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA, ESPECTROSCOPIA INFRARROJA CON TRANSFORMADA RÁPIDA DE FOURIER (FIRST) Y ESPECTROSCOPIA UV - VIS

Los maltenos son la fracción del asfalto soluble en solventes no polares como: n-pentano, n-hexano, n-heptano. Como se mencionó en la sección 1.4.1.5, esta fracción está constituida por: saturados, aromáticos y resinas, los cuales son obtenidos mediante cromatografía líquida de columna y caracterizados mediante pruebas químicas y técnicas analíticas de espectroscopia IR y UV – VIS (4).

Actualmente, las técnicas espectroscópicas modernas (espectroscopia UV – Visible, infrarroja, resonancia magnética nuclear, espectrometría de masas, etc.) dan una información precisa sobre los grupos funcionales que posee la molécula y las posiciones relativas en que se encuentran, siendo relativamente fácil hacer un estudio de tipo estructural.

A pesar de lo anterior, las pruebas cualitativas siguen siendo de gran ayuda cuando se presentan confusiones con la información espectroscópica. Por esto, es conveniente realizar algunos ensayos característicos antes del estudio espectroscópico.

Con el fin de confirmar que las fracciones obtenidas corresponden a saturados, aromáticos y resinas, se realizaron diversas pruebas de caracterización cuyos procedimientos fueron descritos en la sección 2.3.4.

3.6.3.1 ANÁLISIS PARA LA FRACCIÓN DE SATURADOS OBTENIDOS A TRAVÉS DE CROMATOGRAFÍA LIQUIDA DE COLUMNA

3.6.3.1.1 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA PARA LA FRACCIÓN DE SATURADOS, OBTENIDOS DEL ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

A la fracción de saturados y parafinas se les realizaron las pruebas enumeradas en la tabla 21.

Tabla 21. Resultados obtenidos en las pruebas para la determinación de insaturaciones

Muestra (Saturados)		Prueba De Baeyer	Solubilidad En Ácidos Y Bases (H ₂ SO ₄ , HCl, NaOH)	Índice De Refracción	
Asfalto original	Sin calentamiento	-	-	1.5254	
	Día Cero	-	-	1.5297	
	Día Quinto	Arriba	-	-	1.5280
		Abajo	-	-	1.5297
	Día cuarenta	Arriba	-	-	1.5286
Abajo		-	-	1.5280	
Asfalto modificado	Día Cero	-	-	1.5273	
	Día Quinto	Arriba	-	-	1.5296
		Abajo	-	-	1.5296
	Día cuarenta	Arriba	-	-	1.5234
		Abajo	-	-	1.5242

Para efectuar estas pruebas se utilizó parafina analítica como blanco, confirmando de esta manera que la fracción eluida de la columna cromatográfica con n-pentano corresponden a parafinas y saturados.

Los resultados negativos reportados en la tabla 21 para la reacción con KMnO₄ (prueba de Baeyer), Confirman que en las fracciones analizadas no hay presencia de insaturaciones (enlaces olefínicos y/o acetilénicos, entre otros) confirmando la presencia de compuestos saturados (13, 22).

La presencia de compuestos saturados se ratificó con la solubilidad en ácidos y bases fuertes, el resultado negativo se atribuye a su baja reactividad y afinidad para con otros reactivos (22).

3.6.3.1.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA LOS SATURADOS OBTENIDOS DEL ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

Como se mencionó en la sección 1.4.1.5, los saturados constituyen el grupo funcional de menor polaridad, en consecuencia no son adsorbidos por la arcilla ni por la sílica gel siendo la primera fracción eluida en el proceso cromatográfico.

En las figuras 33 y 34 se observan los espectros de la fracción de saturados obtenidos de las muestras de asfalto original y modificado con el polímero Eastman EE-2, antes y durante el periodo de almacenamiento. Las absorciones más representativas se resumen en las tablas 22 y 23.

Tabla 22. Absorciones más representativas de los espectros infrarrojos para la fracción de saturados obtenidos del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)					
	Original	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta	
			Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
Tensión C-H alcanos	2950 y 2850	2950 y 2850	2948 y 2851	2949 y 2850	2949 y 2850	2950 y 2850
Deformación C-H alcanos	1459 y 1376	1459 y 1376	1457 y 1375	1455 y 1376	1456 y 1377	1455 y 1376
Deformación de balanceo C-H	780 - 720	780 - 720	780 - 720	780 - 720	780 - 720	780 - 720

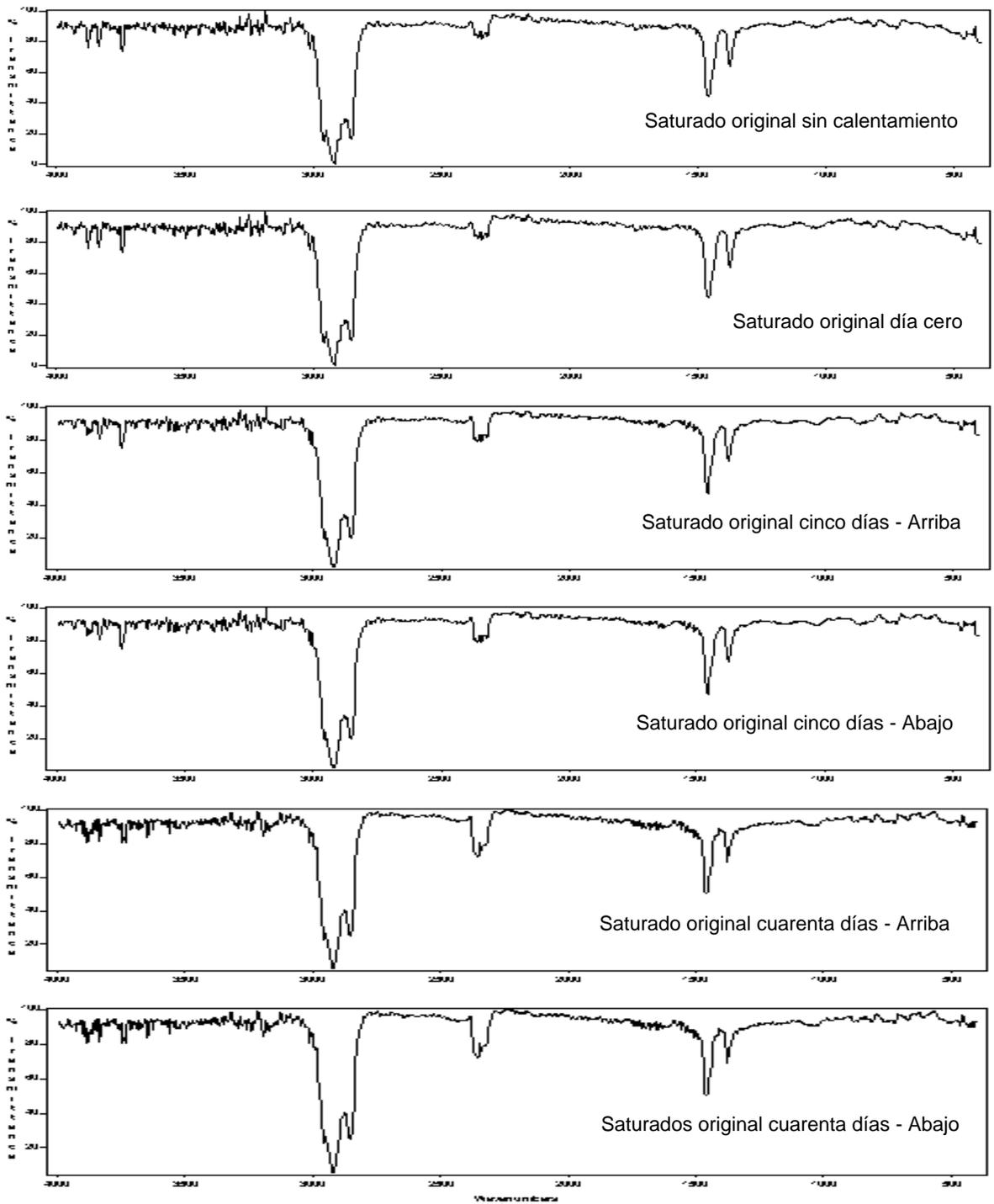


Figura 33. Espectros infrarrojos de las fracciones de saturados obtenidos del asfalto original, a diferentes periodos de almacenamiento.

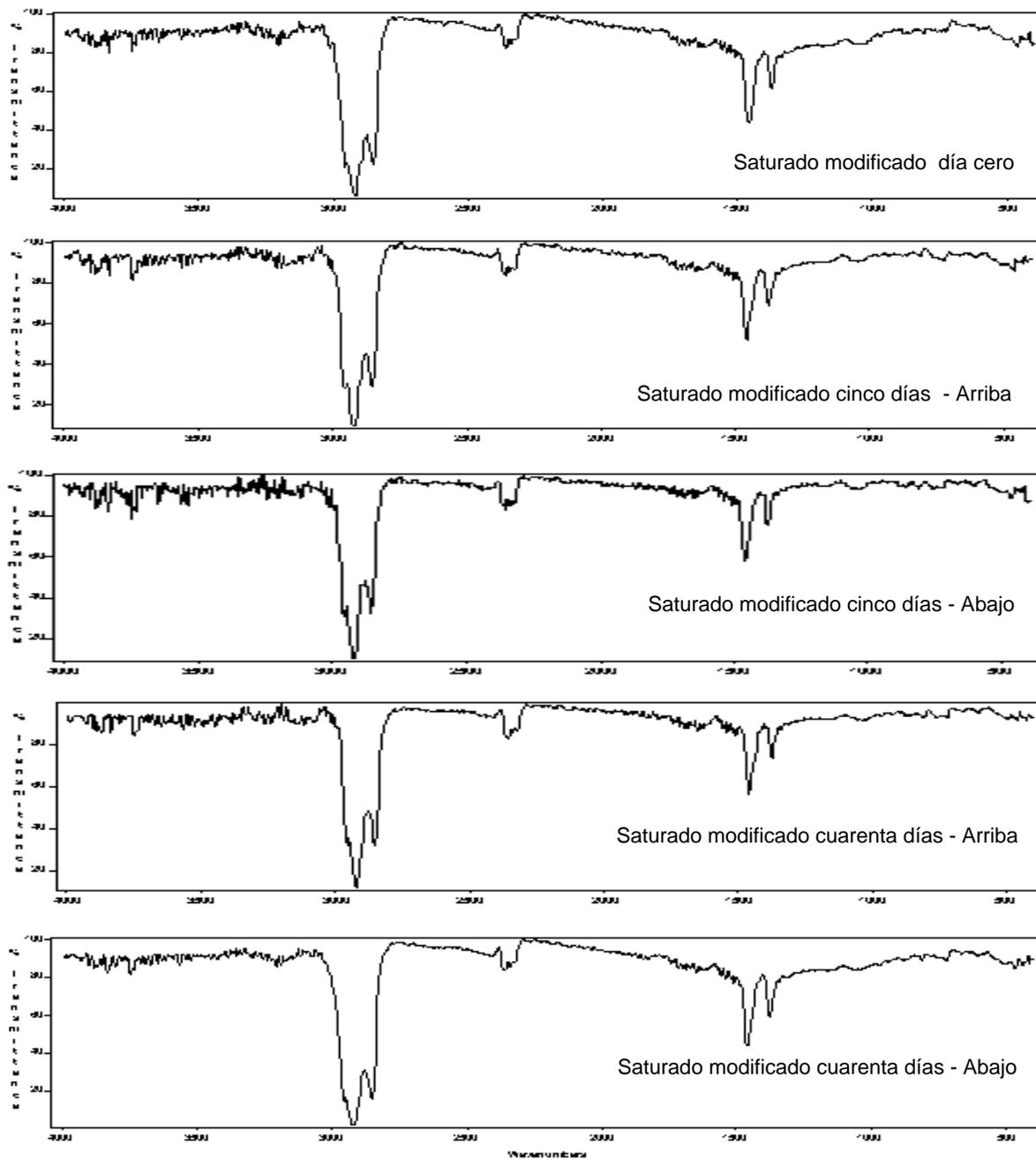


Figura 34. Espectros infrarrojos de las fracciones de saturados obtenidos del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, a diferentes periodos de almacenamiento.

Tabla 23. Absorciones más representativas de los espectros infrarrojos para la fracción de saturados obtenidos del asfalto modificado, antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)				
	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta	
		Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
Tensión C-H de alcanos	2955 y 2855	2956 y 2855	2956 y 2855	2956 y 2856	2956 y 2856
Deformación C-H de alcanos	1455 y 1375	1456 y 1376	1456 y 1376	1459 y 1377	1457 y 1376
Deformación balanceo C-H	780 - 720	780 - 720	780 - 720	780 - 720	780 - 720

Los espectros de los saturados obtenidos tanto del asfalto original como modificado a diferentes periodos de almacenamiento, mostrados en las figuras 33 y 34, se pueden interpretar en términos de las siguientes vibraciones:

Se aprecian absorciones alrededor de 2950 y 2850 cm⁻¹, correspondientes a vibraciones de tensión asimétrica y simétrica del enlace C-H para los grupos metilenos respectivamente, complementadas con las bandas ubicadas cerca de 1375 y 1455 cm⁻¹, típicas de deformaciones simétricas y asimétricas del enlace C-H de alcanos.

Se aprecian bandas débiles entre 720 y 780 cm⁻¹, correspondientes a deformaciones de balanceo C-H de metilenos, estas frecuencias proporcionan información sobre el número aproximado de metilenos así:

- Frecuencia por debajo de 720 cm⁻¹, indica que (CH₂)_n, donde n > 5.
- Frecuencia por encima de 720 cm⁻¹, indica que (CH₂)_n, donde n < 4.
- Frecuencia de 738 cm⁻¹, indica que n = 3.
- Frecuencia de 760 cm⁻¹, indica que n = 2.
- Frecuencia de 780 cm⁻¹, indica que n = 1 (7, 18).

Otras absorciones como las bandas que aparecen en el rango 880 a 820 cm⁻¹ en los espectros de la fracción parafínica, tanto del asfalto original como modificado, se pueden atribuir a la presencia de impurezas en las muestras; por ejemplo: metales como vanadio y níquel, los cuales se encuentran en pequeñas proporciones en la estructura del asfalto.

