

**MODIFICACIÓN DE ASFALTOS CON MATERIAL NO CONVENCIONAL
(LIGNINA Y LIGNINA ACOMPLEJADA CON $K_2Cr_2O_7$)**

**LEIDY JOHANNA BONILLA ORTIZ
BETINA TIBOCHA ESCOBAR**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACION
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2006**

**MODIFICACIÓN DE ASFALTOS CON MATERIAL NO CONVENCIONAL
(LIGNINA Y LIGNINA ACOMPLEJADA CON $K_2Cr_2O_7$)**

**LEIDY JOHANNA BONILLA ORTIZ
BETINA TIBOCHA ESCOBAR**

**Trabajo de grado presentado como requisito parcial para optar el título
de Químico**

**DIRECTOR GENERAL: M.Sc. CRUZ MARINA TORRES CAICEDO
PROFESORA TITULAR DEPARTAMENTO DE QUÍMICA.**

**UNIVERSIDAD DEL CAUCA
FACULTAD DE CIENCIAS NATURALES, EXACTAS Y DE LA EDUCACION
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
POPAYÁN
2006**

Nota de aceptación

Directora del Trabajo de Grado _____

M.Sc. CRUZ MARINA TORRES C.

Jurado _____

Ingeniero RENÉ ZÚÑIGA

Jurado _____

Ingeniero HUGO LEON ARENAS

Fecha de sustentación: Popayán, _____ de _____ de 2006

DEDICATORIA

Cuando nacemos, no sabemos a qué familia hemos llegado; al transcurrir nuestras vidas, nos damos cuenta que Dios nos ha colocado en el mejor lugar del mundo; nuestras familias nos llenan de lo mejor que nos pueden dar, se sacrifican para que nuestros sueños se hagan realidad, llenan de alegría nuestro existir y se convierten en lo mas importante para nosotras, así como lo somos para ellos. En éstos momentos de tanta dicha, cuando sentimos que alcanzamos otro éxito en nuestra vidas, dedicamos este triunfo y todos nuestro esfuerzos a ellos, a nuestras familias por estar siempre dispuestos a hacernos sentir bien, pero ante todo y con todo el amor a Dios que fue quien nos puso en este lugar .

A medida que avanzamos en nuestro andar encontramos personas que por ser especiales se quedan en nuestro corazón, personas que nos hacen ver el lado bueno de los problemas y de los retos, estas personas nos apoyan y aconsejan descubriendo lo mejor de nosotros, entre ellas Cruz Marina Torres Caicedo, que más que una educadora, ha sido una amiga y consejera para nosotras, gracias profe por toda su entrega y dedicación.

A las personas que de una u otra forma han contribuido a que se haya hecho realidad este triunfo les agradecemos por su apoyo y servicio:

Universidad del Cauca y todos los profesores del departamento de Química por nuestra formación profesional.

A nuestros jurados Ingeniero René Zúñiga e Ingeniero Hugo León Arenas

Al profesor Nelson y a Hemid por su ayuda en espectroscopía UV-VIS

A los tecnólogos del departamento de química y de ingeniería Civil

A la profesora Patricia de la unidad de microscopía electrónica

A nuestros compañeros y amigos por todos los momentos que compartimos a lo largo de nuestra carrera, gracias.

TABLA DE CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCION	23
1. MARCO REFERENCIAL	24
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	24
1.2 OBJETIVOS	25
1.2.1 Objetivo General	25
1.2.2 Objetivos Específicos	25
1.3 JUSTIFICACION	26
1.4 MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE	28
1.4.1 EL ASFALTO	28
1.4.1.1 Definición	28
1.4.1.2 Origen del asfalto	28
1.4.1.3 Proceso de obtención de asfaltos derivados del petróleo	29
1.4.1.4 Composición química	30
1.4.1.5 Asfaltos naturales	32
1.4.1.6 Asfaltos derivados del petróleo	33
1.4.1.7 Problemas con el asfalto	34
1.4.2 ASFALTOS MODIFICADOS	36
1.4.2.1 Modificación de asfaltos	36
1.4.2.2 Características de los asfaltos modificados	37
1.4.3 POLÍMEROS	37

1.4.3.1	Elastómeros	38
1.4.3.2	Plastómeros	38
1.4.4	LICOR NEGRO	39
1.4.4.1	Definición	39
1.4.4.2	De donde proviene el licor negro	39
1.4.4.3	Composición química del licor negro	40
1.4.5	LIGNINA	40
1.4.5.1	Definición	40
1.4.5.2	Estructura	41
1.4.5.3	Propiedades Físicas	43
1.4.5.4	Ligninas comerciales	43
1.4.6	DICROMATO DE POTASIO	43
1.4.6.1	Síntesis	44
1.4.6.2	Reacciones	44
1.4.6.3	Aplicaciones	45
1.4.6.4	Toxicología	45
1.4.7	CROMOLIGNINA	46
1.4.8	TECNICAS ESPECTROSCOPICAS	49
1.4.8.1	Espectroscopia Infrarroja	51
1.4.8.2	Espectrofotómetro de infrarrojo FT-IR	51
1.4.8.3	Descripción	51
1.4.8.4	Características técnicas	51

1.4.8.5	Aplicaciones	51
1.4.9	MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA	51
2.0	SECCION EXPERIMENTAL	54
2.1	Metodología	54
2.1.1	Etapa 1: extracción de ligninas y formación del material	54
2.1.2	Etapa 2: estudio del asfalto	55
2.1.2.1	Norma ASTM D-2007 con materiales como arcilla y sílice	55
2.1.2.2	Propiedades físicas de los asfaltos	55
2.1.3	Etapa 3: estudio del asfalto modificado	56
2.2	MATERIALES E INSTRUMENTAL	57
2.2.1	Reactivos	57
2.2.2	Equipos	58
2.3	PARTE EXPERIMENTAL	59
2.3.1	Pruebas realizadas al licor negro	59
2.3.2	Extracción de ligninas	60
2.3.3	Pruebas de caracterización para la lignina	61
2.4	Preparación de cromolignina	62
2.4.1	Pruebas de caracterización para cromolignina	63
2.5	Pruebas realizadas al asfalto original	63
2.5.1	Pruebas ingenieriles	63
2.5.2	Separación de los componentes del asfalto	64
2.5.3	Pruebas de caracterización para las fracciones malténicas	66
2.6	Modificación de asfalto	67

2.6.1	Pruebas ingenieriles del asfalto modificado	68
2.6.2	Separación de los componentes del asfalto modificado	68
2.6.3	Pruebas de caracterización para fracciones obtenidas de maltenos	68
2.6.4	Almacenamiento del asfalto modificado	69
2.6.5	Ensayo para simular el envejecimiento del Asfalto modificado	69
3.0	DISCUSION DE RESULTADOS	70
3.1	Análisis preliminar de la extracción de lignina	70
3.1.1	Propiedades físicas y químicas del licor negro	70
3.1.2	Análisis del espectro infrarrojo del licor negro	71
3.1.3	Análisis de espectroscopia UV-Vis para el licor negro	72
3.2	Aislamiento y rendimiento de ligninas	73
3.2.1	Caracterización de ligninas	75
3.2.2	Análisis de espectroscopia IR para el estudio de la ligninas	76
3.2.2.1	Comparación de espectros IR entre el licor negro y lignina	77
3.2.3	Análisis UV-Vis de la lignina	78
3.2.4	Análisis de microscopia electrónica de lignina	79
3.3	Análisis de la formación del complejo cromolignina	80
3.3.1	Caracterización de cromolignina	80
3.3.2	Análisis de espectroscopia IR para cromolignina	81
3.3.3	Análisis de espectroscopia UV-Vis para cromolignina	82
3.3.4	Análisis de microscopia electrónica para cromolignina	84
3.3.5	Formación del complejo cromolignina	85
3.4	Análisis preliminar de asfalto original	88

3.4.1	Propiedades ingenieriles del asfalto original	87
3.4.2	Propiedades químicas del asfalto original	90
3.4.2.1	Pruebas de caracterización para la fracción maltenica	91
3.4.3	Análisis de espectroscopia IR para la fracción asfáltica y maltenica del asfalto original	93
3.4.3.1	Análisis de espectroscopia IR para asfáltenos	93
3.4.3.2	Análisis de espectroscopia IR para parafina	94
3.4.3.3	Análisis de espectroscopia IR para Resinas	96
3.4.3.4	Análisis de espectroscopia IR para Aromáticos	97
3.4.4	Análisis de espectroscopia UV-VIS para la fracción maltenica del asfalto original	98
3.4.4.1	Análisis de espectroscopia UV-VIS para Parafinas	98
3.4.4.2	Análisis de espectroscopia UV-VIS para Resinas	99
3.4.4.3	Análisis de espectroscopia UV-VIS para Aromáticos	100
3.5	Modificación del asfalto original	101
3.5.1	Análisis de las propiedades ingenieriles a diferentes concentraciones del aditivo químico (lignina)	101
3.5.2	Análisis espectroscópico de asfalto modificado a diferentes concentraciones de lignina con respecto al asfalto original	103
3.5.3	Propiedades químicas del asfalto modificado con lignina	106
3.5.4	Análisis de espectroscopia IR para las fracciones asfáltica y maltenica del asfalto modificado con lignina 1%	108
3.5.4.1	Análisis de espectroscopia IR para asfáltenos	108
3.5.4.2	Análisis de espectroscopia IR para Parafinas	109
3.5.4.3	Análisis de espectroscopia IR para Resinas	111
3.5.4.4	Análisis de espectroscopia IR para Aromáticos	113

3.5.5	Análisis de espectroscopia UV-VIS para la fracción malténica del asfalto modificado con lignina al 1%	116
3.5.5.1	Análisis de espectroscopia UV-VIS para Parafinas	116
3.5.5.2	Análisis de espectroscopia UV-VIS para Resinas	117
3.5.5.3	Análisis de espectroscopia UV-VIS para Aromáticos	118
3.5.6	Análisis de microscopia fluorescencia para el asfalto modificado con lignina 1%	119
3.6	Modificación del asfalto original con cromolignina	120
3.6.1	Análisis de las propiedades ingenieriles a diferentes concentraciones del aditivo químico (cromolignina)	120
3.6.2	Análisis espectroscópico de asfalto modificado a diferentes concentraciones de cromolignina con respecto al asfalto original	123
3.6.3	Propiedades químicas del asfalto modificado con cromolignina al 3%	125
3.6.4	Análisis de espectroscopia IR para las fracciones asfáltica y malténica del asfalto modificado con cromolignina 3%	126
3.6.4.1	Análisis de espectroscopia IR para asfáltenos	126
3.6.4.2	Análisis de espectroscopia IR para Parafinas	128
3.6.4.3	Análisis de espectroscopia IR para Resinas	129
3.6.4.4	Análisis de espectroscopia IR para Aromáticos	132
3.6.5	Análisis de espectroscopia UV-VIS para la fracción malténica del asfalto modificado con cromolignina al 3%	134
3.6.5.1	Análisis de espectroscopia UV-VIS para Parafinas	134
3.6.5.2	Análisis de espectroscopia UV-VIS para Resinas	135
3.6.5.3	Análisis de espectroscopia UV-VIS para Aromáticos	136
3.6.6	Análisis de microscopia fluorescencia para el asfalto modificado con cromolignina al 3%	137

3.7	Almacenamiento de asfaltos modificados	137
3.7.1	Análisis preliminar de las muestras de asfalto modificado después el almacenamiento por 5 días a temperatura controlada de 165 °C	138
3.7.2	Análisis espectroscópico de infrarrojo para el asfalto modificado con lignina 1%. después del almacenamiento por 5 días a temperatura controlada de 165 °C	142
3.7.3	Análisis espectroscópico de infrarrojo para el asfalto modificado con cromolignina 3%. después del almacenamiento por 5 días a temperatura controlada de 165°C	147
3.7.4	Espectroscopia UV-Vis para asfalto modificado antes y después del almacenamiento	150
3.7.5	Microscopía de fluorescencia para asfaltos modificados después del almacenamiento	154
3.8	Ensayo de envejecimiento (perdida de masa en película fina) del cemento asfáltico modificado con lignina 1% y cromolignina 3%	155
4.0	CONCLUSIONES	157
	BIBLIOGRAFIA	160
	ANEXOS	164

LISTA DE TABLAS

		Pág
Tabla 1	Especies químicas y composición elemental del licor negro	40
Tabla 2	Análisis físicos y químicos del licor residual.	70
Tabla 3	Solubilidad del licor negro	71
Tabla 4	Bandas características del espectro infrarrojo (IR), del licor negro	71
Tabla 5	Rendimiento de lignina aislada	74
Tabla 6	Propiedades físicas y solubilidades de la lignina	75
Tabla 7	Resultados de pruebas de caracterización de la lignina.	75
Tabla 8	Bandas de absorción infrarroja de importancia encontradas en la lignina.	76
Tabla 9	Transiciones representativas para las bandas en el UV-Vis	79
Tabla 10	Propiedades físicas y solubilidades de la Cromolignina	81
Tabla 11	Bandas de absorción infrarroja de importancia encontradas en la Cromolignina.	82
Tabla 12	Propiedades físicas de consistencia y peso específico del cemento asfáltico original.	89
Tabla 13	Características de las fracciones separadas del asfalto por cromatografía de columna.	91
Tabla 14	Pruebas de caracterización de compuestos malténicos.	92
Tabla 15	Bandas características del espectro Infrarrojo para asfaltenos del asfalto original.	94
Tabla 16	Bandas características del espectro Infrarrojo para Saturados del asfalto original	95
Tabla 17	Bandas características del espectro Infrarrojo para Resinas del asfalto original	96

Tabla 18	Bandas características del espectro Infrarrojo para aromáticos del asfalto original	97
Tabla 19	Absorciones de los espectros UV-Vis para fracción malténica del asfalto original	98
Tabla 20	Resultados obtenidos en los ensayos ingenieriles	101
Tabla 21	Bandas características de espectros infrarrojos de asfalto modificado con lignina y asfalto original.	105
Tabla 22	Resultados de fracciones malténica y asfáltica del asfalto modificado a diferentes concentraciones de lignina.	107
Tabla 23	Características de las fracciones separadas del asfalto modificado al 1% de lignina, por cromatografía de columna.	107
Tabla 24	Bandas características del espectro Infrarrojo para asfáltenos del asfalto Modificado con Lignina 1%.	108
Tabla 25	Bandas características del espectro Infrarrojo para del asfalto Saturados Modificado con Lignina 1%.	110
Tabla 26	Bandas características del espectro Infrarrojo para Resinas del asfalto Modificado con Lignina 1%.	111
Tabla 27	Bandas características del espectro Infrarrojo para aromáticos del asfalto Modificado con Lignina 1%.	114
Tabla 28	Absorciones de los espectros UV-Vis para fracción malténica de asfalto modificado con lignina al 1%	116
Tabla 29	Resultados obtenidos en los ensayos ingenieriles	120
Tabla 30	Bandas características de espectros infrarrojos de asfalto modificado con cromolignina y asfalto original	124
Tabla 31	Resultados de fracciones malténica y asfáltica del asfalto Modificado a diferentes concentraciones de cromolignina.	125
Tabla 32	Características de las fracciones separadas del asfalto Modificado al 1% de lignina, por cromatografía de columna.	125
Tabla 33	Bandas características del espectro Infrarrojo para asfáltenos del asfalto Modificado con Cromolignina 3%.	127

Tabla 34	Bandas características del espectro Infrarrojo para del asfalto Saturados Modificado con Cromolignina 3%.	128
Tabla 35	Bandas características del espectro Infrarrojo para Resinas del asfalto Modificado con Cromolignina 3%.	130
Tabla 36	Bandas características del espectro Infrarrojo para aromáticos del asfalto Modificado con Cromolignina 3%.	133
Tabla 37	Absorciones de los espectros UV-Vis para fracción malténica de Asfalto modificado con lignina al 1%	134
Tabla 38	Comparación de porcentajes de las fracciones del SARA del asfalto original y el modificado.	138
Tabla 39	Resultados de los ensayos ingenieriles después del almacenamiento por cinco días, del asfalto modificado con lignina y cromolignina.	140
Tabla 40	Comparación de porcentajes de las fracciones del SARA del asfalto modificado.	141
Tabla 41	Datos de vibraciones adicionales y que desaparecen por efecto del almacenamiento en cada fracción del asfalto modificado con lignina.	142
Tabla 42	Datos de vibraciones adicionales y que desaparecen por efecto del almacenamiento en cada fracción del asfalto modificado con cromolignina.	147
Tabla 43	Resultados del ensayo de envejecimiento por película fina del asfalto modificado con Lignina 1% y Cromolignina 3%	156
Tabla 44	Dimensiones interiores para el recipiente	166
Tabla 45	Características principales de termómetros	167
Tabla 46	Otras condiciones de ensayo	168
Tabla 47	Valores promedio de penetraciones	170
Tabla 48	Datos permitidos para repetibilidad	171
Tabla 49	Datos permitidos para reproducibilidad	171

Tabla 50	Estimación de la desviación típica	171
Tabla 51	Datos para estimativos de precisión	172
Tabla 52	Datos de dimensiones	182
Tabla 53	Datos de características de termómetros	183

LISTA DE FIGURAS

		Pág
Figura 1	Procesamiento del petróleo para la obtención del asfalto	29
Figura 2	Simulación del comportamiento del asfalto	30
Figura 3	Estructura de los asfáltenos principal componente del asfalto	31
Figura 4	Estructura de los Maltenos del asfalto.	32
Figura 5	Problemas típicos del asfalto puesto en vía, como ahuellamiento	35
Figura 6	Fisuramiento por fatiga de una mezcla asfáltica.	35
Figura 7	Propagación del fisuramiento a través de la capa asfáltica.	36
Figura 8	Proceso de cocción, donde se produce el licor negro	39
Figura 9	Precursores básicos para la formación de lignina.	41
Figura 10	Estructura de lignina.	42
Figura 11	Principales unidades aromáticas de lignina.	42
Figura 12	Estructura del Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)	44
Figura 13	Reacción entre el guayacol y el cromato, propuesta por Ostmeier et al. (1989)	47
Figura 14	Reacción entre el guayacol y el cromo. Propuesta por Ostmeier et al. (1989)	48
Figura 15	Mecanismo propuesto para complejos de coordinación del Cr (III).	48
Figura 16	Estructuras propuestas para complejos de tipo ferroceno.	49
Figura 17	Esquema del funcionamiento del microscopio de fluorescencia	52

Figura 18	Procedimiento para la extracción de lignina y su complejación.	54
Figura 19	Tratamiento Químico efectuado a los asfaltos	55
Figura 20	Procedimiento para la modificación del asfalto	56
Figura 21	Aislamiento de ligninas	60
Figura 22	Separación de maltenos y asfáltenos mediante precipitación con n-pentano.	64
Figura 23	Separación de los componentes malténicos	65
Figura 24	Modificación del asfalto	68
Figura 25	Espectro Infrarrojo del licor negro	72
Figura 26	Espectro UV-Vis del licor negro	73
Figura 27	Espectro Infrarrojo de la lignina	76
Figura 28	Comparación de espectro Infrarrojo del la lignina (A) y licor negro (B)	77
Figura 29	Espectro Ultravioleta Visible de la lignina	78
Figura 30	Microscopia Electrónica para lignina	80
Figura 31	Espectro Infrarrojo de la Cromolignina	81
Figura 32	Comparación de espectro Ultravioleta Visible de la cromolignina y Lignina	83
Figura 33	Espectro Ultravioleta Visible del dicromato de potasio	83
Figura 34	Microscopia electrónica de cromolignina y lignina	84
Figura 35	Mecanismo propuesto para la formación de cromolignina	85
Figura 36	Curva reológica del asfalto original	88
Figura 37	Espectro Infrarrojo de Asfáltenos del asfalto base.	93
Figura 38	Espectro Infrarrojo de Saturados del asfalto base.	96

Figura 39	Espectro Infrarrojo de Resinas del asfalto base.	96
Figura 40	Espectro Infrarrojo de Aromáticos del asfalto base.	97
Figura 41	Espectro Ultravioleta Visible del Asfalto Original saturados	98
Figura 42	Espectro Ultravioleta Visible del Asfalto Original de resinas	99
Figura 43	Espectro Ultravioleta Visible del Asfalto Original de aromáticos	100
Figura 44	Grafica de comparación de ensayos ingenieriles del asfalto original con respecto al asfalto modificado con lignina.	103
Figura 45	Comparación de espectros infrarrojos de asfalto modificado y asfalto original.	104
Figura 46	Comparación de espectro Infrarrojo para asfáltenos del asfalto modifica con lignina 1% y Asfalto Original.	108
Figura 47	Comparación de espectros IR de saturados para asfalto modificado con lignina 1% y asfalto original	110
Figura 48	Espectro Infrarrojo de Resinas para Asfalto Modificado con Lignina 1%.	111
Figura 49	Espectro Infrarrojo de Aromáticos para Asfalto Modificado con Lignina 1%.	114
Figura 50	Simulación estructural del polímero lignina con la macromolécula del asfalto.	116
Figura 51	Espectro UV-Vis de parafinas para Asfalto Modificado con Lignina 1%	117
Figura 52	Espectro UV-Vis de resinas para Asfalto Modificado con Lignina 1%	117
Figura 53	Espectro UV-Vis de aromáticos para asfalto modificado con lignina 1%	118
Figura 54	Microfotografía de fluorescencia para asfalto modificado	119
Figura 55	Grafica de comparación de ensayos ingenieriles del asfalto original con respecto al asfalto modificado con cromolignina.	122

Figura 56	Comparación de espectros infrarrojos de asfalto modificado y asfalto original.	123
Figura 57	Comparación de espectro Infrarrojo para asfaltenos del asfalto modificado con cromolignina 3% y Asfalto Original.	126
Figura 58	Comparación de espectros IR de saturados para asfalto modificado con cromolignina 3% y asfalto original	128
Figura 59	Espectro Infrarrojo de Resinas para Asfalto Modificado con cromolignina 3%.	129
Figura 60	Comparación de espectro Infrarrojo de Aromáticos para Asfalto Modificado con cromolignina 3% y asfalto original.	132
Figura 61	Espectro UV-Vis de parafinas para Asfalto Modificado con cromolignina 3%	134
Figura 62	Espectro UV-Vis de resinas para Asfalto Modificado con cromolignina 3%	135
Figura 63	Espectro UV-Vis de aromáticos para asfalto modificado con cromolignina 3%	136
Figura 64	Microfotografía de fluorescencia para asfalto modificado cromolignina 3%	137
Figura 65	Separación de asfaltenos y maltenos para asfaltos modificados con lignina 1% y cromolignina 3% antes y después de almacenamiento	139
Figura 66	Comparación de espectros infrarrojos de asfalto modificado y asfalto original.	141
Figura 67	Comparación de espectros Infrarrojos de Asfaltenos del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento..	143
Figura 68	Comparación de espectros Infrarrojos de saturados del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento.	144
Figura 69	Comparación de espectros Infrarrojos de Resinas del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento.	145

Figura 70	Comparación de espectros Infrarrojos de Aromáticos del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento.	146
Figura 71	Comparación de espectros Infrarrojos de Asfáltenos del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento.	148
Figura 72	Comparación de espectros Infrarrojos de saturados del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento.	148
Figura 73	Comparación de espectros Infrarrojos de resinas del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento.	149
Figura 74	Comparación de espectros Infrarrojos de aromáticos del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento.	150
Figura 75	Espectro UV-Vis de parafinas de asfaltos modificado con lignina 1%, después del almacenamiento	151
Figura 76	Espectro UV-Vis de resinas de asfaltos modificado con lignina 1%, después del almacenamiento	151
Figura 77	Espectro UV-Vis de aromáticos de asfaltos modificado con lignina 1%, después del almacenamiento	152
Figura 78	Espectro UV-Vis de parafinas de asfaltos modificado con cromolignina 3%, después del almacenamiento	153
Figura 79	Espectro UV-Vis de resinas de asfaltos modificado con cromolignina 3%, después del almacenamiento	153
Figura 80	Espectro UV-Vis de aromáticos de asfaltos modificado con cromolignina 3%, después del almacenamiento	154
Figura 81	Microfotografías de asfaltos modificados con lignina 1% y cromolignina 3% después del almacenamiento.	155

LISTA DE ANEXOS

	Pag
Anexo 1. Norma ASTM D-2007	163
Anexo 2 Penetración de los materiales asfálticos I.N.V.E – 706	163
Anexo 3 Viscosidad del asfalto con el método del viscosímetro capilar de vacío. I.N.V.E – 716	171
Anexo 4 Punto de ablandamiento de materiales bituminosos (aparato de anillo y bola). I.N.V.E - 712	176
Anexo 5. Ductilidad de los materiales asfálticos. I.N.V.E - 702	180
Anexo 6. Estabilidad al almacenamiento de asfaltos I.N.V.E - 726	184
Anexo 7. Ensayo al horno de lamina asfáltica delgada. I.N.V.E - 721	187

RESUMEN

La demanda mundial actual en el uso de materiales asfálticos convencionales y no convencionales para pavimentos, ha fomentado en los últimos años grupos de investigación teórica y aplicada, con el propósito de entregar a la comunidad nuevas herramientas y técnicas para el aprovechamiento de recursos naturales en la pavimentación de vías.

Esta técnica consiste en la adición de polímeros a los asfaltos convencionales con el fin de mejorar sus características mecánicas como: su resistencia a las deformaciones por factores climáticos, peso vehicular, aumento de adhesividad, elasticidad, viscosidad a temperaturas de compactación y mezclado, reduciendo la deformación, sin embargo, cuando se adiciona polímeros al asfalto es necesario que éste sea compatible con el asfalto, de lo contrario el polímero precipita cambiando las características físicas, químicas y reológicas del bitumen ocasionando grandes inconvenientes en el pavimento vial.

En este trabajo se evaluó la modificación del asfalto con lignina sola y lignina acomplejada con cromo (polímero no convencional), mediante técnicas espectroscópicas y cromatografía de columna (Norma ASTM D-2007). También se busca disminuir la contaminación ejercida por los licores de pulpación, residuos líquidos de las industrias de la pasta de celulosa para la fabricación del papel, estos ocasionan problemas en nuestro medio ambiente, especialmente a la flora y fauna; puesto que estos residuos no son sometidos a una desactivación inmediata o en otras ocasiones los utilizan como producción de energía en calderas, generando vapores contaminantes.

Se espera que el nuevo material no convencional obtenido sea práctico, fácilmente aplicable, resistente a la degradación a altas temperaturas, compatible con el asfalto, que mantenga las propiedades físicas y químicas durante el almacenamiento, aplicación y servicio.

INTRODUCCION

Los asfaltos modificados con polímeros, elevan la vida útil de un pavimento de dos a tres veces con un costo adicional de hasta un 25% sobre la mezcla asfáltica. La investigación en este campo fomenta el estudio de estos materiales utilizados para la pavimentación de vías. Se ha probado que los asfaltos convencionales poseen propiedades satisfactorias, tanto mecánicas como de adhesión en una amplia gama de aplicaciones y bajo distintas condiciones climáticas y de tránsito. Sin embargo, el creciente incremento de volumen del tránsito y la magnitud de las cargas, y la necesidad de optimizar las inversiones, provoca que, en algunos casos, las propiedades de los asfaltos convencionales resulten insuficientes.

Ante las situaciones mencionadas, además de apelar a nuevas tecnologías constructivas y del resto de los materiales, una solución evidente es mejorar algunas características de los asfaltos para lograr un mejor comportamiento de los pavimentos. Por esta razón se hace necesario que en Colombia se utilicen asfaltos modificados para la rehabilitación de la red vial. Esta tecnología de punta necesariamente lleva al ahorro económico a mediano y largo plazo y por ende colabora con el bienestar socioeconómico de toda la nación.

Otro impacto a destacar es a nivel ambiental, se contribuye a disminuir la contaminación ejercida por los licores de pulpación (licor negro), provenientes de las fábricas de papel, a pesar de que en algunas empresas estos residuos son utilizados como fuente de energía, en otras no hay control inmediato para estos residuos líquidos, ocasionando degradación del medio ambiente, por consiguiente otra alternativa de control para éstos residuos es extraer lignina para ser utilizada como aditivo para mejorar el comportamiento de los asfaltos convencionales.

1. MARCO REFERENCIAL

1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Colombia cuenta actualmente con mas de 100.000 Km de vías no pavimentadas pertenecientes a la red secundaria y terciaria (interdepartamentales y veredales), lo que encarece los costos de transporte e impide que las regiones sean competitivas. El factor que dificulta la construcción de carreteras es la inestabilidad de los suelos, principalmente aquellos considerados como suelos finos (limos y arcillas); por eso se han desarrollado investigaciones químicas, físicas y reológicas que faciliten la adecuación de estos suelos a menor costo y menor tiempo, utilizando materiales convencionales y no convencionales.

El asfalto es un material convencional; utilizado para mejorar la red vial, éste presenta varios problemas como: alta susceptibilidad a los cambios de temperatura, envejecimiento por intemperismo, es afectado por oxidación y fotodegradación, sus propiedades mecánicas son muy variables ya que es quebradizo a bajas temperaturas y sufre ahuellamiento a temperaturas altas, además posee baja recuperación elástica lo que limita su rango de utilidad.

En muchas ocasiones cuando el asfalto es modificado poliméricamente, se esperaría que este fuera la mejor solución para mejorar las propiedades del asfalto, pero en estos sistemas se pueden presentar tres inconvenientes principales, a saber:

- a) poca compatibilidad asfalto-polímero (lo cual afecta la estabilidad del sistema).
- b) viscosidades elevadas durante el procesamiento y aplicación del asfalto.
- c) altos costos.

El propósito de esta investigación es modificar el asfalto con nuevos polímeros, como lignina, extraída del licor negro (residuo de la fabricación de la pasta del papel), y cromolignina obtenida mediante la adición de dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) a la lignina, dicha modificación del asfalto original es una técnica que consiste en la adición de polímeros (naturales o sintéticos) a los asfaltos convencionales para mejorar sus características físicas, químicas y mecánicas. En este estudio se presenta una visión de las características del asfalto original y del asfalto modificado con los polímeros, haciendo énfasis en la compatibilidad y comportamiento de la mezcla polímero-asfalto.

Para este análisis se utilizan técnicas espectroscópicas tales como: espectroscopia UV-Vis, espectroscopía Infrarrojo por Transformada Rápida de Fourier y microscopia electrónica de fluorescencia (Laboratorio de Organometálica, Departamento de Química y Laboratorio de Microscopia, Departamento de Biología); conjuntamente se evalúan propiedades químicas con cromatografía de columna aplicando la Norma ASTM-D 2007, con el fin de verificar las posibles reacciones de los componentes del asfalto con los nuevos materiales obtenidos (lignina y lignina acomplejada con $K_2Cr_2O_7$) a partir del licor negro, residuo de la fabricación de la pasta de papel; además se evalúan las propiedades físicas del asfalto modificado como: viscosidad, ductilidad, penetración, densidad, punto de ablandamiento anillo y bola (Laboratorio de Suelos, Pavimentos y Materiales de la Facultad de Ingeniería Civil).

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 OBJETIVO GENERAL

Extraer lignina del licor negro como nuevo material polimérico, con el fin de ser utilizada sola y acomplejada con dicromato de potasio como aditivos a un asfalto natural y evaluar cambios en las propiedades químicas, físicas y reológicas de las dos mezclas; empleando técnicas espectroscópicas e ingenieriles.

1.2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- ✓ Extraer lignina del licor negro, residuo de la fabricación de la pasta del papel y con ella obtener un nuevo material no convencional para la modificación de asfaltos originales.

- ✓ Acomplejar la lignina extraída del licor negro con dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) y evaluar sus propiedades físicas y químicas.

- ✓ Analizar por cromatografía de columna norma ASTM D-2007 la compatibilidad de las dos mezclas (lignina-asfalto y lignina acomplejada-asfalto)

- ✓ Evaluar la compatibilidad del nuevo material (lignina y lignina acomplejada ($K_2Cr_2O_7$)) con el asfalto original y así conocer los cambios en las propiedades del asfalto modificado, como también el comportamiento de la mezcla.

1.3 JUSTIFICACION

En la actualidad las mezclas asfálticas convencionales no satisfacen los requerimientos exigidos por INVIAS en cuanto a durabilidad, adhesividad, entre otras, 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 propósitos.

El uso de asfaltos modificados ha cobrado gran aceptación en los últimos años, ya que, los beneficios asociados a la modificación han sido de mucha utilidad en la red vial de nuestro país, buscando alternativas mas efectivas desde el punto de vista de costos, en cuanto a polímeros se refiere, ya sean naturales o sintéticos, es por ello, que con esta investigación se pretende estudiar, el efecto de la modificación de asfaltos con polímeros no convencionales, como lignina y cromolignina, obtenidos en el laboratorio a partir de:

- a) residuos líquidos (licor negro), que constituyen una amenaza al medio ambiente, contribuyendo de esta forma a la descontaminación de flora y fauna del ecosistema, obteniendo el nuevo material polimérico, "lignina".
- b) A partir de la lignina extraída se obtiene otro material polimérico llamado cromolignina, mediante la adición de compuestos químicos oxidantes, tales como el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$).

Para evaluar los cambios efectuados en el asfalto con los polímeros obtenidos, se utilizan técnicas espectroscópicas como IR, UV-Vis y microscopía electrónica, que proporcionan información a nivel estructural, complementándose con pruebas ingenieriles el estudio físico, para comprobar la efectividad como ligantes de los polímeros en el asfalto. Se espera que los polímeros adicionados, reaccionen con los diferentes constituyentes químicos del asfalto, de tal forma, que no se separen posteriormente, por efectos de temperatura y almacenamiento, comprobándose así la estabilidad y compatibilidad entre el asfalto y el polímero. Existen casos en que los asfaltos modificados son puestos en vía sin estudios previos, físicos y químicos, que garanticen una adecuada estabilidad ligante-polímero, presentando fallas comunes tales como: ahuellamiento, fisuramiento, endurecimiento, entre otras, estos factores influyen en lo económico y ambiental; por esta razón, se realiza el estudio adicional, de almacenamiento y envejecimiento a los asfaltos modificados, y así simular condiciones a las que es sometido el asfalto cuando es puesto en vía.