Observando los espectros para ésta fracción reportados en las figuras 33 y 34 se aprecia que entre estos no hay diferencia aparente, pero revelan mucha similitud con las frecuencias de absorción correspondientes a una parafina analítica, las cuales se reportan en la tabla 24.

Tabla 24. Bandas de absorción representativas para una parafina analítica, obtenidas mediante espectroscopia infrarroja *.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
Tensión C-H	2980 – 2850
Deformación C-H	1465 – 1375
Deformación de balanceo C-H	810 - 600

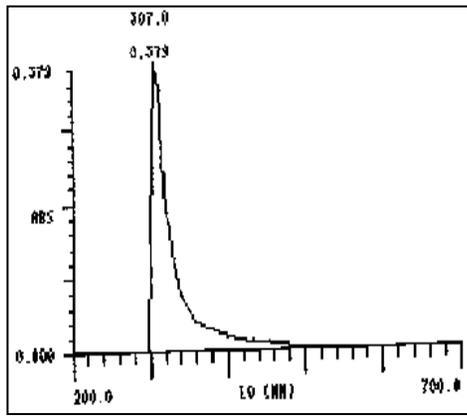
* Referencia bibliográfica 6, pág. 63.

Debido a la gran similitud que presentan los espectros de la fracción de saturados, obtenidos tanto del asfalto original como del modificado con el plastómero Eastman EE-2, se puede manifestar que el polímero reacciona con el asfalto, pero no altera la fracción saturada de dicho ligante, debido a que esta fracción presenta enlaces sigma C-C los cuales se caracterizan por su baja o nula reactividad. Sin embargo, en la sección 3.4.3, se mencionó un aumento del 10% para la fracción parafínica del asfalto original y un 8% para los saturados del asfalto modificado, a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento estos valores indican que el polímero no afecta dicha fracción; sin embargo, este pequeño incremento puede tratarse de una transformación de aromáticos y resinas en saturados.

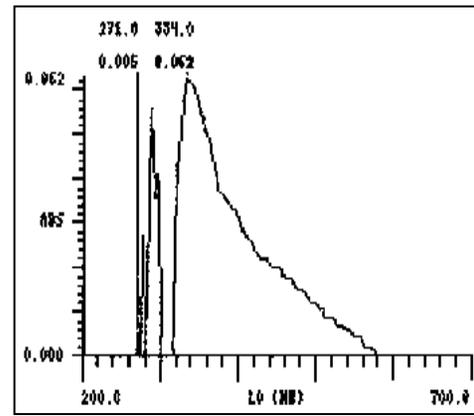
3.6.3.1.3 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA - VISIBLE PARA LOS SATURADOS OBTENIDOS DEL ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

En cuanto a los espectros UV-Vis de los compuestos saturados obtenidos por cromatografía líquida de columna, los cuales se aprecian en las figuras 35 y 36, se observa que las fracciones para el asfalto original presentan de 1 a 3 bandas de absorción, mientras que los saturados del asfalto modificado contiene como máximo dos bandas.

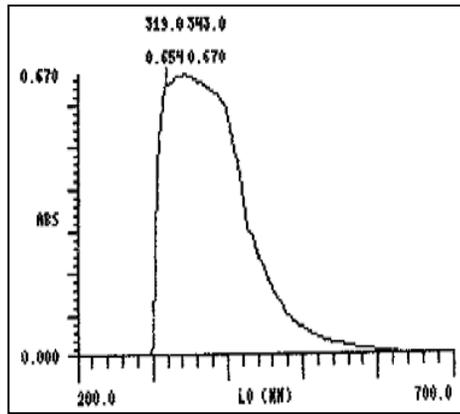
En la tabla 25 se aprecian los valores de las absorciones para los saturados tanto del asfalto original como modificado con el plastómero Eastman EE-2.



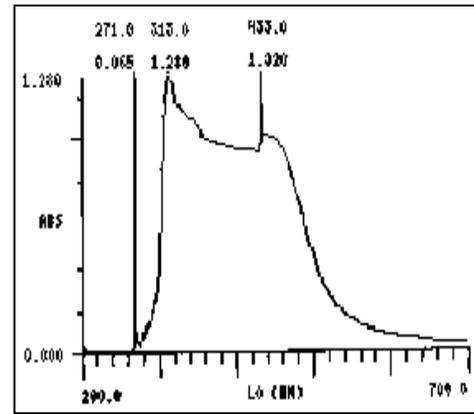
a)



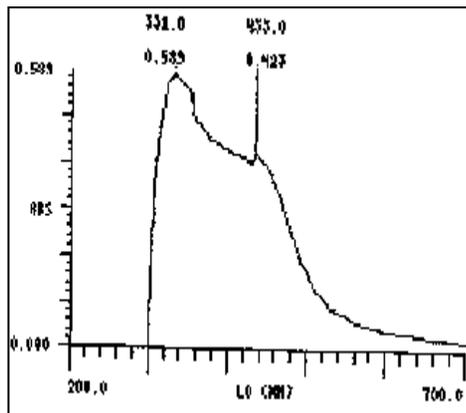
b)



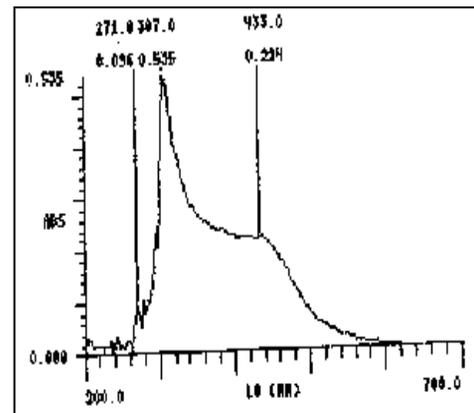
c)



d)

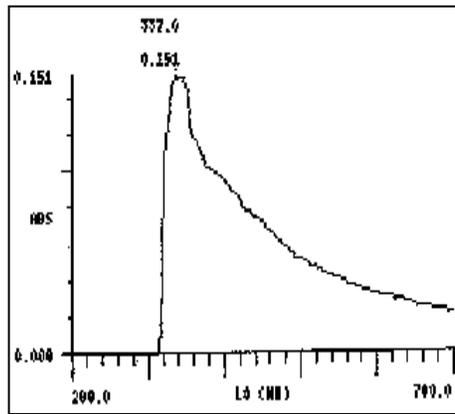


e)

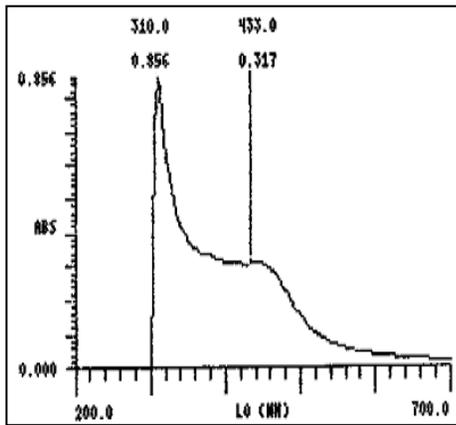


f)

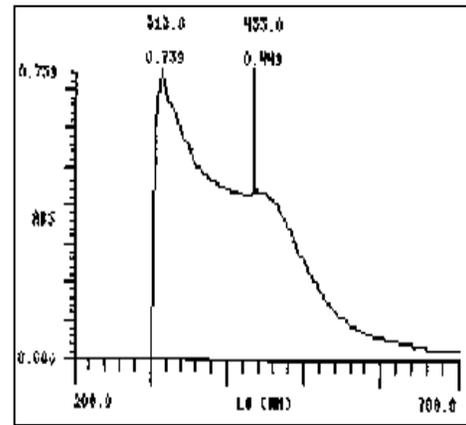
Figura 35. Visibles para la fracción de saturados del asfalto original: a) sin calentamiento, b) Cero días, c) Cinco días arriba, d) Cinco días abajo, e) Cuarenta días arriba, f) Cuarenta días abajo.



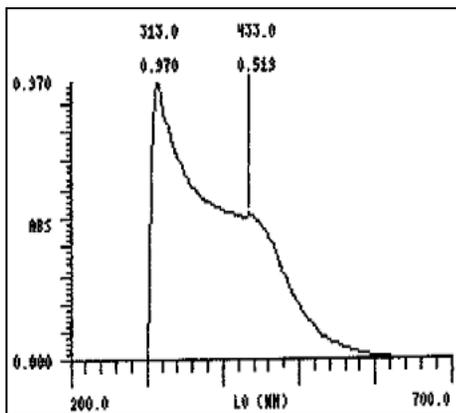
a)



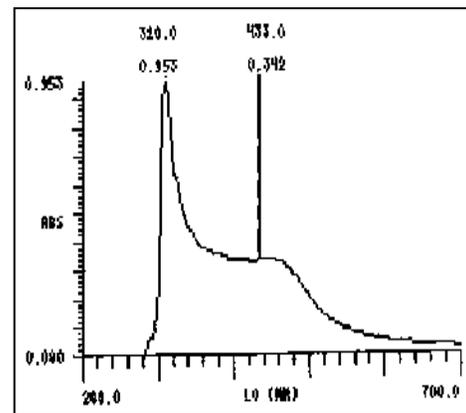
b)



c)



d)



e)

Figura 36. Visibles de la fracción de saturados del asfalto modificado: a) Cero días, b) Cinco días arriba, c) Cinco días abajo, d) Cuarenta días arriba, e) Cuarenta días abajo.

Tabla 25. Absorciones de los espectros UV-Vis de los compuestos saturados, tanto del asfalto original como del modificado con el plastómero Eastman EE-2.

Muestra	Absorciones Asfalto Original (nm)	Absorciones Asfalto Modificado (nm)
Sin calentamiento	307	
Día cero	271 – 334	337
5 días - Arriba	319 – 343	310 – 433
5 días - Abajo	271 – 313 – 433	313 – 433
40 días - Arriba	331 – 433	313 – 433
40 días - Abajo	271 – 307 – 433	310 - 433

De acuerdo con la tabla 25 sólo en los espectros de UV-Vis para el asfalto original calentado hasta 165°C (día cero), asfalto original almacenado a 165°C por cinco días (abajo) y para el asfalto original analizado en el día cuarenta de almacenamiento tomado de la parte inferior del recipiente que contiene la muestra, se observa una absorción a 271 nm debida al solvente utilizado (n-pentano).

Se conoce que las transiciones mínimas de energía para moléculas que contienen sólo enlaces sencillos constituidos por electrones sigma (σ), son transiciones $\sigma \rightarrow \sigma^*$, efectuadas a longitudes de onda ubicadas alrededor de 150 nm; sin embargo, las absorciones citadas en la tabla 25, los saturados tanto del asfalto original como modificado, presentan un intervalo mayor que este. Esto puede ser ocasionado por la presencia de heteroátomos como oxígeno, nitrógeno o azufre en los hidrocarburos saturados, estos átomos presentan electrones no enlazados (n) siendo capaces de sufrir transiciones $n \rightarrow \sigma^*$, dichas transiciones requieren menos energía que las del tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$, de modo que las absorciones en este caso se encuentran a longitudes de onda mayores (150 a 250 nm). Según lo anterior, en los saturados del asfalto original y modificado almacenado a los cinco y cuarenta días, tanto en el extremo superior como inferior de la muestra sus fracciones contienen heteroátomos, como también mezclas de hidrocarburos saturados con cadenas de más de diez carbonos, igualmente, se puede afirmar que estas estructuras no son únicamente lineales sino que también son ramificadas o cíclicas, fusionadas formando estructuras complejas que pueden provocar absorciones en la región del UV cercano (200 – 380 nm) y visible (26). Las absorciones entre 307 a 433 nm son ocasionadas por las afirmaciones anteriormente citadas.

Observando los espectros UV-Vis para la fracción de saturados tanto del asfalto original como modificado, cuyas absorciones se encuentran citadas en la tabla 25, se aprecia que cuando los ligantes son sometidos a almacenamiento a una temperatura de 165°C, presentan un desplazamiento de las bandas hacia longitudes de onda mayores, debido a la transformación química de sus moléculas generando así productos más complejos y estables.

3.6.3.2 ANÁLISIS PARA LA FRACCIÓN DE AROMÁTICOS

3.6.3.2.1 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA PARA LA FRACCIÓN AROMÁTICA

Para la identificación de nitrógeno en los anillos piridínicos o bencénicos de la fracción de aromáticos, obtenidos tanto del asfalto original como del modificado, se llevaron acabo la reacción entre bencidina y sulfato de cobre y la reacción de Hoffmann; los resultados obtenidos se reportan en la tabla 26.

Tabla 26. Resultados de las pruebas para la identificación de compuestos aromáticos.

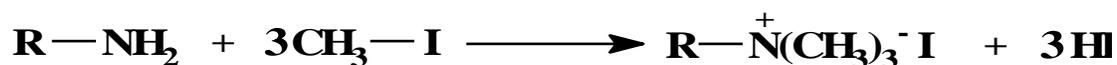
Muestra (Aromáticos)		Reacción Con Bencidina y CuSO ₄	Reacción De Hoffmann	Índice De Refracción
Asfalto original	Sin calentamiento		+	1.5059
	Día Cero		+	1.5010
	Día Quinto	Arriba	+	1.4963
		Abajo	+	1.4994
	Día cuarenta	Arriba	+	1.4983
		Abajo	+	1.5025
Asfalto modificado	Día Cero		+	1.5022
	Día Quinto	Arriba	+	1.4984
		Abajo	+	1.4987
	Día cuarenta	Arriba	+	1.5053
		Abajo	+	1.5023

Para estas pruebas se utilizó como blanco benceno, anilina y piridina.

La presencia de nitrógeno se determinó por medio de la reacción con bencidina al 1% y sulfato de cobre al 1%, mientras que la reacción de Hoffmann comprobó la presencia de anillos piridínicos.

- **Reacción de Hoffmann**

La adición de yoduro de metilo en medio, alcalino hace que se forme una pasta espesa de color rojo oscuro con desprendimiento de un olor picante atribuido a una reacción de metilación, dando como producto una sal de amonio cuaternaria.



La eliminación de la sal de amonio Cuaternaria se lleva a cabo generalmente en presencia de una base fuerte. Cuando esta solución se calienta se lleva a cabo una eliminación y se forma un alqueno (22).



- **Reacción con Bencidina al 1% y CuSO₄ al 1%**

La formación de un precipitado de color azul indica la presencia de nitrógeno. La intensidad del color azul es directamente proporcional a la cantidad de nitrógeno presente. La coloración se presenta por la formación de un compuesto de coordinación entre las bases nitrogenadas y el metal acomplejante (cobre) (13).

3.6.3.2.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA LA FRACCIÓN DE AROMÁTICOS, OBTENIDOS DEL ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

La fracción aromática esta constituida por hidrocarburos aromáticos nafténicos y por hidrocarburos cíclicos no bencenoides, presentando como ramificaciones cadenas alifáticas. Estos componentes también se denominan bases nitrogenadas, ya que sus moléculas están constituidas por piridina, pirrol, indol, quinolina, entre otros. Las bandas que se esperan encontrar en un espectro infrarrojo para la fracción aromática se resumen en la tabla 27.

Tabla 27. Absorciones más comunes presentadas por los compuestos aromáticos en un espectro infrarrojo.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
Tensión N-H heteroaromático	3500 – 3220
Quinolinas	3400 (ancha)
Tensión C-H (hidrocarburos alifáticos)	3000 – 2850
Tensión del anillo (esqueletales) 4 picos = piridina, 2-4 picos = pirrol	1600 - 1350
Deformación de abanico N-H (fuera del plano)	900 - 650
Enlace porfirina – metal (Metal = V, Fe, Cu, Ni)	< 604

En las tablas 28 y 29 se encuentran consignadas las absorciones más comunes de las fracciones aromáticas, obtenidas tanto del asfalto original como modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento. Estas absorciones se encuentran en los espectros de las figuras 37 y 38, respectivamente.

Tabla 28. Absorciones más comunes en los espectros infrarrojos presentadas por los compuestos aromáticos, obtenidos del asfalto original antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (Cm ⁻¹)					
	Original	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta	
			Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
Tensión N-H (Heteroaromático)	3500 - 3200	3500 - 3200	3500 - 3200	3500 - 3200	3500 - 3200	3500 - 3200
Tensión C-H alcanos	2920 y 2850	2920 y 2852	2922 y 2852	2922 y 2852	2923 y 2855	2923 y 2855
Tensión C=C y C=N	1696 - 1350	1695 - 1350	1690 - 1350	1690 - 1350	1690 - 1350	1690 - 1350
Tensión C- N	1300 - 1000	1300 - 1000	1300 - 1000	1300 - 1000	1300 - 1000	1300 - 1000
Enlace Metal – porfirina	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600	≈ 600

Tabla 29. Absorciones más comunes en los espectros infrarrojos presentadas por la fracción aromática, obtenidas del asfalto modificado antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)					
	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta		
		Arriba	Abajo	Arriba	Abajo	
Tensión N-H (Heteroaromático)	3500 - 3200	3500 - 3200	3500 - 3200	3500 - 3200	3500 - 3200	
Tensión C-H alcanos	2918 y 2845	2918 y 2847	2917 y 2845	2920 y 2850	2920 y 2853	
Tensión C=C y C=N	1699 - 1360	1705 - 1365	1703 - 1360	1695 - 1365	1695 - 1360	
Tensión C- N	1300 - 1000	1200 - 1000	1200 - 1000	1100 - 1000	1100 - 1000	
Enlace Metal – porfirina	≈ 590	≈ 590	≈ 590	≈ 590	≈ 590	

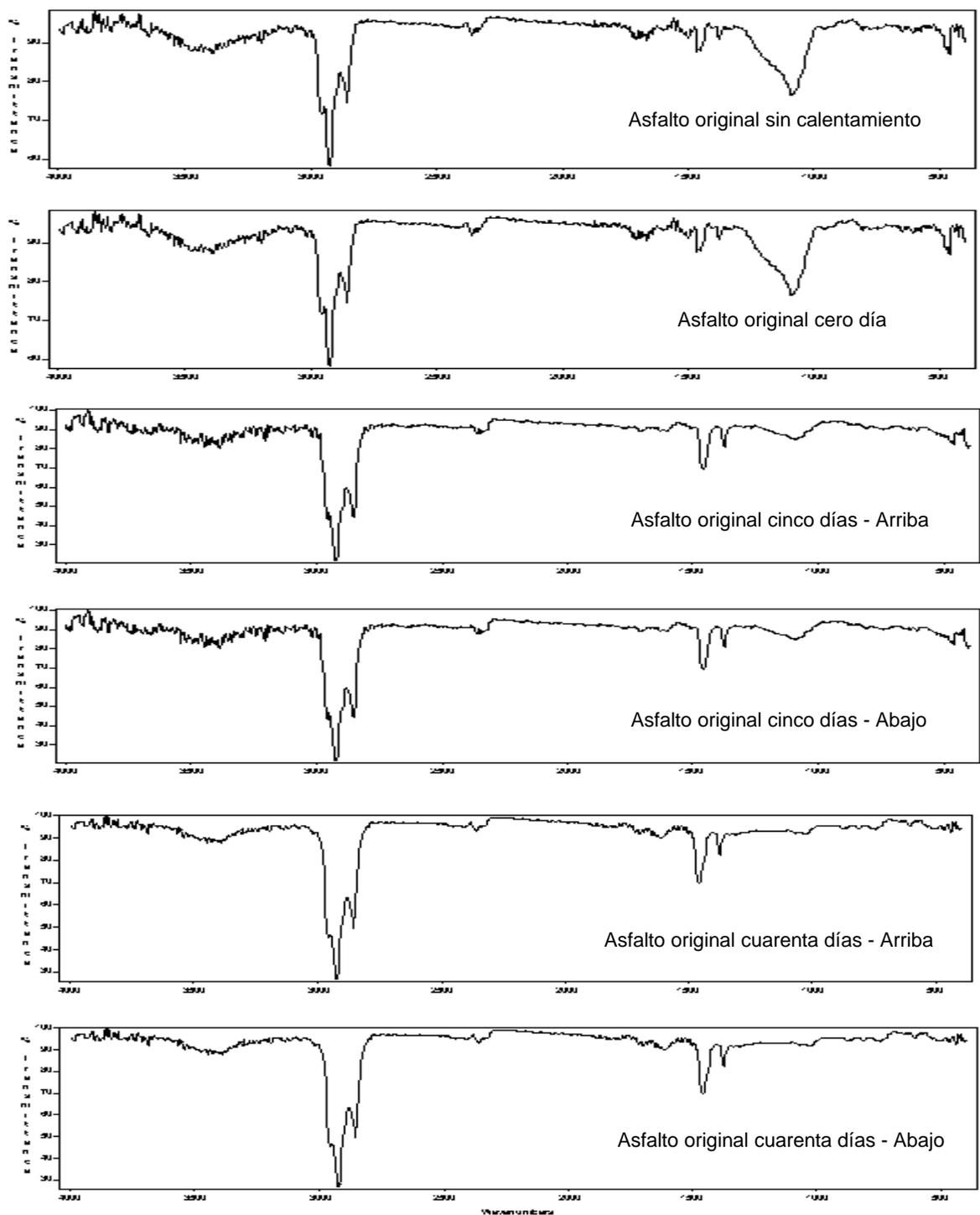


Figura 37. Espectros infrarrojos de la fracción de aromáticos del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.

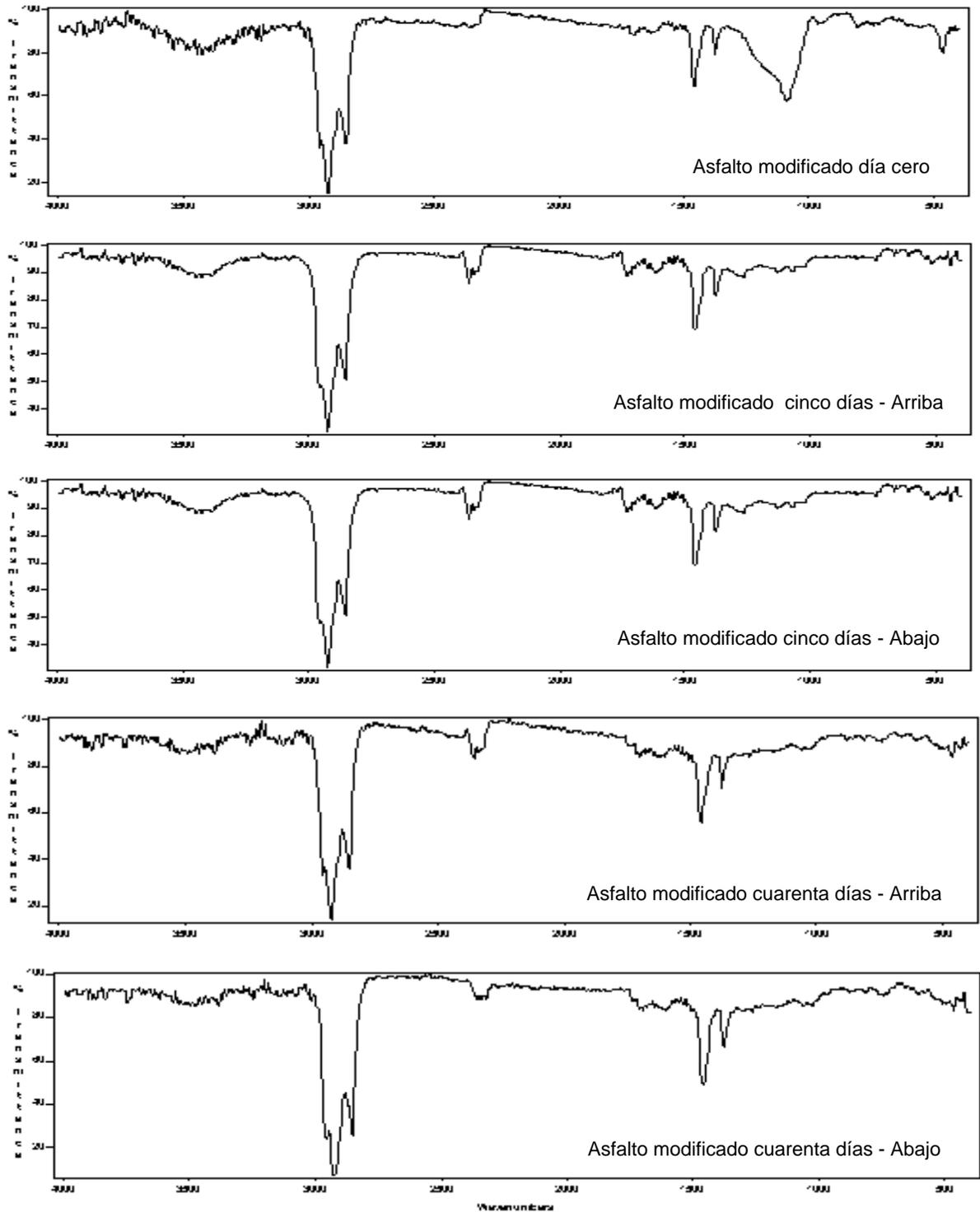


Figura 38. Espectros infrarrojos de la fracción de aromáticos, del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

En los espectros que se muestran en las figuras 37 y 38, correspondientes a la fracción aromática, obtenidas tanto del asfalto original como modificado a diferentes periodos de almacenamiento, se pueden distinguir las siguientes bandas características:

En la región comprendida entre 3500 y 3200 cm^{-1} , se aprecia un alargamiento correspondiente al enlace N-H heteroaromático, representativo de las quinolinas.

En todos los espectros se presentan vibraciones de tensión asimétrica y simétrica para el enlace C-H característico de grupos metilos, alrededor de 2920 y 2845 cm^{-1} .

Es importante destacar que las vibraciones del enlace metal – porfirina aparecen por debajo de 604 cm^{-1} . En todos los espectros para la fracción aromática, tanto original como modificada, se aprecia un pico próximo a 600 cm^{-1} de muy baja intensidad, el cual puede atribuirse a dicha vibración.

Para los compuestos aromáticos es común encontrar cuatro bandas de absorción en la región comprendida entre 1700 y 1350 cm^{-1} del espectro infrarrojo, las cuales corresponden a vibraciones de alargamiento anular, características de las bases nitrogenadas como la piridina (7, 18). Las fracciones aromáticas, analizadas tanto del asfalto original como modificado con el plastómero Eastman EE-2, presentaron estas bandas en todo el periodo de almacenamiento, las cuales pueden ser atribuidas al enlace C=C y C=N de bases nitrogenadas.

La presencia del enlace C-N también puede ser complementada con la banda que aparece entre 1300 y 1000 cm^{-1} , la cual corresponde a una tensión en dicho enlace; sin embargo, a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento con sus respectivos cambios de temperatura, se producen cambios en la intensidad de esta banda, tanto para la fracción aromática obtenida del asfalto original como para los aromáticos del asfalto modificado con el plastómero en estudio, este cambio de intensidad puede indicar la transformación química de este grupo de compuestos.

Como se citó en las secciones 3.4.2 y 3.4.3 (tabla 13 y 14), la fracción aromática del asfalto original disminuye un 13% a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento, mientras que los aromáticos del asfalto modificado lo hacen en un 17%, esta disminución y el cambio que se logra apreciar en los espectros de las figuras 37 y 38, respecto a la intensidad de la banda mencionada anteriormente y correspondiente a la tensión C-N, pueden ser ocasionados por la transformación de estos compuestos en saturados y/o asfaltenos. Este cambio puede atribuirse al producto de la alta inestabilidad que presentan las bases nitrogenadas del asfalto a altas temperaturas y/o a la alta reactividad que presentan dichos compuestos.

Teniendo en cuenta que la disminución de los porcentajes para la fracción aromática, tanto para el asfalto original como modificado a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento no supera el 4%, se puede decir que el polímero EE-2 ejerce una mínima

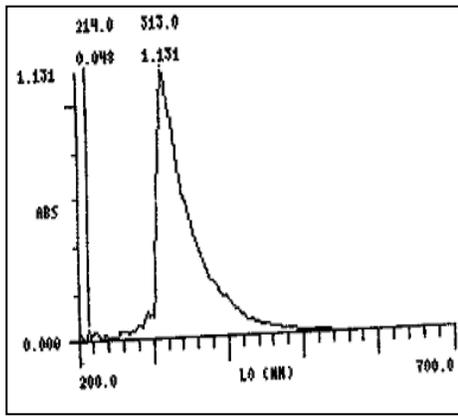
protección sobre dicha fracción, indicando que estos compuestos sufren una transformación química en saturados y asfaltenos, por lo tanto, se descarta una posible reacción entre el polímero y los grupos funcionales de esta fracción.