1.4. MARCO TEORICO Y ESTADO DEL ARTE

1.4.1 EL ASFALTO

1.4.1.1 DEFINICION

El asfalto es un compuesto termoplástico sumamente complejo, derivado de la refinación del petróleo crudo. Este es un material de suma importancia para la industria de la construcción por sus propiedades de consistencia, adhesividad, impermeabilidad y durabilidad, y sobre todo por el bajo costo, ya que es un residuo en el proceso de refinación del petróleo (1).

El asfalto tiene una gran variedad de aplicaciones; entre estas se pueden mencionar a las carpetas asfálticas (bases estabilizadas, riegos de sello, emulsiones asfálticas, riegos de liga, riegos de impregnación; todas éstas dentro de la construcción de pavimentos flexibles) y a los adhesivos, sellantes, impermeabilizantes, mastiques, etc.

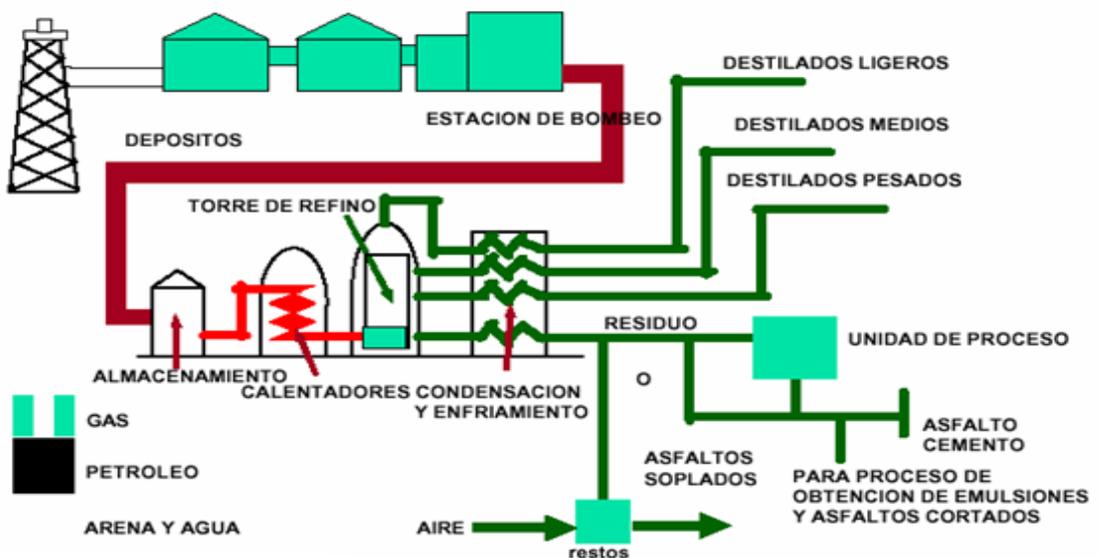
1.4.1.2 ORIGEN DEL ASFALTO

El asfalto que se utilizó en épocas pasadas fue el asfalto natural; el cual se encuentra en la naturaleza en forma de yacimientos que pueden explotarse sin dificultad y cuyo empleo no requiere de operaciones industriales de ningún tipo para su preparación. Estos yacimientos se han producido a partir del petróleo crudo por un proceso natural de evaporación de las fracciones volátiles dejando las asfálticas. A este asfalto se le llama frecuentemente asfalto de lago. Los yacimientos más importantes de asfaltos naturales se encuentran en los lagos de Trinidad, en la isla de Trinidad en la costa norte de Venezuela. Casi siempre se encuentran en las rocas asfálticas, que son rocas porosas saturadas de asfalto. Sin embargo, se puede obtener artificialmente como producto de la refinación, donde las cantidades de asfalto residual varían según las características del crudo, pudiendo oscilar entre el 10 y el 70%. Este asfalto se produce en una variedad de tipos y grados, que van desde sólidos duros y quebradizos a líquidos casi tan fluidos como el agua. La forma semisólida conocida como betún asfáltico es el material básico. Los productos asfálticos líquidos se preparan, generalmente, diluyendo o mezclando los betunes asfálticos con destilados del petróleo o emulsificándolos con agua (2).

1.4.1.3 PROCESO DE OBTENCION DE ASFALTOS DERIVADOS DEL PETROLEO

Actualmente más del 90% de los asfaltos utilizados, como ligantes en las mezclas asfálticas son producidos por la destilación fraccionada del crudo. Este proceso de destilación fraccionada o refinación del crudo (figura 1), comienza con su llegada en tanques cilíndricos, desde donde es bombeado a las unidades de destilación primaria, después de la deshidratación y desalación.

Figura 1. Procesamiento del petróleo para la obtención del asfalto.

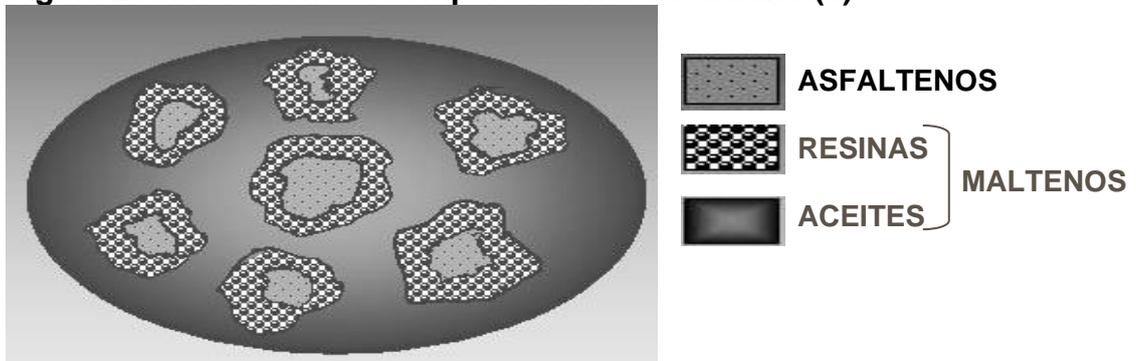


El petróleo se hace circular por el interior de un horno alcanzando elevadas temperaturas, donde se vaporiza parcialmente para luego pasar a la torre atmosférica, en la cual, por diferencia de temperaturas de condensación (punto inicial y punto final), se obtiene las fracciones más livianas, como los gases de cima, la nafta, el queroseno y el gasóleo atmosférico. Los elementos más volátiles o livianos alcanzan los niveles más altos del las torres y los más pesados no logran ascender. El crudo residual constituido por los componentes más pesados del petróleo y que no se lograron vaporizar a estas condiciones de presión y temperatura, pasan a una destilación al vacío donde se recuperan los gasóleos de vacío. En el fondo de la torre de vacío, se obtienen los residuos finales de esta destilación; que se conoce con el nombre de fondos de vacío. Si las características del crudo de alimentación son adecuadas, estos fondos de vacío son empleados directamente como asfalto para pavimentación; en caso contrario, el fondo es sometido a otros procesos. Se somete a tratamiento con disolventes de desasfaltado donde se extraen un poco más de gasóleos (3).

1.4.1.4 COMPOSICION QUÍMICA

El asfalto puede definirse como una mezcla compleja de hidrocarburos, su análisis químico es reportado en términos de dos fracciones principales; la primera se refiere a la fracción pesada, denominada como **asfaltenos** cuyo peso molecular oscila de 4000 a 7000, y la fracción liviana denominada como **maltenos**, con pesos moleculares de 700 a 4000. A su vez la parte malténica puede subdividirse en tres fracciones principales: **parafinas** con pesos de 600 a 1000, **resinas** de 1000 a 2000 y **aceites aromáticos** de 2000 a 4000. Los constituyentes del asfalto interactúan entre sí (ver figura 2), formando un fluido de comportamiento viscoelástico (4).

Figura 2. Simulación del comportamiento del asfalto.(5)



El asfalto cuando es disuelto en un solvente como n-pentano, n-hexano, n-heptano, entre otros, se separa en dos componentes principales: Asfáltenos y Maltenos.

- **Asfáltenos:** Son partículas sólidas, cuyo color va desde el café oscuro hasta el negro, sin punto de fusión definido; al calentarse forman una masa viscosa que se descompone. Son hidrocarburos de moléculas de alto peso molecular, de características predominantemente aromáticas. En proporciones adecuadas dan al asfalto durabilidad, pero en proporciones altas aumentan la viscosidad y hacen que se torne quebradizo (6).
- **Maltenos:** Son moléculas de bajo peso molecular, solubles en solventes orgánicos, son líquidos viscosos, que contienen resinas y aceites. El mayor contenido de maltenos es lo que 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 (6).

- **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; los cuales al fusionarse dan a la fracción un aspecto resinoso. Su acción es aglutinante y adherente.
- **Aromáticos:** formados por 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 tienden a volatilizarse y deshidrogenarse por asfáltenos, esto trae como consecuencia una disminución en la durabilidad, adhesividad y flexibilidad y aumenta la rigidez del asfalto.
- **Saturados:** constituyen el grupo funcional de menor polaridad. Esta fracción contiene hidrocarburos saturados y de cadena ramificada e hidrocarburos saturados cíclicos en pequeña proporción. Estos compuestos ayudan a preservar al asfalto de la oxidación, actúan como plastificante o fluidificantes de los asfaltos y tienen carácter impermeabilizante. Por su acción gelante o floculante producen fluido complejo en los asfaltos, aumentando la viscosidad. En la figura 3, se muestra algunas formas estructurales de los asfáltenos y en la figura 4 aparecen estructuras de los componentes de maltenos.

Figura 3. Estructura de los asfáltenos principal componente del asfalto (7).

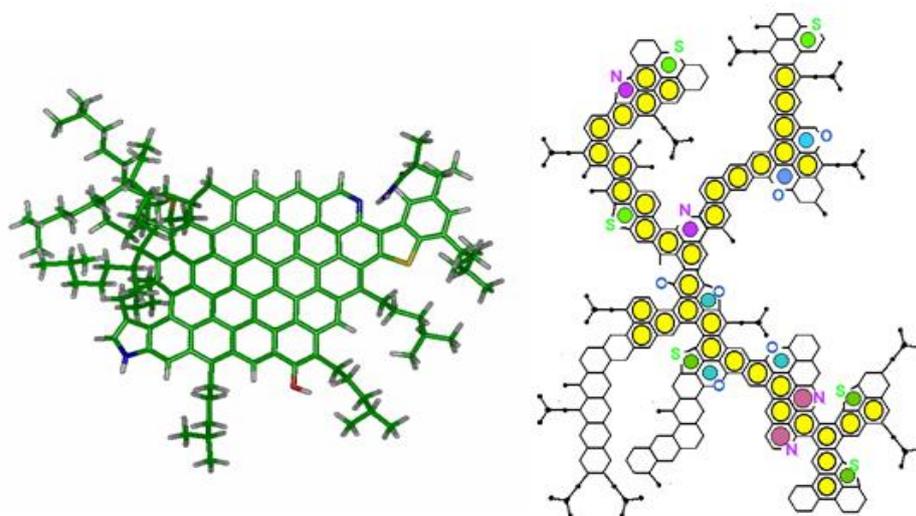
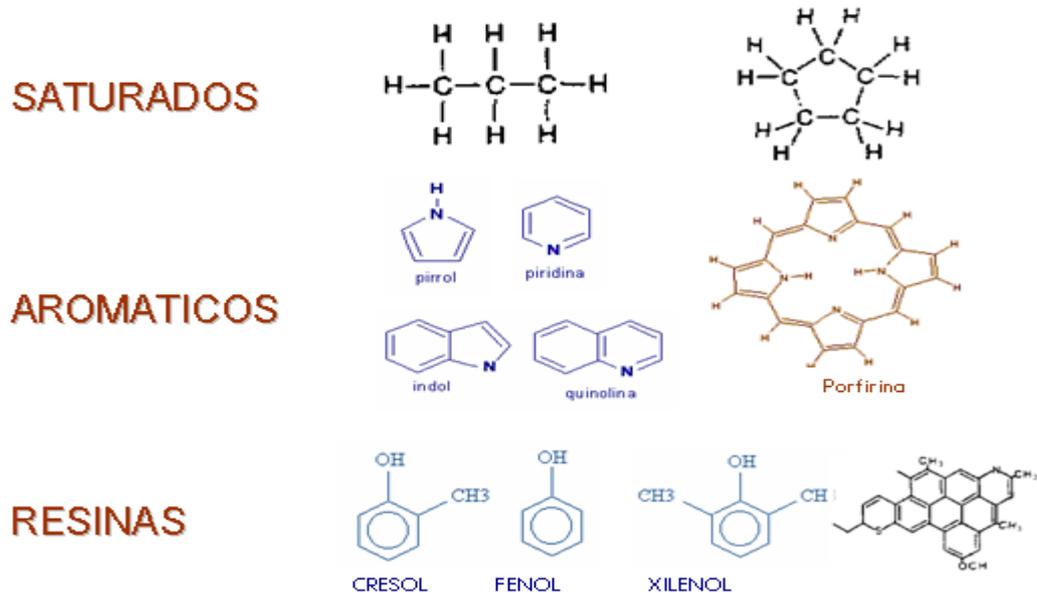


Figura 4. . Estructura de los Maltenos del asfalto.



El comportamiento reológico de los asfaltos depende del crudo de origen, su composición química y del proceso de refinación (8). El asfalto no es un material isotrópico continuo, ni homogéneo, de hecho, es considerado como un material coloidal, formado por micelas de tamaños de varios miles de ángstrom (fase asfáltica), suspendidas en una fase aceitosa de alta viscosidad (fase malténica), como se mostró en la figura 2.

La micro-estructura del asfalto queda definida entonces por la cantidad de micelas, su distribución de tamaños y por las interacciones físicas y químicas entre ellas. Estas interacciones son las responsables de que el asfalto forme una red tridimensional más o menos desarrollada, la cual determina su naturaleza elástica (9).

1.4.1.5 ASFALTOS NATURALES.

Los asfaltos son materiales aglomerantes de color oscuro, constituidos por complejas cadenas de hidrocarburos no volátiles y de elevado peso molecular. Dichos asfaltos pueden tener dos orígenes: los naturales y los que resultan de la refinación del crudo. Los asfaltos naturales, se han producido a partir del petróleo, pero por un proceso natural de evaporación de las fracciones volátiles, dejando las asfálticas solamente.

Estos pueden encontrarse como escurrimientos superficiales en depresiones terrestres, dando origen a lagos de asfalto, como los de las islas Trinidad y Bermudas. También aparecen impregnando los poros de algunas rocas, denominándose rocas asfálticas, como la gilsonita. Así también se encuentran mezclados con elementos minerales, como pueden ser arenas y arcillas en cantidades variables, debiendo someterse a posteriores procesos de purificación, para luego poder ser utilizadas en pavimentación. En la actualidad, no es muy utilizado este tipo de asfalto por cuanto adolece de uniformidad y pureza (10).

1.4.1.6 ASFALTOS DERIVADOS DE PETRÓLEO.

Los asfaltos mas utilizados en el mundo hoy día, son los derivados del petróleo, los cuales se obtienen por medio de un proceso de destilación industrial del crudo (11). Representando más del 90 % de la producción total de asfaltos. La mayoría de los petróleos crudos, contienen algo de asfalto y a veces en su totalidad es asfalto. Sin embargo, existen algunos petróleos crudos, que no contienen asfalto.

En base a la proporción de asfalto que poseen, los petróleos se clasifican en:

Petróleos crudos de base asfáltica.

Petróleos crudos de base parafínica.

Petróleos crudos de base mixta (contiene parafina y asfalto).

El asfalto procedente de ciertos crudos ricos en parafina, no es apto para fines viales, por cuanto precipita a temperaturas bajas, formando una segunda fase discontinua, lo que da como resultado propiedades indeseables, tal como la pérdida de ductilidad. Con los crudos asfálticos esto no sucede, dada su composición. El petróleo crudo extraído de los pozos, es sometido a un proceso de destilación, en el cual se separan las fracciones livianas como la nafta y kerosene de la base asfáltica mediante la vaporización, fraccionamiento y condensación de las mismas. En consecuencia, el asfalto es obtenido como un producto residual del proceso anterior (11).

1.4.1.7 PROBLEMAS CON EL ASFALTO

El asfalto puede presentar varios problemas, entre ellos:

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

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 la planta, procesos de refinación, entre otros. Esto altera la composición química del asfalto, lo que se traduce en modificación de su estructura, aumentando de este modo su dureza, rigidez y fragilidad.

Fotodegradación: la luz solar que contiene radiación UV provoca la transformación de las moléculas que componen el asfalto, se forman radicales libres, los cuales favorecen y desencadenan las reacciones oxidativas. Con el transcurso del tiempo el asfalto perderá su calidad, resistencia y adhesividad (12).

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 (13). Otros problemas típicos del asfalto, una vez colocado en la capa de rodadura, son deformación permanente (ahuellamiento, ver figura 5 y 7), fisuramiento por temperatura y fatiga (ver figura 6), endurecimiento a edad prematura, tornándose quebradizo, pérdida de agregado (6, 13, 14).

Como consecuencia de las alteraciones producidas, tanto en el mezclado en la planta como en el pavimento, el asfalto modifica sus propiedades físicas, químicas, reológicas y también puede aumentar su consistencia.

Cuando esta consistencia alcanza valores muy elevados, el asfalto se torna frágil y quebradizo, especialmente a bajas temperaturas, produciéndose la rotura de la película que recubre los agregados, permitiendo que el agua penetre y desplace el asfalto, reduciendo de esta manera su poder cementante y cohesivo, lo que lleva a un deterioro de la mezcla. Estos problemas se representan en las siguientes figuras.

Figura 5. Problemas típicos del asfalto puesto en vía, como ahuellamiento



Figura 6. Fisuramiento por fatiga de una mezcla asfáltica.



Figura 7. Propagación del fisuramiento a través de la capa asfáltica.



Por estas razones, entre otras, este material tiene que ser aditivado o modificado para mejorar substancialmente sus propiedades, tanto físicas como químicas.

1.4.2 ASFALTOS MODIFICADOS

1.4.2.1 MODIFICACION DE ASFALTOS

Debido a que el asfalto es un material susceptible a los cambios de temperatura, sufre envejecimiento por intemperismo, como también se ve afectado por la oxidación y la fotodegradación entre otros. Por ello se modifican los asfaltos con diferentes tipos de materiales, entre ellos polímeros. La adición de polímeros naturales o sintéticos a los asfaltos convencionales, se hacen con el fin de mejorar sus características reológicas, es decir, su resistencia a las deformaciones por factores climatológicos y tránsito vehicular.

Se busca con la modificación de los asfaltos con polímeros, contar con ligantes más viscosos a temperaturas elevadas, para reducir las deformaciones permanentes (ahuellamiento) de las mezclas que componen las capas de rodamiento, disminuir el fisuramiento por efecto térmico a bajas temperaturas y por fatiga, aumentando su elasticidad, entre otras, es decir mejorando sus propiedades (15).

La modificación del asfalto con polímero es un proceso que se lleva a cabo a temperatura alta entre 160 y 180°C con polímeros como: elastómeros los cuales son usualmente poliestireno-polibutadieno, o elastómeros como el caucho; el propósito de éstos polímeros es formar una red o malla tridimensional en el interior del asfalto para mejorar las propiedades mecánicas.

Esta malla de polímero con asfalto, absorberá gran parte de la energía de deformación que sufre el material al ser sujeto a esfuerzos externos, cuando se usa en la fabricación de pavimentos (16).

Esta red polimérica tridimensional así formada, proporciona un mayor intervalo de temperaturas de servicio, así como también incrementa el intervalo de esfuerzos a que este material puede ser sujeto y puede ser usado a mayores temperaturas de servicio. Las características físicas y químicas resultantes de la mezcla asfalto-polímero dependen del tipo de asfalto, de la cantidad y el tipo de polímero, de la compatibilidad entre los constituyentes, del proceso de mezclado y de las propiedades térmicas de los materiales (17).

1.4.2.2 CARACTERISITICAS DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS

Para que los asfaltos modificados con polímeros tengan las condiciones óptimas, hay que seleccionar cuidadosamente el asfalto base, es necesario que los polímeros sean compatible con el material asfáltico, así mismo se debe tener en cuenta, la dosificación, la elaboración y las condiciones de almacenaje.

Algunas de las ventajas de los asfaltos modificados con polímeros son:

1. Disminuye la susceptibilidad térmica.
2. Mejora la trabajabilidad y la compactación, por la acción lubricante del polímero o de los aditivos incorporados para el mezclado.
3. Mejor impermeabilización: en los sellados bituminosos, pues absorbe mejor los esfuerzos tangenciales, evitando la propagación de las fisuras.
4. Mayor resistencia al envejecimiento: mantiene las propiedades del ligante, pues los sitios más activos del asfalto son ocupados por el polímero.
5. Reduce costos de mantenimiento.
6. Permite un mejor sellado de las fisuras.
7. Posee superficies durables con alta cohesividad.
8. Más alta viscosidad a temperaturas altas de servicio (16).

1.4.3 POLIMEROS

Los polímeros son sustancias de alto peso molecular formados por la unión de cientos o miles de moléculas pequeñas llamadas monómeros (moléculas simples). Formando así moléculas gigantes que toman diversas formas: cadenas en forma de escalera, cadenas unidas o termofijas que no pueden ablandarse al ser calentadas, cadenas largas y sueltas, etc.

En la modificación de asfaltos sobresalen dos tipos de polímeros; los elastómeros y plastómeros, como se mencionó en la sección 1.4.2.1

1.4.3.1 ELASTOMEROS

Son aquellos materiales que tienen como cualidad, mostrar una gran deformación elástica cuando se aplica una fuerza. Dentro de estos tenemos:

Natural: caucho natural, celulosa, lignina, glucosa, sacarosa, ceras y arcillas son ejemplos de polímeros orgánicos e inorgánicos naturales.

SBR: cauchos sintéticos del 25% de Estireno y 75% de butadieno, son usados para mejorar su adhesividad, al cual se le incorpora ácido acrílico.

EPDM: (polipropileno atáctico) es muy flexible y resistente al calor y a los agentes químicos (16).

1.4.3.2 PLASTOMEROS

Son aquellos materiales que presentan deformación plástica. Esto ocurre cuando las cadenas del polímero se deslizan una sobre otra, rompiendo el polímero sin recuperación del mismo. Los polímeros con alta viscosidad requieren mayores esfuerzos para causar deformación plástica. Dentro de estos tenemos:

- **EVA:** etileno-acetato de vinilo.
- **EMA:** Etileno-acrilato de metilo
- **PE:** (polietileno) tiene buena resistencia a la tracción y buena resistencia térmica, como también buen comportamiento a bajas temperaturas.
- **PP:** (Polipropileno) y Poliestireno, no son casi usados (16).

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

SBS: estireno-butadieno-estireno o caucho termoplástico. Este es el más utilizado de los polímeros para la modificación de los asfaltos, ya que presenta mejor comportamiento durante la vida útil de la mezcla asfáltica.

SIS (estireno-isopreno-estireno) (18).

1.4.4 LICOR NEGRO

Este material es un compuesto polimérico, formado por macromoléculas de lignina, fibras de celulosa y hemicelulosa, que se obtienen del proceso Kraft de cocción de la pulpa de madera (19).

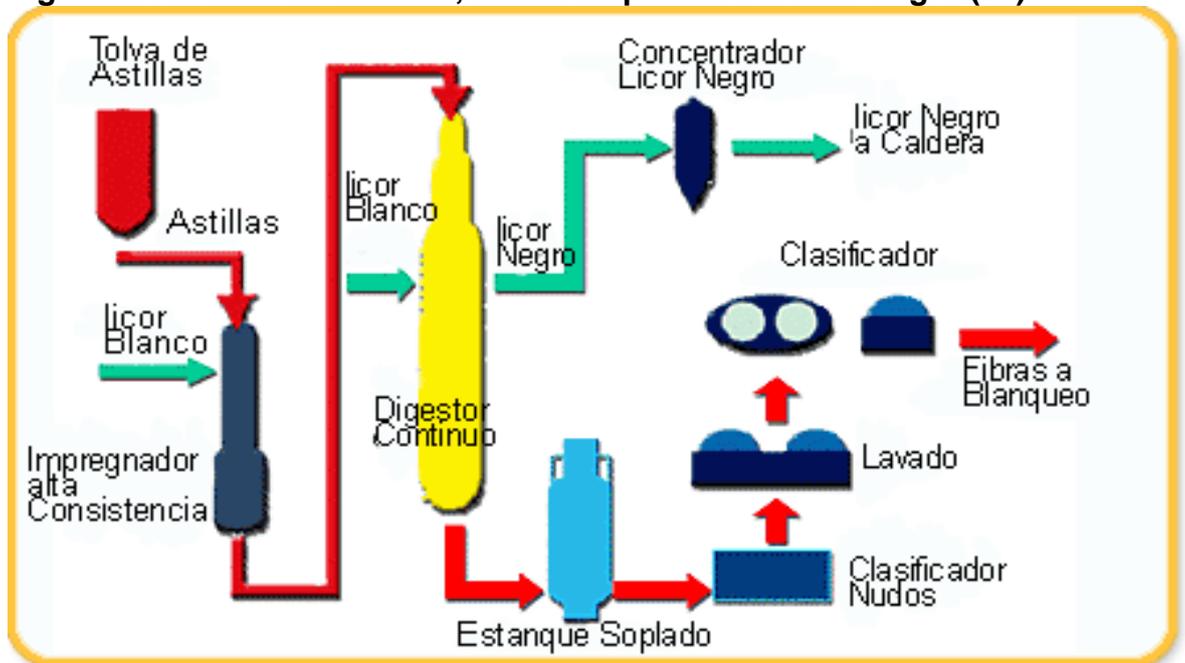
1.4.4.1 DEFINICION

Se define el licor negro como la mezcla de polímeros (lignina, celulosa, hemicelulosa), que resultan de la cocción de la madera que se utiliza en la fabricación del papel. El licor negro se recupera durante el lavado de la pasta, se concentra por evaporación y se quema en la caldera de recuperación para regenerar los agentes químicos de la cocción y generar energía (20).

1.4.4.2 DE DONDE PROVIENE EL LICOR NEGRO

El licor negro proviene de la segunda fase de cocción dentro del proceso de producción de celulosa Kraft como se muestra en la figura 8.

Figura 8. Proceso de cocción, donde se produce el licor negro (20).



1.4.4.3 COMPOSICION QUIMICA DEL LICOR NEGRO

El licor negro está compuesto principalmente de material orgánico disuelto (lignina) y sales residuales del licor blanco; sus principales compuestos químicos son sulfito de sodio ($\text{Na}_2 \text{S}$) y carbonato de sodio ($\text{Na}_2 \text{CO}_3$) mezclado con agua, el cual, luego de caustificarse y agregársele componentes químicos (principalmente cal viva $-\text{CaO}$) se regenera como licor blanco. Éste se filtra, se almacena en estanques especiales y posteriormente será utilizado en la fase de Cocción en la fabricación del papel (19). En la tabla 1, se describe la composición química del licor negro, proveniente de SMURFIT Cartón de Colombia.

Tabla 1. Especies químicas y composición elemental del licor negro (21).

ESPECIES QUIMICAS		COMPOSICION ELEMENTAL	
Lignina álcali	30 – 45 %	Carbono	34 – 39 %
Ácidos hidróxidos	25 – 35 %	hidrógeno	3 – 5 %
extractos	3 – 5 %	Oxígeno	33 – 38 %
Ácido acético	5%	Sodio	17 – 25 %
Ácido fórmico	3 %	Azufre	3 – 7 %
Metanol	1 %	Potasio	0.1 – 2 %
Azufre	3 – 5 %	Cloro	0.2 – 2 %
Sodio	15 – 20 %	Nitrógeno	0.04 – 0.2 %
		Otros	0.1 – 0.3 %

1.4.5 LIGNINA

1.4.5.1 DEFINICION

La lignina se puede definir como una macromolécula orgánica compleja hallada como componente importante de las paredes secundarias de las plantas; imparte rigidez y fortaleza a las microfibrillas de celulosa. La lignina esta formada por la extracción irreversible del agua de los azucares, creando compuestos aromáticos (22).

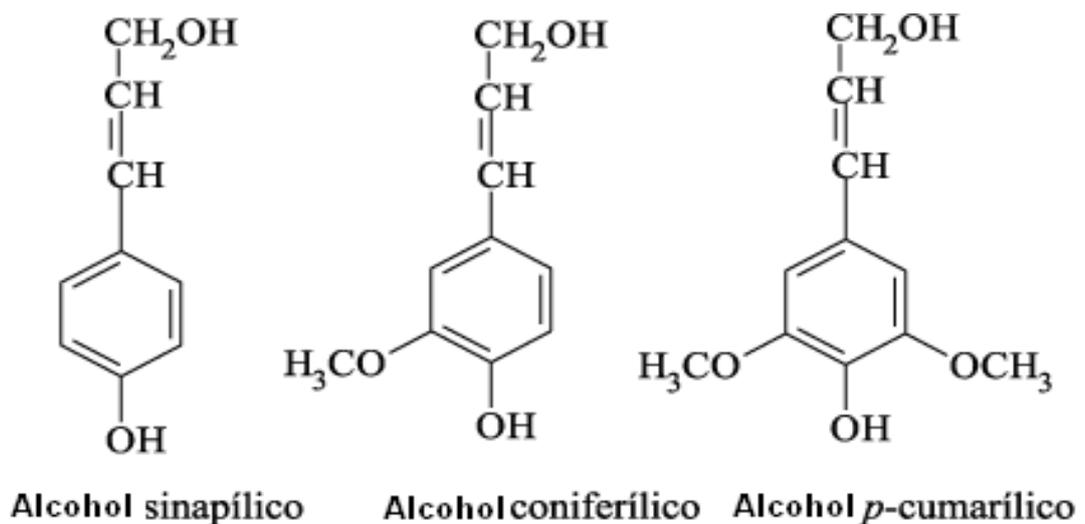
Los polímeros de lignina son estructuras transconectadas con un peso molecular de 10.000 uma. Se caracteriza por ser un complejo aromático del que existen muchos polímeros estructurales (ligninas). Después de los polisacáridos, la lignina es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal. Es importante destacar que es la única fibra no polisacárido que se conoce. Este componente de la madera realiza múltiples funciones que son esenciales para la vida de las plantas. Por ejemplo, posee un importante papel en el transporte interno de agua, nutrientes y metabolitos. Proporciona rigidez a

la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera, creando un material que es notablemente resistente a los impactos, compresiones y flexiones. Realmente, los tejidos lignificados resisten el ataque de los microorganismos, impidiendo la penetración de las enzimas destructivas en la pared celular (23).

1.4.5.2 ESTRUCTURA

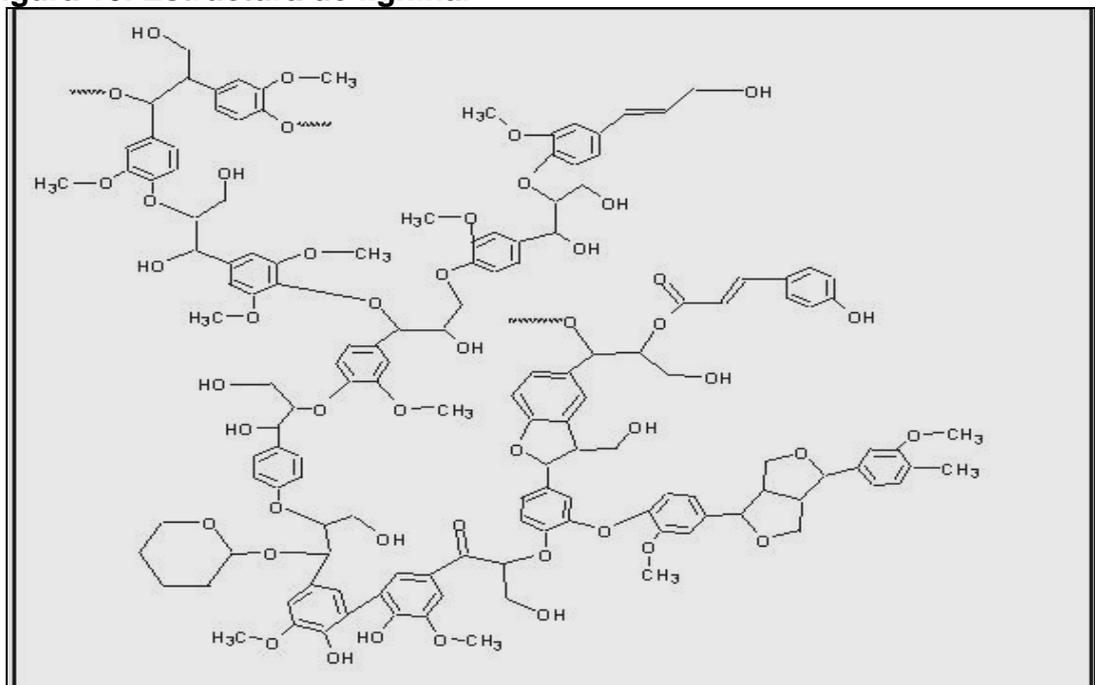
La lignina es una molécula, con elevado peso molecular, que resulta de la unión de varios ácidos y alcoholes fenilpropílicos (cumarílico, coniferílico y sinapílico, como se muestra en la Figura 9. El acoplamiento aleatorizado de estos radicales da origen a una estructura tridimensional, tipo polímero amorfo, característico de la lignina (24).

Figura 9. Precursores básicos para la formación de lignina (25).



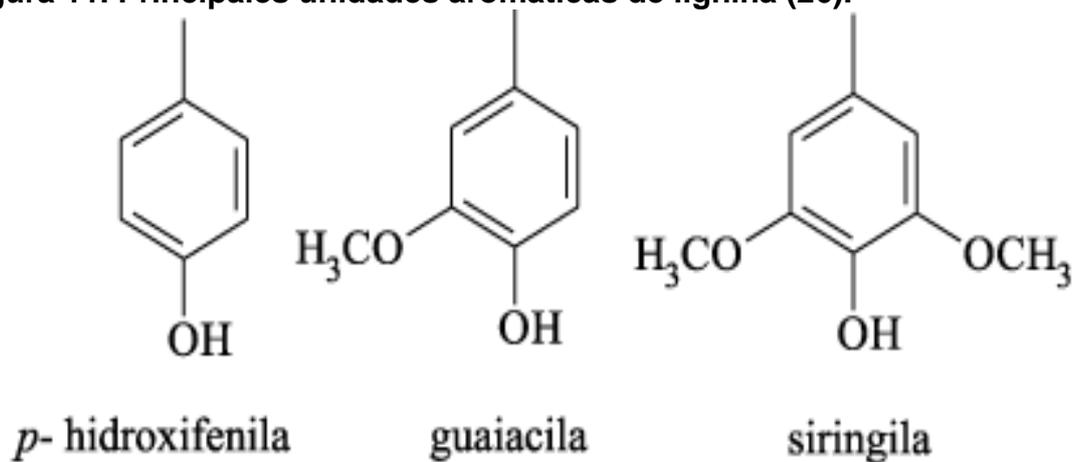
La lignina es el polímero natural más complejo en relación a su estructura y heterogenicidad. Por esta razón no es posible describir una estructura definida de la lignina; sin embargo, se han propuesto numerosos modelos que representan una “aproximación” de dicha estructura (ver figura 10).