3.6.3.2.3 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA - VISIBLE PARA LOS AROMATICOS OBTENIDOS DEL ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

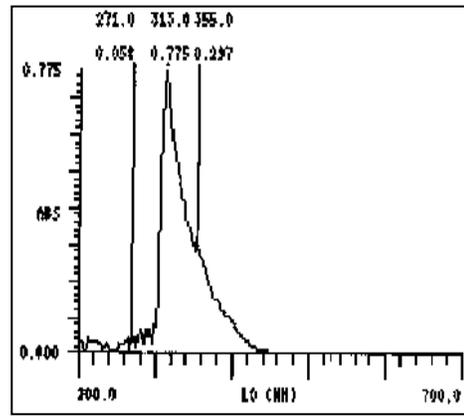
En cuanto a los espectros UV-Vis de la fracción aromática obtenida por cromatografía líquida de columna, los cuales se aprecian en las figuras 39 y 40 y cuyas absorciones se encuentran enumeradas en la tabla 30, se aprecia que en todos los espectros de UV-Vis, (exceptuando la fracción obtenida del asfalto modificado, almacenado por cinco días a temperatura de 165°C y extraído de la parte inferior del recipiente que contiene la muestra), aparece una absorción en el rango de 211 – 271 nm, que para todos los casos es causada por el solvente utilizado (tolueno) el cual presenta por lo general dos bandas: una alrededor de 207 nm y otra a 261nm banda E₂ y B respectivamente (18).

Tabla 30. Absorciones de los espectros UV-Vis para la fracción aromática, tanto del asfalto original como modificado con el plastómero Eastman EE-2.

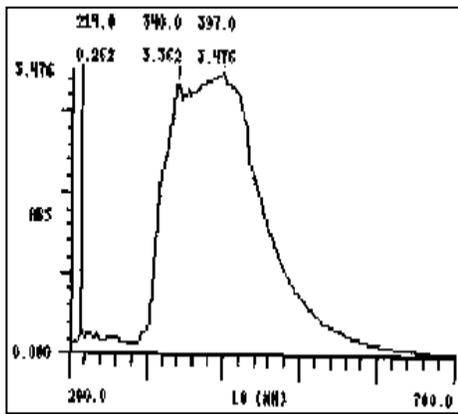
Muestra	Absorciones Asfalto Original (nm)	Absorciones Asfalto Modificado (nm)
Sin calentamiento	214 – 313	
Día cero	271 – 313 – 355	268 – 337 – 352
5 días - Arriba	214 – 340 – 397	211 – 322
5 días - Abajo	214 – 337 – 400 – 421	322
40 días - Arriba	268 – 337 – 397	271 – 322
40 días - Abajo	268 – 337 – 397 – 418 - 511	271 – 238



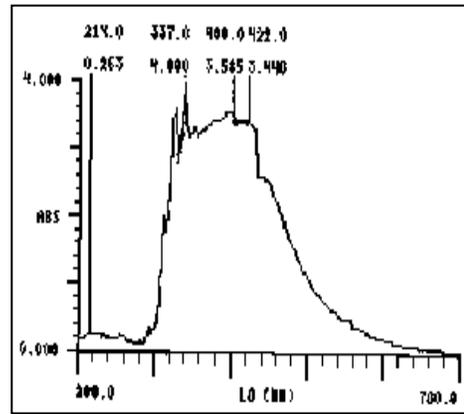
a)



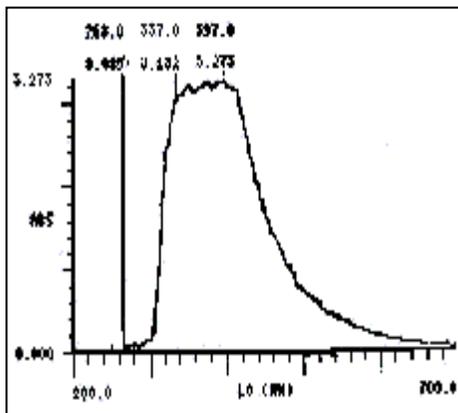
b)



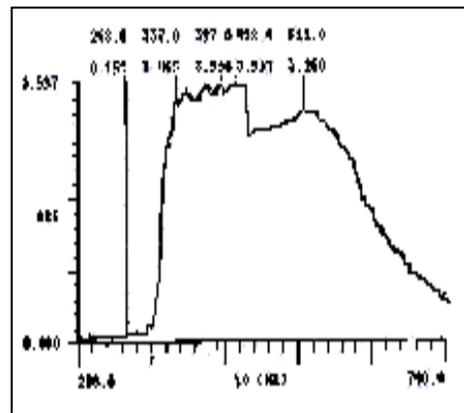
c)



d)

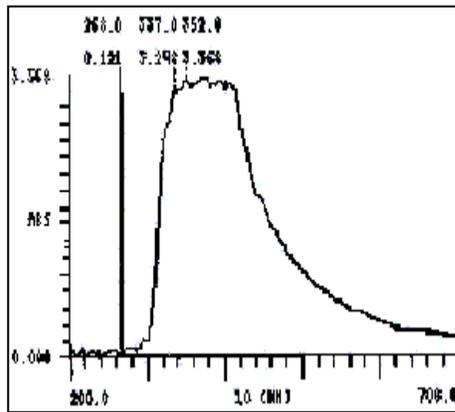


e)

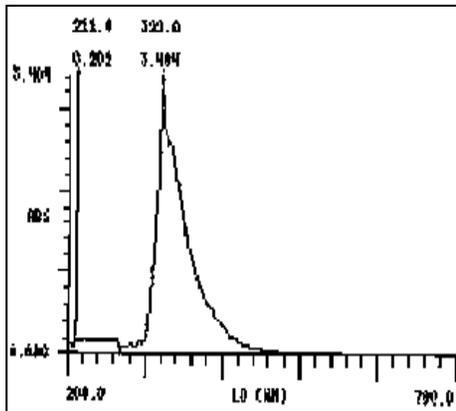


f)

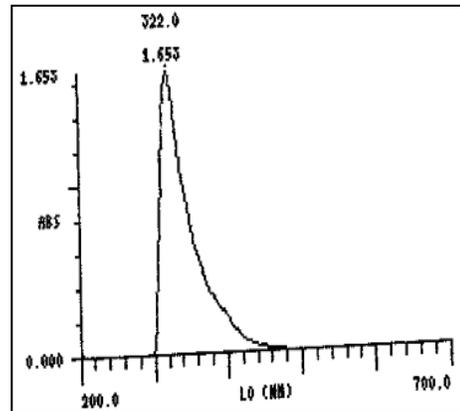
Figura 39. Visibles de la fracción de aromáticos del asfalto original: a) Sin calentamiento, b) Cero días, c) Cinco días arriba, d) Cinco días abajo, e) Cuarenta días arriba, f) Cuarenta días abajo.



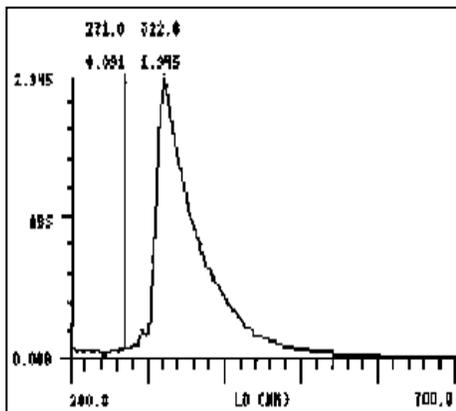
a)



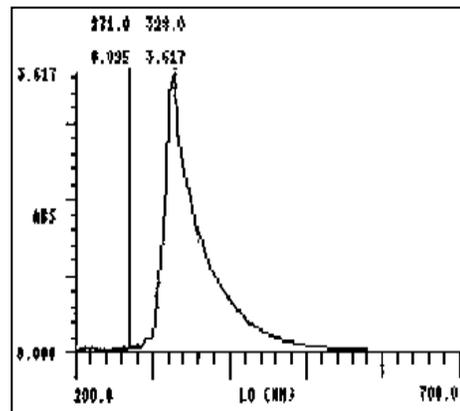
b)



c)



d)



e)

Figura 40. Visibles de la fracción de aromáticos del asfalto modificado: a) Cero días, b) Cinco días arriba, c) Cinco días abajo, d) Cuarenta días arriba, e) Cuarenta días abajo.

Los compuestos aromáticos esperados son sistemas de anillos aromáticos no bencenoides con heteroátomos como nitrógeno y dobles enlaces conjugados, constituidos principalmente por moléculas de piridina, pirrol, indol, quinolina, entre otras; estos sistemas pueden encontrarse fusionados de manera que forman una serie de macromoléculas, causando un desplazamiento hacia longitudes de onda mayores.

De acuerdo con la tabla 30 todos los espectros presentan absorciones en el rango de 313 a 340 nm, las cuales pueden deberse a transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$, confirmando así la presencia de bases nitrogenadas en los compuestos. En este rango se ubica la longitud de onda máxima de todas las fracciones, correspondientes al compuesto que en su mayoría compone a esta fracción, el cual puede ser un conglomerado de varios anillos aromáticos con múltiples enlaces insaturados conjugados, siendo los responsables de las transiciones de $\pi \rightarrow \pi^*$.

En algunos casos se presentan bandas a longitudes de onda mayores de 350 nm las cuales pueden ser ocasionados por un desplazamiento batocrómico, debido a que en estos conglomerados puede existir la presencia de heteroátomos como nitrógeno, conformando así grupos cromóforos con transiciones de $n \rightarrow \pi^*$.

Observando las absorciones de los compuestos aromáticos, para el asfalto original reportados en la tabla 30, se aprecia que cuando el material es expuesto a una temperatura de 165°C (día cero), absorbe a una longitud de onda de 355 nm, mayor que la banda presentada para el asfalto original sin calentamiento (313 nm) y a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento (día cinco y cuarenta) sus absorciones se desplazan hacia longitudes de onda mayores, siendo la temperatura un factor predominante en la transformación de sus moléculas. Lo contrario se presenta para el asfalto modificado, ya que a medida que se calienta sus absorciones se desplazan hacia longitudes de onda menores de 350 nm (tabla 30). Este comportamiento con respecto al asfalto original se debe al efecto que el polímero EE-2 ejerce sobre estos componentes, desprotegiéndolos y haciéndolos más sensibles al efecto de la temperatura, lo cual puede explicar la disminución del porcentaje de esta fracción al transcurrir el tiempo de almacenamiento como se observó comparando las tablas 13 y 14 de la sección 3.4.2 y 3.4.3.

De lo mencionado anteriormente se puede decir que los aromáticos, tanto del asfalto original como modificado, disminuyen al transcurrir el tiempo de calentamiento; sin embargo, en el asfalto original esta disminución puede ser debida a la transformación de estos componentes en otros y a que la vez estén formando un conglomerado de varios anillos aromáticos de mayor peso molecular que los formados en la fracción aromática del asfalto modificado, los cuales desplazan sus absorciones a la derecha de la región visible del espectro electromagnético.

3.6.3.3 ANÁLISIS PARA LA FRACCIÓN DE RESINAS (AROMÁTICOS POLARES)

3.6.3.3.1 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN QUÍMICA PARA LA FRACCIÓN DE RESINAS

A la fracción de resinas, obtenidas tanto del asfalto original como del modificado, se les realizaron las pruebas reportadas en la tabla 31 con el fin de verificar la presencia de núcleos aromáticos y fenoles.

Tabla 31. Resultados obtenidos en las pruebas para la determinación de compuestos aromáticos polares.

Muestra (Resinas)		Prueba Para Identificar Aromáticos	Prueba Para Identificar Fenoles Con NaOH	Reacción De L' Rosen	Índice De Refracción	
Asfalto original	Sin calentamiento	+	+	+	1.5163	
	Día Cero	+	+	+	1.5154	
	Día Quinto	Arriba	+	+	+	1.5137
		Abajo	+	+	+	1.5111
	Día cuarenta	Arriba	+	+	+	1.5165
		Abajo	+	+	+	1.5133
Asfalto modificado	Día Cero	+	+	+	1.5148	
	Día Quinto	Arriba	+	+	+	1.5141
		Abajo	+	+	+	1.5156
	Día cuarenta	Arriba	+	+	+	1.5119
		Abajo	+	+	+	1.5113

De acuerdo con el índice de refracción los Saturados, Aromáticos y Resinas se encuentran en el rango permitido para líquidos orgánicos (1.2 – 1.8).

En las pruebas realizadas se utilizó como blanco fenol y o-cresol.

Con los resultados positivos obtenidos en las pruebas realizadas a las fracciones de resinas, se identificó que todas estas tienen presencia de anillos aromáticos en su estructura, además, con las reacciones en las que estuvo presente el NaOH, fue posible identificar grupos funcionales tales como fenoles.

- **Prueba de identificación de fenoles mediante la adición de hidróxido de sodio**

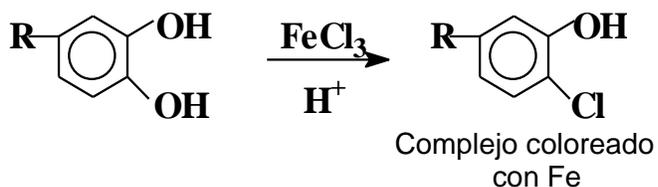
La adición del álcali muestra la formación de dos fases, con la presencia de un precipitado de color blanco en forma de agujas en la fase acuosa correspondiente a la sal del compuesto fenólico (22).



- **Prueba para la identificación de aromáticos**

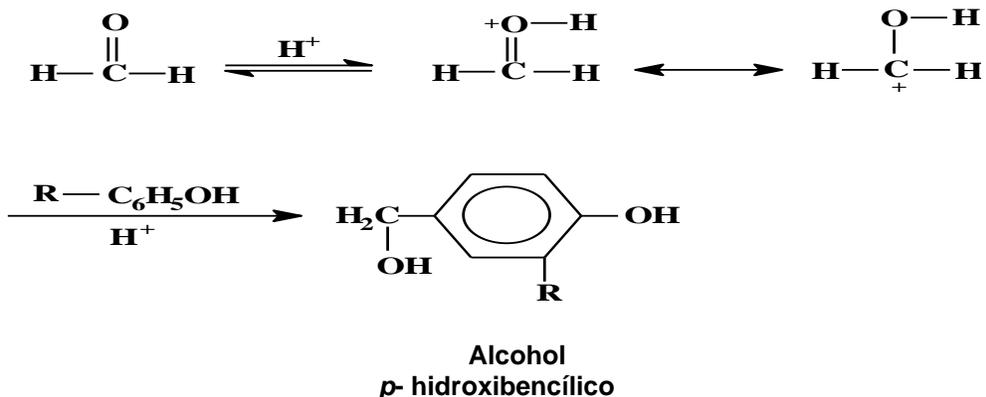
Los enoles dan en general con cloruro férrico complejos coloreados solubles en agua. La naturaleza exacta de estos compuestos coloreados es incierta, pero parece probable que se forme un compuesto de coordinación con hierro hexacovalente.

La reacción con los fenoles se complica probablemente por la formación de productos de oxidación coloreados, mientras que con los enoles simples el color producido es rojo, los fenoles dan coloración menos puros y usualmente púrpuras o verdosos (13).



- **Reacción de L' Rosen**

En solución ácida la protonación del aldehído lo convierte en un electrófilo fuerte, que puede efectuar sustitución del fenol no disociado.



El aldehído protonado reacciona con un anillo fenólico dando como producto un alcohol *p*-hidroxibencílico (13).

3.6.3.3.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA LAS RESINAS OBTENIDAS TANTO DEL ASFALTO ORIGINAL COMO MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

En diversas publicaciones se encuentra reportado que la fracción resinosa presente en el asfalto está constituida por: ácidos cresílicos, derivados del hidroxitolueno, fenol, cresol, xilenol, entre otros, fusionados de tal forma que producen un aspecto resinoso y pesado (4).

Las bandas que se esperan encontrar en un espectro infrarrojo de resinas se resumen en la tabla 32.

Tabla 32. Asignaciones típicas para resinas asfálticas en la región del infrarrojo.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)
Tensión O-H (banda ancha)	3650 – 3200
Tensión C-H aromático	3100 – 3000
Tensión C-H Hidrocarburos Alifáticos	3000 – 2850
Tensión C=C anular	1560 – 1480
Flexión O-H grupo fenilo	1440 – 1330
Grupos metilo	1300 – 1260
Tensión C-O	1260 – 1000
Deformación C-H fuera del plano	765 – 600
Deformación C=C fuera del plano	685
Deformación O-H fuera del plano	650

Las tablas 33 y 34 contienen un resumen de los datos vibracionales y sus respectivas asignaciones para los espectros infrarrojos de los aromáticos polares (resinas), extraídos del asfalto original y modificado con el plastómero Eastman EE-2 por medio del método cromatográfico, antes y durante el periodo de almacenamiento. Dichas absorciones se reportan en los espectros de las figuras 41 y 42 respectivamente.

Tabla 33. Absorciones de los espectros infrarrojos presentadas por las resinas del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (Cm ⁻¹)					
	Original	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta	
			Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
Tensión O-H	3550 - 3340	3550 - 3340	3500 - 3280	3500 - 3260	3550 - 3200	3550 - 3200
Tensión C-H (arom.)	3100	3100	3090	3090	3090	3090
Tensión C-H alcanos	2923 y 2853	2923 y 2855	2923 y 2852	2923 y 2852	2923 y 2852	2923 y 2852
Tensión C=O	≈1700	≈1700	≈1700	≈1700	≈1700	≈1700
Tensión C=C anular	1634 - 1480	1630 - 1480	1640 - 1480	1640 - 1480	1635 - 1480	1635 - 1480
Flexión O-H grupo fenilo	1445 y 1375	1445 y 1375	1400 y 1375	1440 y 1375	1440 y 1375	1440 y 1375
lones con azufre	1023	1020	1028	1028	1022	1022
Deformación C-H fuera del plano	745	745	745	745	745	745
Deformación O-H fuera del plano	660	660	660	660	660	660

Tabla 34. Absorciones de los espectros infrarrojos, presentadas por las resinas del asfalto modificado con el polímero EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

VIBRACIÓN	FRECUENCIA (cm ⁻¹)				
	Día Cero	Día Cinco		Día Cuarenta	
		Arriba	Abajo	Arriba	Abajo
Tensión O-H	3600 - 3200	3600 - 3200	3600 - 3200	3500 - 3200	3500 - 3200
Tensión C-H (arom.)	3120	3120	3120	3120	3120
Tensión C-H de alcanos	2923 y 2852	2923 y 2852	2923 y 2853	2923 y 2852	2923 y 2852
Tensión C=O	≈ 1700	≈ 1700	≈ 1700	≈ 1700	≈ 1700
Tensión C=C anular	1630 - 1480	1630 - 1480	1630 - 1480	1630 - 1480	1630 - 1480
Flexión O-H grupo fenilo	1445 y 1375	1450 y 1375	1450 y 1375	1456 y 1375	1456 y 1375
Tensión C-O-C	1050 - 1000	1050 - 1000	1050 - 1000	1050 - 1000	1050 - 1000
Flexión =C-H fuera del plano	910	912	912	912	912
Flexión C-H fuera del plano	750	745	745	743	743
Deformación C-C alcanos lineales	469	469	469	469	469

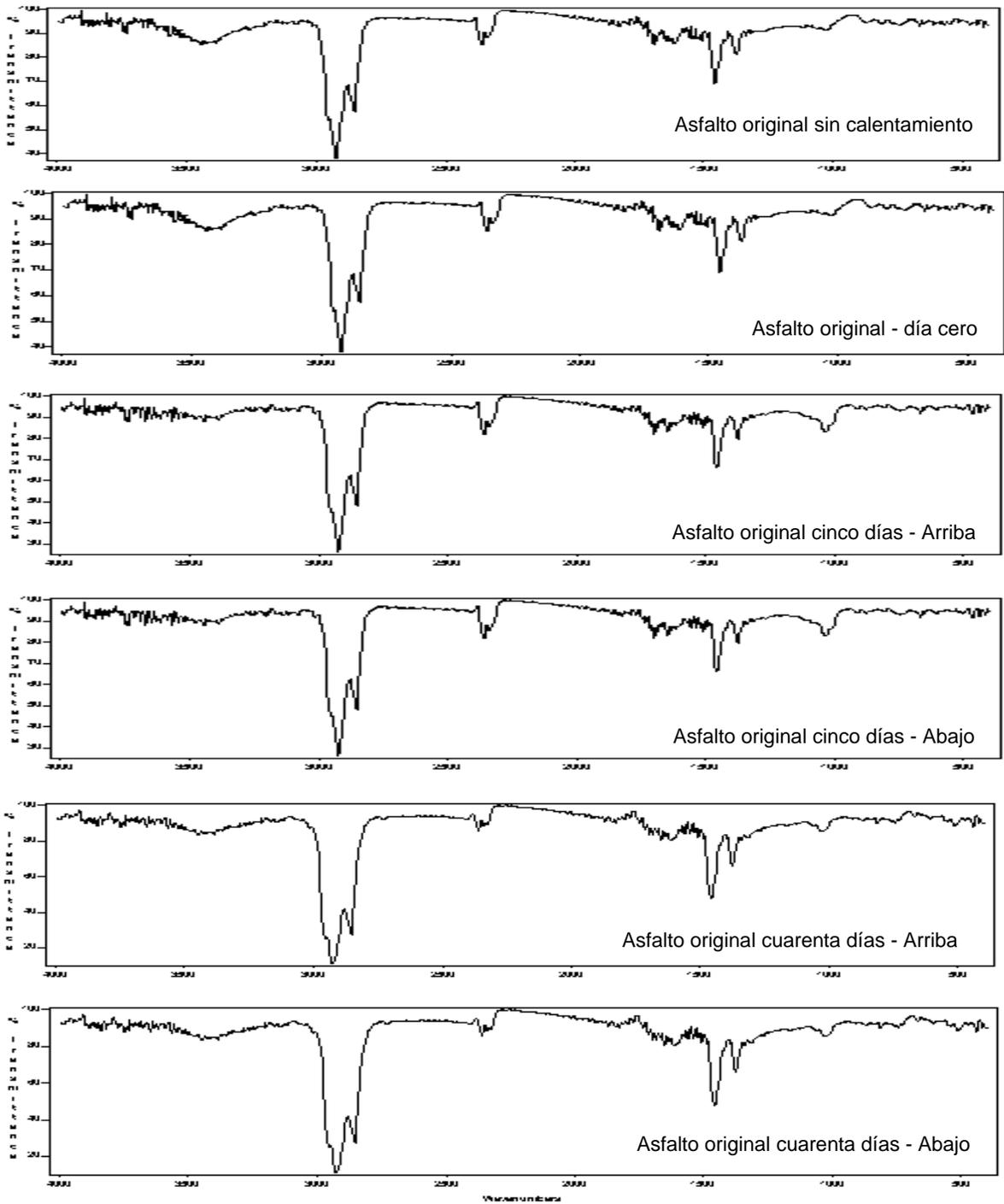


Figura 41. Espectros infrarrojos para la fracción de resinas del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento.

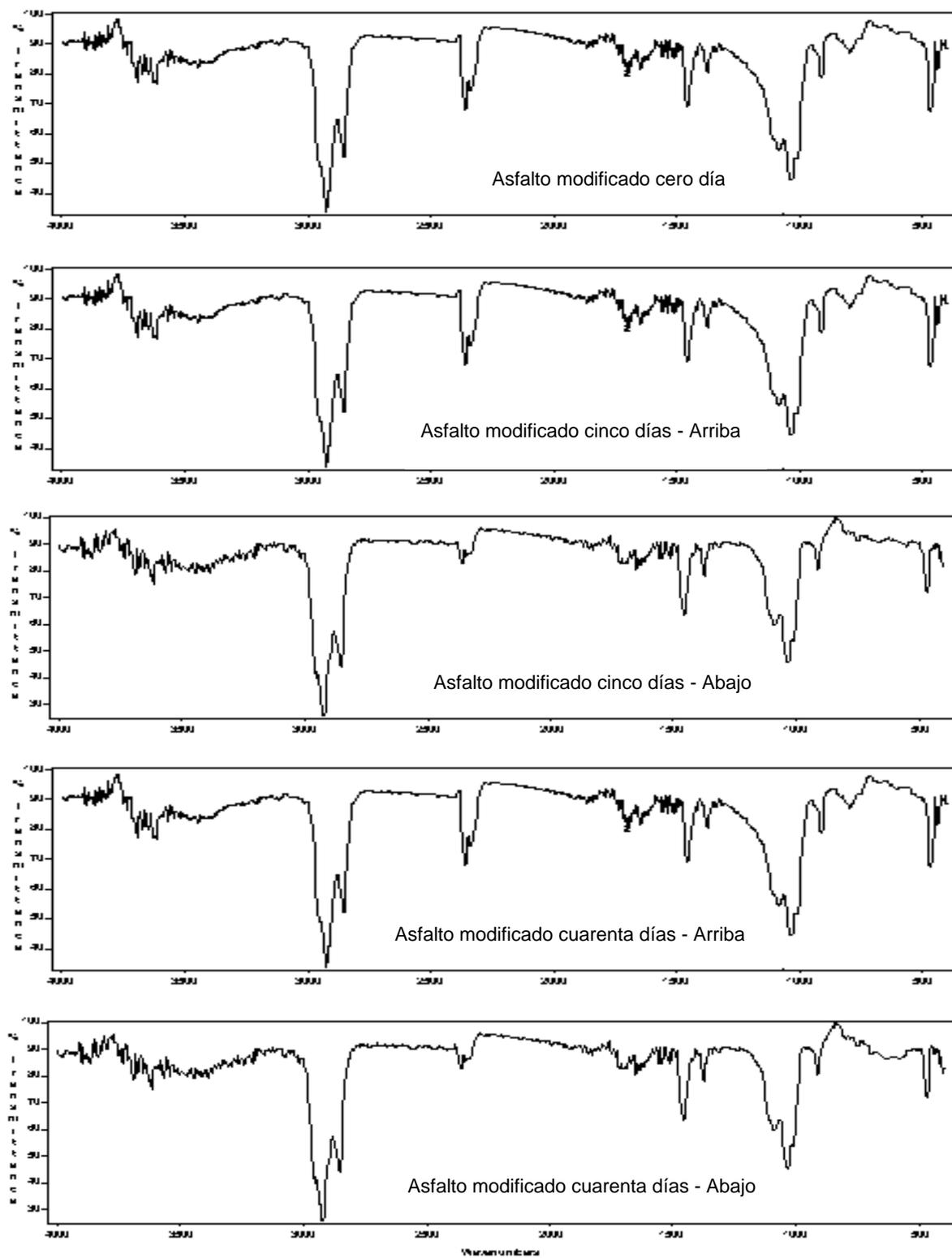


Figura 42. Espectros infrarrojos para la fracción de resinas del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, antes y durante el proceso de almacenamiento.

Observando los espectros de las figuras 41 y 42 correspondientes a las resinas obtenidas tanto del asfalto original como modificado en sus diferentes periodos de almacenamiento, se pueden apreciar algunas similitudes citadas a continuación:

En el rango comprendido entre $3600 - 3200 \text{ cm}^{-1}$ se aprecian bandas de mediana intensidad, debidas a la tensión presentada por el grupo hidroxilo. Estas bandas también pueden ser atribuidas al alargamiento del enlace N-H presente en los anillos que componen este tipo de compuestos.

Igualmente, se puede apreciar un hombro incipiente alrededor de 3100 cm^{-1} ocasionado por el alargamiento del enlace C-H, propio para hidrocarburos aromáticos.

Cerca de 2923 y 2852 cm^{-1} se observan dos absorciones características de la tensión asimétrica y simétrica respectivamente, para el enlace C-H de hidrocarburos alifáticos.

El grupo carbonilo se hace presente en los espectros con el pico de absorción próximo a 1700 cm^{-1} , el cual es ocasionado por la tensión del enlace C=O.

Las absorciones comprendidas entre 1445 y 1375 cm^{-1} pueden ser producto de la deformación del grupo hidroxilo, característico de compuestos fenólicos y alcohólicos. Estas bandas pueden estar solapadas por la correspondiente vibración de deformación asimétrica del enlace C-H, de grupos metilo y metileno.