Figura 10. Estructura de lignina.



Las principales unidades aromáticas presentes en la estructura de la lignina se muestran en la figura 9 y 11, donde su mayor importancia radica en las unidades *p*-hidroxifenol, guaiacila, siringila son las más representativas.

Figura 11. Principales unidades aromáticas de lignina (26).



1.4.5.3 PROPIEDADES FÍSICAS

Las ligninas son polímeros insolubles en ácidos y en álcalis fuertes, que no se digieren ni se absorben y tampoco son atacados por la microflora del colon. Pueden ligarse a los ácidos biliares y otros compuestos orgánicos (por ejemplo, colesterol), retrasando o disminuyendo la absorción en el intestino delgado de dichos componentes (27).

El grado de lignificación afecta notablemente a la digestibilidad de la fibra. La lignina, que aumenta de manera ostensible en la pared celular de la planta con el curso de la maduración, es resistente a la degradación bacteriana, y su contenido en fibra reduce la digestibilidad de los polisacáridos fibrosos. A nivel industrial tiene características aglutinantes, se puede utilizar como productos tánicos, adhesivos, dispersantes, como también de rellenos y diluyente de resinas, según su origen tiene densidades 1.3 a 1.4 g/mL, su índice de refracción es 1.6, estas se pueden calentar y no se funden sino que se reblandecen y después se carbonizan.

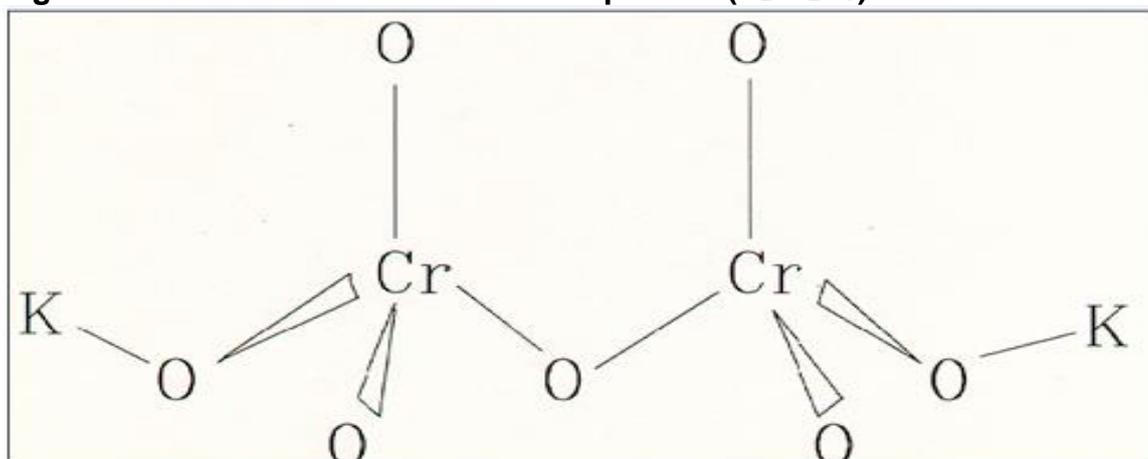
1.4.5.4 LIGNINAS COMERCIALES

Sólo existen dos tipos de lignina comercialmente disponibles: las ligninas sulfonadas y las kraft ligninas. La capacidad de elaboración de productos de lignina en el mundo oriental es aproximadamente de 106 toneladas/año. Sólo una compañía produce kraft ligninas; las restantes producen ligninas sulfonadas. Los productos de lignina han empezado a tener una importancia creciente en distintas aplicaciones industriales (27).

1.4.6 DICROMATO DE POTASIO ($K_2Cr_2O_7$)

El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$) es la sal del hipotético ácido dicrómico (este ácido en sustancia no es estable) $H_2Cr_2O_7$. Se trata de una sustancia de color intenso anaranjado. Es un oxidante fuerte. En contacto con sustancias orgánicas puede provocar incendios (28). La figura 12, muestra la estructura del dicromato de potasio.

Figura 12. Estructura del Dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$)

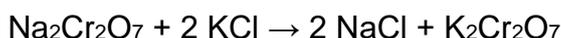


1.4.6.1 SÍNTESIS DEL DICROMATO DE POTASIO ($K_2Cr_2O_7$)

El dicromato potásico se obtiene a partir del cromato potásico acidulando la disolución correspondiente:

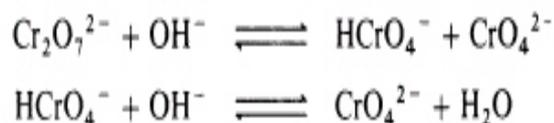


También se puede obtener por intercambio del catión a partir del dicromato de sodio y cloruro potásico:



1.4.6.2 REACCIONES DEL DICROMATO DE POTASIO ($K_2Cr_2O_7$)

En disolución el dicromato se encuentra en equilibrio con el cromato; a un pH básico, este equilibrio está desplazado hacia el cromato de la siguiente manera:



Calentado por encima de 500 °C pierde oxígeno y se forma óxido de cromo (III). En presencia de peróxidos se forma el peróxido de cromo (V) de color azul

que puede ser extraído con éter etílico. Esta reacción se utiliza a veces para la determinación cualitativa del cromo (VI).

En presencia de iones de bario o de plomo(II) en solución neutra o ligeramente ácida precipitan los cromatos correspondientes en forma de sólidos amarillos. Ambos se disuelven en ácidos fuertes, el cromato de plomo también en presencia de base fuerte. Estas sustancias se utilizan como pigmentos en algunas pinturas amarillas (29).

En solución ácida y presencia de cloruro se forma el anión ClCrO_4^- que puede cristalizar en forma de sal potásica. Calentándolo con ácido clorhídrico concentrado se forma cloruro de cromil (Cl_2CrO_4), una sustancia anaranjada molecular que puede ser destilada de la mezcla de reacción.

1.4.6.3 APLICACIONES DEL DICROMATO DE POTASIO ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)

El dicromato de potasio se utiliza en la galvanotécnica para cromar otros metales, en la fabricación del cuero, en la fabricación de pigmentos, como reactivo en la industria química, para recubrimientos anticorrosivos del cinc y del magnesio y en algunos preparados de protección de madera. También está presente en los antiguos tubos de alcotest donde oxida el etanol del aire expirado a aldehído (29).

En química analítica se utiliza para determinar demanda química de oxígeno (DQO) en muestras de agua. Históricamente es importante la reacción del dicromato potásico con anilina impura que utilizó W.H.Perkin en la síntesis de la mauveína, el primer colorante artificial. Esta reacción era una de las primeras síntesis orgánicas industriales.

1.4.6.4 TOXICOLOGÍA

El dicromato de potasio es tóxico. En contacto con la piel se produce sensibilización y se pueden provocar alergias. Al igual que los cromatos los dicromatos son cancerígenos. En el cuerpo son confundidos por los canales iónicos con el sulfato y pueden llegar así hasta el núcleo de la célula. Allí son reducidos por la materia orgánica presente y el cromo(III) formado ataca a la molécula del DNA (18). Residuos que contienen dicromato de potasio se pueden tratar con sulfato de hierro(II) (FeSO_4). Este reduce el cromo (VI) a cromo (III) que precipita en forma del hidróxido o del óxido.

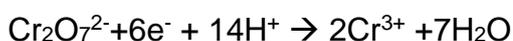
1.4.7 CROMOLIGNINA

La cromolignina es un compuesto nuevo, poco estudiado, se obtiene mediante la reacción entre óxido crómico y lignina extraída de la madera, uno de los estudios realizados sobre este compuesto ha sido por medio de las sales CCA (óxidos de cromo, cobre y arsénico), de la siguiente manera:

Cuando se emplea la madera como material de construcción, es necesario someterla a un tratamiento de preservación para prolongar su durabilidad frente a los efectos de los agentes ambientales, e impartirle resistencia contra el ataque de los insectos pulverizadores y hongos xilófagos. El método de preservación más empleado en la industria, consiste en impregnar la madera con mezclas de óxidos llamadas sales CCA (óxidos de cromo, cobre y arsénico), entre los cuales se encuentra el óxido crómico. Los iones activos en estos compuestos tienen efectos diferentes, el cromo actúa como agente fijador que proporciona a la madera propiedades repelentes al agua y reduce la pérdida de sustancias durante su envejecimiento y secado (30).

La madera está compuesta por tres polímeros: celulosa, hemicelulosa y lignina; esta última es el polímero orgánico más abundante en el mundo vegetal y es la única fibra no polisacárido que se conoce, proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera; las principales unidades aromáticas presentes en la estructura de la lignina son: p-hidroxifenil, guayacil y siringil, el acoplamiento aleatorizado de dichas unidades la hacen reactiva ante las sales CCA (óxidos de cromo, cobre y arsénico), formando complejos de tipo ésteres de cromato, que se enlazan covalentemente al anillo aromático de las unidades de guayacil de la lignina, formando de esta manera la cromolignina.

La química inorgánica de las sales CCA, se basa en la reacción de cromato con madera, produciendo la reducción del Cr^{6+} a Cr^{3+}



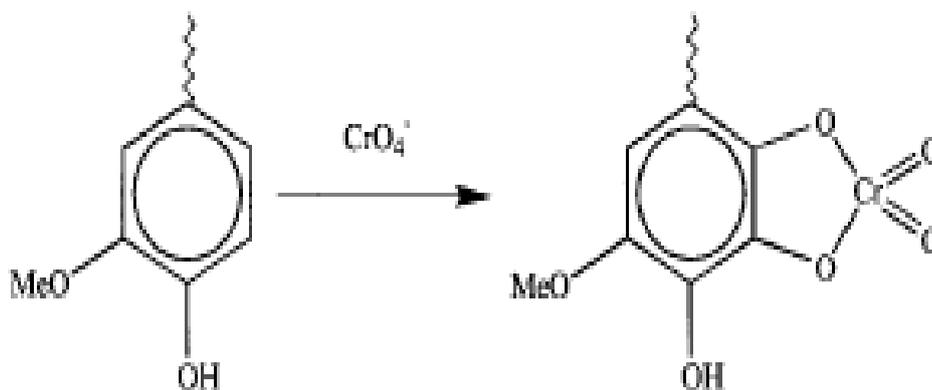
El dicromato de sodio o potasio reacciona con lignina que se polimeriza lentamente para producir un gel de color castaño, llamado **cromolignina**, las concentraciones normales son de 10% en peso de lignina, la velocidad de formación del gel se regula mediante temperatura y los tiempos son de 15 minutos a 1 o 2 horas.

Cuando se trata la madera con 5-10% de ácido crómico ($\text{H}_2\text{Cr}_2\text{O}$), presenta una superficie que es altamente resistente a la fotodegradación y repelente al agua, estos efectos se obtienen también, mediante el tratamiento de la madera con

dicromato de sodio o potasio, la reacción presenta una reducción del cromo pasando de estado de oxidación 6+ (tetrahedral) a 3+ (octahedral), debido a estos sitios de coordinación, el cromo forma complejos altamente insolubles con la lignina que componente esencial en la superficie de la madera, estos complejos son los que retardan la degradación fotoquímica (31); Ostmeyer y Pizzi A. et al. (1989)¹ han propuesto posibles mecanismos de reacción para la formación del complejo, como se muestra a continuación:

- i. Se tienen complejos de tipo ésteres de cromato enlazados covalentemente al anillo aromático de las unidades fenil propano (guayacil) de la lignina. La figura 13, muestra el tipo de reacción, en la que hay una sustitución electrofílica por parte del cromato hacía el anillo aromático, en medio ácido.

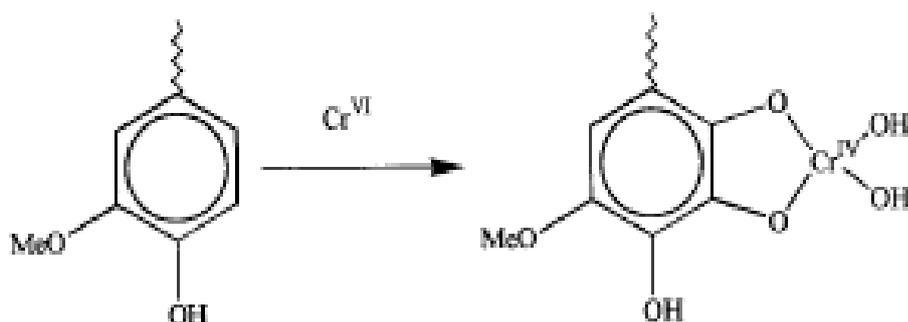
Figura 13. Reacción entre el guayacol y el cromato, propuesta por ¹Ostmeyer et al. (1989)(30).



¹Ostmeyer et al. (1989). Spectroscopic analysis of southern pine treated with chromated copper-arsenate II. Diffuse reflectance Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Drift) J.Chem.Technol. Vol 9, N° 1, pag 105-122.

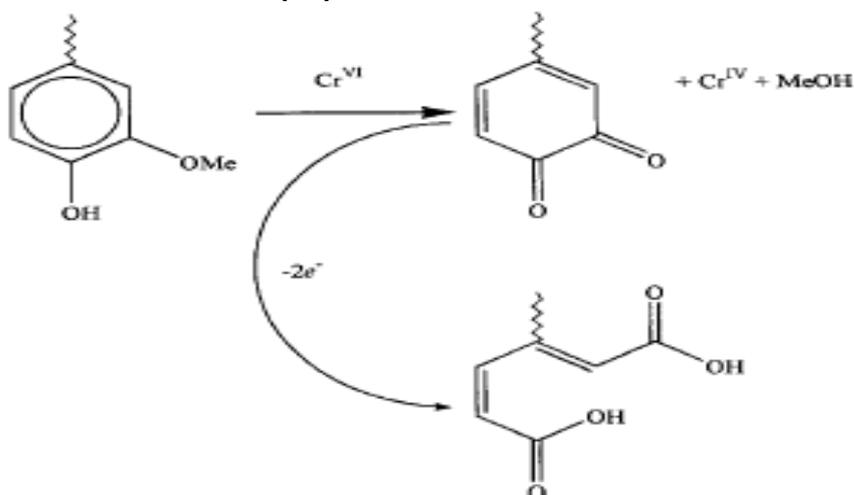
- ii. Como segundo postulado, se tienen los complejos de coordinación de cromato con los grupos hidroxilos y metoxilos de los anillos aromáticos de guayacol, ocurriendo un ataque oxidativo, donde se desplazan dos iones hidrogenión (H^+), como aparece en la figura 14.

Figura 14. Reacción entre el guayacol y el cromo. Propuesta por ¹Ostmeyer et al. (1989)(30).



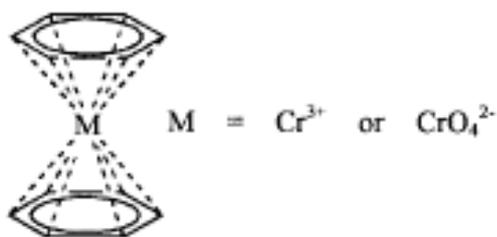
- iii. El producto obtenido anteriormente de cromo IV, es inestable, por tal razón, el tercer postulado, indica la formación de la o-quinona mediante la abstracción de dos electrones, del metal por los grupos hidroxilo y metoxilo del núcleo aromático de guayacol, esta o-quinona se oxida posteriormente, para la formación del ácido mucónico, la figura 15 muestra el mecanismo propuesto en medio básico.

Figura 15. Mecanismo propuesto para la formación de o-quinona y posterior ácido mucónico (30).



- iv. Como último postulado se tienen, complejos de tipo ferroceno, esta estructura es descartada por no cumplir la regla de los 18 electrones. La figura 16, muestra la estructura.

Figura 16. Estructura propuesta para complejo de tipo ferroceno (30).



Desafortunadamente, ninguna de las estructuras postuladas por Ostmeier y Pizzi A. et al. (1989)¹ se han podido confirmar; sin embargo, las características importantes son: la formación de un complejo de cromo en la superficie de la madera, dicho complejo es insoluble y presenta resistencia a la degradación fotoquímica; se ha demostrado que la superficie de madera tratada con ácido crómico presenta oxidación de celulosa produciendo CO₂ (descarboxilación), y la estabilización de lignina por la formación de complejos de cromo por medio de los grupos guayacol de la lignina.

Se ha encontrado también, que el ión cromo es muy efectivo como agente de refuerzo que ayuda a que los ligamentos establecidos entre partículas del suelo y las moléculas de lignina aumenten resistencia, por esta razón, la cromolignina se utiliza, como estabilizante en suelos de origen volcánico, naturaleza cloritica y suelos expansivos, en los cuales los métodos convencionales presentan dificultad y es muy cara su aplicación.

1.4.8 TECNICAS ESPECTROSCOPICAS

1.4.8.1 ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

La espectroscopía infrarroja es una técnica empleada principalmente en la elucidación aproximada de estructuras moleculares, aunque también se emplea con fines cuantitativos. Esta técnica se basa en las distintas absorciones de radiación infrarroja que presentan los distintos grupos funcionales que puede presentar una molécula: con el espectro infrarrojo se puede detectar fácilmente grupos funcionales en un compuesto tales como alcohol, amina, ácido, etc., y con un análisis detallado de éste y su comparación con otros espectros

catalogados, se puede en muchos casos elucidar la estructura de la molécula con aproximación.

La espectroscopía infrarroja por Transformada Rápida de Fourier o FIRST, es un tipo de espectroscopía vibracional, donde se analizan las vibraciones moleculares. Para comprender la espectroscopía Infrarroja, 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, las esferas comenzarán a oscilar, o vibrar de aquí para allá 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, como el de un colchón, 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 (32).

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. La luz infrarroja está en el mismo rango de frecuencia que la molécula en vibración. De modo que si irradiamos una molécula en vibración con luz infrarroja, absorberá aquellas frecuencias de la luz que sean exactamente iguales a las frecuencias de los distintos osciladores armónicos que constituyen dicha molécula. Cuando la luz es absorbida, los pequeños osciladores de la molécula seguirán vibrando a la misma frecuencia, pero dado que han absorbido la energía de la luz, tendrán una amplitud de vibración más grande. Esto significa que los "resortes" se estirarán más que antes de absorber la luz. La luz que no fue absorbida por ninguno de los osciladores de la molécula, es transmitida desde la muestra a un detector y una computadora la analizará y determinará las frecuencias que fueron absorbidas.

Antes, sólo era posible obtener buena información irradiando la molécula con una sola frecuencia de luz IR por vez. Esto llevaba mucho tiempo porque existe una gran cantidad de frecuencias y debían realizarse muchos barridos para

obtener un buen espectro. Pero ahora, gracias al sorprendente Algoritmo de la Transformada de Fourier, puede irradiarse una molécula con cada frecuencia de luz IR a la vez y obtener un espectro perfecto en sólo cuestión de 0.56 décimas de minutos, con más de 16 barridos.

1.4.8.2 ESPECTROFOTÓMETRO DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA RAPIDA DE FOURIER

1.4.8.3 Descripción

Se trata de un equipo analítico, totalmente controlado por ordenador, que permite registrar el espectro infrarrojo de muestras sólidas y líquidas con el fin de obtener información acerca de sus grupos funcionales. Es un aparato mono haz dotado de un interferómetro de Michelson y un convertidor analógico-digital de 20 bits que le confiere una alta sensibilidad. El aparato está formado por una bancada modular, una fuente IR, un divisor de haz de Ge/KBr, un láser de HeNe para auto alineación, un detector DTGS/KBr y un compartimiento de muestras. También dispone de una fuente de purga libre de agua y CO₂ así como de diversos accesorios para la preparación y medida de muestras (células de líquidos, troquel para pastillas de KBr, célula de espesor variable, etc.). También dispone de diversos programas específicos bajo entorno Windows para la asignación de bandas de absorción y cuantificación de las mismas.

1.4.8.4 Características técnicas

- Modelo: ATI MATTSON GEMINE
- Rango: 4000-400 cm⁻¹ (óptica de KBr)
- Resolución: mejor que 0,5 cm⁻¹
- Velocidad de barrido: 2,5 a 50 kHz
- Precisión: 0,01 cm⁻¹ a 2000 cm⁻¹ y < 0,1% en transmitancia.
- Relación Señal/Ruido: 5000:1 con resolución de 4 cm⁻¹

1.4.8.5 Aplicaciones

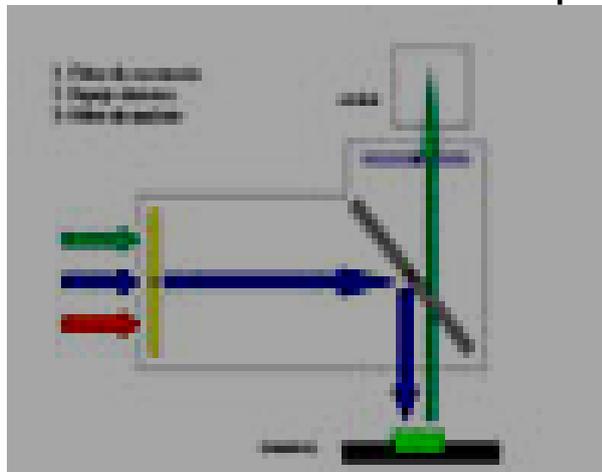
Este equipo tiene múltiples servicios, siendo la más importante la determinación cualitativa de los diferentes grupos funcionales de tipos de materiales, tales como bitumens modificados con polímeros, entre otros. También es de utilidad en el estudio del envejecimiento de ligantes asfálticos.

1.4.9 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.

Los colorantes fluorescentes utilizados para la tinción celular son detectados con ayuda del microscopio de fluorescencia. Este microscopio (ver figura 17), 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 (33).

Figura 17. Esquema del funcionamiento del microscopio de fluorescencia.



En la imagen se muestra el esquema de funcionamiento de un microscopio de epifluorescencia, en el que la luz incide sobre la preparación a través de las lentes del objetivo. Este microscopio, de gran poder de resolución tiene que tener objetivos de cuarzo para permitir el paso de la luz ultravioleta. En el esquema se sitúan los tres elementos característicos del microscopio de fluorescencia:

1. primer filtro de corte o filtro de excitación. Es el filtro que selecciona la luz de la longitud de onda incidente. En el esquema está seleccionando luz de longitud de onda entre 450 y 490 nm (azul).

2. espejo de ranuras ordenadas o espejo dicróico. Se trata de un espejo que tiene la propiedad de reflejar la luz de ciertas longitudes de onda y de dejar pasar otras. En este caso refleja luz de longitud de onda menos de 510 nm (por ello refleja la luz incidente azul) y deja pasar la luz de longitud de onda superior a 510 nm, dejando pasar la luz verde emitida por el fluorocromo presente en la muestra.

3. segundo filtro de corte o filtro de emisión. Es el filtro que selecciona la luz de longitud de onda fluorescente. En este caso deja pasar la luz de longitud de onda 520 a 560 nm.

En el esquema los filtros que se han indicado serían los que emplearíamos la fluorescencia asociada al isotiocianato de fluoresceína, molécula fluorescente ampliamente utilizada en microscopía de fluorescencia acoplada a anticuerpos

2. SECCION EXPERIMENTAL

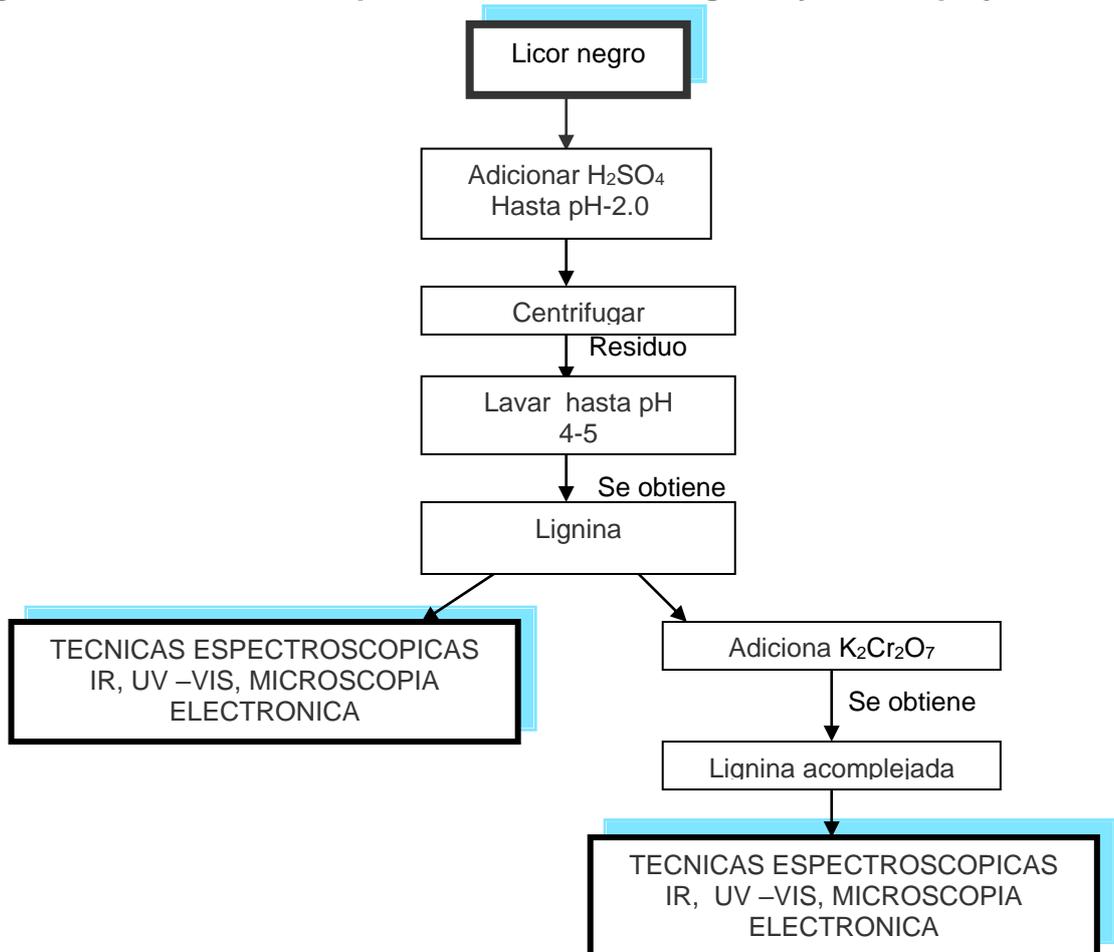
2.1 METODOLOGIA

Esta investigación se desarrolló en tres etapas descritas a continuación:

2.1.1 ETAPA 1: EXTRACCION DE LIGNINAS Y FORMACION DEL NUEVO MATERIAL.

Se toman alícuotas del licor negro, proporcionada por SMURFIT Cartón de Colombia, para realizar pruebas físicas y químicas tales como: turbidez, conductividad, sólidos totales, pH, solubilidad, entre otras; para conocer el grado de contaminación que presenta dicho material. Se hizo una extracción en medio ácido para obtener lignina. En la figura 18 se muestra el procedimiento.

Figura 18. Procedimiento para la extracción de lignina y su complejación.



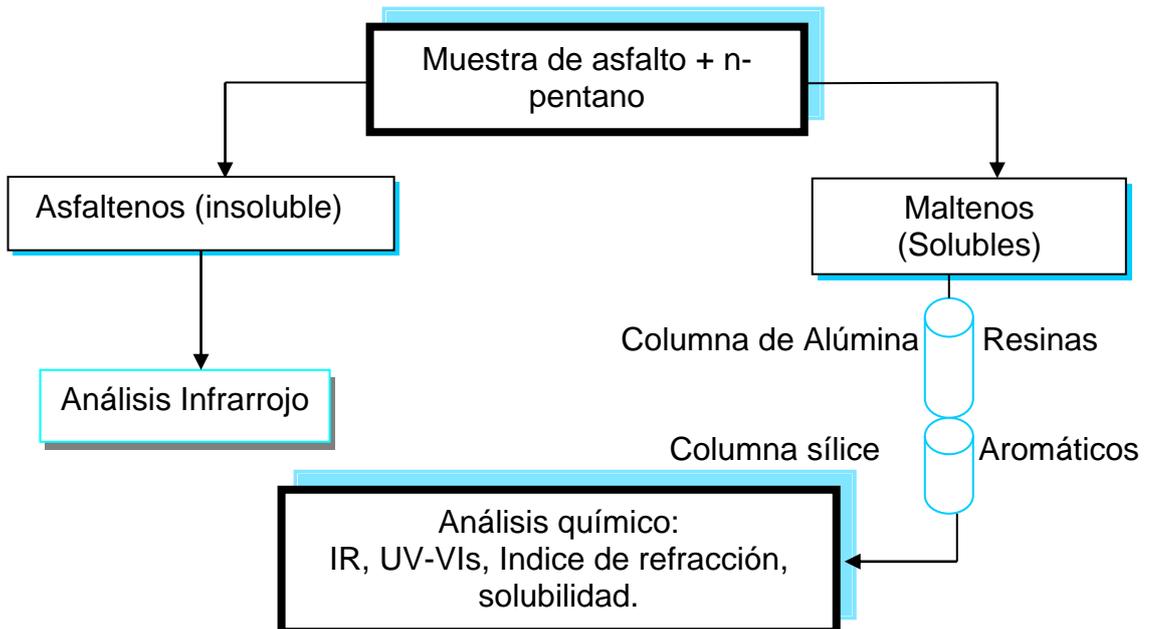
2.1.2 ETAPA 2: ESTUDIO DEL ASFALTO ORIGINAL

Se toman muestras representativas de asfalto original, 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, a las cuales se les realizan los procedimientos descritos a continuación:

NORMA ASTM D-2007 CON MATERIALES COMO ALUMINA Y SILICE (Anexo 1)

Para la separación de componentes del asfalto, mediante cromatografía de columna, se realiza un tratamiento químico, que consiste en la extracción de asfaltenos y maltenos con n-pentano, como se ilustra en la figura 19. Seguidamente, a las fracciones obtenidas se realizan pruebas de caracterización y mediante espectroscopia Infrarrojo y Uv-Vis se confirman los grupos funcionales de cada uno de los componentes del asfalto.

Figura 19. Tratamiento Químico efectuado a los asfaltos



PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS ASFALTOS

Se evalúan propiedades físicas al asfalto original, como son: penetración, viscosidad, ductilidad, densidad, punto de ablandamiento anillo y bola. Estos ensayos fueron realizados en el laboratorio de Suelos, Pavimentos y Materiales de Geotecnia, Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca.

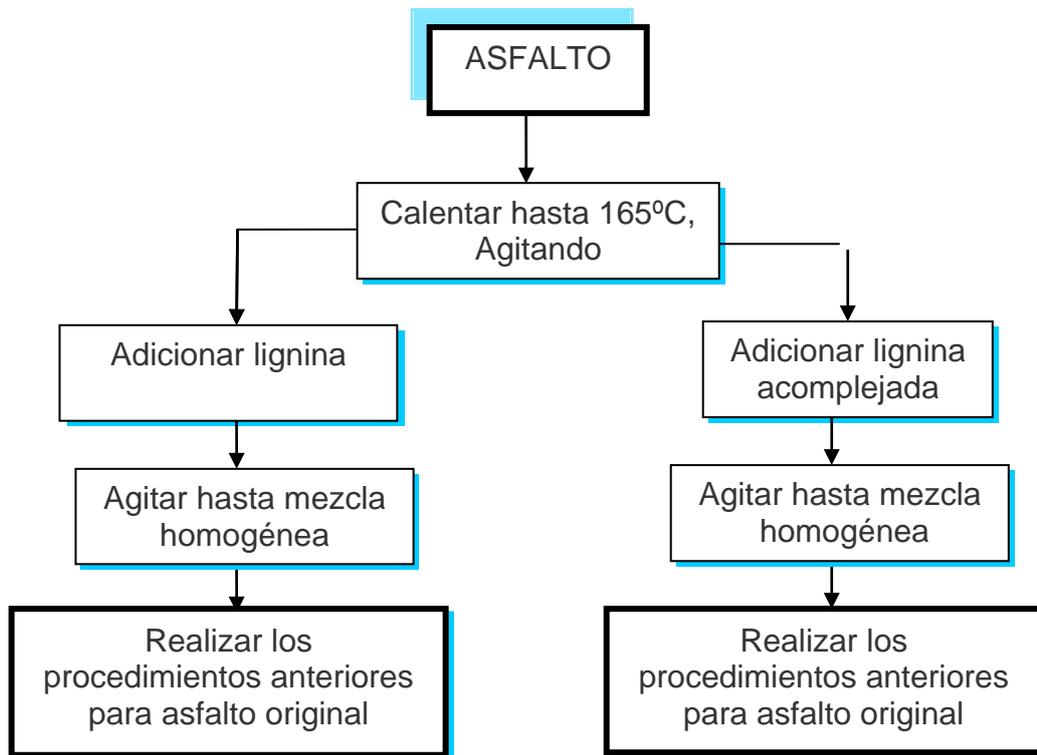
2.1.3 ETAPA 3: ESTUDIO DEL ASFALTO MODIFICADO

Esta etapa comprende dos partes:

- a) Lignina + asfalto b) Cromolignina + asfalto

Su procedimiento aparece descrito en la figura 20.

Figura 20. Procedimiento para la modificación del asfalto



La investigación se realizó en el Laboratorio de Química Organometálica de la Facultad de Ciencias Naturales Exactas y de la Educación, con la utilización alterna de los servicios del Laboratorio de Suelos, Pavimentos y Materiales de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, puesto que éstos laboratorios cuentan con las condiciones apropiadas tanto de personal idóneo como de equipos para el desarrollo de dicho proyecto.