Otra característica en común que presentan los espectros de la fracción de resinas, obtenidas tanto del asfalto original como modificado al transcurrir el tiempo de almacenamiento, es la banda debida a la deformación C-H fuera del plano, ubicada alrededor de 745 cm^{-1} (7, 18).

Detallando las gráficas de dichos espectros también se encuentran marcadas diferencias, por tal motivo es necesario centrar la atención en dichas desigualdades. A continuación se mencionarán las absorciones que sólo se hacen presentes en la fracción resinosa, obtenida del asfalto original, antes y durante el proceso de almacenamiento, entre estas se destacan:

Una banda muy débil cerca de 1023 cm^{-1} , debido a su baja intensidad, esta absorción puede ser atribuida a la presencia de iones que contienen átomos de azufre en su interior.

Una absorción alrededor de 660 cm^{-1} , ocasionada probablemente por la deformación del enlace O-H fuera del plano.

Como se ha mencionado en el transcurso de este análisis, el plastómero Eastman EE-2 manifiesta una buena estabilidad con el asfalto procedente del Complejo Industrial de Barrancabermeja, puesto que no presenta separación de fases al transcurrir el tiempo de almacenamiento en ausencia de agitación. Además, teniendo en cuenta la similitud que presentan los espectros de absorción infrarroja de las fracciones de: Asfaltenos, Saturados y Aromáticos, obtenidas tanto del asfalto original como del asfalto modificado, se ha podido concluir que el polímero reacciona con el asfalto a través de la fracción de resinas,

esto se puede fundamentar por las diferencias encontradas en las absorciones de los espectros infrarrojos para esta fracción en los asfaltos analizados; también las diferencias cuantitativas citadas en la sección 3.4.2 y 3.4.3 (tablas 13 y 14) corroboran el efecto que el polímero ejerce sobre estos componentes, puesto que los compuestos resinosos del asfalto original en todo el proceso de almacenamiento disminuyen un 6%, mientras que los obtenidos del asfalto modificado poliméricamente aumentan su cantidad en un 3%, aproximadamente al transcurrir el mismo proceso. Por este motivo, a continuación se discutirán las diferencias apreciables en los espectros infrarrojos obtenidos para la fracción resinosa del ligante modificado.

A 469 cm^{-1} se presenta una banda de mediana intensidad, la cual es atribuida a la deformación del enlace C-C propia de alcanos lineales.

Se aprecia una banda de baja intensidad alrededor de 910 cm^{-1} , característica de la flexión =C-H originada fuera del plano para grupos olefínicos.

En la región comprendida entre 1150 y 1000 cm^{-1} es notable una banda de alta intensidad típica para éteres alifáticos, ocasionada por la tensión simétrica del enlace C-O-C. En este rango para el asfalto original se presenta un pico (cerca 1020 cm^{-1}), el cual por su baja intensidad es atribuido a iones con azufre; si embargo, para el caso del asfalto modificado no se descarta la presencia de iones con azufre, puesto que su banda puede encontrarse solapada con la banda típica de éteres.

Las tres absorciones que sólo se presentan en la fracción de resinas obtenidas del asfalto modificado, pueden ser ocasionadas por el posible producto de la reacción entre el ligante y el polímero ya que estas también se encuentran en el espectro infrarrojo del plastómero Eastman, EE-2 (figura 29).

Se puede especular que el polímero se dispersa fácilmente en el ligante reaccionando con las resinas, cuyo efecto es aglomerar sus partículas, haciendo que en su estado coloidal las micelas se encuentren menos dispersas dentro del material homogéneo y de esta manera protegerlo contra la oxidación y envejecimiento cuando el material es puesto en vía. La figura 43, simula este comportamiento.

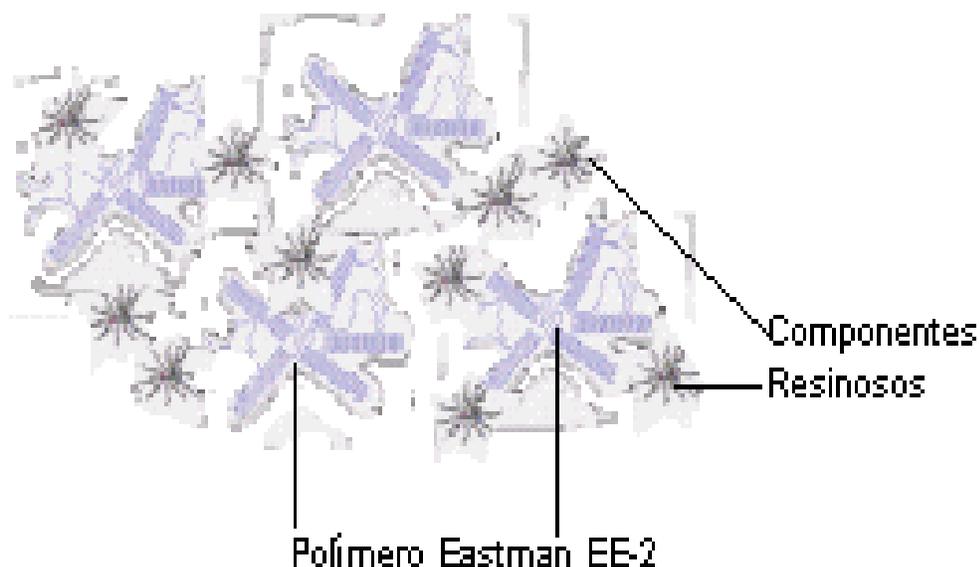


Figura 43. Diagrama hipotético de la reacción entre el polímero Eastman EE-2, con el asfalto analizado.

De acuerdo con lo anterior, para asegurar a ciencia cierta la posible reacción entre dichos materiales, es necesario realizar una investigación más profunda en cuanto se refiere a espectroscopia y cinética de reacción, puesto que sólo con la espectroscopia de absorción infrarroja y ultravioleta visible no es posible deducir los productos obtenidos en una reacción.

Otro punto a tener en cuenta es que los grupos funcionales del asfalto original al ser sometidos a calentamiento sufren transformación química, por lo cual primero se debe estudiar las reacciones que ocurren internamente, para luego establecer reacciones con el polímero, conociendo verdaderamente su estructura.

3.6.3.3.3 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA - VISIBLE PARA AROMÁTICOS POLARES OBTENIDOS DEL ASFALTO ORIGINAL Y MODIFICADO CON EL PLASTÓMERO EASTMAN EE-2, ANTES Y DURANTE EL PROCESO DE ALMACENAMIENTO

A continuación se analizarán los espectros UV-Vis correspondientes a la fracción de resinas, tanto del asfalto original como modificado. Los datos de las absorciones se reportan en la tabla 35, mientras que en las figuras 44 y 45 se encuentran dichos espectros.

Tabla 35. Absorciones de los espectros UV-Vis para la fracción de resinas, obtenidas tanto del asfalto original como modificado con el plastómero Eastman EE-2.

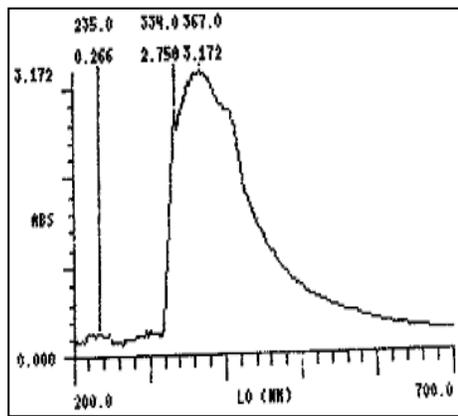
Muestra	Absorciones Asfalto Original (nm)	Absorciones Asfalto Modificado (nm)
Sin calentamiento	235 – 334 – 367	
Día cero	271 – 301 – 397	217 – 328 – 400
5 días - Arriba	262 – 334 – 397	268 – 331 – 394 – 415
5 días - Abajo	238 – 334 – 397	235 – 334 – 397 – 418 – 508
40 días - Arriba	263 – 331 – 412	238 – 295 – 388 – 433
40 días - Abajo	232 – 295 – 406 – 433	214 – 334 – 397 – 424

Según los espectros de las figuras 44 y 45 se observa que en todas las muestras se encuentra una banda en el rango de 214 – 271 nm, que para todos los casos puede ser causada por la absorción del solvente (mezcla tolueno – acetona, 1:1); como se mencionó en la sección 3.6.3.2.3, el tolueno presenta por lo general dos bandas alrededor de 207 y 261 nm, mientras que la acetona presenta una absorción a 279 nm.

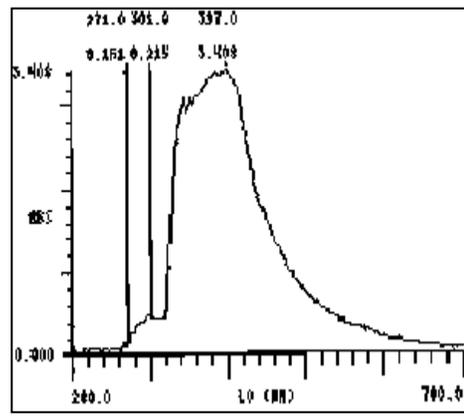
Las resinas o polares aromáticos son compuestos orgánicos constituidos por grupos funcionales como OH, CO, SH y Ar-OH. Estas moléculas también están constituidas por ácidos cresílicos, los cuales son derivados de compuestos como fenol, cresol y xilenol, constituidos por anillos aromáticos con sustituyentes como hidroxilo y metilo. Estas moléculas presentan principalmente transiciones de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ ocasionadas por los electrones pi conjugados; además también se pueden presentar transiciones $n \rightarrow \pi^*$, debida a los sustituyentes auxocrómicos que poseen un par de electrones libres capaces de interactuar con los electrones pi del anillo, contribuyendo a que sus absorciones sufran un desplazamiento batocrómico.

De acuerdo con la tabla 35 en la fracción de aromáticos polares, tanto para el asfalto original como modificado a los diferentes días de almacenamiento, se observa que todos presentan absorciones en el rango de 300 – 350 nm típicas para la transición de $\pi \rightarrow \pi^*$, posiblemente ocasionadas por la presencia de encadenamientos de anillos aromáticos policondensados. También se observan bandas a longitudes de onda mayores de 350 nm, las cuales pueden ser consecuencia de un desplazamiento batocrómico generado por los heteroátomos presentes en sus moléculas, desplazando así sus absorciones a la derecha de la región visible del espectro electromagnético.

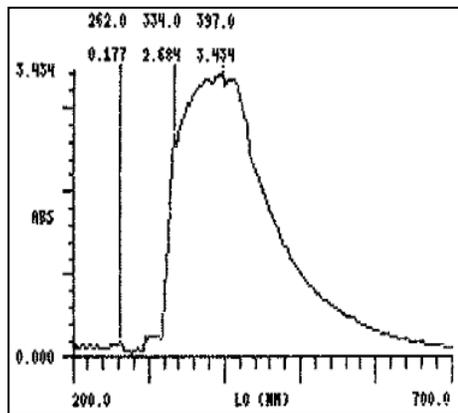
Observando las absorciones de los compuestos aromáticos polares (resinas), para el asfalto original reportados en la tabla 35, se aprecia que cuando el material es sometido a temperatura de 165°C (día cero) sus absorciones muestran una longitud de onda superior a 367 nm, banda máxima obtenida para la fracción de resinas del asfalto original sin calentamiento y a medida que el material es almacenado por cuarenta días más, sus fracciones absorben a una longitud de onda alrededor de 400 nm, presentándose un desplazamiento a la derecha de la región visible.



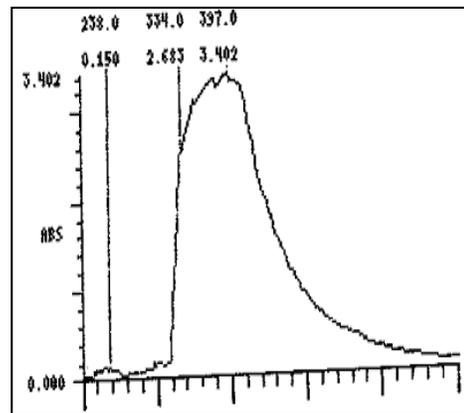
a)



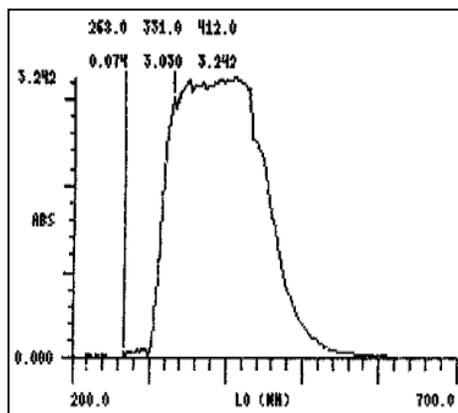
b)



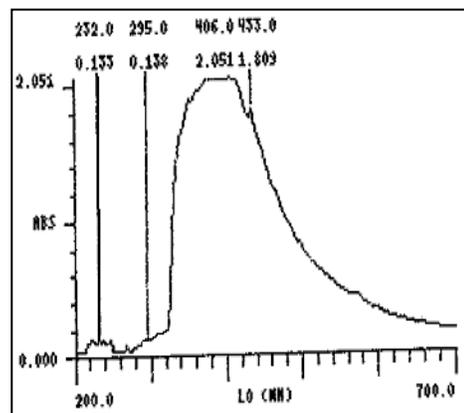
c)



d)

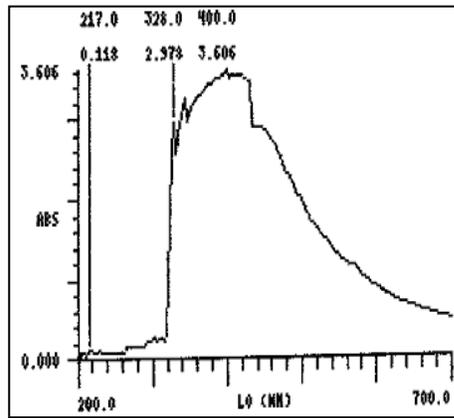


e)

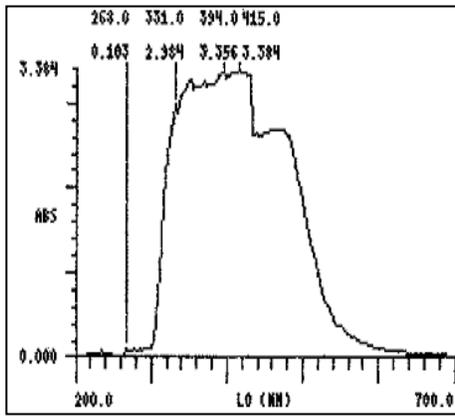


f)

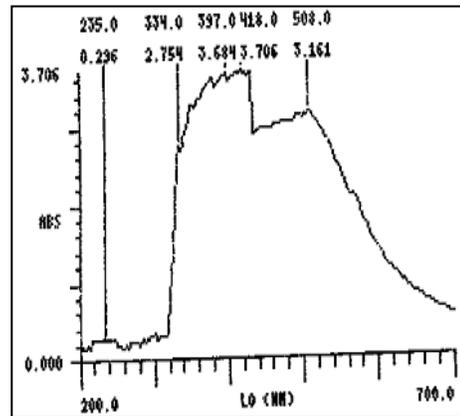
Figura 44. Visibles de la fracción de resinas del asfalto original: a) sin calentamiento, b) Cero días, c) Cinco días arriba, d) Cinco días abajo, e) Cuarenta días arriba, f) Cuarenta días abajo.