2.2 MATERIALES E INSTRUMENTAL

2.2.1 REACTIVOS

En esta investigación se utilizaron los siguientes reactivos químicos:

- Ácido sulfúrico concentrado (grado analítico)
- n-Pentano (grado analítico)
- Acetona (99% pureza)
- Tolueno (grado analítico)
- Sílica gel (grado analítico)
- Hidróxido de sodio
- Permanganato de potasio
- Dicromato de potasio
- Bencidina
- Fenol
- Sulfato cúprico pentahidratado
- Acido acético
- Yoduro de metilo
- Hidróxido de potasio
- Formaldehído
- Etanol
- Cloruro férrico
- Acido clorhídrico concentrado
- Peroxido de hidrogeno
- Nitrato cérico
- Acido nítrico
- Anhídrido crómico
- Cloruro de zinc anhídrido
- Acido periódico
- Sodio metálico
- Sacarosa

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

También se emplean los siguientes materiales:

Muestras 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, licor negro proporcionado por la industria papelera SMURFIT Cartón de Colombia.

2.2.2 EQUIPOS

Los equipos utilizados para el desarrollo de este proyecto fueron:

- Espectrofotómetro GEMINI FTIR MATTSON (ATI). Resolución (4000-400 cm^{-1}). Laboratorio de Organometálica. Universidad del Cauca.
- Spectronic Génesis 5UV-VIS (200-1100nm). Laboratorio de Biología Celular y Molecular. Universidad del Cauca.
- Refractómetro ABBE MARK II. Reichert _ Jung. Laboratorio de Organometálica. Universidad del Cauca.
- Microscopio de Fluorescencia NIKON. Unidad de Microscopía Electrónica. Universidad del cauca.
- Sistema de Análisis de Imágenes LEICAN QWIN. Unidad de Microscopía Electrónica. Universidad del cauca.
- Plancha de calentamiento Corning, modelo PC-320. Laboratorio de Organometálica. Universidad del Cauca.
- Balanza Metter PJ-360, Delta Range. Laboratorio de Organometálica. Universidad del Cauca.
- Penetrómetro Humboldt con contador automático de tiempo, modelo H-1240 serie 105, especificación ASTM D-217.
- Aguja referencia J0311, J0626, J0175, J0323, J0181, J0582, J0720
- Baño de agua Soiltest At 152 (ELE-internacional), modelo 532003001401 serie 19915809611.
- Baño auxiliar de vidrio de 400mL de capacidad.
- Termómetro electrónico Hanna HI 9043, escala 50°C – 150°C, graduación 0.1°C.
- Horno Blue M, OV 490A-3, sensibilidad 0.1°C.
- Baño de vidrio de 800mL de capacidad, calentado con quemador de gas.
- Cronometro Casio, sensibilidad 0.01s.
- Anillos de bronce.
- Esferas de acero.
- Gulas de bronce.
- Soporte de bronce para dos anillos, cumple la norma respectiva, promedio 50.1°C.
- Reómetro programable rotacional Brookfield, norma ASTM D-4404, modelo DVIII, serie R46828.
- Termocelda Brookfield.
- Control de temperatura Brookfield, modelo Brookfield 106, serie A0248-4144.
- Sonda Brookfield SC4-27.

2.3 PARTE EXPERIMENTAL

2.3.1 PRUEBAS REALIZADAS AL LICOR NEGRO

Las pruebas realizadas a los diferentes materiales se hacen por triplicado. Se caracteriza el licor negro residual, utilizando los parámetros comunes en el tratamiento de aguas residuales, como son: pH, conductividad, turbidez, sólidos totales, además solubilidad y porcentaje de humedad.

- **TURBIDEZ**

Para esta prueba se utiliza un turbidímetro, inicialmente se coloca la muestra en un recipiente transparente, posteriormente se ubica en el receptáculo, tapándose evitando la entrada de luz del exterior, para finalmente realizar la medición.

- **CONDUCTIVIDAD Y pH**

Para realizar estas dos mediciones, primero se calibra el equipo con sus respectivos buffer, para finalmente realizar la medición, utilizando el mismo electrodo para pH-metro.

- **SÓLIDOS TOTALES**

Se toma una alícuota del licor negro de valor conocido en una cápsula de porcelana previamente calcinada a 500 °C y pesada, evaporar la muestra sobre baño maría; terminada la evaporación se lleva a la estufa a 100 °C hasta peso constante.

- **SOLUBILIDAD**

Para determinar la solubilidad del licor negro, se toman pequeñas muestras de esta sustancia en solventes tales como: ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, entre otros arrojando los resultados de la tabla de solubilidades, estos parámetros son útiles para poder aislar los diferentes componentes del licor negro posteriormente y así disminuir su grado de contaminación.

- **% HUMEDAD**

Se toma una cantidad determinada de licor negro y se deshidrata por medio de calentamiento y agitación hasta obtener una emulsión sin agua, seguidamente

se pesa y por medio de la diferencia de peso se determina el porcentaje de humedad.

- **INFRARROJO, UV-VISIBLE, MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA**

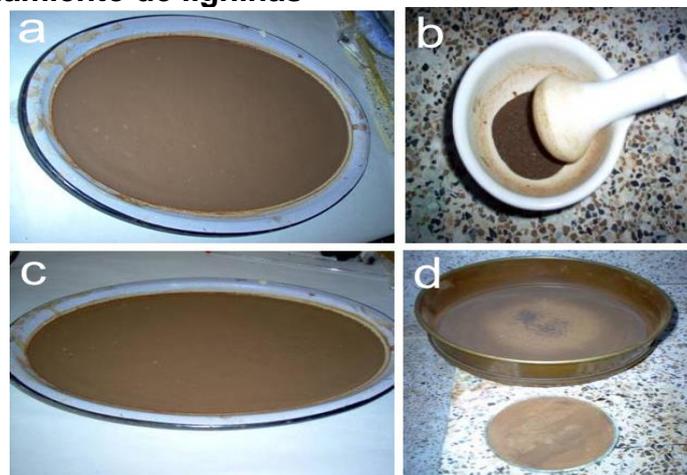
Para medir estos parámetros se utilizan los instrumentos necesarios para cada caso como lo son: un equipo de infrarrojo con Transformada Rápida de Fourier, el cual proporciona los espectros infrarrojos necesario para verificar la presencia de los grupos funcionales del licor negro; así como también un equipo de UV-Vis y un microscopio electrónico el cual proporciona microfotografías del licor negro para observar de una mejor manera su aspecto físico.

2.3.2 EXTRACCION DE LIGNINAS.

Aislamiento de ligninas: el licor residual del pulpeo (licor negro), se coloca en un beaker de 2 L con agitación; por medio de un embudo separador, se agrega gota a gota ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), manteniendo la agitación hasta que alcanzar un pH aproximadamente de 2, luego se deja en refrigeración, por medio de centrifugación se realiza varios lavados con agua destilada, hasta alcanzar un pH entre 4-5 (23).

Alcanzado este pH se decanta o centrifuga por ultima vez y se coloca la pasta final en delgadas capas sobre bandejas de metal para ser secadas en una estufa a temperatura de 105 °C, finalmente la lignina seca se pesa y macera para pasarla por tamiz de malla 100, quedando en estado de polvo muy fino. Como se muestra en la figura 21.

Figura 21. Aislamiento de ligninas



2.3.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACION PARA LA LIGNINA

- **CARACTERISTICAS DE SOLUBILIDAD**

De acuerdo al comportamiento de solubilidad del compuesto en diferentes solventes, se identifica sus propiedades ácidas, básicas o neutras.

- **PRUEBA DE IGNICION**

En un vidrio reloj se coloca unos cristales de la muestra, ésta se enciende y se observa la llama, si es fuliginosa (amarilla con desprendimiento de hollín) el compuesto es aromático, de lo contrario es alifático. Una llama azulada indica la presencia de oxígeno en la muestra.

- **FUSION CON SODIO**

Se colocan dos pedacitos de sodio en un tubo de ensayo completamente seco, se calienta el tubo hasta que el sodio funda ; cuando el sodio haya fundido, se retira la llama y se agrega aproximadamente 0.2 g del compuesto, de tal modo que caiga directamente sobre el sodio; se calienta fuertemente el tubo de nuevo al rojo y se tiene así durante 10 minutos, dejando enfriar el tubo hasta temperatura ambiente y luego se agrega 1 mL de etanol gota a gota agitando el residuo sólido con una varilla de vidrio para asegurarse que el sodio se destruya completamente. Finalmente, se agregan 10 mL de agua destilada, agitando la solución con una varilla. Pasar la solución a un erlenmeyer y lavar el tubo con 10 mL de agua destilada sacando todo el residuo negro que se pueda. Hervir el contenido del erlenmeyer durante 5 minutos y filtrar la solución caliente (34). Con la solución realizar las siguientes pruebas:

- **Prueba para nitrógeno:** tomar 3 mL de la solución obtenida de la fusión con sodio y con papel tornasol asegurarse de pH alcalino. Si no, agregar una solución al 20% de hidróxido de sodio hasta que esté alcalina. Agregar 0.2 g de sulfato de amonio ferroso sólido y luego hervir la solución durante 1 minuto. A la suspensión de hidróxidos ferroso y férrico en caliente, agregar gota a gota suficiente ácido sulfúrico al 25% para disolver los hidróxidos de hierro. Un color o suspensión azul brillante de azul de Prusia indica la presencia de nitrógeno en el compuesto original.

- **Prueba para azufre:** tomar una alícuota de la solución obtenida de la fusión con sodio, acidular con ácido acético, añadir 2 gotas de acetato de plomo, un precipitado carmelita o coloración oscura indica presencia de azufre(34).

- **ANALISIS CUALITATIVO DE COMPUESTOS FENOLICOS**

- **Prueba del ión férrico:** sobre placa blanca se colocan dos gotas de agua y dos gotas de etanol. A este sistema de solventes se adiciona 10 mg de la muestra, se agita la mezcla con una varilla de vidrio para una completa disolución, luego se adiciona una gota de solución acuosa (color amarillo claro) de cloruro férrico (FeCl_3) al 2.5%, se agita y si se observa la formación de una coloración, es resultado positivo para fenoles (35).

- **ANALISIS CUALITATIVO PARA GRUPOS HIDROXILOS**

- **Prueba de nitrato cérico:** a 5 gotas del reactivo nitrato cérico en un tubo de ensayo, adicionar 5 mg de la muestra, se agitan los componentes con una varilla de vidrio y si se observa un precipitado de color café, indica la presencia de fenoles (35).

- **Prueba de Lucas (HCl/ZnCl_2):** se coloca 10 mg de la muestra en un tubo de ensayo pequeño y adicionar 10 gotas del reactivo de Lucas. Se agita con varilla de vidrio y se deja la solución en reposo, si se observa turbidez en corto tiempo la prueba es positiva.

- **ANALISIS CUALITATIVO PARA AROMATICOS**

- **Prueba de cloruro de aluminio-cloroformo:** en un tubo de ensayo seco, colocar 0.1 g de AlCl_3 anhidro, calentar el fondo del tubo con un mechero de tal manera que el AlCl_3 se sublime. Mientras que el tubo se enfría preparar una solución de 0.1 g de muestra en 0.5 mL de CHCl_3 , adicionar esta solución sobre las paredes del tubo que contiene cloruro de aluminio. Los compuestos aromáticos monocíclicos dan un color anaranjado o rojo, los compuestos aromáticos bicíclicos dan color azul, los compuestos aromáticos más complejos dan color verde y los compuestos no aromáticos que contienen bromo dan colores amarillos (35).

2.4 PREPARACION DE CROMOLIGNINA

A una cantidad conocida de lignina se adiciona el 10% en peso de dicromato de potasio ($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$), estos dos sólidos se maceran hasta quedar bien pulverizados, se adiciona gota a gota solución de hidróxido de amonio concentrado, hasta alcanzar una buena solubilidad de los compuestos, luego se calienta la muestra a 60 °C suavemente por 15 minutos hasta alcanzar la formación de un gel de color café claro, se deja secar a temperatura ambiente,

finalmente se macera para luego pasarla por tamiz malla 100, para obtener un polvo muy fino.

2.4.1 PRUEBAS DE CARACTERIZACION PARA CROMOLIGNINA

Se realizaron las pruebas descritas anteriormente (sección 2.3.3), para la caracterización de lignina, obteniéndose los mismos resultados.

2.5 PRUEBAS REALIZADAS AL ASFALTO ORIGINAL

2.5.1 PRUEBAS INGIENERILES

- **Ensayo de Penetración (Norma I.N.V. E – 706) (Anexo 2)**

Se utiliza este ensayo para la clasificación de los asfaltos. Este es un método antiguo y empírico que consiste en:

Calentar un recipiente con cemento asfáltico en baño María a una temperatura de 25 °C controlada. Se apoya una aguja normalizada, de 100 g sobre la superficie del cemento asfáltico durante 5 segundos. La penetración es la longitud que la aguja alcanza en el cemento asfáltico (unidades de medida 0.1 mm) (16).

- **Ensayo de Viscosidad a 60 °C (Norma I.N.V. E – 716) (Anexo 3)**

Con esta prueba se clasifica el cemento. Consiste en hacer pasar hacia arriba el asfalto dentro de un tubo capilar bajo condiciones controladas de vacío y temperatura, el resultado se calcula de acuerdo al tiempo que tarda en pasar el asfalto de un punto a otro dentro del tubo, este tiempo se multiplica por una constante del equipo usado y la unidad que se maneja es una fuerza de 1 g/cm² y de acuerdo con la viscosidad que presente se clasifican los asfaltos.

- **Ensayo Punto de Ablandamiento (Norma I.N.V. E – 712) (Anexo 4)**

Los asfaltos de diferentes tipos reblandecen a temperaturas diferentes. El punto de reblandecimiento se determina usualmente por el método de ensayo arbitrario de anillo y bola. Aunque este ensayo no se incluye en las especificaciones para los asfaltos de pavimentación, se emplea frecuentemente para caracterizar los materiales más duros empleados en otras aplicaciones e indica la temperatura en la cual los asfaltos se hacen fluidos. El ensayo consiste en:

Llenar de asfalto fundido un anillo de latón de dimensiones normalizadas. La muestra se suspende en un baño de agua y sobre el centro de la muestra se sitúa una bola de acero de dimensiones y pesos especificados. A continuación se calienta el baño a una velocidad determinada. Se anota la temperatura en la cual la bola de acero toca el fondo del vaso de cristal. Esta temperatura se denomina punto de ablandamiento del asfalto.

- **Ensayo Ductilidad a 25 °C (Norma I.N.V. E – 702) (Anexo 5)**

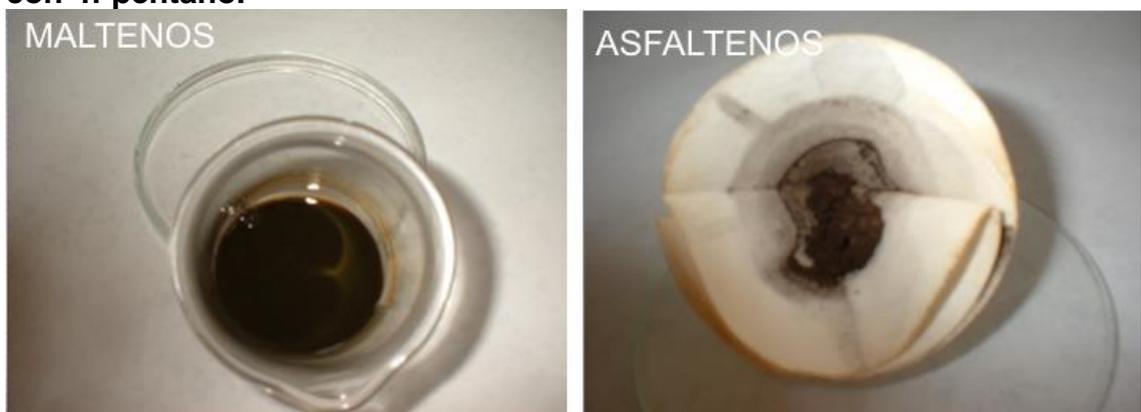
Este ensayo mide el alargamiento que presenta el asfalto sin romperse, la longitud del hilo de material se mide cuando se corta en cm. Este ensayo además de indicarnos el tipo de asfalto nos da la edad del mismo; ya que si se rompe a valores menores a los establecidos nos indica que es un asfalto viejo y que ha perdido sus propiedades, provocando grietas y fisuramiento en la capa asfáltica.

2.5.2 SEPARACION DE LOS COMPONENTES DEL ASFALTO

- **SEPARACION DE MALTENOS Y ASFALTENOS**

La separación del asfalto original se lleva a cabo tomando 1 g de muestra, a la cual se adicionan 25 mL de n-pentano, n-hexano y/o n-heptano y se deja en reposo la mezcla, durante cuatro horas en la oscuridad, con el fin de separar los asfaltenos de los maltenos. Transcurrido este tiempo se filtra por gravedad la mezcla obteniendo dos partes: soluble e insoluble (maltenos y asfaltenos), como se muestra en la figura 22.

Figura 22 Separación de maltenos y asfaltenos mediante precipitación con n-pentano.



- **SEPARACION DE LOS COMPONENTES MALTENICOS**

La separación se realiza por medio de cromatografía líquida en columna, como se describe a continuación:

Se colocan dos columnas, la columna 1 sobre la columna 2 como se muestra en la figura 23 y se humeden mediante la adición de n-pentano.

- **Columna 1:** se empaqueta empleando aproximadamente 20 g de alúmina previamente tarada, se deja correr una cantidad considerable de n-pentano, posteriormente se adiciona la parte soluble obtenida del filtrado, quedando retenidas las resinas y eluye la solución que contiene componentes aromáticos y saturados.
- **Columna 2:** se empaqueta empleando aproximadamente 10 g de sílica gel, se deja correr una cantidad de n-pentano, y luego se deja pasar la solución que contiene los componentes aromáticos y saturados quedando retenidos los primeros y eluyendo los saturados y el n-pentano.

Esta última solución se somete a una destilación simple para poder separar los componentes saturados del solvente, quedando los primeros en el balón, para posteriormente ser cuantificados, al igual que las resinas, aromáticos y asfaltenos.

Figura 23. Separación de los componentes malténicos.



2.5.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACION PARA LAS FRACCIONES OBTENIDAS DE LOS MALTENOS

- **ANÁLISIS CUALITATIVO DE COMPUESTOS SATURADO**

La primera fracción obtenida de la cromatografía de columna, corresponde a la parafinas o saturados, se le practican pruebas con el fin de caracterizarlas y verificar la presencia de su principal grupo funcional.

- **Prueba de Baeyer:** a 2 mL de agua, de etanol o de acetona, se le añaden 5 mL de la fracción parafínica, enseguida se añade gota a gota una solución de permanganato de potasio (KMnO_4) al 2% agitando, hasta que persista el color púrpura del permanganato. Si hay presencia de enlaces etilénicos o acetilénicos, el permanganato de potasio (KMnO_4) se decolora (35).

- **Pruebas de solubilidad con ácidos y con bases fuertes:** a un volumen igual al de la prueba anterior se le adicionan 2 mL de ácido sulfúrico concentrado (H_2SO_4), con el fin de probar 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 amoniacó (NH_3), ácido nítrico (HNO_3), hidróxido de sodio (NaOH), entre otros (36). Para estas pruebas se tomaron como blancos parafina analítica y parafina comercial. Finalmente a las fracciones obtenidas se les realiza un análisis espectroscópico (FTIR y UV-Vis) para caracterizar y encontrar los grupos funcionales presentes en dicha fracción.

- **ANÁLISIS CUALITATIVO DE RESINAS**

Las resinas se encuentran retenidas en la columna que contiene alúmina, éstas son extraídas con una mezcla de Tolueno/Acetona en relación 1:1, el producto extraído se seca y se pesa, posteriormente se le efectúan las pruebas de identificación de núcleos, para determinar la presencia de ácidos cresílicos.

- **Reacción de L”Rosen para identificación de aromáticos:** a 1 mL de muestra se adicionan 3 mL de hidróxido de sodio (NaOH) 6N. La formación de un precipitado de color blanco en la base acuosa indica que se ha formado la sal del fenol. 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 (36).

- **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 sílica gel se consigue mediante la adición de Tolueno. La caracterización e identificación de núcleos se realiza mediante la aplicación de las siguientes pruebas.

- **Determinación de nitrógeno mediante la adición de Bencidina y Sulfato de Cobre:** a 3 mL de la muestra es acidificada con ácido acético; luego se añaden dos gotas solución Bencidina al 1% recién preparada en ácido acético al 50% y se agita. Posteriormente se adiciona una gota de Sulfato de cobre al 1%, la formación de un precipitado azul indica la presencia de nitrógeno en la muestra.

- **Reacción de Hoffman:** se calienta 2 mL de muestra suavemente, luego se adiciona 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 pasta indica la presencia de anillos piridínicos (36, 37). La presencia de éstos grupos funcionales se confirma con análisis espectroscópicos FTIR y UV-Vis.

- **ESPECTRO IR Y UV-VISIBLE**

Se les practica espectroscopia Infrarroja a los componentes aromáticos, saturados y resinas para determinar las bandas características de los grupos funcionales, también se les practica espectroscopia UV-Visible para identificar las transiciones electrónicas realizadas por dichos grupos funcionales.

2.6 MODIFICACIÓN DE ASFALTO

Una cantidad conocida de asfalto se calienta manteniendo la temperatura entre 140-160 °C, se adiciona lentamente con agitación constante porcentajes del polímero (lignina ó cromolignina), que varía 0.5, 1.0 y 3% en peso, manteniéndose la temperatura y agitación por más de 30 minutos hasta alcanzar una mezcla totalmente homogénea, como se muestra en la figura 24.

Figura 24. Modificación del asfalto



2.6.1 PRUEBAS INGIENERILES DEL ASFALTO MODIFICADO

Se realizaron las mismas pruebas descritas en el estudio del asfalto original (sección 2.5.1).

2.6.2 SEPARACION DE LOS COMPONENTES DEL ASFALTO

La separación del asfalto modificado (lignina y cromolignina), se llevó a cabo de la misma forma que para el asfalto original (sección 2.5.1), se tienen en cuenta los mejores resultados de cada modificación, para análisis físicos y químicos y así comprobar sus beneficios como ligante.

2.6.3 PRUEBAS DE CARACTERIZACION PARA LAS FRACCIONES OBTENIDAS DE LOS MALTENOS

Se realizaron las mismas pruebas descritas en el estudio del asfalto original (sección 2.5.3).

ESPECTRO IR Y UV-VISIBLE

Se toman el espectro Infrarrojo a los componentes aromáticos, saturados y resinas para determinar las bandas características de los grupos funcionales, además se toman los espectros UV-Visibles de dichos componentes para confirmar la presencia de grupos funcionales.

2.6.4 ALMACENAMIENTO DEL ASFALTO MODIFICADO

Los asfaltos modificados se someten a un estudio de almacenamiento como se describe en anexo 6, para conocer su comportamiento bajo dichas circunstancias. Se guarda una cantidad conocida de asfalto en un recipiente hermético y se somete a calentamiento durante cinco días controlando la temperatura a 165 °C, posteriormente se realizan las pruebas descritas anteriormente para el asfalto original como son: pruebas ingenieriles, SARA, espectros IR, UV-Vis y microscopia de fluorescencia.

2.6.5 ENSAYO PARA SIMULAR EL ENVEJECIMIENTO DEL CEMENTO ASFÁLTICO MODIFICADO.

Ensayo de película delgada (TFO) (Anexo 7)

El método se utiliza para simular en el laboratorio, las condiciones que se producen cuando se aumenta la consistencia del asfalto, durante las operaciones de mezclado en planta, permitiendo medir el envejecimiento que sufre el cemento asfáltico durante esta operación. El ensayo consiste en colocar durante 5 horas, una película de asfalto de 3 mm de espesor en una cacerola de acero, dentro de un horno giratorio que se encuentra a una temperatura de 163 °C.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 ANÁLISIS PRELIMINAR DE LA EXTRACCIÓN DE LIGNINA

3.1.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL LICOR NEGRO

El licor negro es un efluente líquido del proceso de pulpeo de la pasta de celulosa, este representa una gran carga contaminante que debe ser tratada y para ello hay que tener en cuenta una serie de parámetros para desactivarlo como residuo.

El licor negro procedente de industria SMURFIT cartón de Colombia, presenta características físicas y químicas desfavorables para el medio ambiente tales como: un elevado pH, gran carga orgánica y alta turbidez como se muestra en la Tabla 2; por esta razón es muy importante tratar de recuperar algunos de sus componentes, entre ellos la lignina ya que este es un subproducto útil, principal componente del licor negro.

Tabla 2. Análisis físicos y químicos del licor residual.

PROPIEDADES	CARACTERÍSTICAS
Estado	Líquido
Color	Negro
Densidad (g/mL)	1.098
Índice de Refracción	1.3323 a 26.5°C
pH	13.18
Conductividad (mS/cm)	316 a 21.5°C
Turbidez (NTU)	226.3
% Sólidos Totales	10.4

Para que el licor negro pueda ser vertido a las efluentes hídricas debe presentar un pH entre 4 y 9, sin embargo, el licor tratado presenta un pH muy alto de 13.18 perjudicando el medio ambiente, flora y fauna. Cuando el pH es básico tiene sólidos disueltos, si se acidifica se tendrán sólidos sedimentables, este es un parámetro importante cuando se quieren precipitar algunos de sus componentes; al comparar las propiedades físicas del licor negro con las del agua pura, no se observa mucha diferencia en cuanto a densidad, índice de refracción y estado físico; pero presenta diferencias notables en el color; cuando se vierte el licor negro al agua esta se torna desagradable en cuanto a su olor y color, perjudicando la fauna acuática. En cuanto a la conductividad, turbidez los valores son mayores por lo establecido en la norma; además los sólidos totales representan la cantidad de material sólido disuelto en dicho material esta cantidad no debe excederse de 100%, cumpliéndose esta norma ya que experimentalmente fue 10.4%.

Otro parámetro importante es la solubilidad en solventes orgánicos e inorgánicos, como se muestra en la tabla 3; el licor negro es insoluble en la mayoría de los ácidos al igual que en solventes orgánicos y bases, se disuelve lentamente en agua; todas estas solubilidades se tienen en cuenta posteriormente para extraer la lignina.

Tabla 3. Solubilidad del licor negro

Solubilidad del Licor Negro	
Solvente	Observaciones
Agua	Disuelve lentamente
HCl	Formación de película
NH ₄ OH	Insoluble
Tolueno	Insoluble
Benceno	Insoluble
HNO ₃	Formación de película
AcAc	Insoluble
H ₂ SO ₄	Insoluble
NaOH	Insoluble

3.1.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA EL LICOR NEGRO

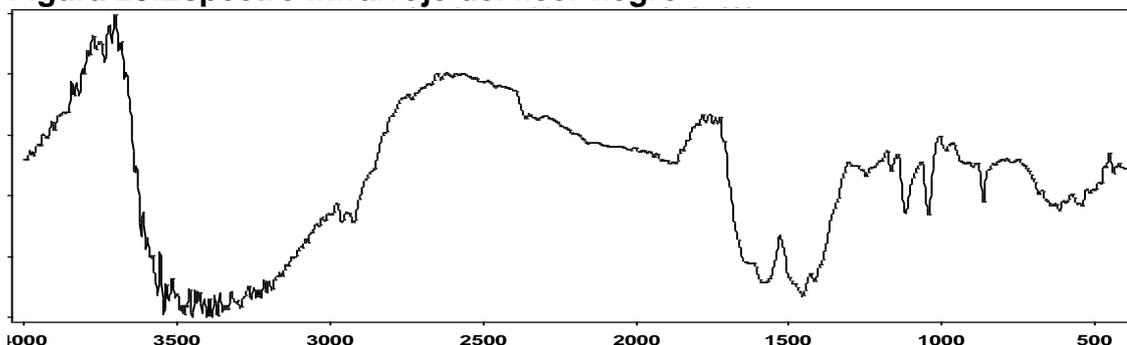
En la tabla 4, se presentan los grupos funcionales característicos de los componentes principales del licor negro.

Tabla 4. Bandas características del espectro infrarrojo del licor negro

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3500-3000	3750-3000	Elongaciones –OH alifáticos y aromáticos
1558	1500-1675	Tensión C=C aromáticos Tensión C=N
1457	1475-1300 1500-1300	Deformación C-H alifáticos y aromáticos
1420	1440-1395	Deformación C-O-H en el plano
1043	1075-1020	Tensión asimetría C-O-C éteres aril alquílicos
912	1275-960	Bandas de enlaces C-C y C-O

En la Figura 25, se presenta el espectro infrarrojo (huella dactilar) del licor negro, cuyas bandas pertenecen a los diferentes grupos funcionales presentes en este compuesto.

Figura 25. Espectro Infrarrojo del licor negro



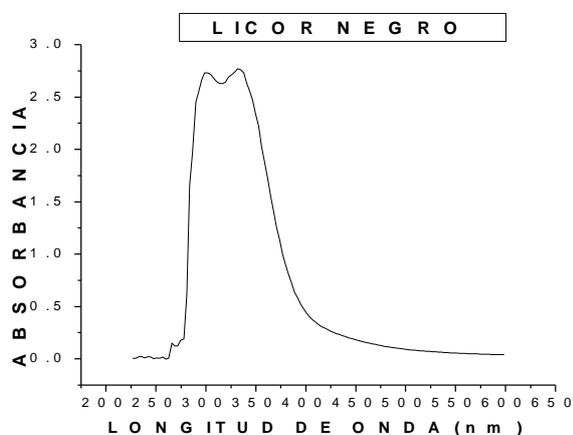
Los grupos más sobresalientes en este espectro son los grupos hidroxilos, alifáticos y aromáticos, se observan elongaciones de grupos -OH pertenecientes a la gran cantidad de grupos aromáticos que hay en el licor negro, de la misma forma indica la presencia de dobles enlaces carbono-carbono de grupos aromáticos y tensión carbono-nitrógeno. Las bandas presentes a 1457 cm^{-1} y 1420 cm^{-1} confirman la presencia de grupos aromáticos por deformaciones de C-H y C-O-H; además se puede observar la presencia de grupos éteres aril alquílicos debido a una banda presente 1043 cm^{-1} .

3.1.3 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE PARA EL ESTUDIO DE LICOR NEGRO

Aunque parezca de utilización limitada para la determinación estructural, la espectroscopia UV-Visible se muestra muy útil para el estudio de sistemas diénicos conjugados en productos naturales, en compuestos carbonílicos α,β -insaturados entre otros habiéndose establecido fórmulas empíricas que permiten determinar la longitud de onda máxima en función de la estructura.

En la Figura 26, se muestra el espectro UV-Vis para el licor negro, en el cual se observan dos bandas características a 300 y 350 nm; la primera indica la presencia de cromóforo de carbonilo ya que aparece una banda R en la región del ultravioleta cercano (270-300 nm). La banda R es débil y resulta de la transición prohibida de un electrón n retenido débilmente al orbital π^* , es decir, el orbital mas bajo, sin ocupar del grupo carbonilo.

Figura 26. Espectro ultravioleta del licor negro



La banda presente a 350 nm indica la presencia de cromóforo de aldehídos α , β -insaturados, las bandas R ocurren en la región de 350-370 nm, dicha longitud de onda se debe posiblemente a la presencia de ácidos α , β -insaturados; además de un cromóforo de azocompuestos ya que el grupo azo tiene dos enlaces σ sustituidos por dos pares solos de electrones ($-N=N-$). La transición $\pi \rightarrow \pi^*$ se presenta en el ultravioleta lejano (al vacío). La banda $n \rightarrow n^*$ aparece cerca de 350 nm con una baja intensidad a esta longitud de onda también se encuentra grupos con enlace múltiple de azufre debido a que los compuestos que contienen el grupo $C=S$ manifiestan bandas intensas en la región de 250-320 nm, lo cual probablemente se origina de las transiciones $\pi \rightarrow \pi^*$ y $n \rightarrow \sigma^*$ en el grupo $C=S$.

De esta forma se confirma la presencia de C, O, H, S en el licor negro por medio del espectro Ultravioleta Visible.

3.2 AISLAMIENTO Y RENDIMIENTO DE LIGNINAS

El licor negro presenta una carga oxidante muy alta, dicha carga se presenta principalmente por la materia orgánica, como fibras muy cortas suspendidas en el licor, celulosa degradada, hemicelulosas, carbohidratos; una fuente muy importante son las ligninas. La recuperación de las ligninas de los licores de cocción, ha sido muy útil a nivel industrial, para darle un aprovechamiento a las mismas y para disminuir la carga de efluentes líquidos a tratar, esto para beneficio económico y ambiental.

Parte de los sólidos se pueden separar por filtración, en su mayoría son materiales fibrosos que pueden separarse por filtros de vacío. Si se recuperan

las ligninas, el problema de los sólidos se vuelve menos complicado y quizás no sean necesarios sistemas de sedimentación o de floculantes para disminuir la carga de sólidos. El mayor contenido de licor negro es agua, 60-70%, entre los demás componentes se tiene que 30-45% corresponde a la lignina.

La recuperación de las ligninas soluciona el problema del tratamiento del licor negro, ya que se elimina la carga de sólidos, obteniendo un licor muy básico que al final de los lavados se desecha con un pH adecuado, se elimina carga orgánica y el desecho que inicialmente era turbio, negro, con mal olor; después de esta etapa resulta en un efluente claro, inodoro y transparente.

La extracción de ligninas del licor por precipitación con ácido sulfúrico, es un proceso sencillo, que requiere únicamente agitación y que puede ser más efectivo y rápido, por centrifugación que por decantación. El líquido eliminado es transparente y claro, además alcanza el pH establecido por la ley 4-9 para ser vertido a las fuentes hídricas; por esta razón se realizó el aislamiento de las ligninas, utilizando ácido sulfúrico concentrado ya que a un pH bajo estas precipitan; pero se debe considerar que aún estando en medio ácido $\text{pH} \approx 2$, hay un porcentaje de lignina que permanece soluble. Además durante la sedimentación de las partículas de lignina que han precipitado del licor, algunas de ellas seguirán en el seno del líquido suspendidas ya que la decantación se presenta como una de las fuentes de pérdida de lignina. Tomando en cuenta los factores que influyen negativamente en la separación de las ligninas se puede observar la cantidad obtenida y el rendimiento de lignina en la Tabla 5.

Tabla 5. Rendimiento de lignina aislada.

Dato	Valor
Masa de lignina presente en el licor (100 mL)	8.46
Masa de lignina aislada (Base seca)	3.8
Rendimiento (Base seca)	44.92%

Aunque algunos autores citan rendimientos de casi 90% para esta misma etapa, en este trabajo se obtuvo un porcentaje menor debido a los factores citados anteriormente que influyen en la pérdida de lignina, así como, el hecho de que provienen de distintas maderas de donde se obtiene el licor.

Las ligninas aisladas y secas, se dispusieron para su caracterización; presentando color café oscuro, semejante al café molido, que en estado sólido y seco se resquebrajan, observándose semejanza al barro mientras se evapora el agua remanente, como se muestra en el desarrollo experimental.

3.2.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS LIGNINAS

Al realizar la síntesis de un compuesto orgánico, se debe realizar una serie de pruebas de caracterización, con el fin de verificar que se trata de dicho compuesto; por esta razón se identificaron las propiedades físicas de la lignina extraída del licor negro, presentadas en la tabla 6.

Tabla 6: Propiedades físicas y solubilidades de la lignina

PROPIEDADES FÍSICAS LIGNINA			
Estado		Sólido	
Color		Café	
Olor		Inodoro	
Densidad		1.3068 a 25 °C	
Índice de Refracción		1.5580 a 25 °C	
Punto de descomposición		224.6 °C	
SOLUBILIDAD			
Agua	Medio básico NaOH, NH ₄ OH	Medio ácido HCl, H ₂ SO ₄	Solventes Organicos Eter, Etanol, Formol
Insoluble	Soluble	Insoluble	Insoluble

El comportamiento de solubilidad presentado por la lignina, indica si ésta tiene propiedades ácidas, básicas o neutras. Los compuestos que presentan propiedades de ácidos débiles, son solubles en hidróxido de sodio (NaOH 5%), la lignina debido al contenido de grupos fenoles de alto peso molecular, es soluble en esta base e insoluble en agua.

Para poder identificar grupos funcionales e impurezas en la lignina extraída, se tiene en cuenta los resultados presentes en la tabla 7.

Tabla 7. Resultados de pruebas de caracterización de la lignina.

PRUEBA	RESULTADO
Ignición	llama fuliginosa y azulada
Fusión con sodio	Negativo (N, S, halógenos)
Fenoles	Positiva
Aromáticos	Positiva

La prueba de ignición, permite diferenciar compuestos alifáticos de aromáticos, la lignina muestra una llama fuliginosa y azulada indicando la presencia de aromáticos y oxígenos; el resultado negativo de la prueba de fusión con sodio, indica que no queda azufre remanente del proceso de extracción con ácido sulfúrico (H₂SO₄); las pruebas realizadas para fenoles y aromáticos comprueban la presencia de éstos grupos funcionales en la molécula de lignina.

3.2.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA EL ESTUDIO DE LIGNINA

La lignina es una molécula compleja, compuesta por diferentes grupos funcionales, los que se pueden identificar por medio del espectro infrarrojo presentado en la figura 27, además los valores de longitud de onda de las señales presentadas en la Tabla 8, ayudan a confirmar las características y propiedades de este compuesto.

Figura 27. Espectro Infrarrojo de la lignina

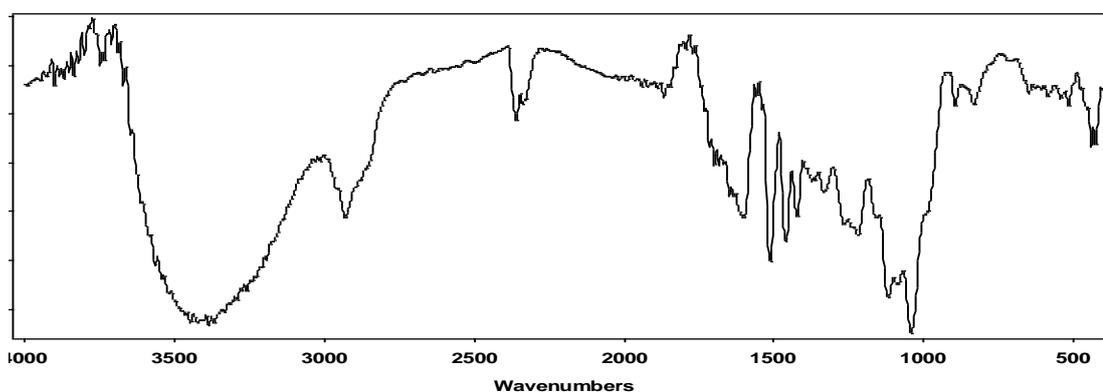


Tabla 8. Bandas de absorción infrarroja de importancia encontradas en la lignina.

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3554-3213	3750-3000	Elongaciones –OH alifáticos y aromáticos
2931	2940-2820	Elongaciones –CH grupos metilos y metileno
1601	1605-1600	Vibraciones de anillo aromático
1508	1515-1505	Tensión C=C aromáticos
1328	1330-1325	Emisiones del anillo siringila
1278	1272-1270	Emisiones del anillo guaiacila
1119	1250-1050	Tensión asimetría C-O-C éteres aril alquílicos
1042	1085-1030	Absorción C-O-C éteres aril alquílicos
896-832	830-800 890-870	Deformación de C-H aromático fuera del plano 1,2,4-trisustituídos

Se presenta una señal pronunciada cerca de 3500 cm⁻¹, correspondiente a los grupos hidroxilo alifático y/o fenólicos, característicos de las ligninas. Una señal importante es la de los metilos, principalmente de los grupos metoxi de las

estructuras guayacila y siringila que se presentan en la figura 11, sección 1.4.5.

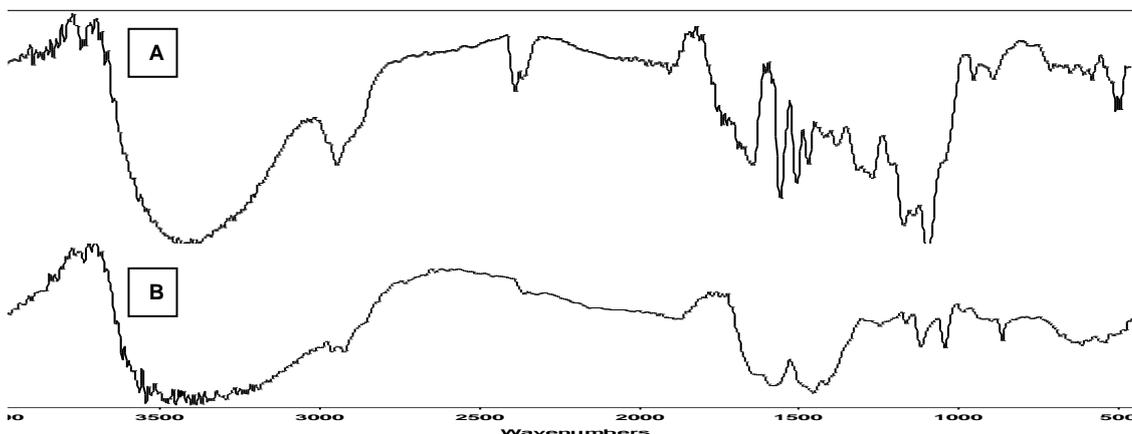
La señal mostrada para las elongaciones del grupo carbonilo es un tanto débil, indicando una reducida presencia de ellos; las bandas a 1601 cm^{-1} , indican la presencia de grupos aromáticos; otras señales de gran importancia, son las emitidas por las unidades guayacila y siringila, cuyas bandas se presentan a 1278 y 1328 cm^{-1} respectivamente; siendo la primera, mas pronunciada que la segunda; según Fangel *et al.*(1984)², en maderas duras, estos grupos se encuentran en una proporción uno a uno (1:1) y en algunos casos las unidades de guayacila representan hasta un 60 %.

Éste último parece ser el caso de la lignina extraída. La polimerización se da en su mayoría por uniones etéricas, esto se nota en las importantes señales mostradas cerca de 1000 cm^{-1} , donde existen otros enlaces posibles en la polimerización.

3.2.2.1 Comparación de espectros Infrarrojos entre el licor negro y la lignina extraída.

Teniendo en cuenta que la lignina proviene del licor negro, es de esperar que sus espectros infrarrojos tengan gran relación; esto se puede observar en la figura 28.

Figura 28 Comparación de espectro Infrarrojo del la lignina (A) y licor negro (B)



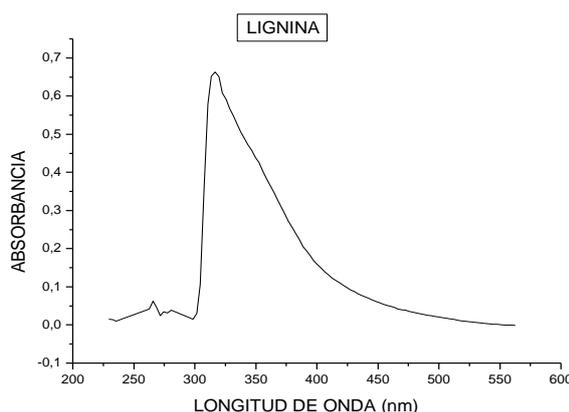
² Fenegél, D; Weneger, G. 1984. Wood: Chemistry, ultraestructure, reactions. Walter de Gruyter, New York.

Los espectros tienen bandas características de grupos $-\text{OH}$, $-\text{CH}$, $-\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{O}-\text{C}$, entre otras. La banda correspondiente a elongaciones de grupos $-\text{OH}$ alifáticos y aromáticos presentada a $3500\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ para el licor negro es mas ancha que la presentada a $3554\text{-}3213\text{ cm}^{-1}$ para la lignina; lo mismo ocurre para las demás bandas, es decir, la bandas de grupos representativos del licor negro son menos definidas, puesto que el licor es una mezcla de compuestos orgánicos e inorgánicos.

3.2.3 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE PARA LA LIGNINA

Para complementar el estudio espectroscópico de la lignina, se utiliza la espectroscopía UV-Vis, como se muestra en la figura 29

Figura 29 Espectro Ultravioleta Visible de la lignina



El estudio del espectro UV-Vis para lignina, indica la presencia de cromóforos de carbonilo ya que se observa una absorción a 311 nm y el reportado para dicho grupo es 290 nm, los electrones implicados son de tipo n y la transición es de tipo $n \rightarrow \pi^*$, la absorción presentada a 260 nm para lignina, indica la presencia de grupos aromáticos y enlaces dobles conjugados con anillos bencénicos; esto indica, un efecto batocrómico que se da por la presencia de los dobles enlaces conjugados. Los grupos aromáticos son un caso particular, ya que poseen dos absorciones características conocidas como banda E (etilénica) y banda B (bencenoide) que se ven modificadas por la presencia de dobles enlaces conjugados ($E \rightarrow K$) y la presencia de pares de elementos con pares electrónicos sin compartir banda R (radicalaria), observándose las transiciones mas representativas en la tabla 9.

Tabla 9. Transiciones representativas para las bandas en el UV-Vis

Banda	Transición	λ máxima (nm)
E	$\pi \rightarrow \pi^*$	180-220
K	$\pi \rightarrow \pi^*$	220-250
B	$\pi \rightarrow \pi^*$	250-290
R	$n \rightarrow \pi^*$	275-330

Dichas transiciones presentadas para los grupos aromáticos de lignina son de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ debidas a la banda tipo B (bencenoide) ya que la absorción presentada en el espectro UV de lignina es de 260 nm y el rango de la banda B es de 250-290 nm.

La banda presentada a una longitud de onda de 203 nm indica la presencia de cromóforos de etileno, la absorción se debe a la transición $\pi \rightarrow \pi^*$, el etileno absorbe cerca de 200 nm. La intensidad de la absorción olefínica es esencialmente independiente del solvente debido a la naturaleza no polar del enlace olefínico, esta banda de 203 nm también se debe a la presencia de cromóforos de enlaces dobles oxocíclicos de dos anillos ya que estos absorben cerca de 204 nm.

3.2.4 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA PARA LA LIGNINA

La microscopía electrónica tiene aplicaciones en muchos campos científicos, particularmente en la medicina y en investigaciones de ámbito químico y físico, esta, ha sido y continúa siendo aplicada con grandes éxitos en la investigación de pasta y papel con el propósito de conseguir una mayor comprensión de la estructura de la fibra, de la misma forma, con el fin de conocer mejor el arreglo estructural de la lignina; se realiza un estudio microscópico mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), ya que, gracias a su gran profundidad de campo y a que sus aumentos son mayores que en el microscopio óptico, aporta gran información visual del estado de la muestra de lignina. En la figura 30, se observa la microfotografía de la lignina, se puede apreciar que sus partículas son uniformes y tienden a aglomerarse formando un sólido compacto, lo que indica que las partículas de la lignina son muy pequeñas produciendo la formación de dichos conglomerados.

Figura 30. Microscopía Electrónica para lignina



3.3 ANÁLISIS DE LA FORMACIÓN DEL COMPLEJO CROMOLIGNINA

3.3.1 CARACTERIZACIÓN DE CROMOLIGNINA

La lignina contenida en el licor negro, forma parte de sólidos y puede sedimentar fácilmente al cambiar su pH básico 13.18 a pH ácido 4.0, como se indicó en el numeral 3.1.1.

La lignina es una macromolécula que posee una estructura compleja de grupos hidroxilos y carboxilos (ver numeral 1.4.5.2 figura 10); debido a la presencia de dichos grupos puede reaccionar fácilmente con otro tipo de moléculas, como oxidantes y reductores, ya que realiza específicamente una polimerización oxidativa, por ello, puede reaccionar con el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), para formar moléculas más complejas.

El cromo reacciona con materiales poliméricos como la madera, reduciendo la pérdida de sustancias durante su envejecimiento; la unión del cromo se da por medio de la molécula de lignina contenida en la madera. La compatibilidad que hay entre el cromo y la lignina se debe a la formación de complejos de tipo ésteres de cromato, que se enlazan covalentemente al anillo aromático de las unidades guayacil de la lignina.

La lignina reacciona con el ión Cr^{6+} , polimerizándose lentamente cuando se adiciona hidróxido de amonio (NH_4OH), para formar un gel de color castaño; teniendo en cuenta los resultados de la tabla 7 donde aparecen datos de la solubilidad de la lignina en medio básico, una vez reacciona la lignina con el dicromato, se obtiene una molécula compleja llamada cromolignina, que

presenta propiedades físicas, químicas y solubilidades diferentes a la molécula de partida, como se muestra en la tabla 10 que es comparativa con la tabla 6.

Tabla 10. Propiedades físicas y solubilidades de la Cromolignina

PROPIEDADES FÍSICAS CROMOLIGNINA			
Estado		Sólido	
Color		Castaño	
Olor		Amonio	
pH		7.83 a 22 °C	
Densidad		1.1851 a 25 °C	
Índice de Refracción		1.5580 a 25 °C	
Punto de descomposición		218.5 °C	
SOLUBILIDAD			
Agua	Medio básico NaOH, NH ₄ OH	Medio ácido HCl, H ₂ SO ₄	Solventes Orgánicos Éter, Etanol, Formol
Insoluble	Insoluble	Insoluble	Insoluble

3.3.2 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA EL ESTUDIO DE CROMOLIGNINA

Para poder explicar la posible reacción que ocurre entre la lignina y el dicromato de potasio (K₂Cr₂O₇), es necesario tener en cuenta las técnicas espectroscópicas como infrarrojo, UV-Visible, microscopía electrónica y algunas pruebas físicas y químicas con las que se pueden proponer la posible estructura del complejo formado.

Inicialmente se analiza el espectro infrarrojo de la cromolignina que aparece en la figura 31, cuyas bandas se encuentran en la tabla 11.

Figura 31. Espectro Infrarrojo de la Cromolignina

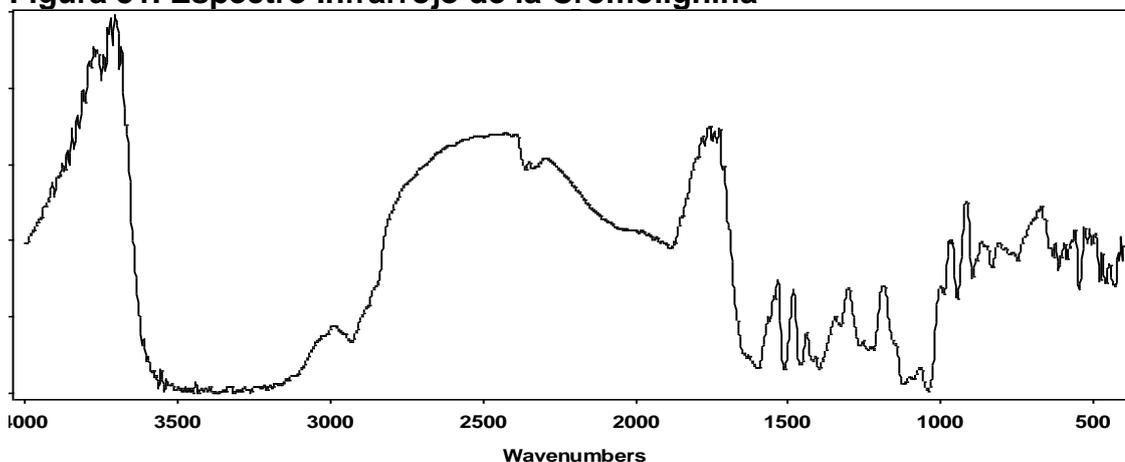


Tabla 11. Bandas de absorción infrarroja de importancia encontradas en la Cromolignina.

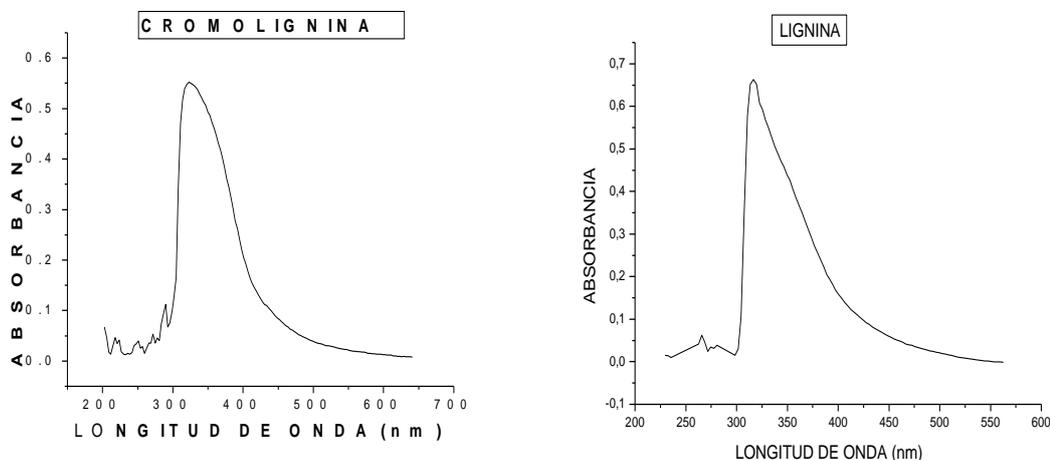
Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3592-3091	3750-3000	Elongaciones –OH alifáticos y aromáticos
2932	2940-2820	Elongaciones –CH grupos metilos y metileno
2148-1859	2000-1900	Alargamiento C=C=C de los alenos exociclicos
1636-1601	1605-1600	Vibraciones de alargamiento C=C de olefinas conjugadas.
1512	1515-1505	Tensión C=C aromáticos
1460	1500-1400	Vibración alargamiento C-C dentro del anillo aromático.
1440-1399	1440-1395	Doblete vibración alargamiento C-O y flexion C-OH en el plano de ácidos carboxilicos.
1329	1330-1325	Emisiones del anillo siringila
1240	1260-1000	Vibracion de alargamiento C-O en los fenoles
1124	1250-1050	Tensión asimetría C-O-C éteres aril alquílicos
1043	1085-1030	Absorción C-O-C éteres aril alquílicos
881	830-800	Deformación de C-H aromático fuera del plano 1,2,4-trisustituídos
833	890-870	
747	< 700	Vibraciones de porfirinas-M (Cr)
546		
494	490-460	Bandas de interaccion Cr-O
465		

Teniendo en cuenta que el complejo obtenido proviene de la lignina, es de esperarse que aparezcan bandas similares a ella, como se muestran en la tabla 8, pertenecientes a los grupos –OH alrededor de la región de $3592\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$, emisiones del anillo siringila $1329\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$, vibraciones de alargamiento C-O a $1240\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$, característicos de los fenoles, además de la presencia de bandas diferentes a la del lignina como lo son: una banda ancha asimétrica en la región de $2198\text{-}1899\text{ cm}^{-1}$, característica de los alenos exociclicos como también a $1440\text{-}1399\text{ cm}^{-1}$, un doblete de vibración de alargamiento C-O y flexión en el plano de los C-O-H característicos de los ácidos carboxílicos, confirmándose la presencia de este grupo funcional con la banda a $1748\text{ cm}^{-1} \pm 10\text{ cm}^{-1}$, de carbonilo mas pronunciada que en el espectro de la lignina. Como también bandas menores de 600 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de porfirinas unidas a metales en este caso interacciones con el cromo, también se observan bandas de menor intensidad de gran importancia, debidas a interacciones Cr-O.

3.3.3 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE PARA EL ESTUDIO DE CROMOLIGNINA

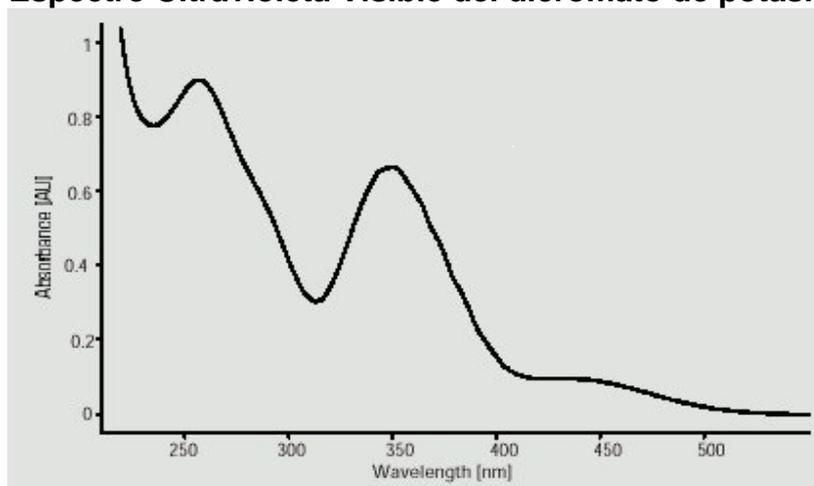
En la figura 32 se presentan los espectros UV-Vis para lignina y cromolignina, estos espectros son comparativos, observándose similitudes y unas cuantas diferencias.

Figura 32. Comparación de espectro Ultravioleta Visible de la cromolignina y Lignina



En el espectro de cromolignina se observan bandas adicionales a las presentadas en el espectro de lignina, que aparecen en la región de 200-300 nm, las cuales son debidas a la presencia del cromo ya que este absorbe cerca de 270 nm según el espectro del dicromato de potasio, además se puede observar una banda cerca de 350 nm tanto en el espectro de cromolignina como en el de dicromato de potasio, esta banda se debe a transiciones tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ del cromo enlazado al oxígeno, por medio del cual se hace posible la unión del cromo a la molécula de lignina presentado en la figura 33.

Figura 33. Espectro Ultravioleta Visible del dicromato de potasio

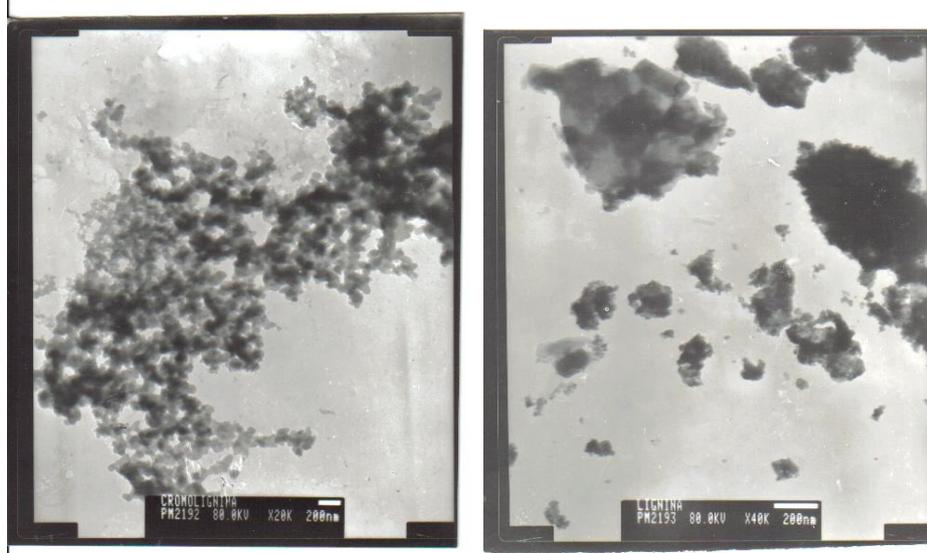


Las bandas importantes en el espectro UV-Vis del dicromato de potasio son dadas a 270 y 350nm debidas a transiciones $n \rightarrow \pi^*$ y $\pi \rightarrow \pi^*$ del cromo enlazado al oxígeno.

3.3.4 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA PARA CROMOLIGNINA

La figura 34 presenta la microfotografía de la cromolignina y lignina, en ella se pueden observar diferencias tanto en el tamaño de partículas, como en su organización, ya que en la lignina las partículas tienden a aglomerarse debido a su pequeño tamaño, mientras que en la cromolignina, se observa que las partículas se unen pero no se compactan, dando la impresión de un panal de abejas.

Figura 34. Microscopia electrónica de cromolignina y lignina



Como se puede observar realmente hubo reacción, para formar una molécula compleja con propiedades y características diferentes al reactivo de partida, (lignina), como se viene mencionando en el análisis físico y químico de cromolignina.

A partir de la información obtenida anteriormente, se puede plantear la posible reacción que ocurre entre el cromo y la lignina. Se sabe que el dicromato es una molécula oxidativa, que al interaccionar con la lignina en medio básico, realiza una sustitución electrofílica, formando un éster estable con los anillos aromáticos de la unidad guayacil.

3.3.5 FORMACIÓN DEL COMPLEJO (CROMOLIGNINA)

El dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), es un oxidante fuerte, sustancia de color intenso anaranjado. En contacto con sustancias orgánicas puede provocar incendios, como se mencionó en el numeral 1.4.6, el dicromato de potasio tiene muchos usos, entre los más importantes es el empleado en la industria de la madera, ya que el cromo actúa como agente fijador, proporcionando propiedades repelentes al agua y reduce la pérdida de sustancias durante su envejecimiento y secado como se mencionó en el numeral 1.4.7

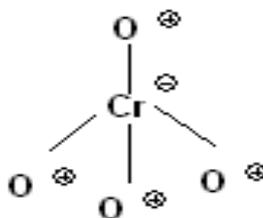
La lignina es un polímero orgánico que forma parte de la madera, es la única fibra no polisacárido que se conoce, proporciona rigidez a la pared celular y actúa como puente de unión entre las células de la madera; las principales unidades aromáticas presentes en la estructura de la lignina son: p-hidroxifenil, guayacila y siringila, el acoplamiento aleatorizado de dichas unidades la hacen reactiva con el cromo, formando complejos de tipo ésteres de cromato, que se enlazan covalentemente al anillo aromático de las unidades de guayacil de la lignina, formando de esta manera la cromolignina, por lo cual, se puede plantear la posible reacción que ocurre entre el dicromato y la lignina.

El mecanismo propuesto para esta reacción, se muestra en la figura 35, que consta de tres etapas; éste se basa en una sustitución electrofílica del anillo aromático perteneciente a la unidad guayacil de la lignina. Se sabe desde el numeral 1.4.7, que en condiciones básicas, el ión dicromato se encuentra en equilibrio con el ión cromato de la siguiente manera:



Basado en la estructura de Lewis para el ion cromato (CrO_4^{2-}), se reconoce como electrófilo, ya que los oxígenos poseen una carga parcial positiva polarizando el enlace Cr-O, como se muestra en la figura 35.a.

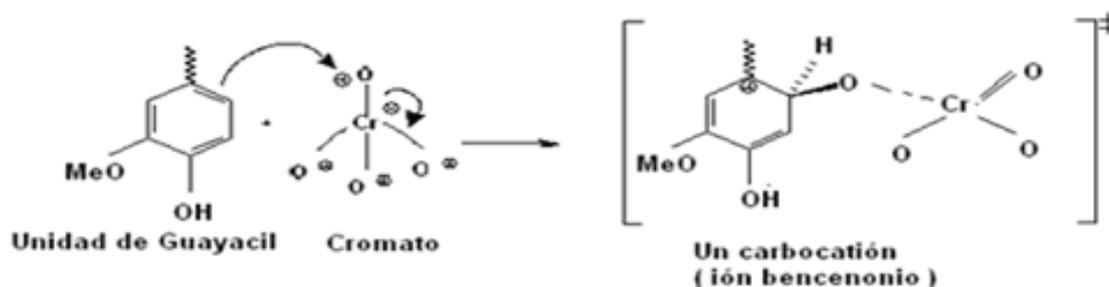
Figura 35 a. Estructura de Lewis para el cromato (CrO_4^{2-}).



La unidad guayacil de la lignina posee dos grupos activadores para esta reacción (-OH y -OCH₃), éstos grupos aceleran la reacción debido a que tienen mayor capacidad para ceder electrones comparados con el hidrogeno.

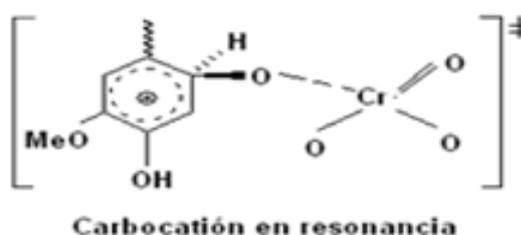
El electrófilo (CrO₄²⁻), se une a uno de los átomos de carbono del anillo aromático guayacil de la lignina, mediante dos electrones de la nube pi del anillo, formando un enlace sigma. El carbono que interviene adquiere una hibridación sp³, ya que está unido a cuatro átomos y no posee dobles enlaces, como se muestra en la figura 35.b.

Figura 35 b. Etapa 1 del mecanismo propuesto para la formación de cromolignina.



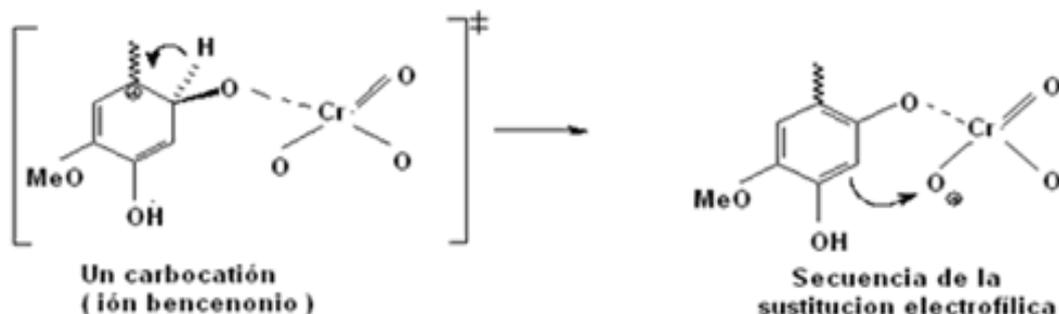
El carbocatión resultante, es un ion bencenonio en el cual la carga positiva se deslocaliza, por resonancia, sobre los carbonos del anillo, como se muestra en la figura 35.c.

Figura 35 c. Carbocatión en resonancia del ión bencenonio.



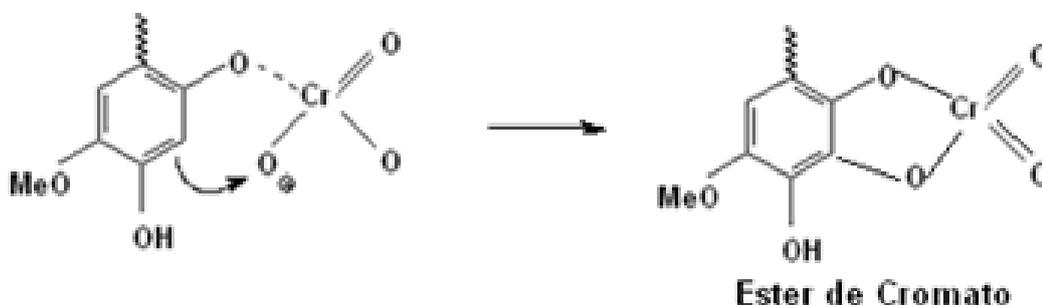
La sustitución se completa, cuando el átomo de carbono con hibridación tipo sp³ pierde el ión hidrogenión (H⁺), regenerándose la aromaticidad del anillo; como se describe en la segunda etapa del mecanismo propuesto, figura 35 d.

Figura 35 d. Etapa 2 del mecanismo propuesto para la formación de cromolignina



Finalmente otro de los oxígenos del cromato (CrO_4^{2-}), realiza una segunda reacción de sustitución electrofílica al mismo anillo guayacil de la lignina, para la formación de éster de cromato, como se describe en la figura 35 e.

Figura 35 e. Etapa 3 del mecanismo propuesto para la formación de cromolignina



De esta forma se obtienen ésteres de cromato con todas las unidades guayacil de la lignina, para originar una macromolécula llamada cromolignina, las unidades de ésteres de cromato posiblemente, se organizan en forma de capas seguidas, como en el grafito, cuyos átomos hibridados tipo sp^2 forman redes hexagonales planas; debido a que los electrones tienen libertad para moverse en el orbital molecular deslocalizado (al igual que los anillos aromáticos de cromolignina); las capas logran deslizarse entre sí, por esta razón la cromolignina, al igual que el grafito, puede ser utilizada en minas de lápices.