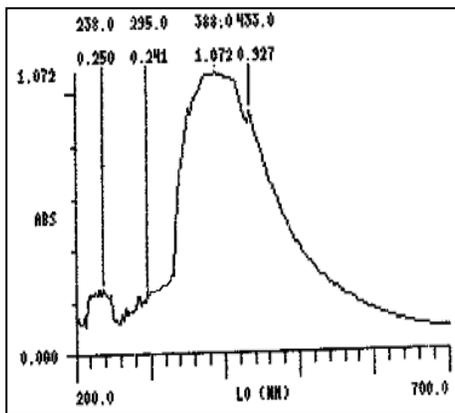
a)



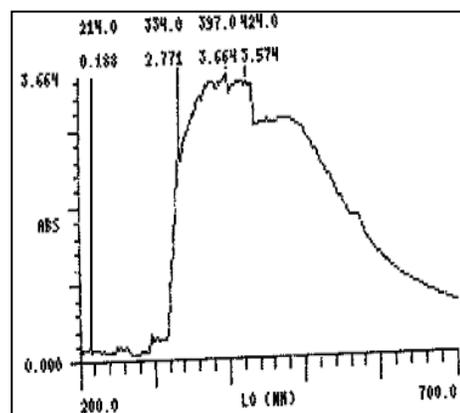
b)



c)



d)



e)

Figura 45. Visibles de la fracción de resinas del asfalto modificado: a) Cero días, b) Cinco días arriba, c) Cinco días abajo, d) Cuarenta días arriba, e) Cuarenta días abajo.

Teniendo en cuenta la disminución del porcentaje presentado para esta fracción a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento (tabla 13 y 14) y el desplazamiento de sus absorciones hacia longitudes de onda superiores a 370 nm, se puede suponer que los componentes aromáticos polares sufren una transformación, generando nuevos productos (saturados y asfaltenos) y a la vez están interactuando entre sí, produciendo un encadenamiento de anillos aromáticos sustituidos por diferentes grupos funcionales, responsables del desplazamiento batocrómico observado.

En las absorciones obtenidas para las resinas del asfalto modificado, citadas en la tabla 35, se observan longitudes de onda superiores a las obtenidas con las fracciones resinosas del asfalto original; este comportamiento puede ser consecuencia del efecto que el polímero Eastman EE-2 ejerce sobre estos componentes, el cual logra aumentar su porcentaje en peso como se observó en las tablas 13 y 14, ya que posiblemente el polímero esté reaccionando con el asfalto por medio de estos componentes, produciendo moléculas con mayor peso molecular, las cuales absorben a longitudes de onda mayores de 400 nm (absorción mínima para la fracción de resinas obtenida para el asfalto modificado a los cero días). A medida que transcurre el tiempo de almacenamiento, las moléculas desplazan sus absorciones hacia longitudes de onda mayores, tal vez debido al efecto que la temperatura proporcione a estos compuestos los primeros cinco días de almacenamiento.

Una interpretación más clara del efecto que el polímero da al asfalto, se observa en el esquema de la figura 46.

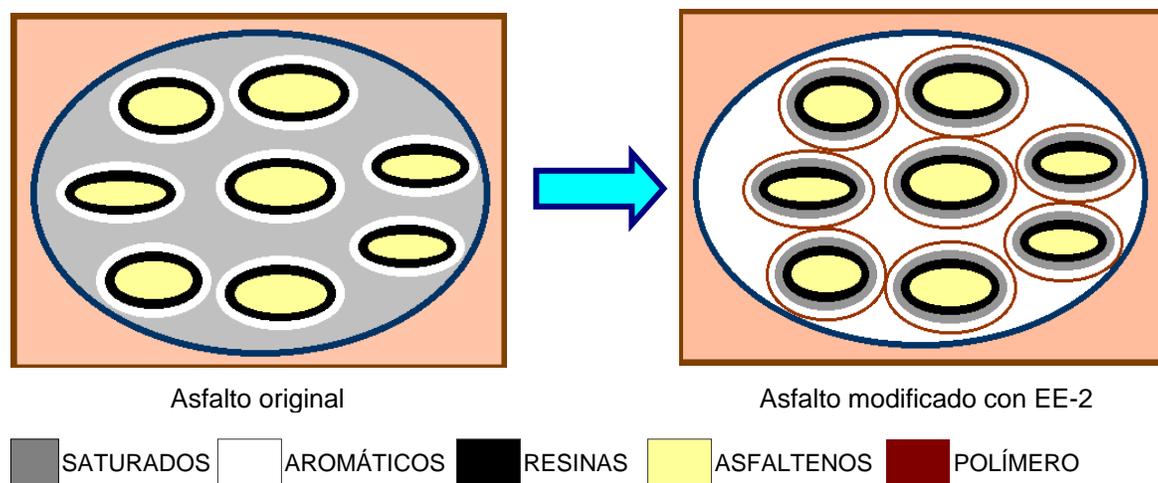


Figura 46. Esquema hipotético de la protección que el polímero ejerce sobre el asfalto.

La figura 46 refleja el efecto protector que el polímero brinda al asfalto, protegiendo en mayor grado a las resinas las cuales a su vez aglomeran a los saturados y los asfaltenos, siendo mínima su protección sobre los aromáticos los cuales quedan dispersos en el bitumen siendo más sensibles al efecto de la temperatura.

3.7 ANALISIS DE LA MEZCLA ASFALTO – POLIMERO EASTMAN EE-2, MEDIANTE MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

Como se citó en la sección 1.4.3.4, la microscopía de fluorescencia es una técnica utilizada para compuestos que presenten una determinada fluorescencia. Esta técnica es de gran ayuda en el análisis de asfaltos modificados, ya que permite conocer el grado de compatibilidad entre el bitumen y el polímero a través de su microestructura fluorescente.

En la teoría se reporta que el polímero Eastman EE-2 emite a una determinada longitud de onda, a diferencia de otros polímeros ya sean elastómeros o plastómeros utilizados en la modificación de asfaltos, este presenta una imagen cuya intensidad y color son homogéneos y no en redes o mallas.

A continuación se muestran las microfotografías del asfalto original y asfalto modificado tomadas en la Unidad de Microscopía Electrónica de la Universidad del Cauca, por personal idóneo de este laboratorio.



47 a. Microfotografía del asfalto original calentado a 165 °C.



47 b. Microfotografía del asfalto modificado calentado a 165 °C.

Figura 47. Microfotografías del asfalto original y modificado, tomadas a 10 aumentos (filtro azul).

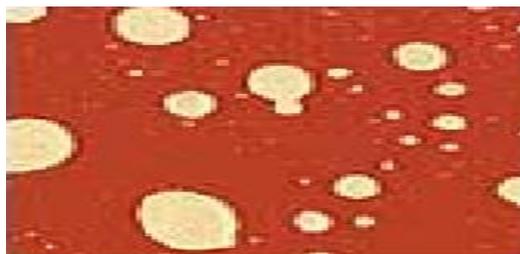


Figura 48. Microscopía de barrida fluorescente para un asfalto modificado con un polímero diferente al EE-2 (13).

De acuerdo a las microfotografías anteriores el asfalto original, presenta una imagen de color rojo, su superficie es homogénea como era de esperarse ya que al ligante no se le ha adicionado una sustancia que produzca fluorescencia. A diferencia en la foto obtenida para el asfalto modificado poliméricamente por medio del mismo filtro, se aprecia un cambio de color (de rojo pasa a violeta), lo que indica que el asfalto esta modificado.

Como se menciono anteriormente, la imagen de la foto coincide con las reportadas en la literatura, puesto que no presenta redes o mallas rodeando al asfalto como en el caso de otros polímeros modificadores (figura 48), sino una superficie completamente homogénea, estos resultados son otro indicio de la reacción entre el ligante con el plastómero Eastman EE-2.

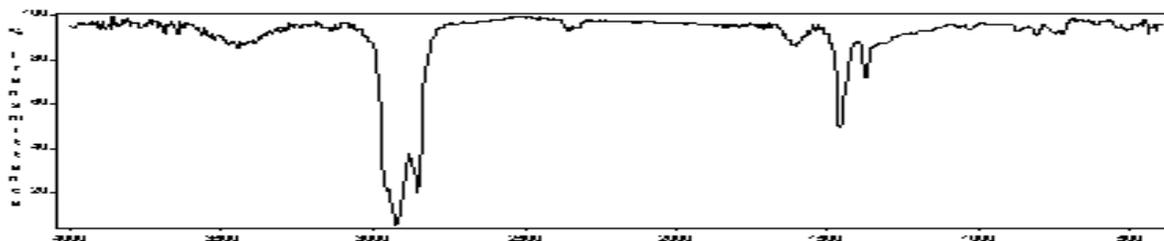
3.8 INCIDENCIA DE DIVERSOS SOLVENTES EN LA ESTABILIDAD QUÍMICA DE LA MEZCLA ASFALTO – POLIMERO EASTMAN

Con el análisis desarrollado hasta el momento se ha podido destacar una buena estabilidad entre el ligante y el polímero, en ausencia de agitación y/o de solventes que impidan una separación de fases; sin embargo, se llevó a cabo un pequeño estudio cualitativo de la mezcla asfalto – polímero en solventes como: gasolina, ACPM y petróleo con el fin de observar su incidencia.

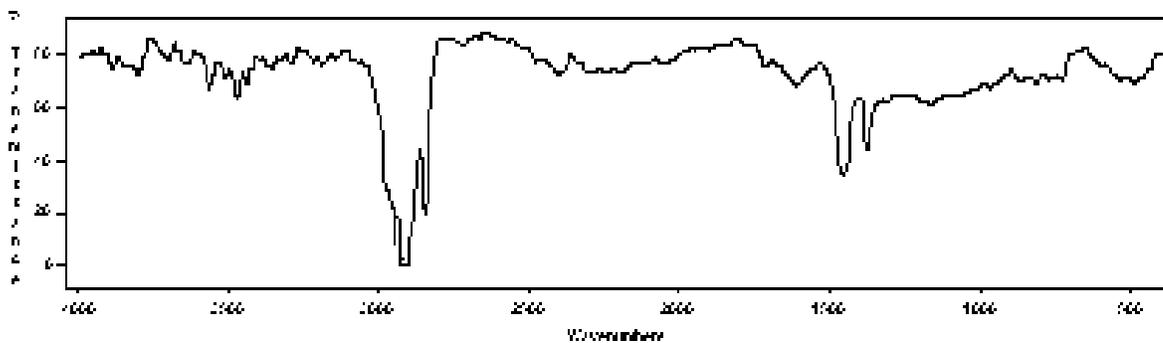
En la sección 3.1, se mencionó que el plastómero Eastman EE-2 es insoluble en dichos solventes (gasolina, ACPM y petróleo); sin embargo, estos tienen la capacidad de disolver al asfalto sin precipitación del material sólido que compone al asfalto (asfaltenos).

Para este análisis se disolvió una pequeña muestra de asfalto modificado poliméricamente con el plastómero Eastman EE-2, en cada uno de los solventes mencionados y se dejó en reposo durante 48 horas, con el fin de estudiar la incidencia de estos sobre el ligante modificado por medio de la espectroscopia infrarroja.

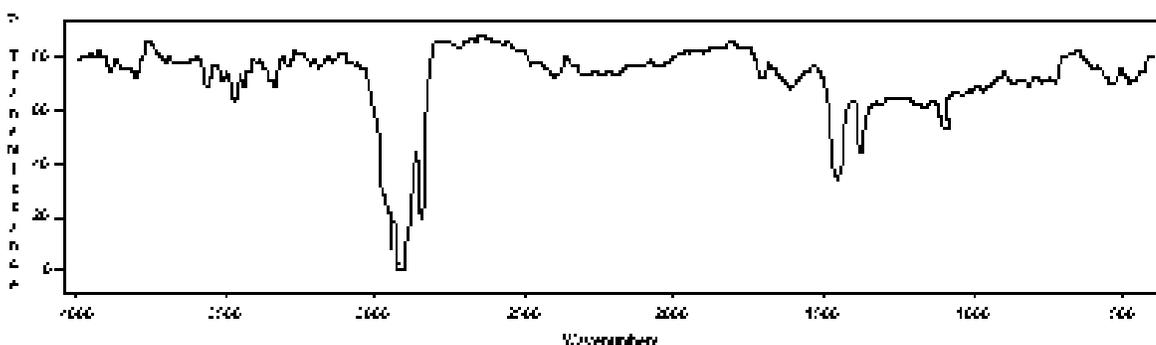
En las figura 49 se aprecia los espectros infrarrojos de las mezclas asfalto – polímero (asfalto modificado) y asfalto – polímero – solvente, dejadas en reposo por dos días.