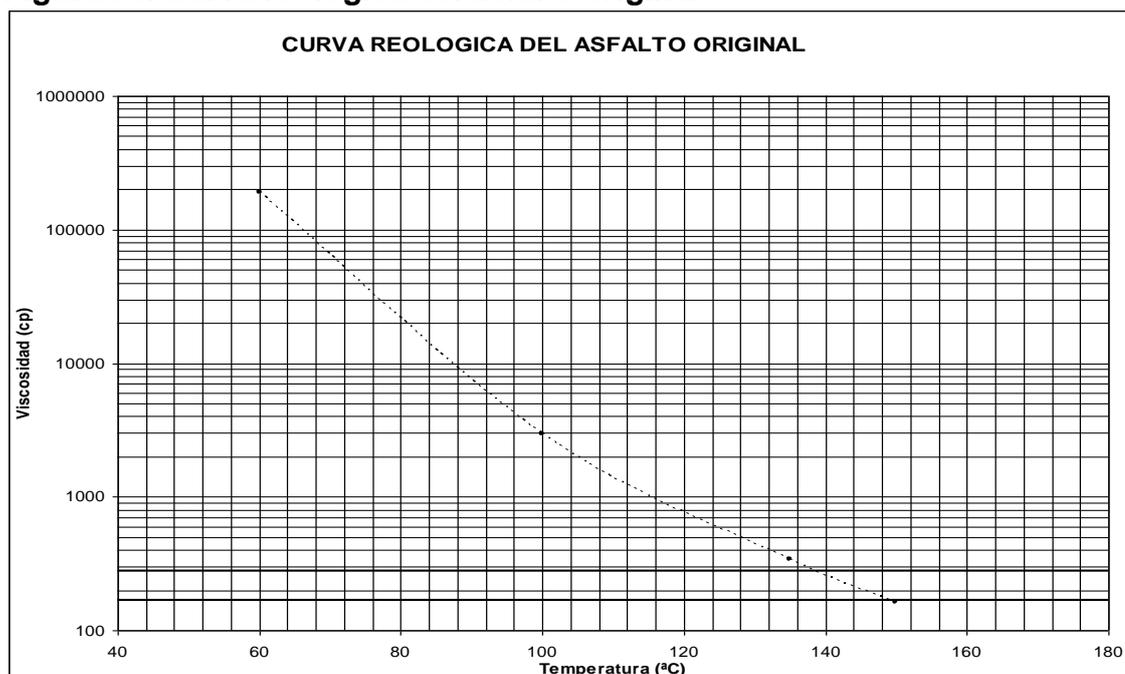
3.4 ANÁLISIS PRELIMINAR DEL ASFALTO ORIGINAL

3.4.1 PROPIEDADES INGENIERILES DEL ASFALTO ORIGINAL

El asfalto objetivo de esta investigación proviene del Complejo Industrial de Barrancabermeja; la figura 36, muestra el estudio cuantitativo de la influencia de la temperatura en la viscosidad, con rango de temperatura óptima, para realizar la mezcla del cemento asfáltico, con cualquier tipo de aditivo compatible con el mismo, produciendo así, un material modificado con propiedades diferentes a las del asfalto original.

En esta investigación se modificó el asfalto con lignina y cromolignina, obteniéndose un material modificado con cada uno de los anteriores.

Figura 36. Curva reológica del asfalto original



Cuando se aumenta la temperatura al cemento asfáltico, se debilitan sus enlaces y disminuye su viscosidad, éste presenta cambios en la consistencia y en la viscosidad al variar la temperatura de calentamiento, dichas temperaturas óptimas para este tipo de asfalto están entre 140-160 °C.

El Grupo de Geotecnia Vial y Pavimentos, de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad del Cauca, suministra las propiedades físicas del cemento asfáltico utilizado en esta investigación, como aparece en la tabla 12.

Tabla 12. Propiedades físicas de consistencia y peso específico del cemento asfáltico original.

PROPIEDAD FISICA	VALOR	NORMA	ESPECIFICACION
Penetración a 25 °C, 100g, 5s.	100 (0.1mm)	I.N.V.E – 706	Artículo 400-02 80-100
Punto de Ablandamiento se utilizo agua destilada	46.1 °C	I.N.V.E -712	-
Viscosidad Capilar absoluta, 60 °C, 300 mm Hg. de vacío	973 Poises	I.N.V.E -716	Artículo 400-02 1000 ± 400
Densidad relativa a 25 °C	1.0099 g/mL	I.N.V.E -707	Artículo 400-02 ~ 1
Ductilidad a 25 °C 5 cm/min.	+100 cm	I.N.V.E – 702	Artículo 400-02 100

El asfalto estudiado cumple correctamente con las exigencias de calidad dadas por las especificaciones del Instituto Nacional de Vías (INVIAS), para un cemento asfáltico AC 80-100 obtenido de la refinería de Barrancabermeja, basados en los ensayos tradicionales.

La consistencia se define como el grado de fluidez que tiene un asfalto a una determinada temperatura, para medirla se necesita conocer la viscosidad, penetración, punto de ablandamiento y ductilidad.

- La viscosidad es una de las propiedades más importantes desde el punto de vista ingenieril. Se define como la resistencia que ofrece un fluido a la deformación, debida básicamente al rozamiento interno de las moléculas; cuanto más elevada sea la viscosidad, mucho más lento será su movimiento. La viscosidad obtenida para el asfalto original fue de 973 poises, dicho valor se encuentra dentro del rango establecido por la norma I.N.V.E-716. Las viscosidades que se encuentran en los cementos asfálticos varían unos pocos centipoises a elevadas temperaturas. La superficie de una mezcla asfáltica en servicio puede llegar a tener una temperatura de 60 °C, es por ello, que el ensayo de viscosidad se efectuó a 60 °C.
- La penetración, es un ensayo empírico, usado para medir la consistencia del cemento asfáltico a temperaturas medias de servicio, a 25 °C.
- El punto de ablandamiento, se lleva a cabo, para definir la temperatura a la cual el asfalto soporta una carga de una bola de acero y éste comienza a fluir. No es posible hablar de un punto de fusión en cementos asfálticos, por ser materiales termoplásticos.

- La ductilidad es de gran importancia, dado que es la propiedad que tienen los cementos asfálticos, para mantenerse coherentes en las grandes deformaciones, una vez colocado en servicio.

- El peso específico, expresado como densidad relativa, es de gran interés práctico, por sus numerosas aplicaciones. Es preciso emplear una cantidad determinada del material caliente, siendo más fácil medir volúmenes que pesos, el peso específico del cemento asfáltico, varía según su origen y proceso de obtención, manteniéndose siempre sensible e igual a la unidad.

A pesar que el cemento asfáltico original proporciona buenas propiedades ingenieriles, estas no son suficientes para resistir la acción conjunta del tránsito y clima a largo plazo, por lo tanto, es necesario la modificación del mismo para mejorar sus propiedades reológicas, como grado de adherencia, susceptibilidad térmica; prolongando el tiempo de vida de las vías pavimentadas.

3.4.2 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL ASFALTO ORIGINAL

El asfalto es una mezcla de hidrocarburos, mezclados y agrupados unos en otros en proporciones diversas. Las moléculas según sus características químicas, dan lugar a una estructura coloidal. Las moléculas más pesadas se agrupan formando micelas, mientras que las más ligeras constituyen el líquido intermicelar o fase continua. Para simplificar dicha estructura, el asfalto está compuesto por dos grupos:

a) **Asfáltenos:** formando micelas.

b) **Maltenos:** característicos de la fase continua; como se indicó en el numeral 1.4.1 (figura 2).

Estas dos macromoléculas se pueden separar con hidrocarburos saturados, como el n-pentano, n-hexano, n-heptano, solubilizando maltenos y precipitando asfáltenos. A su vez, la parte malténica comprende tres fracciones principales: **parafinas o saturados, resinas y aromáticos**. Todos estos constituyentes interactúan entre sí, formando un fluido de comportamiento viscoelástico, dichos componentes se pueden separar por técnicas cromatográficas entre otras.

En esta investigación, para separar los componentes del asfalto original, se empleó la cromatografía de columna, obteniéndose los resultados citados en la

tabla 13, donde se reporta su apariencia física, color, índice de refracción y porcentaje de componentes. Estos porcentajes se ajustan a los de un buen asfalto, el cual presenta un contenido entre 5-25 % de asfáltenos, 15-30 % de resinas, 40-65 % de aromáticos y 5-20 % de saturados.

Tabla 13. Características de las fracciones separadas del asfalto por cromatografía de columna.

Compuesto	Apariencia	Color	η_i	%
Asfáltenos	Sólido	Negro	-	19.5
Saturados	Semisólido-viscoso	Amarillo oscuro	1.3469	20.46
Resinas	Sólido	Marrón	1.4835	12.67
Aromáticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.4100	47.37

Dependiendo de las proporciones de estas cantidades, se puede indicar en forma aproximada el origen del crudo y por consiguiente el tipo de asfalto, como también su comportamiento.

Cada uno de estos componentes tiene una función vital que cumplir, en el comportamiento del asfalto, por ejemplo: los **asfáltenos** son las moléculas mas pesadas del asfalto, con carácter aromático muy marcado, son los responsables de la dureza del asfalto, mientras que los **maltenos**, constituidos por saturados, resinas y aromáticos proporcionan características adherentes, cementates, aglutinantes, además de la consistencia necesaria para hacerlos trabajables.

3.4.2.1 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN PARA LAS FRACCIONES OBTENIDAS DE LA SEPARACIÓN CROMATOGRÁFICA DE MALTENOS

Partiendo de los resultados obtenidos en la cromatografía, se realizaron una serie de pruebas de caracterización, que confirman la existencia de grupos funcionales, pertenecientes a cada uno de los componentes de los maltenos, como se describió en la sección 2.5.3. Los resultados de dichas pruebas se encuentran en la tabla 14.

Tabla 14. Pruebas de caracterización de compuestos malténicos.

Compuesto	Prueba	Resultado
Saturados	Baeyer	Negativo
	solubilidad con ácidos y con bases fuertes	Negativo
Resinas	Reacción de L"Rosen para identificación de aromáticos	Positivo
	identificación de fenoles mediante la adición de hidróxido de sodio	Positivo
Aromáticos	Determinación de nitrógeno mediante la adición de Bencidina y Sulfato de Cobre	Positivo
	Reacción de Hoffman	Positivo

- **Saturados**

Con la prueba de Baeyer y solubilidad en ácidos y bases fuertes, se confirma que no hay presencia de dobles enlaces en la fracción de saturados, puesto que si existieran dobles enlaces, éstos reaccionarían con el permanganato de potasio ($KMnO_4$); y a su vez los enlaces saturados que son poco reactivos no reaccionan en ácidos y bases fuertes.

- **Resinas**

La reacción de L"Rosen indica la presencia de grupos aromáticos mediante la presencia en un cambio de coloración, esta prueba se complementa con la del hidróxido de sodio, en la cual se observa un precipitado blanco producto de la formación de la sal de fenol, ya que las resinas están compuestas por grupos fenólicos y aromáticos polares.

- **Aromáticos**

En la reacción con bencidina y sulfato de cobre, ocurre la formación de un precipitado azul, indicando la presencia de nitrógeno en la muestra, dicho color se debe a la formación de un compuesto de coordinación entre los compuestos aromáticos y el metal (cobre).

Como también en la reacción de Hoffman, al adicionar yoduro de metilo en medio alcalino, ocurre una metilación que produce una sal de amonio cuaternaria; la coloración roja de la pasta confirma la presencia de anillos piridínicos presentes en los grupos aromáticos del asfalto.

3.4.3 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA LAS FRACCIONES ASFALTÉNICA Y MALTÉNICA DEL ASFALTO ORIGINAL

3.4.3.1 Análisis de espectroscopia Infrarroja para asfáltenos

Para complementar el estudio de la fracción de asfáltenos en el asfalto original, se utiliza la espectroscopia Infrarroja por Transformada Rápida de Fourier, como herramienta de identificación de los principales grupos funcionales de los asfáltenos como se muestra en la tabla 15 y figura 37.

Figura 37. Espectro Infrarrojo de Asfáltenos del asfalto base.

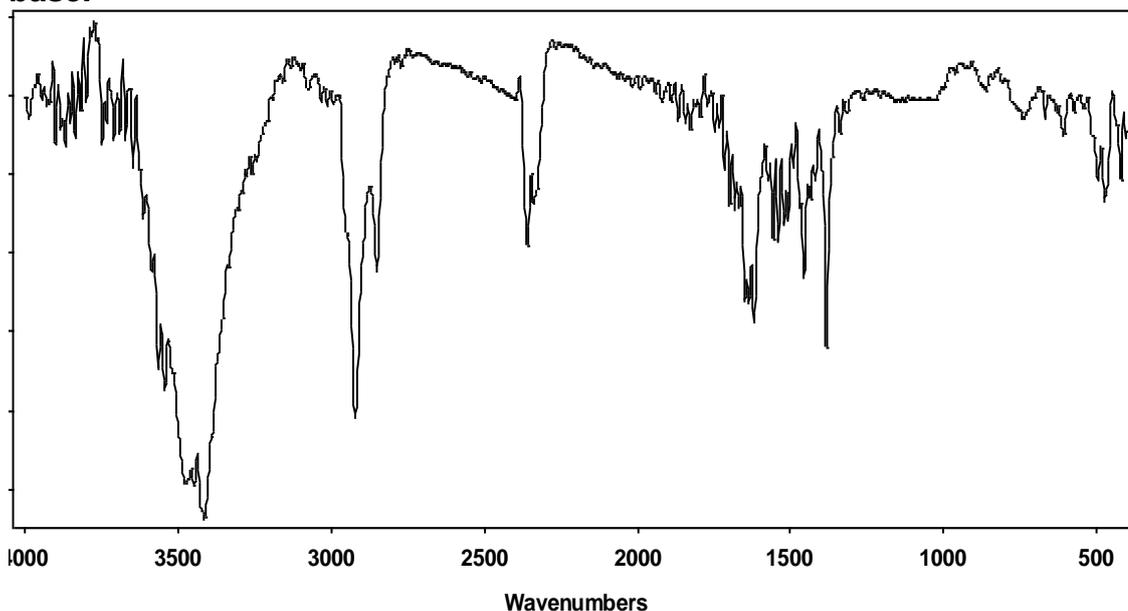


Tabla 15. Bandas características del espectro Infrarrojo para asfáltenos del asfalto original.

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3476-3412	3750-3000	Hombro de tensión asimétrica proporcionado por grupos -N-H
2921-2850	3000-2700	Banda de tensión -C-H producida por -CH ₃ , -CH ₂ , -CH, CHO
2359	2240-2200	Banda fuerte proporcionada por grupos ArC≡N
1635	1640-1560	Banda de deformación en tijera fuerte, vibración N-H
1539	1600-1500	Bandas con intensidad variables, vibración de tensión del C=C
1456 1383	1460 1375	Banda de deformación asimétrica del -C-H metilos.
862	862-835	Vibración de flexión C-H fuera del plano de un naftaleno β-sustituido
842 741	850-830 700-680	Vibración fuera del plano -C-H aromático, sustitución 1,3,5-trisustituídos.
608	700-590	Vibración de tensión C-S banda débil.
474-421	Cerca de 500	Vibración de tensión del -C-S, cuando esta conjugando, banda débil.

Los asfáltenos son la fase micelar dispersa en los maltenos, éstos se componen de hidrocarburos aromáticos polinucleares y poca cantidad de saturados, se agrupan para formar una macroestructura tipo cristal, que contienen en su interior algunos metales como vanadio y níquel, entre otros; proporcionando dureza al cemento asfáltico, como se describe en la sección 1.4.1. Figura 3. Con el espectro Infrarrojo se confirma la presencia de anillos aromáticos polinucleares, en los asfáltenos, la absorción más característica de éstos grupos resulta de la flexión C-H fuera del plano en la región de 900-675 cm⁻¹, también se encuentran grupos rodeados de cadenas alquílicas, observándose la presencia de nitrógeno y azufre (N y S) como lo indican las bandas alrededor de 3476 y 700 cm⁻¹.

3.4.3.2 Análisis de espectroscopia Infrarroja para parafinas o saturados

La figura 38 y tabla 16 muestran los principales grupos funcionales, de la fracción de saturados en el asfalto original, por medio de espectroscopia Infrarroja por transformada rápida de Fourier.

Figura 38. Espectro Infrarrojo de Saturados del asfalto base.

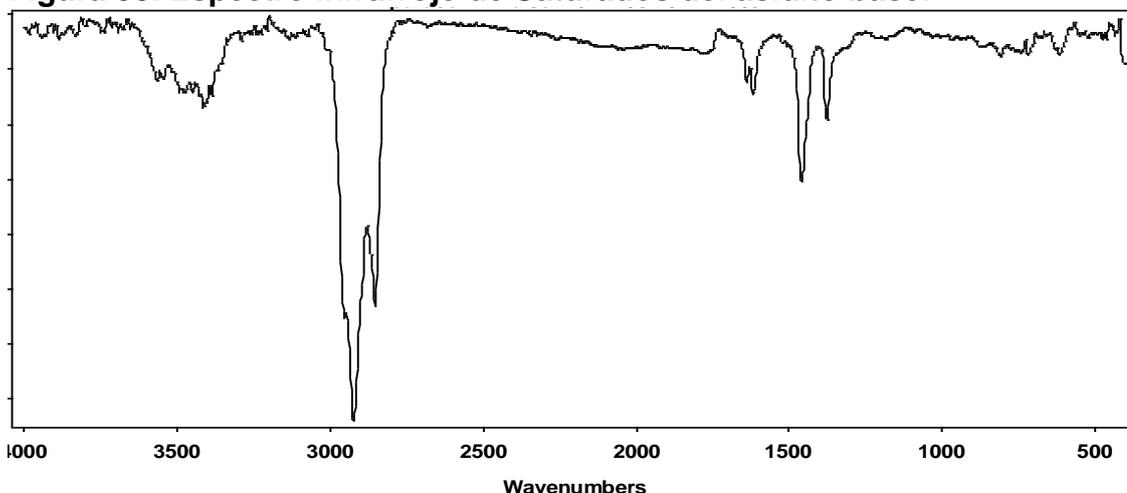


Tabla 16. Bandas características del espectro Infrarrojo para Saturados del asfalto original

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
2922-2852	2962-2872	Vibración de alargamiento proporcionada por C-H tensión asimétrica.
1617	1645-1500	Banda de tensión media proporcionada por enlaces C-C alifáticos.
1459	1455	Banda de vibración de flexión C-H del ciclopentano.
1377	1375	Banda de vibración C-H asimétrica
725	720	Banda de vibración de oscilación del metileno -CH ₂ .

Las parafinas en el asfalto original pueden interpretarse en términos de 4 vibraciones, en el espectro IR, es decir, el alargamiento y flexión de los enlaces C-H y C-C, los más notorios en este espectro son las bandas de enlaces C-H puesto que las bandas de enlaces C-C ocurren a frecuencias bajas; como se observa en la tabla 16. Las bandas observadas en la región de 3300-3500 cm⁻¹ de frecuencia débil, indican la presencia de humedad adquirida del ambiente.

Se corrobora la presencia de hidrocarburos alifáticos de cadenas lineales representadas por las bandas alrededor de 2962 y 2872 cm⁻¹, como también se observan bandas de cicloparafinas en la región de 1459 cm⁻¹ representadas por el ciclopentano; además de encontrar la bandas de oscilación del metileno a 720 cm⁻¹, característicos de estos grupos saturados en el asfalto.

3.4.3.3 Análisis de espectroscopia Infrarroja para Resinas

La figura 39 y tabla 17 muestran los principales grupos funcionales, de la fracción de resinas en el asfalto original, por medio de espectroscopia Infrarroja por transformada rápida de Fourier.

Figura 39. Espectro Infrarrojo de Resinas del asfalto base.

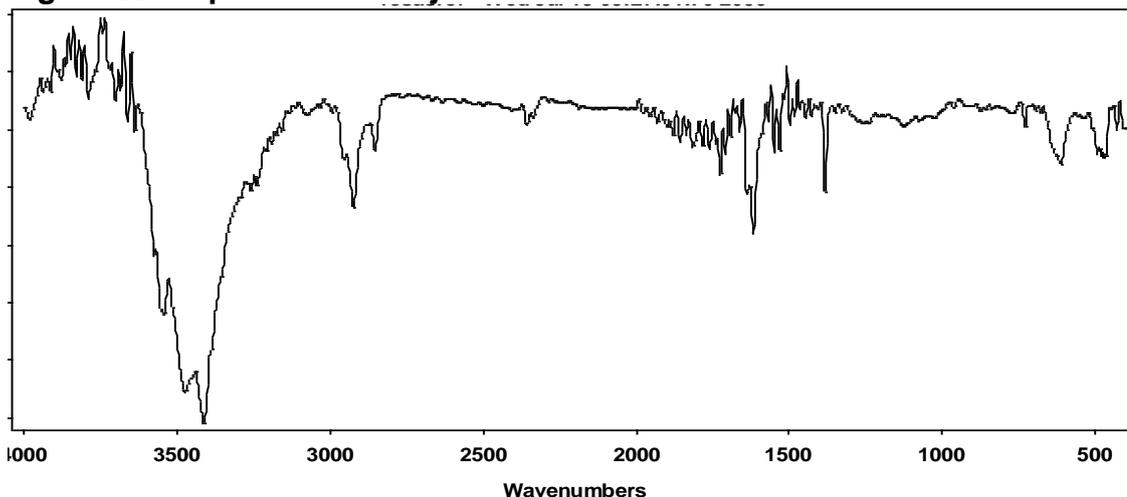


Tabla 17. Bandas características del espectro Infrarrojo para Resinas del asfalto original

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3542-3412	3750-3000	Vibraciones de alargamiento –OH bandas agudas.
2924-2852	2985-2857	Bandas de alargamiento C-H producidas por aromáticos y metilenos.
1676-1617	1675-1500	Bandas de vibración de alargamiento C=C aromáticos.
1499-1383	1475-1300	Bandas de deformación en el plano producidas por C-H aromáticos.
611	600-650	Bandas de deformación -OH fuera del plano.
485	438	Banda de flexión fuera del plano C-C.

Con el espectro IR para la fracción de resinas, se corroboran muchas bandas características de las resinas o aromáticos polares del asfalto, como lo demuestran las bandas alrededor de 3542-3412 cm⁻¹, las cuales son vibraciones de alargamiento –OH; las bandas 2924 y 2852 cm⁻¹ las cuales son absorciones características de tensión C-H de alcanos, como también absorciones comprendidas entre 1499 y 1383 cm⁻¹ correspondientes a vibraciones de deformación del grupo hidroxilo, característico de fenoles.

3.4.3.4 Análisis de espectroscopia Infrarroja para aromáticos

La figura 40 y tabla 18 muestran los principales grupos funcionales, de la fracción de aromáticos en el asfalto original, por medio de espectroscopia Infrarroja por transformada rápida de Fourier.

Figura 40. Espectro Infrarrojo de Aromáticos del asfalto base.

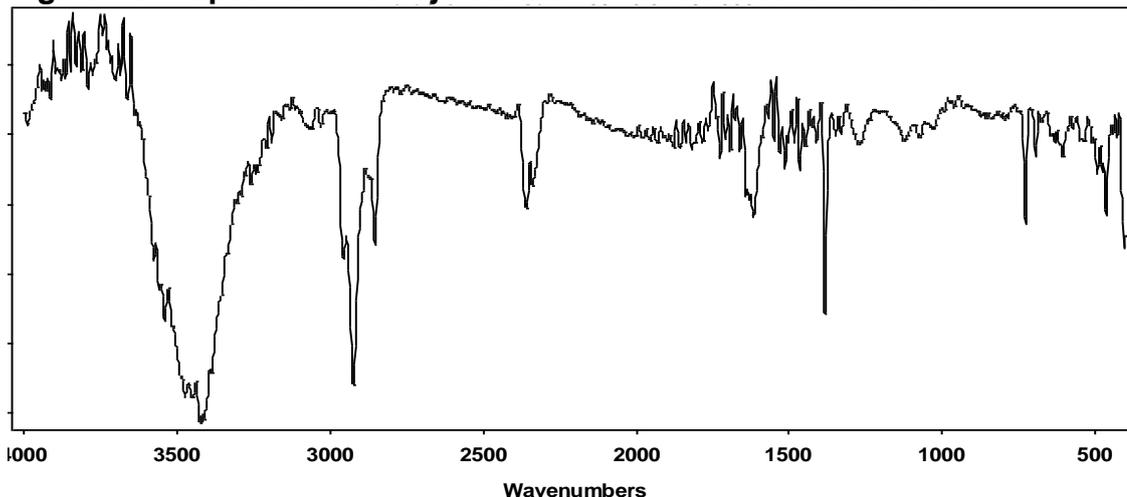


Tabla 18. Bandas características del espectro Infrarrojo para aromáticos del asfalto original

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3412	3750-3000	Hombro de tensión asimétrica proporcionado por grupos -N-H
2924-2853	2927-2854	Vibración de tensión C-H proporcionada por los ciclohexanos.
2340	2240-2200	Hombro medio proporcionado por grupos ArC≡N
1729-1686	2000-1667	Armónicos y sobretonos de vibración de tensión C=C
1616	1600	Bandas con intensidad variables, vibración de tensión del C=C aromáticos.
1503-1434	1500-1400	
1350	1340	Vibración de tensión del C-N cuando están conjugados, 2 picos corresponde al pirrol.
1290	1260	
1383	1440-1395	Vibración de tensión del -CO en el plano.
1275	1306	Vibración de deformación de aleteo y torsión del metileno.
1126	1153	
728-677	900-650	Deformación abanico fuera del plano N-H
606-465	<604	Porfirinas-M (V,Fe,Cu,Ni)

Dentro de este grupo de aromáticos se encuentran los pirroles, piridinas, quinolinas y en general compuestos aromáticos no bencenoides, con presencia de heteroátomos como nitrógeno, oxígeno o azufre; con el espectro infrarrojo de aromáticos para el asfalto original, se detectan bandas muy características

de grupos heteroaromáticos alrededor de 3412 cm^{-1} representativa de las quinolinas, además se presentan vibraciones de tensión C-N en la región de $1340\text{-}1260\text{ cm}^{-1}$ atribuidas a bases nitrogenadas, especialmente al pirrol por presentar dos bandas; por debajo de 604 cm^{-1} se producen vibraciones porfirinas-M, correspondientes a este grupo de aromáticos en el asfalto.

3.4.4 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE PARA LA FRACCIÓN MALTÉNICA DEL ASFALTO ORIGINAL

A cada uno de los componentes de la fracción malténica, se les realizó espectroscopia UV-Vis, para complementar el estudio espectroscópico, observándose las absorciones reportadas en la tabla 19.

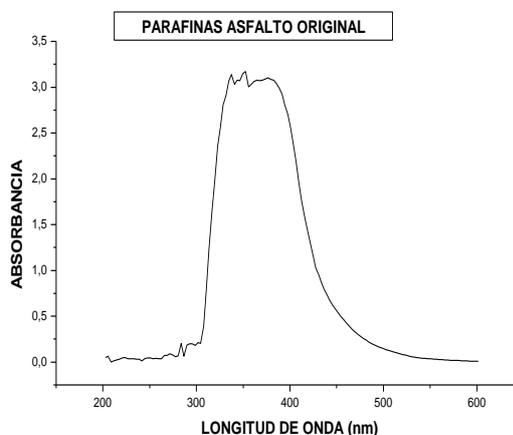
Tabla 19. Absorciones de los espectros UV-Vis para fracción malténica del asfalto original

Componente	absorciones (nm)
Parafinas o saturados	290-320-340-400
Resinas	300-350-400
Aromáticos	325

3.4.4.1 Análisis espectro ultravioleta visible para las parafinas del asfalto original

Con los resultados de la tabla 19 y la figura 41 del espectro Ultravioleta Visible para las parafinas, se corroboran la presencia de sus principales grupos funcionales.

Figura 41. Espectro ultravioleta visible de parafinas del asfalto original



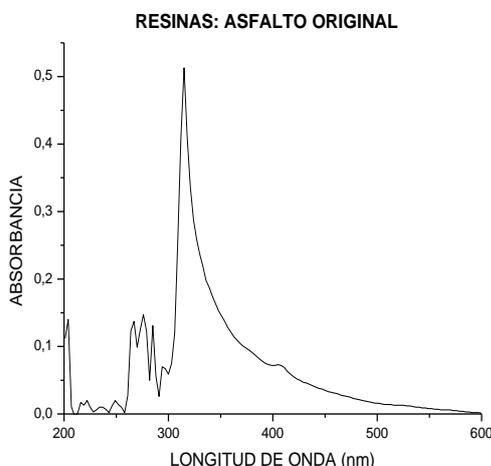
Las absorciones presentadas se dan a longitudes de onda no esperadas ya que las parafinas son compuestos saturados que contienen exclusivamente electrones σ , por lo tanto realizan transiciones tipo $\sigma \rightarrow \sigma^*$ y solamente se encuentran disponibles en la región del ultravioleta lejano (vacío), los hidrocarburos saturados son transparentes en la región del ultravioleta cercano, es decir, solo absorben a longitudes de onda < 150 nm.

La razón por la cual aparecen bandas a longitudes de onda mayores es por que las parafinas o saturados del asfalto presentan tanto cadenas lineales como cíclicas, que provocan absorciones en la región del ultravioleta cercano, además en medio de su estructura pueden contener heteroátomos como nitrógeno, azufre, oxígeno, entre otros, con electrones no enlazados del tipo n ; estos pueden provocar transiciones $n \rightarrow \sigma^*$ ó $\sigma \rightarrow \sigma^*$, siendo las primeras mas probables debido a que requieren menor energía; de tal manera las absorciones presentadas para los componentes saturados del asfalto original se encuentran a longitudes de onda mayores a las esperadas. Se debe tener en cuenta que a mayor número de átomos de carbono en la cadena, menor solidez de la molécula, de esta forma la absorción se desplaza a las longitudes de onda observadas.

3.4.4.2 Análisis espectro Ultravioleta Visible para las resinas del Asfalto Original

Teniendo en cuenta los resultados de la tabla 19 y la figura 42, se pueden saber las transiciones de las resinas en el asfalto original.

Figura 42. Espectro Ultravioleta Visible del Asfalto Original

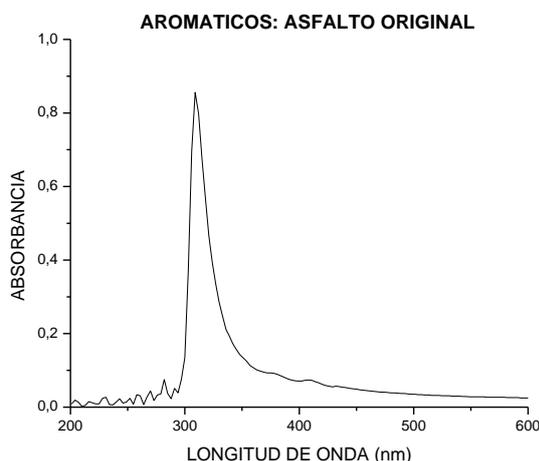


Teniendo en cuenta que las resinas están constituidas por grupos funcionales OH, CO, SH, Ar-OH y ácidos cresílicos, que a su vez están constituidos por anillos aromáticos sustituidos por grupos hidroxilo y metilo, con éstos grupos se esperan transiciones tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, ocasionadas por los electrones pi conjugados, ya que existen cadenas de anillos aromáticos policonjugados; dichas transiciones se observan a longitudes de onda entre 300 y 350 nm, adicionalmente se esperan transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$ debidas a la sustitución en los anillos aromáticos de los grupos auxocrómicos (OH, NH₂), que poseen pares de electrones libres capaces de interactuar con los electrones pi del anillo, estos desplazan las bandas E (etilénica) y B (bencenoide) de los anillos aromáticos hacia longitudes de onda mayores, como consecuencia del efecto batocrómico ejercido por dichos grupos, en la tabla 19, se reporta como una absorción a 400 nm, la banda presentada a 260 nm puede ser causada por la absorción del solvente (mezcla tolueno/acetona en relación 1:1), todas estas bandas se observan en la figura 42.

3.4.4.3 Análisis espectro Ultravioleta Visible para las aromáticos del Asfalto Original

A partir de los datos de la tabla 19 y la figura 43, se puede saber que tipo de transiciones ocurren en los grupos aromáticos presentes en el asfalto original.

Figura 43. Espectro Ultravioleta Visible del Asfalto Original



Los grupos aromáticos presentes en el asfalto, son del tipo no bencenoide con heteroátomos como nitrógeno además de dobles enlaces conjugados, formando moléculas de pirrol, piridina, indol, quinolina, y porfirina. Teniendo en cuenta lo anterior, se esperan transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ debidas a las bases nitrogenadas que en éste caso absorben a una longitud de onda de 325 nm,

presentes como un conglomerado de anillos aromáticos con múltiples enlaces insaturados conjugados; presentándose como una banda intensa según muestra la figura 43.

3.5 MODIFICACIÓN DEL ASFALTO ORIGINAL CON LIGNINA

Los asfaltos convencionales poseen propiedades satisfactorias tanto mecánicas como de adhesión, en una amplia gama de aplicaciones y bajo distintas condiciones climáticas y de tránsito, esto se corrobora con los resultados del asfalto original; sin embargo, a largo plazo, debidos a cambios de temperatura, fotoluminiscencia entre otras, estas propiedades del asfalto convencional cambian, disminuyendo así los beneficios que tenía al principio; por esta razón se hace necesario modificarlo con diferentes tipos de materiales, entre ellos aditivos poliméricos. Los materiales poliméricos debido a su composición química, estructuración, configuración espacial, estado de agregación, peso molecular, etc, presentan muchas propiedades que los hacen apropiados para modificadores del asfalto convencional. La lignina que es un compuesto polimérico, se utilizó como aditivo para el asfalto original, con el fin de mejorar ciertas características del asfalto como: aumentar la impermeabilidad disminuyendo el deterioro por el agua, disminuir fragilidad a bajas temperaturas y disminuir el desgaste por abrasión, aumentando su vida útil.

3.5.1 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES INGENIERILES A DIFERENTES CONCENTRACIONES DEL ADITIVO QUÍMICO (LIGNINA)

Las propiedades del asfalto modificado dependen, directamente de las características y concentración de la lignina, así como de la naturaleza del asfalto original; después de haber modificado el asfalto con diferentes concentraciones de lignina, en el asfalto original se producen cambios físicos que aparecen consignados en la tabla 20, y que mejora la calidad y tiempo de utilidad del asfalto.

Tabla 20. Resultados obtenidos en los ensayos ingenieriles

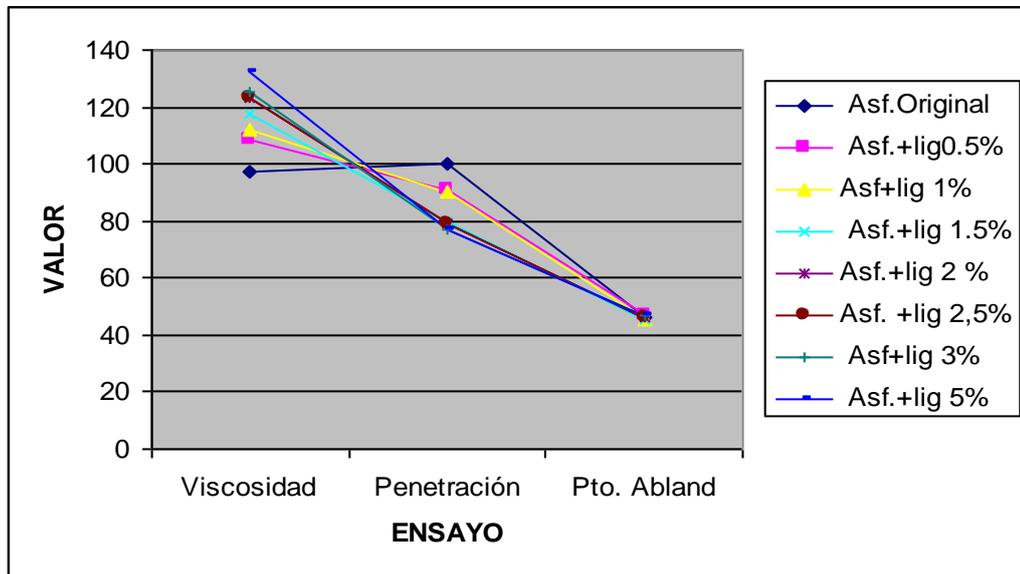
Muestra Asfalto con	Densidad	Viscosidad a 60°C Poises	Penetración (1/10 mm)	Pto ablandamiento °C	Ductilidad Cm
Lignina 0.5%	1,0103	1087,5	91	46,5	+100
Lignina.1.0%	1,0119	1117,1	90	47,5	+100
Lignina 1.5%	1,0135	1177,5	80	47,7	+100
Lignina 2.0%	1.0143	1231,6	79	47.7	+100
Lignina 2.5%	1,0151	1231,6	79	47,8	+100
Lignina 3.0%	1,0158	1250,0	77	47,9	98
Lignina 5.0%	1,0197	1323,6	77	47,9	98

Los resultados obtenidos muestran que la adición de lignina afecta las propiedades mecánicas del asfalto original así:

- Disminuye la penetración, lo cual hace que sea menos susceptible a cambios de temperatura puesto en vía, sin embargo se mantiene dentro del rango de cementos asfálticos de consistencia intermedia, (grados entre 85-100 y 60-70) que son los mas utilizados en vías colombianas.
- Aumenta la viscosidad, la cual controla la consistencia a temperaturas altas de servicio.
- La densidad tiende a aumentar a medida que disminuye la penetración pero no es un cambio muy notorio ya que todos los valores tienden a la unidad.
- Con respecto al punto de ablandamiento se observa un pequeño aumento en la temperatura, esto se debe al modificante (lignina), ya que ésta presenta temperaturas de ablandamiento superior a 100 °C, el cemento asfáltico modificado con lignina 1% presenta un punto de ablandamiento de 47.5 °C, similar al asfalto convencional.
- Una propiedad que tienen los cementos asfálticos es su capacidad para mantenerse coherente bajo las grandes deformaciones inducidas por el tránsito, esto se debe a la resistencia de la ruptura por medio del alargamiento del asfalto (ductilidad), dicha propiedad se mantiene constante hasta cierta concentración de lignina adicionada, presentando homogeneidad en la mezcla, pero a concentraciones altas (3 y 5%) disminuye puesto que las partículas tienden a aglomerarse y provocan la ruptura del asfalto antes de 100 cm por lo tanto no hay un cumplimiento de la norma I.N.V.E – 702.

En la figura 44, se observa una gráfica de comparación de los ensayos ingenieriles, del asfalto original y el asfalto modificado con lignina a diferentes concentraciones; para explicar los cambios sufridos con la modificación del asfalto con lignina.

Figura 44. Grafica de comparación de ensayos ingenieriles del asfalto original con respecto al asfalto modificado con lignina.



La gráfica muestra, un aumento en la viscosidad de los asfaltos modificados a diferentes concentraciones, con respecto al asfalto original, la penetración disminuye a medida que se aumenta la concentración de lignina, mientras que el punto de ablandamiento se mantiene casi constante, para las diferentes concentraciones de lignina utilizada. De acuerdo a estos resultados, se escogió uno de los asfaltos modificados que presentaba mejores resultados con respecto al original, para proceder a la separación de sus componentes y posterior análisis químico.

Los asfaltos de concentraciones altas (3 y 5%) se descartaron por que no cumplen la norma de ductilidad; las concentraciones con decimales también fueron descartadas para un mejor manejo a nivel industrial quedando de esta forma los asfaltos modificados al 1 y 2%; de estos dos se escogió el primero debido a que se gasta menos aditivo lo que es más conveniente tanto a nivel industrial como comercial e ingenieril.

3.5.2. ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE ASFALTOS MODIFICADOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE LIGNINA CON RESPECTO AL ASFALTO ORIGINAL

El asfalto es una mezcla de compuestos organometálicos, esta constituido por diversas fracciones como: hidrocarburos aromáticos, alifáticos saturados, resinas, aceites, además por una serie de elementos no deseables como el hierro, vanadio, níquel y entre otros, como nitrógeno, oxígeno y azufre (N, O,S).

Por ello se puede decir, que el asfalto presenta diversos grupos funcionales identificables, tales como:

- **Hidrocarburos saturados (Parafinas):** Grupos metilo y metileno.
- **Anillos aromáticos polares (Resinas):** grupos hidroxilo, metilo e insaturaciones.
- **Hidrocarburos aromáticos no bencenoides:** bases nitrogenadas como el pirrol, piridinas, etc.
- **Compuestos organometálicos:** enlaces covalentes CO-M, donde CO: compuesto orgánico y M: metal como Ni, V, Fe, Cu, etc.

La figura 45, permite apreciar los espectros obtenidos del asfalto modificado con lignina a diferentes concentraciones, como también el espectro del asfalto original para observar los cambios presentes con la modificación. El espectro del asfalto modificado con lignina al 3% presenta cambios notables en sus grupos funcionales, alterando la estructura molecular del mismo; en cuanto al espectro del asfalto modificado con lignina al 1%, no se observan grandes cambios en su huella dactilar con respecto al asfalto original, esto indica, que el polímero se integra al asfalto, formando finalmente un asfalto completamente diferente, pero que conserva las bandas representativas para el asfalto en general. Las absorciones más representativas se resumen en la tabla 21.

Figura 45. Comparación de espectros infrarrojos de asfalto modificado y asfalto original.

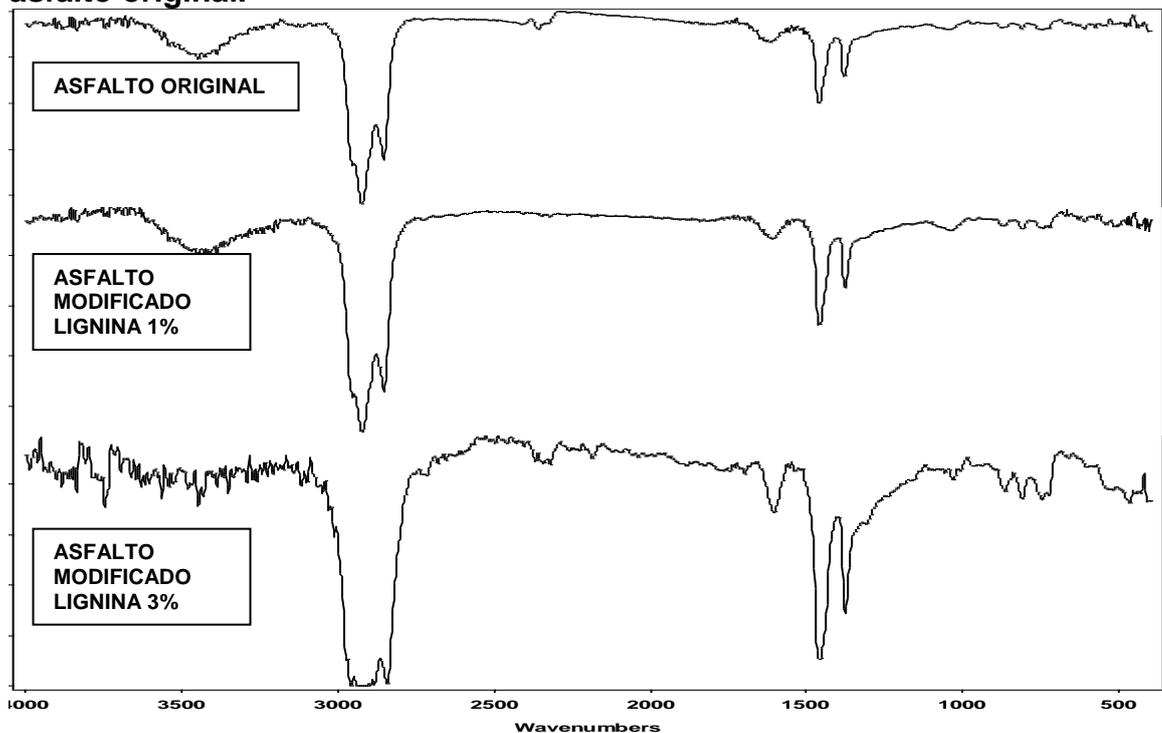


Tabla 21. Bandas características de espectros infrarrojos de asfalto modificado con lignina y asfalto original.

VIBRACION	FRECUENCIA (cm ⁻¹)		
	A. Original	A.M* Lignina 1%	A.M* Lignina 3%
Tensión de alargamiento –OH, -NH	3412	3528-3278	3425
Tensión C-H aromáticos	3000	3000	3000
Tensión C-H alcanos	2922 y 2851	2922 y 2851	2937 y 2842
Deformación C-H alcanos	1458 y 1379	1459 y 1377	1457 y 1375
Tensión C=C aromáticos	1632	1611	1601
Sobretonos (aromáticos)	Si	Si	Si
Iones con azufre	1044	1042	1031
Metales (Vanadio)	876 y 811	872 y 811	865 y 809
Deformación de balanceo C-H (aromáticos y saturados)	744-700	722	724

AM* asfalto modificado

En los espectros de la figura 45, se pueden distinguir las siguientes características:

- Se aprecian en todos, bandas típicas de hidrocarburos alifáticos, ubicados cerca de las siguientes regiones:
 - ✓ 2920 cm⁻¹, tensión asimétrica C-H (CH₂)
 - ✓ 2850 cm⁻¹, tensión simétrica C-H (CH₂)
 - ✓ 1460 cm⁻¹, deformación asimétrica C-H (CH₃)
 - ✓ 1375 cm⁻¹, deformación simétrica C-H (CH₃)
 - ✓ 730 cm⁻¹, deformación de balanceo C-H (CH₂)

- Absorción débil que a medida que se incrementa la concentración del aditivo no es muy simétrica y presenta sobretonos, localizada alrededor de 3500-3200 cm⁻¹, debida a tensión –OH y N-H.

- Se encuentran bandas débiles entre 1670-2000 cm⁻¹, se pueden considerar sobretonos típicos de los aromáticos, o vibraciones características de enlaces C=O.

- Pico muy débil localizado en 1020 cm⁻¹, posiblemente se debe a la presencia de iones con azufre (como sulfatos, sulfóxidos, sulfitos, etc)
- Un doblete en 880-800 cm⁻¹ en todos los espectros, de muy baja intensidad, puede corresponder a metales como vanadio.

Todos los espectros presentan cuatro bandas características a: 2923 y 2850 cm^{-1} , 1458 y 1375 cm^{-1} son debidas a los saturados, los cuales contribuyen a dar flexibilidad al asfalto y son necesarios para pretejerlo en cierto modo de la oxidación por tratarse de parafinas.

Hay un hombro incipiente en todos los espectros, localizados cerca de 3000 cm^{-1} , se debe a tensión C-H de aromáticos; este se complementa con la absorción débil entre 1600 cm^{-1} , característica de tensión C=C de aromáticos, así mismo las bandas a 750-700 cm^{-1} se atribuyen a deformación C-H fuera del plano, para el mismo grupo de moléculas; estas bandas mencionadas anteriormente se observan, con mucha mas intensidad en el espectro de asfalto modificado con lignina 3%, ingenierilmente este asfalto presentaba grumos, resultando un asfalto poco dúctil y elástico.

Las bandas que presenta el asfalto modificado con lignina 3% a 1031, 865, 809, 724 cm^{-1} son de mayor intensidad que en el asfalto original; posiblemente se debe a que fue sometido a mayor tiempo de calentamiento y agitación por tener mayor cantidad de aditivo, por esta razón, no se realizó el análisis químico a este asfalto; escogiendo por lo tanto, el asfalto modificado con lignina al 1%, ya que presenta semejanza con el asfalto original, aunque presenta propiedades diferentes.

3.5.3 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL ASFALTO MODIFICADO CON LIGNINA.

Los cambios en las propiedades físicas, debido a la modificación del asfalto con lignina inciden en sus propiedades químicas, ya que al adicionar lignina ocurren cambios a nivel molecular en el asfalto original, estos cambios se determinan por medio de cromatografía de columna ensayo llamado SARA; teniendo en cuenta esto, se realizó la separación de la fracción malténica y asfáltica para todas las modificaciones a diferentes concentraciones de lignina adicionada.

Para tener una idea de cómo varían a medida que se cambia dicha concentración, aparecen los resultados de la tabla 22, en la cual se puede observar que la fracción asfáltica aumenta con la concentración hasta cierto punto, es decir, a partir de las concentraciones mas altas (3 y 5%) se nota una disminución de dicha fracción a mayor cantidad de lignina adicionada. Comparando estos resultados con los del asfalto original se observa una disminución en los asfáltenos y un aumento en los maltenos como se indica en la tabla 22.

Tabla 22. Resultados de fracciones malténica asfáltica del asfalto modificado a diferentes concentraciones de lignina.

MUESTRA	ASFALTENOS (%)	MALTENOS (%)
Asfalto+ Lignina 0.5%	12,87	87,13
Asfalto+ Lignina 1.0%	18,61	81.39
Asfalto+ Lignina 1.5%	24,35	75,65
Asfalto+ Lignina 2.0%	30.09	69,91
Asfalto+ Lignina 2.5%	23,23	76,77
Asfalto+ Lignina 3.0%	16,34	83,66
Asfalto+ Lignina 5.0%	15.99	84.01

Se observan cambios en los porcentajes de asfáltenos, presentándose un porcentaje creciente desde concentraciones bajas hasta una concentración de 2% de lignina; esto indica que a dicha concentración de aditivo el asfalto alcanza un punto máximo en cuanto al contenido de asfáltenos, por encima de esta concentración aumenta la fracción malténica.

Como se mencionó anteriormente a partir de los resultados ingenieriles se escoge el asfalto modificado al 1%, ya que al promediar la fracción de maltenos que es aproximadamente 80%, como también la fracción de asfáltenos se escoge el valor más cercano al promedio; por lo tanto, al asfalto modificado con lignina 1% se le realiza la separación de sus fracciones químicas más importantes, por medio de cromatografía de columna, ensayo llamado SARA obteniéndose los resultados reportados en la tabla 23.

Tabla 23. Características de las fracciones separadas del asfalto modificado al 1% de lignina, por cromatografía de columna.

Compuesto	Apariencia	Color	η_i	%
Asfáltenos	Sólido	Negro	-	18.61
Saturados	Semisólido-viscoso	Amarillo oscuro	1.4917	26.14
Resinas	Sólido	Marrón	1.4835	11.68
Aromáticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.4100	43.57

La fracción asfáltica y malténica del asfalto modificado con lignina 1%, varia con respecto al original de la siguiente manera: el porcentaje de asfáltenos disminuye y el de maltenos aumenta, éstos cambios son debidos a la lignina adicionada, ocurriendo una transformación intramolecular en el asfalto, dicha transformación es causada tanto por el calentamiento al que fue sometido el asfalto al ser modificado, como al polímero adicionado (lignina); corroborándose de esta forma la variación química con la mejora en las propiedades reológicas del asfalto, las cuales van ligadas una de la otra.

3.5.4 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA LAS FRACCIONES ASFALTÉNICA Y MALTÉNICA DEL ASFALTO MODIFICADO CON LIGNINA AL 1%

3.5.4.1 Análisis de espectroscopía Infrarroja para asfáltenos

El estudio de la fracción de asfáltenos en el asfalto original, se realizó por medio de la técnica de espectroscopía Infrarroja, como herramienta de identificación de los principales grupos funcionales, de los asfáltenos del asfalto original y modificado con lignina 1%, como se muestra en la tabla 24 y figura 46.

Figura 46. Comparación de espectro Infrarrojo para asfáltenos del asfalto modificado con lignina 1% y Asfalto Original.

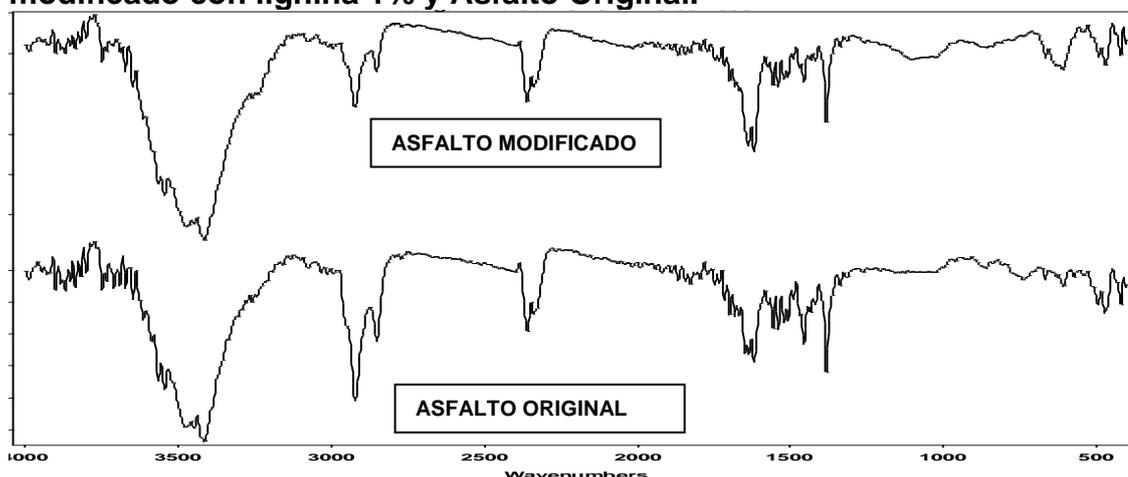


Tabla 24. Bandas características del espectro Infrarrojo para asfáltenos del asfalto Modificado con Lignina 1%.

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3543-3413	3750-3000	Hombro de tensión asimétrica proporcionado por grupos -N-H
2922-2851	3000-2700	Banda de tensión -C-H producida por -CH ₃ , -CH ₂ , -CH, CHO
2340	2400-2100	Vibraciones de tensión ArC≡N
1618	1640-1560	Banda de deformación en tijera fuerte, vibración N-H
1557	1600-1500	Bandas con intensidad variables, vibración de tensión del C=C
1456 1383	1460 1375	Banda de deformación asimétrica del -C-H metilos.
1100-1000	1000	Vibración de flexión C-H en el plano debida a aromáticos
611	700-590	Vibración de tensión C-S banda débil.
474	Cerca de 500	Vibración de tensión del -C-S, cuando esta conjugando, banda débil.

Con el espectro Infrarrojo se confirma la presencia de anillos aromáticos polinucleares, como también grupos rodeados de cadenas alquílicas, además la presencia de nitrógeno y azufre (N y S), como lo indican las bandas alrededor de 3413 y 611 cm^{-1} ; corroborando las mismas bandas en la fracción asfáltica para el asfalto original (numeral 3.4.3.1), además de éstas similitudes se observan algunos cambios en los espectros como son:

- Vibraciones en la región de 3500-4000 cm^{-1} , disminuyen en cuanto a intensidad y sobretonos para el asfalto modificado, estas vibraciones se deben principalmente a alargamiento C-H de aromáticos.
- En la región de 1625-1383 cm^{-1} , se observa mejor definición de las bandas, debidas a vibraciones de tensión C-C, C=N y vibraciones de alargamiento C-C del anillo. La banda de intensidad media entre 1625 y 1618 cm^{-1} es representativa de piridinas y quinolinas, para el asfalto modificado con lignina 1%.
- En la región de 1100-1000 cm^{-1} , se observa una banda ancha y débil para el asfalto modificado con lignina 1%, que corresponde a vibraciones de flexión C-H en el plano de aromáticos.
- En el asfalto modificado se observa una banda a 875 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones de aromáticos pentasustituídos y la banda a 675 cm^{-1} con mayor intensidad, corresponde a vibraciones de flexión =C-H fuera del plano.

Teniendo en cuenta la estructura molecular de la lignina (anillos aromáticos), además de los espectros analizados anteriormente, se puede expresar que el polímero se integró completamente al asfalto, resultando cambios en la fracción asfáltica, ya que ésta se compone principalmente por anillos aromáticos polinucleares, teniendo en cuenta que lo semejante disuelve lo semejante.

3.5.4.2 Análisis de espectroscopia Infrarroja para saturados o parafinas

Los saturados del asfalto original y modificado con lignina 1%, presentan grupos funcionales como se describen en la figura 47 y tabla 25.

Figura 47. Comparación de espectros Infrarrojos de Saturados para Asfalto Modificado con Lignina 1% y Asfalto Original.

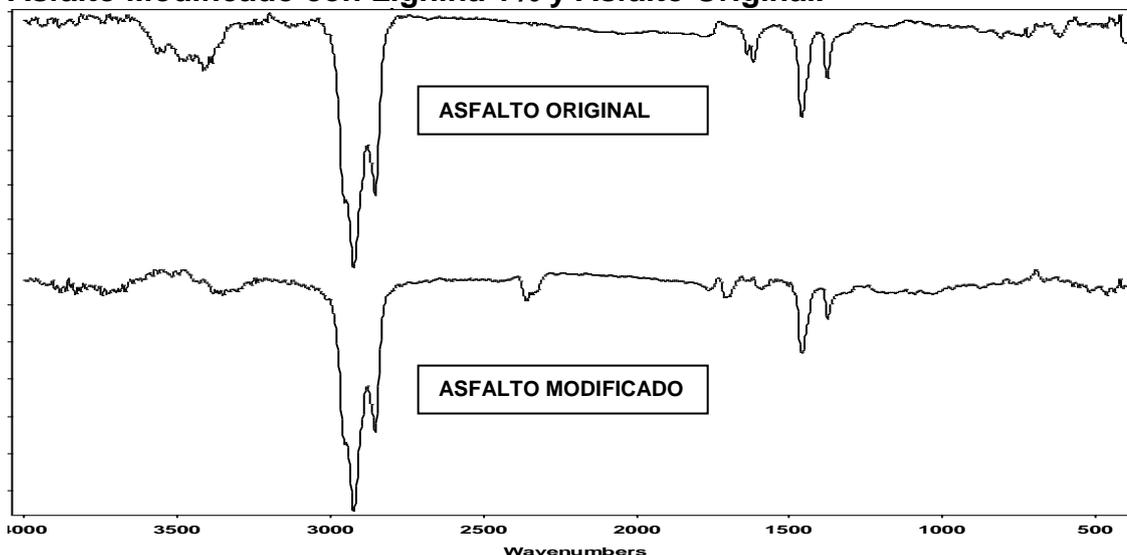


Tabla 25. Bandas características del espectro Infrarrojo para Saturados del asfalto Modificado con Lignina 1%.

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
2922-2852	2962-2872	Vibración de alargamiento proporcionada por C-H tensión asimétrica.
1710	1700	Banda de tensión media proporcionada por enlaces C-C alifáticos.
1592	1645-1500	Banda de tensión media proporcionada por enlaces C-C alifáticos.
1458	1455	Banda de vibración de flexión C-H del ciclopentano.
1375	1375	Banda de vibración C-H asimétrica

De los espectros correspondientes a parafinas del asfalto original y modificado con lignina al 1%, se pueden observar unas pequeñas diferencias, como lo son:

- Sobretonos que aparecen en la región de 1000-1050 cm⁻¹ para el asfalto modificado, correspondientes a vibraciones de flexión C-H fuera del plano, dichas bandas no aparecen en el asfalto original, quizá este cambio se deba, a la reacción que el polímero lignina hizo con la parte aromática del asfalto, esto se comprueba con el aumento de saturados en un 6%, comparando la tabla 13 con la tabla 23, en donde aparece la disminución de asfáltenos y aumento de las demás fracciones.

3.5.4.3 Análisis de espectroscopia Infrarroja para resinas

La fracción de resinas del asfalto original y modificado con lignina 1%, presentan grupos funcionales como se describen en la figura 48 y tabla 26.

Figura 48. Espectro Infrarrojo de Resinas para Asfalto Modificado con Lignina 1%.

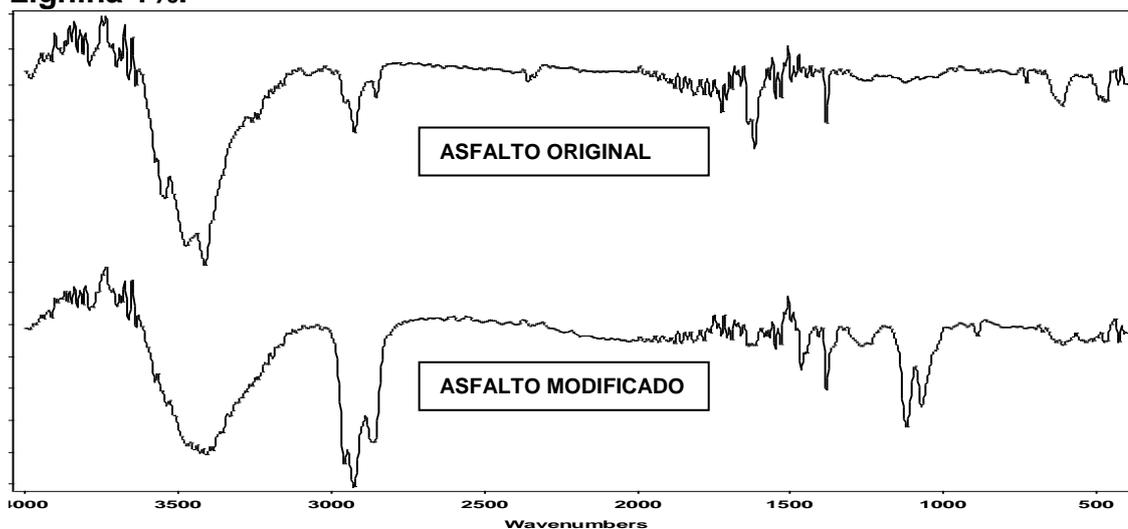


Tabla 26. Bandas características del espectro Infrarrojo para Resinas del asfalto Modificado con Lignina 1%.

Banda (cm ⁻¹)	Posición Teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3896	3700-3800	Vibraciones de alargamiento C-H de aromáticos
3625	3610-3625	Vibración de tensión -OH característica de los fenoles
3427	3750-3000	Vibraciones de alargamiento -OH bandas agudas.
2957	3000-3100	Vibración de tensión C-H aromáticos
2926-2860	2985-2857	Bandas de alargamiento C-H producidas por metilos y metilenos.
2853	2850	Vibración de estiramiento simétrico del OCH ₃ cuando esta unido al anillo
1615-1532	1675-1500	Bandas de vibración de alargamiento C=C aromáticos.
1726-1625	1800-1600	Bandas de vibración de tensión C=O
1499-1382	1475-1300	Bandas de deformación en el plano producidas por C-H aromáticos.
1330	1330-1325	Emisión del anillo Siringila de la lignina
1241	1275-1270	Emisión del anillo Guaiacila de la lignina
1121	1150-1000	Vibración de tensión simétrica éteres alifáticos
1071	1100-1000	Vibraciones de enlace C-O
890	900-675	Deformaciones C-H fuera del plano
611	600-650	Bandas de deformación -OH fuera del plano.
485	438	Banda de flexión fuera del plano C-C.

Se compone esta fracción a partir de estructuras de anillos derivados del hidroxitolueno y los ácidos cresílicos; Los espectros muestran los principales grupos funcionales representativos de éste grupo, encontrándose similitudes pero también grandes diferencias que se discuten seguidamente:

- El espectro del asfalto original muestra la banda correspondiente a vibraciones de alargamiento -OH con hombros de intensidad variable, dentro del rango comprendido de $3542\text{-}3412\text{ cm}^{-1}$, mientras que, el espectro del asfalto modificado con lignina 1% se observa una banda fuerte a 3427 cm^{-1} característico de los fenoles.
- Las bandas simétricas y asimétricas alrededor de 2926 y 2860 cm^{-1} aparecen en los dos espectros tanto en el original como en el modificado con lignina 1%.
- Otra característica en común que presentan los dos espectros de la fracción resinosa, son las bandas alrededor de 1383 y 470 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de deformación C-H y OH fuera del plano.

Detallando dichos espectros se encuentran marcadas diferencias en el asfalto modificado con respecto al original, por tal motivo es necesario centrar la atención en dichas desigualdades.

Las bandas que se hacen presentes solo en el espectro del asfalto modificado con Lignina 1% son:

- Una banda con mayor intensidad alrededor de 2957 cm^{-1} que corresponde a tensión C-H aromático.
- Un conjunto de bandas débiles en la región comprendida entre $2200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a vibraciones de tensión C=C del anillo aromático.
- Banda de mediana intensidad alrededor de 1615 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones de alargamiento C=C de vinil éteres los cuales se presentan en la región de $1660\text{-}1610\text{ cm}^{-1}$.
- A 1532 cm^{-1} se encuentra una banda de mediana intensidad correspondiente a vibraciones de deformación N-H.

- A 1442 cm^{-1} se observa una banda de vibración de alargamiento C-C anular.
- A 1400 cm^{-1} una banda débil correspondiente a vibración de tensión C-O de alcoholes.
- A 1330 y 1241 cm^{-1} aparece una banda en forma de dupleta, correspondiente a emisión del anillo siringila de la lignina y a la emisión del anillo guayacila del polímero lignina respectivamente.
- Alrededor de 1121 cm^{-1} banda de alta intensidad típica para éteres alifáticos, ocasionada por la tensión simétrica del enlace C-O-C.
- A 1071 cm^{-1} se encuentra un hombro intenso correspondiente a vibraciones de enlace C-O, deformación C-H y CO.

Con respecto a las bandas encontradas en el espectro de resinas del asfalto modificado con lignina 1%, se observa que el polímero lignina se ha unido de forma especial a la fracción de resinas del asfalto, quizá porque el polímero de la lignina por sus grupos funcionales es muy parecido a las resinas que conforman el asfalto, como también, su estructura que posee grupos aromáticos los cuales reaccionan fácilmente con las fracciones.

De igual forma se podría pensar que la lignina con su forma polimérica se dispersa fácilmente en el asfalto, ya que reacciona con la mayoría de los componentes asfálticos, haciendo que las micelas se encuentren menos dispersas dentro del cemento asfáltico en su estado coloidal, generando de esta manera un efecto protector contra la oxidación y envejecimiento cuando el material es puesto en vía.

3.5.4.4 Análisis de espectroscopia Infrarroja para aromáticos

Para la identificación de los principales grupos funcionales, de la fracción aromática del asfalto original y modificado con lignina 1%, aparece en la figura 49 los espectros respectivos y en la tabla 27 las bandas características de la modificación de dicho asfalto.

Figura 49. Espectro Infrarrojo de Aromáticos para Asfalto Modificado con Lignina 1%.

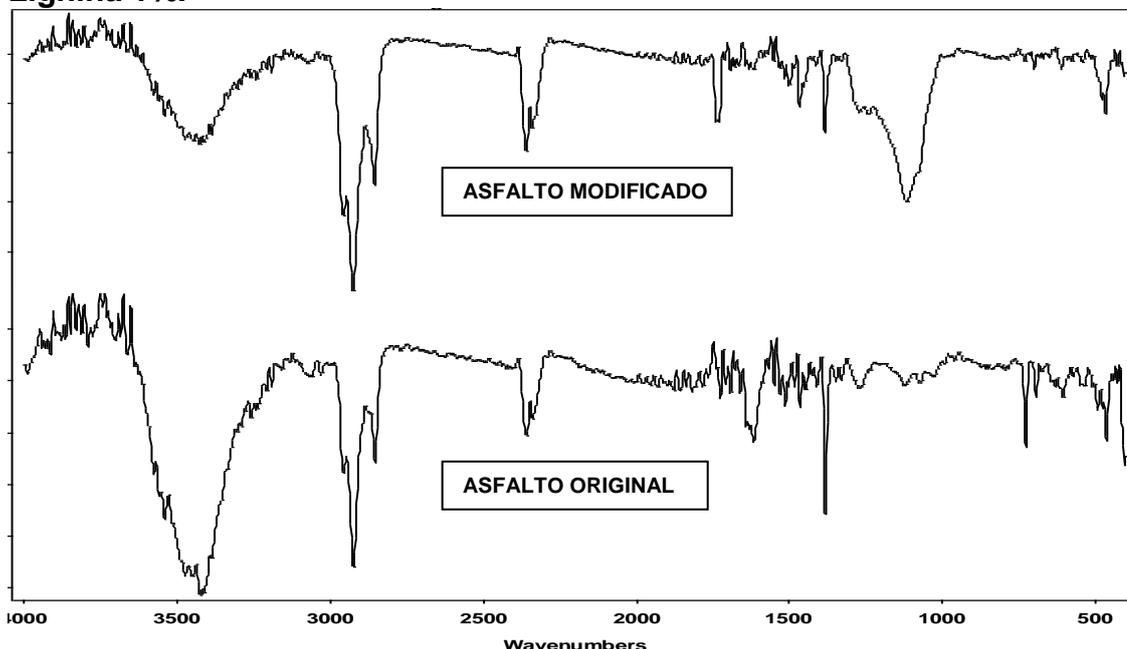


Tabla 27. Bandas características del espectro Infrarrojo para aromáticos del asfalto Modificado con Lignina 1%.