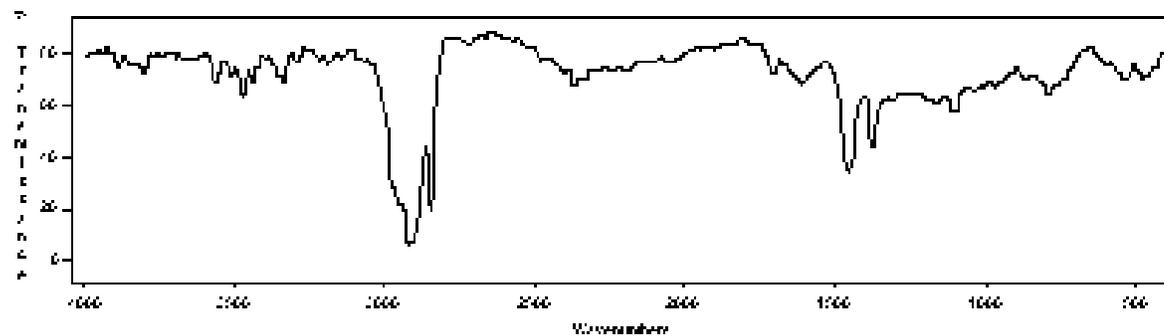
asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2.



Asfalto Modificado con Gasolina



Asfalto Modificado con ACPM



Asfalto Modificado con Petróleo

Figura 49. Espectros infrarrojos del asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2, en cada uno de los solventes analizados.

En todos los espectros, se observa la presencia de bandas localizadas en la región comprendida entre 3700 y 3100 cm^{-1} , característica de la tensión N-H y/o O-H. También se hacen presente absorciones típicas de tensión y deformación del enlace C-H de hidrocarburos saturados, las cuales aparecen entre 2920 a 2840 cm^{-1} y entre 1459 y 1375 cm^{-1} , respectivamente. Alrededor de 720 cm^{-1} se encuentra un pico correspondiente a la deformación de balanceo de C-H propio para hidrocarburos aromáticos y saturados.

Aparentemente todos los espectros muestran una estrecha relación; sin embargo, en la figura 47 se presentan pequeñas variaciones en cuanto a sus absorciones, puesto que los solventes no se encuentran completamente puros, de esta manera sus impurezas pueden incidir en la resolución de los espectros. A pesar de esto, se puede observar que los solventes no inciden en la estabilidad química de la mezcla asfalto – plastómero Eastman EE-2.

CONCLUSIONES

- Cuando un asfalto convencional y/o modificado es sometido a temperatura de almacenamiento (165°C) su composición química es afectada, produciendo cambios en sus propiedades físicas. Con esta investigación se logró demostrar que a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento ocurre una transformación de los diferentes constituyentes químicos sin haber pérdida de estos, debido a que el proceso de almacenamiento de los asfaltos, se llevó a cabo en un sistema hermético.
- Tanto en el asfalto convencional como en el modificado poliméricamente, el cambio más significativo en cuanto a sus propiedades físicas y químicas ocurrió durante las primeras 120 horas de almacenamiento a una temperatura de 165°C. Para el asfalto original se observó un incremento en cuanto al porcentaje de asfaltenos y saturados, con un decremento en la fracción de resinas y aromáticos, mientras que en el asfalto modificado con el plastómero Eastman EE-2 se produjo un aumento de asfaltenos, saturados y resinas, con una disminución significativa en cuanto a la fracción aromática. Las transformaciones químicas ocurridas para el material convencional son producto sólo del efecto de la temperatura, a diferencia, en el asfalto modificado estos cambios surgen como resultado tanto del calentamiento como de la presencia del plastómero analizado. En los treinta y cinco días restantes del periodo de almacenamiento, cuando el material se almacenó a temperatura ambiente, el porcentaje de la composición química se mantuvo prácticamente constante.
- Los cambios en cuanto a la composición química de las fracciones que componen los asfaltos estudiados, influyen en el comportamiento físico, así: en el material convencional se presentó una disminución en cuanto a la penetración a 25°C, manteniéndose prácticamente constante su punto de ablandamiento y viscosidad. Caso contrario ocurre con el asfalto modificado poliméricamente con el plastómero Eastman EE-2, en el cual disminuye la penetración, aumenta su punto de reblandecimiento y su viscosidad varía muy poco a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento. Con estas diferencias se destaca el efecto que el polímero brinda al bitumen, ofreciendo mayor resistencia a las deformaciones, lo cual confiere un mejor comportamiento en servicio.
- Con esta investigación se confirmó una buena estabilidad para el asfalto modificado obtenido con el plastómero Eastman EE-2 y el asfalto procedente de la refinería de Barrancabermeja, puesto que al transcurrir el periodo de almacenamiento, tanto en el estudio cuantitativo (SARA) como en el espectroscópico (infrarrojo y ultravioleta visible), no se observó separación de fases entre estos dos materiales.

- Se aprecia y confirma una vez más la gran utilidad de la espectroscopía Infrarroja con Transformada Rápida de Fourier y Ultravioleta – Visible, como herramientas para el análisis y caracterización del asfalto y sus fracciones. Por medio de estas técnicas, se confirmó que las fracciones obtenidas durante la precipitación con n – pentano y separación cromatográfica, presentan los grupos funcionales característicos de los compuestos presentes en él. Tanto la espectroscopía infrarroja como la ultravioleta – visible revelan cambios en la composición química del bitumen a medida que transcurre el tiempo de almacenamiento.
- La técnica de cromatografía líquida de columna se ratifica una vez más como un método analítico de gran importancia, empleado para la separación de constituyentes malténicos, tanto de asfaltos convencionales como modificados.
- Con la técnica analítica de espectroscopía infrarroja y el análisis cuantitativo de cada una de las fracciones químicas, que componen tanto al asfalto convencional como al modificado con el plastómero EE-2, se dedujo que el polímero lleva a cabo su reacción por medio de los grupos funcionales presentes en la fracción resinosa del asfalto obtenido en la refinería de Barrancabermeja.
- Debido a la buena estabilidad asfalto – polímero EE-2 encontrada no fue necesario llevar a cabo un análisis más profundo con solventes adecuados que eviten una separación de fases; sin embargo, con el análisis cualitativo realizado en esta investigación, se pudo observar que la gasolina, petróleo y el ACPM no afectan la estabilidad del material.
- Desde el punto de vista químico, físico y económico se recomienda llevar a cabo la modificación del ligante con el plastómero Eastman EE-2, ya que éste demostró ser estable al almacenamiento cuando es sometido altas temperaturas y en ausencia de agitación, mejorando su comportamiento a temperaturas altas de servicio.
- El campo de la investigación sobre asfaltos modificados en nuestro país es muy reciente, por tal motivo se recomienda llevar a cabo nuevas investigaciones que fortalezcan dicha disciplina, interesándose en el estudio de materiales asfálticos modificados, contribuyendo al progreso vial y al mayor desarrollo socioeconómico del país.

BIBLIOGRAFIA

1. ALVARENGA, E. R, Incidencia de los ciclos de calentamiento - enfriamiento en las propiedades físicas del cemento asfáltico AC-30, utilizado en la producción de mezclas asfálticas en caliente. Tesis para optar el grado de ingeniero civil. Universidad Politécnica de El Salvador., p: 4. 2002.
2. ARENAS, H. Tecnología del cemento asfáltico. Segunda edición; Editorial FAID. Cali. 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. BOTASSO, G., GONZALEZ, R., RODRIGUEZ, P. Selladores asfálticos de producción nacional. Universidad Tecnológica Nacional, área materiales viales. Argentina., p: 5. 2000.
6. CABRERA, E. R. Influencia del envejecimiento del cemento asfáltico en su composición química evaluada mediante cromatografía líquida de columna con adsorbentes no convencionales: Arcilla y Ripio de fique (*furcraea* sp).
7. CALDERON GOMEZ, C. E., Manual para la interpretación de espectros infrarrojos. Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, D.E., 1985.
8. CARTILLA PRÁCTICA PARA EL MANEJO DE LOS ASFALTOS COLOMBIANOS. Proyecto elaborado por el Instituto Colombiano del Petróleo, ECOPETROL y la Universidad del Cauca., p: 5, 9,12. 1994.

9. EASTMAN CHEMICAL COMPANY
www.eastman.com/markets/roads/asphalt_mod/asphalt_modification_intro.asp
10. GUERRERO, N. Utilización de polímeros para modificación de mezclas asfálticas en caliente. (primera parte). Universidad Nacional de ingeniería. Lima., p:1. 2001.
11. LAREZ, C. Terminología básica utilizada en polímeros. Universidad de los Andes, facultad de ciencias. Departamento de química. Grupos de polímeros. Venezuela., p: 2, 15, 16, 23. 2001.
12. LIMON, R., CARDENAS, I. Asfaltos modificados con hule molido, asociación Mexicana del asfalto, A. C. México; p: 1,10. 2002.
13. NOLLER, C.R. Química orgánica. Tercera edición. Interamericana. México. 1968.
14. REVISTA TÉCNICA DE LA CONSTRUCCIÓN (BIT); No 30, Mayo 2003. El asfalto: un material con múltiples aplicaciones., p:1, 2. Instituto Chileno del Asfalto.
15. RODRIGUEZ, R.,CASTAÑO, V. M., MARTINEZ, M., HERNANDEZ, G. Desarrollo de aditivos para asfaltos modificados con bajos contenidos de hule. Instituto Mexicano del transporte. México., p: 6,7. 2002.
16. SHELL. Conferencias: la calidad del asfalto colombiano. Bucaramanga; segundas jornadas internacionales del asfalto, agosto de 2000.
17. SHRINER Ralph., FUSON Reynold., CURTIN David. Identificación sistemática de compuestos orgánicos. Limusa ;Noriega Editores. México. 1995.
18. SILVERSTEIN, R.M., BASSLER, G.C. y MORRIL, T.C. Identificación espectrométrica de compuestos orgánicos, John Wiley & Sons, N. Y., 1985.
19. TORRES, C. M., ARENAS, H. Conferencias: Utilización de la espectroscopia de absorción infrarroja para detectar cambios en los crudos utilizados en la refinería en la producción de cementos asfálticos. Universidad del Cauca, Facultad de ingeniería civil- departamento de química. Popayán., p: 2. 1999.

20. TORRES. C. M. conferencias: Implementación de una carta de referencia para estudiar la composición química de los asfaltos colombianos mediante espectroscopia IR con transformada rápida de Fourier. Bucaramanga; segundas jornadas internacionales del asfalto, agosto de 2000.
21. TORRES. C. M. Naturaleza química de los constituyentes del asfalto y su importancia en la aplicación vial. Popayán. Producción intelectual. Universidad del Cauca. Facultad de ciencias naturales, exactas y de la educación. Departamento de química., p: 6, 13 – 15. 1990.
22. WADE, JR. QUIMICA ORGANICA. Segunda Edición. Prentice - Hall. México. 1993.
23. Disponible en: www.e-asfalto.com/modificados/modificados.htm.
24. <http://es.wikipedia.org/wiki/Cromatograf%C3%ADa>
25. http://www.ugr.es/~quiorred/lab/oper_bas/crom.htm
26. <http://www.ugr.es/~quiorred/espec/uv.htm>
27. http://www.ub.es/biocel/wbc/tecnicas/principio_microscopia_fluorescencia.htm
28. <http://www.psrc.usm.edu/spanish/ir.htm>
29. <http://www.shu.ac.uk/schools/sci/chem/tutorials/molspec/uvvisab1.htm>

ANEXOS

ANEXO 1: NORMA I.N.V. E-726

Esta norma describe el procedimiento que debe seguirse para determinar la estabilidad durante el almacenamiento de los betunes asfálticos modificados, en particular con polímeros, de aplicación en construcción de carreteras.

En el procedimiento que se describe, una muestra del ligante modificado, contenido en un recipiente conveniente, se somete a la acción de temperatura elevada (165 ± 2 °C) durante cinco días determinándose, al final de este tiempo, el punto de reblandecimiento anillo y bola, penetración, viscosidad, resistencia, adherencia, densidad, así como su respectivo análisis químico, en partes de muestra tomadas en la zona superior e inferior del recipiente (10).

ANEXO 2: VISCOSIDAD DEL ASFALTO CON EL MÉTODO DEL VISCOSÍMETRO CAPILAR DE VACÍO (I.N.V. E – 716)

Este ensayo contempla el procedimiento para determinar la viscosidad del asfalto (bitumen), con el viscosímetro capilar de vacío a 60°C (140°F). Se mide el tiempo necesario, para inducir por medio del vacío, un volumen fijo de líquido a través de un tubo capilar, bajo condiciones estrechamente controladas de vacío y temperatura.

ANEXO 3: PESO ESPECÍFICO Y PESO UNITARIO DE PRODUCTOS ASFÁLTICOS SÓLIDOS Y SEMISÓLIDOS (I.N.V. E – 707)

Esta norma describe los procedimientos que deben seguirse para la determinación del peso específico y del peso unitario de materiales asfálticos sólidos y semisólidos y de alquitranes blandos, mediante el empleo de un picnómetro.

ANEXO 4: PENETRACIÓN DE LOS MATERIALES ASFÁLTICOS (I.N.V. E – 706)

Esta norma describe el procedimiento que debe seguirse para determinar la consistencia de los materiales asfálticos sólidos o semisólidos en los cuales el único o el principal componente es un asfalto.

La penetración se define como la distancia, expresada en décimas de milímetro hasta la cual penetra verticalmente en el material una aguja normalizada en condiciones definidas de carga, tiempo y temperatura. Normalmente, el ensayo se realiza a 25°C (77°F) durante un tiempo de 5 s y con una carga móvil total, incluida la aguja, de 100 g, aunque pueden emplearse otras condiciones previamente definidas.

ANEXO 5: PUNTO DE ABLANDAMIENTO DE MATERIALES BITUMINOSOS (APARATO DE ANILLO Y BOLA) (I.N.V. E – 712)

Este método cubre la determinación del punto de ablandamiento de productos bituminosos en el intervalo de 30 a 157°C (86 a 315°F), utilizando el aparato de anillo y bola, sumergido en agua destilada (30 a 80°C), glicerina USP (encima de 80 a 157°C), o glicol etileno (30 a 110°C).

Dos discos horizontales de material bituminoso, fundidos entre anillos de bronce, se calientan a una rata controlada en un baño líquido, mientras cada uno de ellos soporta una bola de acero. El punto de ablandamiento se considera como el valor promedio de las temperaturas, a la cuales los dos discos se ablandan lo suficiente, para permitir que cada bola envuelta en material bituminoso, caiga desde una distancia de 25 mm (1").