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3445	3750-3000	Hombro de tensión asimétrica proporcionado por grupos -N-H
3275-3100	3300-3000	Vibración de estiramiento N-H
2955-2853	2927-2854	Bandas de alargamiento C-H metilos y metilenos.
2359	2400	Vibración de alargamiento C≡N
1800	2000-1667	Armónicos y sobretonos de vibración de tensión C=C
1736	1700-1800	Desplazamiento C=O del anillo
1625	1650-1580	Vibración de tensión C=N del anillo
1501 1451	1600-1350	Bandas con intensidad variables, vibración de tensión del anillo (esquelétales) Pirrol.
1383	1440-1395	Vibración de tensión del -CO en el plano.
1270	1250-1300	Banda de vibración de alargamiento C-N
1115	1120	Banda de vibración de flexión C-N-C.
1000	1000-1100	Vibración de flexión C-H del anillo aromático
714	900-650	Deformación de abanico fuera del plano N-H
588-465	<604	Porfirinas-M (V,Fe,Cu,Ni)

- Comparando los espectros de la fracción de aromáticos del asfalto original y el asfalto modificado con lignina 1%, se observan bandas alrededor de

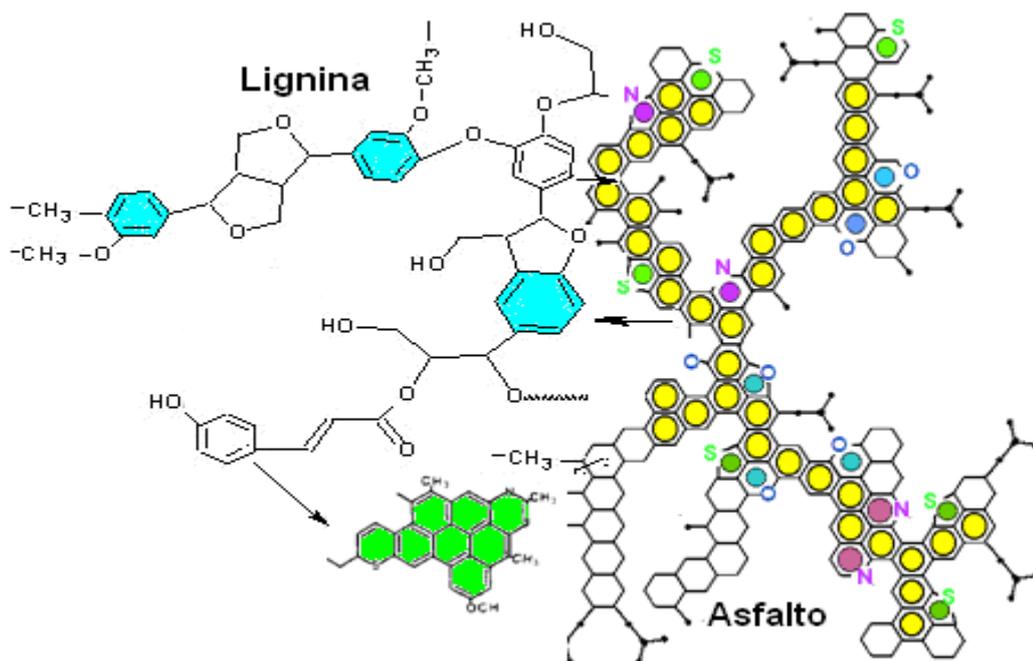
3412-3445 cm^{-1} las cuales corresponden a vibraciones de tensión N-H heteroaromáticas, disminuyendo dicha banda en el asfalto modificado con lignina 1% con respecto al asfalto original.

- Cerca de 2955 cm^{-1} se observa un hombro incipiente entre 3100-3000 cm^{-1} , correspondiendo a tensión C-H aromático, igualmente en los dos espectros se encuentran dos picos intensos, típicos de tensión asimétrica y simétrica de C-H alifáticos.
- Observando los espectros de la fracción aromática tanto del asfalto original como el modificado con lignina 1%, se encuentran diferencias en el grado de intensidad de algunas bandas; como también la existencia de otras, cerca de 3275-3100 cm^{-1} , se observan bandas de baja intensidad correspondientes a estiramiento N-H, también a 1736 cm^{-1} , 1270 y 720 cm^{-1} proporcionados por armónicos y sobretonos de vibración de tensión C=C, alargamiento C-N y deformación fuera del plano N-H característicos de ésta fracción. Se observa una banda fuerte a 1115 cm^{-1} en el espectro del asfalto modificado, que corresponde a vibración de flexión de C-N-C, esta banda esta ausente en el espectro del asfalto original.

Con estos cambios observados en los espectros, se puede decir que el aditivo de lignina al 1% ha modificado químicamente el asfalto, puesto que las diferencias encontradas en esta fracción son muy importantes, estructuralmente la lignina por poseer anillos aromáticos reacciona muy bien con la fracción aromática del asfalto; esto comprueba el aumento de la fracción malténica, como aparece en la tabla 23.

Todos estos cambios presentes en las diferentes fracciones o componentes del asfalto se deben, a las estructuras tan parecidas que presentan tanto el polímero lignina como la macromolécula del asfalto. Dicha similitud estructural es debida a que presentan en ambos casos (lignina-asfalto), cadenas carbonadas aromáticas y alifáticas; haciendo mas fácilmente su reacción con el cemento asfáltico, dicha semejanza se puede apreciar en la figura 50.

Figura 50. Simulación estructural del polímero lignina con la macromolécula del asfalto.



3.5.5 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE PARA LA FRACCIÓN MALTÉNICA DEL ASFALTO MODIFICADO CON LIGNINA AL 1%

Partiendo de los componentes obtenidos de la fracción malténica, se complementa el análisis espectroscópico, con la técnica analítica UV-Visible, cuyas absorciones se reportan en la tabla 28.

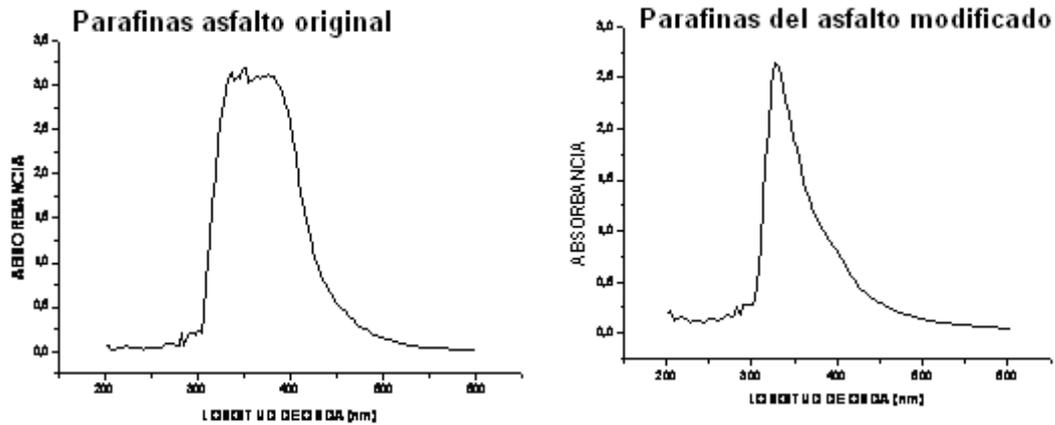
Tabla 28. Absorciones de los espectros UV-Vis para fracción malténica de Asfalto modificado con lignina al 1%

Componente	absorciones (nm)
Parafinas o saturados	200-290-300-350
Resinas	260-350-360-420
Aromáticos	325-410

3.5.5.1 Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Parafinas

La figura 51 muestra los espectros UV-Vis correspondiente a las parafinas tanto del asfalto original como del asfalto modificado con lignina al 1%.

Figura 51. Espectro UV-Vis de parafinas o Saturados

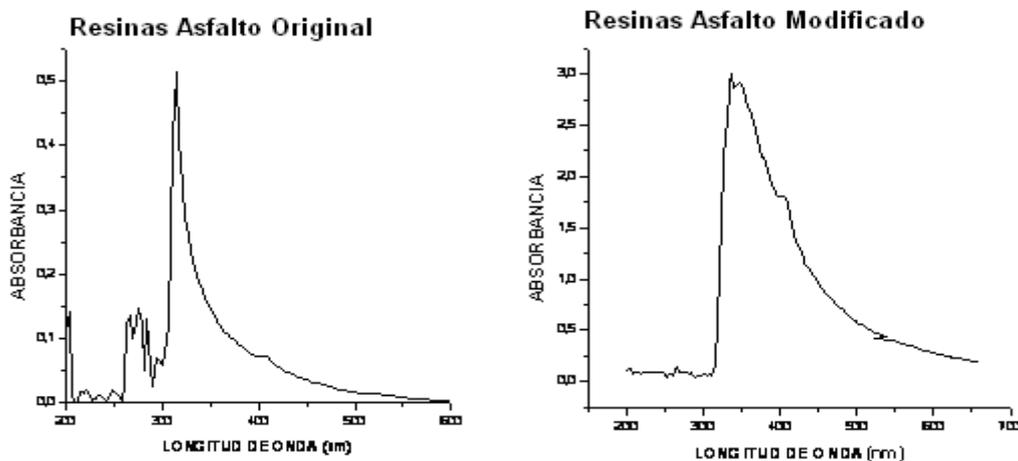


Se pueden observar unas cuantas diferencias en los espectros UV-Vis tanto para las parafinas del asfalto original, como para las parafinas del asfalto modificado con lignina al 1%, ya que la mayor absorción se encuentra a 350 nm para el asfalto modificado, mientras que para el asfalto original se observa una banda ancha desde 300 hasta 400 nm, esto indica que el asfalto de alguna forma reacciona con el polímero de lignina, lo cual ha sido discutido en los apartes anteriores.

3.5.5.2 Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Resinas

El espectro UV-Visible para la fracción de resinas del asfalto modificado con lignina 1%, se presenta en la figura 52.

Figura 52. Espectro UV-Vis de Resinas

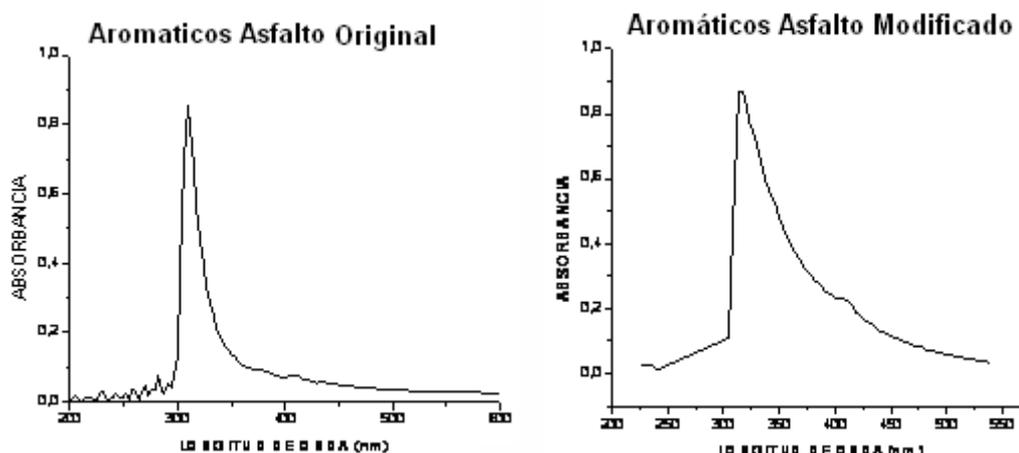


Las diferencias en los espectros UV-Vis de las resinas para el asfalto original y asfalto modificado con lignina al 1%, son notables ya que en este último han desaparecido las bandas presentes en el rango de 260 a 300 nm, lo que indica cambios en dicha fracción asfáltica, ya que no se producen transiciones a dichas longitudes de onda; en cuanto a la absorción presentada a 350 nm se mantiene, indicando la presencia de transiciones tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, ocasionadas por los electrones π conjugados, pertenecientes a las cadenas de anillos aromáticos policonjugados; adicionalmente se mantienen las transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$, presentes a longitud de onda cercana a 400 nm, debidas a la sustitución en los anillos aromáticos de los grupos auxocrómicos (OH, NH₂), que poseen pares de electrones libres capaces de interactuar con los electrones π del anillo, como se mencionó en el análisis del espectro UV-Vis para las resinas del asfalto original numeral 3.4.4.2.

3.5.5.3 Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Aromáticos

El espectro UV-Visible para la fracción aromática del asfalto original y asfalto modificado con lignina 1%, se presenta en la figura 53.

Figura 53. Espectro UV-Vis de Aromáticos



En los espectros UV-Vis de componentes aromáticos para el asfalto original y modificado presentan pequeñas diferencias, ya que en el asfalto modificado desaparecen las bandas presentes alrededor de 280 nm y se mantienen las absorciones a 350 nm debidas a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ pertenecientes a las bases nitrogenadas, presentes como un conglomerado de anillos aromáticos con múltiples enlaces insaturados conjugados como se mencionó en el numeral 3.4.4.3; a demás se presenta una pequeña banda a 420 nm,

producida por transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$, que se debe a la presencia de heteroátomos como el nitrógeno causando un efecto batocrómico.

Teniendo en cuenta los análisis anteriores para los espectros UV-Vis de los componentes malténicos del asfalto, se sabe que hay cambios en todas las fracciones lo que confirma que al aditivar el asfalto con lignina, se obtiene un nuevo material completamente diferente.

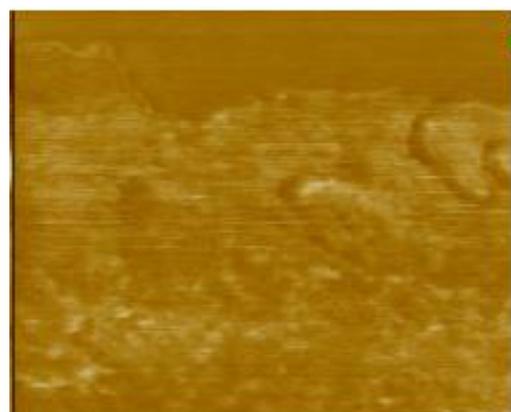
3.5.6 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE FLUORESCENCIA

Por medio de la microscopia de fluorescencia se puede conocer el grado de compatibilidad entre el asfalto y el polímero adicionado, este factor es de gran importancia ya que a medida que se observa mayor homogeneidad, será más compatible el aditivo con el bitumen, mejorando sus propiedades reológicas, si se llegase a observar una fase heterogénea, esto indicaría que el asfalto no fue compatible con el aditivo, por lo tanto se presentaría una disminución en la ductilidad, es decir, se rompería a menos de 100cm; dicha técnica se aplicó al asfalto modificado en la Unidad de Microscopia Electrónica de la Universidad del Cauca, obteniendo como resultado una imagen completamente homogénea, la cual indica que la lignina adicionada al 1% es compatible con este tipo de asfalto utilizado, como se puede observar en la figura 54, la cual presenta las dos posibilidades, cuando hay compatibilidad entre el asfalto y el polímero utilizado, y cuando no hay dicha compatibilidad entre los materiales se produce una precipitación, alterando sus propiedades tanto físicas como químicas y reológicas, la aparición a edad temprana de fisuras tipo piel de cocodrilo, pérdida de película del ligante, desprendimiento de agregado, entre otras.

Figura 54. Microfotografía de fluorescencia para el asfalto modificado Compatible e incompatible.



Compatible
Asfalto Modificado Lignina 1%



Incompatible

3.6 MODIFICACIÓN DEL ASFALTO ORIGINAL CON CROMOLIGNINA

Con el fin de mejorar las propiedades reológicas del asfalto original, se realiza una segunda modificación, con el nuevo material polimérico (cromolignina) obtenido y analizado en el numeral 3.3, teniendo en cuenta que este se compone estructuralmente por ésteres de cromato, que son estables térmicamente; ya que el ión cromo es efectivo como agente de refuerzo y además actúa como agente fijador, proporcionando a la lignina propiedades repelentes al agua (lo cual es beneficioso para el asfalto, ya que estas dos sustancias no son compatibles); de esta forma se desea conocer la influencia que ejerce el compuesto organometálico dentro del asfalto, como consecuencia se espera obtener un aumento en la resistencia mecánica, ya que la presencia del cromo ayuda a que los ligamentos establecidos entre las partículas del asfalto y las moléculas de lignina sean más fuertes.

3.6.1 ANÁLISIS DE LAS PROPIEDADES INGENIERILES A DIFERENTES CONCENTRACIONES DEL ADITIVO QUÍMICO (CROMOLIGNINA)

Al igual que en la modificación con lignina, las propiedades del asfalto modificado dependen de la concentración de cromolignina adicionada, por lo tanto se realizan modificaciones al asfalto original con diferentes concentraciones de aditivo (cromolignina), con el fin de escoger la mejor muestra de asfalto modificado con cromolignina, partiendo de los resultados de las propiedades reológicas para posteriormente realizar su análisis químico. Los resultados ingenieriles se reportan en la tabla 29.

Tabla 29. Resultados obtenidos en los ensayos ingenieriles

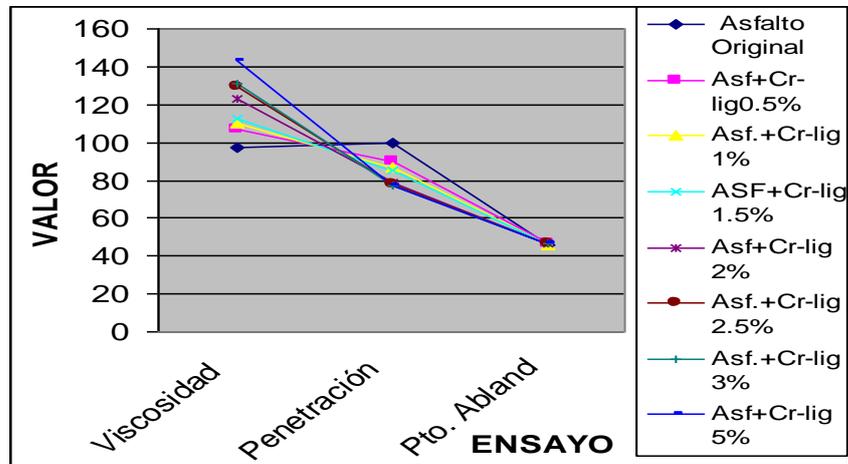
Muestra Asfalto con	Densidad	Viscosidad a 60°C Poises	Penetración (1/10 mm)	Pto ablanda Miento °C	Ductilidad cm
Cromolignina. 0.5%	1.0104	1066.25	90	46.6	+100
Cromolignina. 1.0%	1.0303	1101.25	87	46.0	+100
Cromolignina. 1.5%	1.0505	1126.25	85	46.3	+100
Cromolignina. 2.0%	1.0705	1232.89	79	46.5	+100
Cromolignina. 2.5%	1.0932	1293.42	78	46.8	+100
Cromolignina. 3.0%	1.1123	1314.47	77	46.9	+100
Cromolignina. 5.0%	1.1943	1427.94	77	46.9	+100

Partiendo de los resultados de las pruebas ingenieriles realizadas en el laboratorio de geotecnia vial de la universidad del cauca, se encuentra que las propiedades reológicas del asfalto original se ven afectadas por la adición de cromolignina de la siguiente manera:

- Disminuye la penetración, a medida que aumenta la concentración de cromolignina adicionada al asfalto, lo cual hace que sea menos susceptible a cambios de temperatura puesto en vía, sin embargo se mantiene dentro del rango de cementos asfálticos de consistencia intermedia, (grados entre 85-100 y 60-70) que son los mas utilizados en vías colombianas.
- Aumenta la viscosidad, la cual controla la consistencia a temperaturas altas de servicio.
- La densidad tiende a aumentar a medida que disminuye la penetración como también a medida que se aumenta el polímero, esto se debe principalmente a que la cromolignina es un polímero con peso molecular elevado, debido a la presencia del metal cromo.
- El punto de ablandamiento permite medir la evolución de la consistencia del asfalto en función de la temperatura, a medida que aumenta la concentración de cromolignina en el asfalto, se observan cambios muy pequeños, esto se debe a que la cromolignina es estable térmicamente, transmitiendo esta propiedad al asfalto.
- La ductilidad se mantiene constante a las diferentes concentraciones de cromolignina adicionada lo que indica que esta propiedad no se ve afectada por el aditivo.

En la figura 55, se observa una gráfica de comparación de los ensayos ingenieriles, del asfalto original y el asfalto modificado con cromolignina a diferentes concentraciones; para explicar los cambios sufridos con la modificación del asfalto con el polímero.

Figura 55. Grafica de comparación de ensayos ingenieriles del asfalto original con respecto al asfalto modificado con cromolignina.



La gráfica muestra, un aumento notorio en la viscosidad de los asfaltos modificados a diferentes concentraciones, con respecto al asfalto original, la penetración disminuye a medida que se aumenta la concentración de cromolignina en el asfalto original; mientras que el punto de ablandamiento se mantiene casi constante, para las diferentes concentraciones de cromolignina utilizada.

De acuerdo a estos resultados, se escogió uno de los asfaltos modificados que presentaba mejores resultados con respecto al original, para proceder a la separación de sus componentes y posterior análisis químico.

Comparando los resultados de las pruebas ingenieriles para el asfalto modificado con cromolignina y el asfalto original, se observan diferencias con respecto al ensayo de viscosidad y penetración, como lo demuestra la gráfica, con respecto a los resultados obtenidos del asfalto original; esta variación se debe a que químicamente hubo una reacción entre el asfalto y la cromolignina, permitiendo de esta manera que se modifiquen algunas de sus propiedades ingenieriles, aumentado así su viscosidad y disminuyendo penetración; por lo tanto, resulta un cemento asfáltico un poco más duro y más viscoso, mientras que los ensayos de ductilidad, punto de ablandamiento y densidad quedan casi constantes con respecto a los resultados del asfalto original.

3.6.2 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE ASFALTOS MODIFICADOS A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE CROMOLIGNINA CON RESPECTO AL ASFALTO ORIGINAL

El asfalto para pavimentación a temperatura ambiente es un material negro, pegajoso, semi-sólido y altamente viscoso, que está compuesto primordialmente de moléculas complejas de hidrocarburos, pero también contiene otros átomos, como oxígeno, nitrógeno y azufre, como se ha mencionado anteriormente, por esta razón, se hace necesario tener como herramienta de identificación la espectroscopia infrarroja, que permite conocer los principales grupos funcionales del asfalto; con el estudio de las absorciones de los espectros infrarrojos se observan, los cambios producidos por la cromolignina en la modificación del asfalto original, como se muestra en la figura 56 y tabla 30, las cuales permiten apreciar los espectros obtenidos del asfalto modificado con cromolignina a diferentes concentraciones, como también el espectro del asfalto original, realizado una comparación de absorciones para observar los cambios presentes.

Figura 56. Comparación de espectros infrarrojos de asfalto modificado y asfalto original.

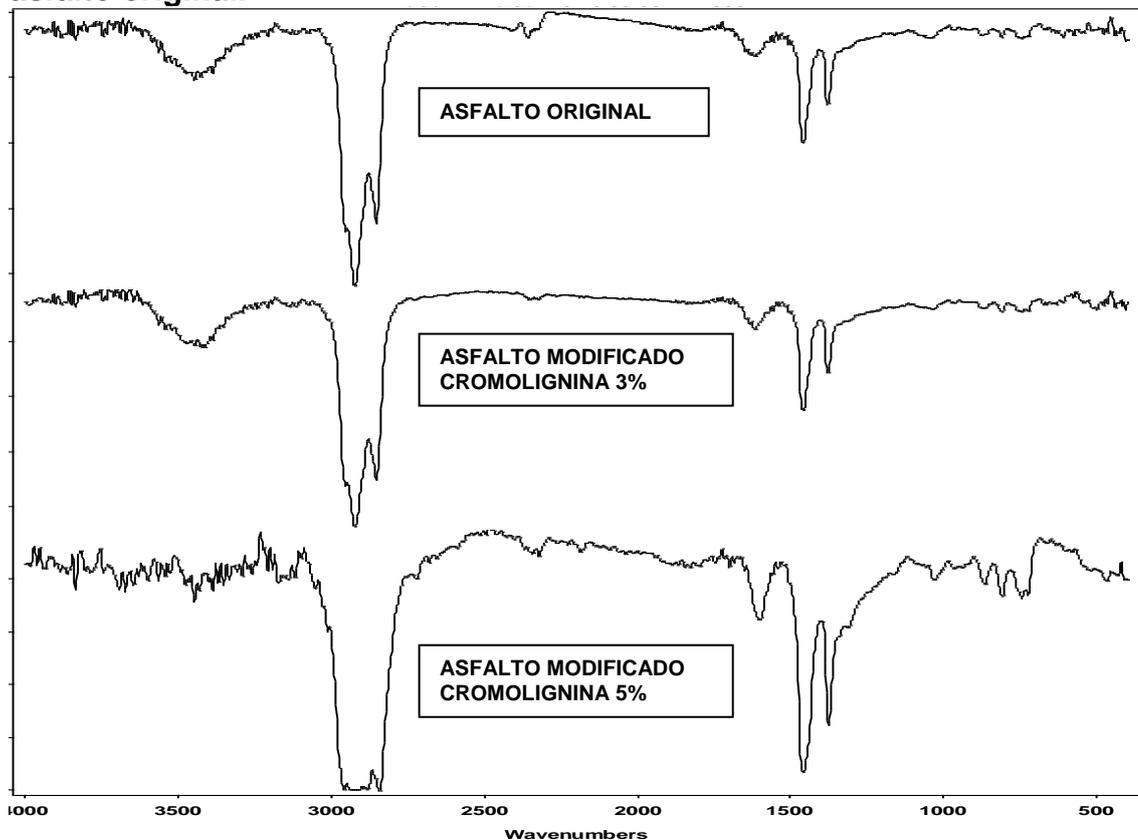


Tabla 30. Bandas características de espectros infrarrojos de asfalto modificado con cromolignina y asfalto original.

VIBRACION	FRECUENCIA (cm ⁻¹)		
	A. Original	A.M. Cromolignina 3%	A.M. Cromolignina 5%
Tensión de alargamiento – OH, -NH	3412	3426	3500
Tensión C-H aromáticos	No	No	3125
Tensión C-H alcanos	2922 y 2851	2921 y 2851	2937 y 2842
Deformación C-H alcanos	1458 y 1379	1460 y 1379	1457 y 1375
Tensión C=C aromáticos	1632	1602	1601
Sobretonos (aromáticos)	Si	Si	Si
Iones con azufre	1044	1022	1031
Metales (Vanadio)	876 y 811	868 y 810	865 y 809
Deformación de balanceo C-H (aromáticos y saturados)	744-700	746	734

En los espectros se pueden distinguir las siguientes características:

- Bandas típicas de hidrocarburos alifáticos, ubicados cerca de las siguientes regiones:
 - ✓ 2920 cm⁻¹, tensión asimétrica C-H (CH₂)
 - ✓ 2850 cm⁻¹, tensión simétrica C-H (CH₂)
 - ✓ 1460 cm⁻¹, deformación asimétrica C-H (CH₃)
 - ✓ 1375 cm⁻¹, deformación simétrica C-H (CH₃)
 - ✓ 730 cm⁻¹, deformación de balanceo C-H (CH₂)
- Absorción débil que a medida que se incrementa la concentración del aditivo (cromolignina) no es muy simétrica y presenta sobretonos, localizada alrededor de 3500-3200 cm⁻¹, debida a tensión –OH y N-H.
- Hay un hombro incipiente el espectro del asfalto modificado con cromolignina al 5%, localizado cerca de 3000 cm⁻¹, se debe a tensión C-H de aromáticos, en los demás espectros esta banda no es muy notoria.
- Pico muy débil localizado en 1020 cm⁻¹, posiblemente se debe a la presencia de iones con azufre (como sulfatos, sulfóxidos, sulfitos, etc). Un doblete en 880-800 cm⁻¹ en todos los espectros, de muy baja intensidad, puede corresponder a metales como vanadio, níquel o al cromo.

El asfalto original y el modificado con cromolignina 3% presentan una total semejanza, como también menos bandas que el asfalto con una concentración mayor de cromolignina (5%), esto se debe a que el asfalto modificado con

concentraciones mas bajas, esta menos saturado, lo que se traduce en una mejor calidad del mismo, mayor adherencia, mas resistencia y por consiguiente mayor durabilidad una vez puesto en servicio.

3.6.3 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL ASFALTO MODIFICADO CON CROMOLIGNINA.

Debido a la modificación del asfalto original con cromolignina, se observan diferencias en las propiedades físicas, estos cambios son producidos porque químicamente ha ocurrido reacciones a nivel molecular en el asfalto original, éstos son determinados por medio de cromatografía de columna, ensayo llamado SARA; teniendo en cuenta esto, se realiza la separación de las fracciones malténica y asfáltica, para todas las modificaciones a diferentes concentraciones de cromolignina adicionada, como se muestra en la tabla 31.

Tabla 31. Resultados de fracciones malténica asfáltica del asfalto Modificado a diferentes concentraciones de cromolignina.

MUESTRA	ASFALTENOS (%)	MALTENOS (%)
Asfalto+ Cromolignina 0.5%	14,33	85,67
Asfalto+ Cromolignina 1.0%	13,53	86,47
Asfalto+ Cromolignina 1.5%	12,73	87,27
Asfalto+ Cromolignina 2.0%	11,93	88,07
Asfalto+ Cromolignina 2.5%	13,96	86,04
Asfalto+ Cromolignina 3.0%	19,83	84,01
Asfalto+ Cromolignina 5.0%	15,57	84,43

Con los resultados obtenidos se observan cambios en los porcentajes de asfáltenos y maltenos, a medida que se adiciona cromolignina se presenta un aumento en el porcentaje de asfáltenos, hasta llegar a un punto máximo que se alcanza en la concentración de cromolignina al 3%, teniendo en cuenta que a ésta concentración de aditivo se presentan buenos resultados ingenieriles, es escogida para realizar el análisis químico, como se describe en la tabla 32.

Tabla 32. Características de las fracciones separadas del asfalto Modificado con cromolignina 3%, por cromatografía de columna.

Compuesto	Apariencia	Color	η_i	%
Asfáltenos	Sólido	Negro	-	19.83
Saturados	Semisólido-viscoso	Amarillo oscuro	1.3469	26.33
Resinas	Sólido	Marrón	1.4835	21.18
Aromáticos	Sólido	Marrón anaranjado	1.4100	32.63

La fracción asfáltica y malténica del asfalto modificado con cromolignina 3%, varía con respecto al original de la siguiente manera; la fracción malténica sufre cambios dentro de sus componentes, ya que los porcentajes cambian, aumentando resinas y saturados, disminuyendo los aromáticos, mientras que los asfáltenos no cambian en gran cantidad su porcentaje; de ésta forma se corrobora la modificación ejercida por la cromolignina dentro del asfalto original, ocurriendo una transformación intramolecular en el asfalto, con lo cual se mejoran las propiedades reológicas de este, las cuales van ligadas con los cambios sufridos químicamente.

3.6.4 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA PARA LAS FRACCIONES ASFALTÉNICA Y MALTÉNICA DEL ASFALTO MODIFICADO CON CROMOLIGNINA AL 3%

3.6.4.1 Análisis de espectroscopia Infrarroja para asfáltenos

A continuación, se muestra la comparación de los espectros infrarrojos de los asfáltenos del asfalto modificado con cromolignina 3% y el asfalto original, como también las principales absorciones de sus grupos funcionales, las cuales se describe en la figura 57 y tabla 33.

Figura 57. Comparación de espectros Infrarrojos para la fracción de asfáltenos del asfalto modificado con cromolignina 3% y asfalto original.

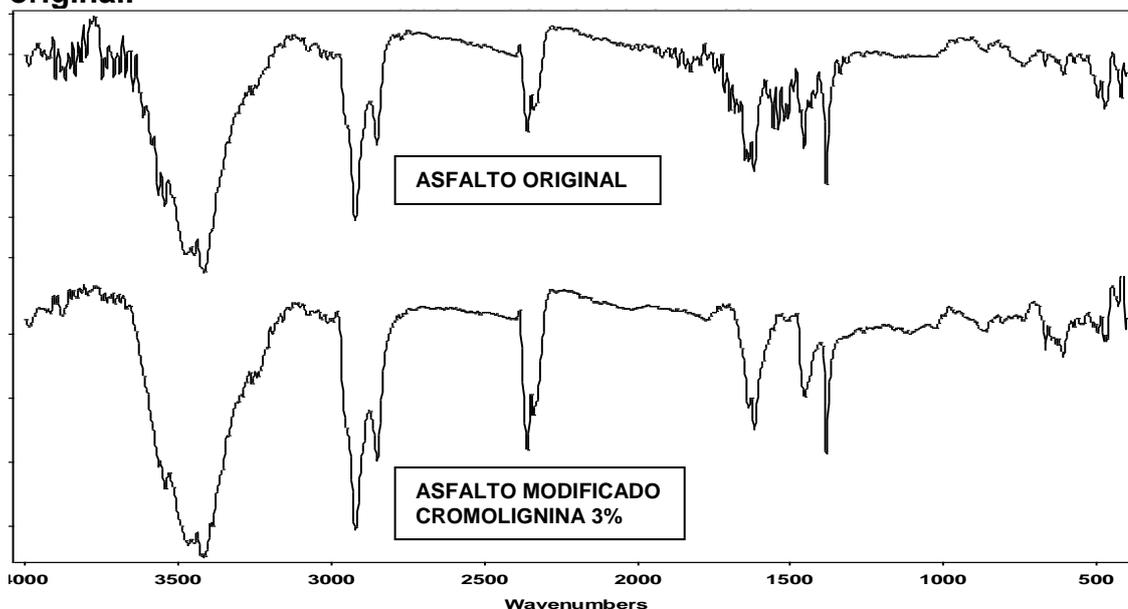


Tabla 33. Bandas características del espectro Infrarrojo para asfáltenos del asfalto Modificado con Cromolignina 3%.

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3541-3413	3750-3000	Hombro de tensión asimétrica proporcionado por grupos -N-H
2920-2849	3000-2700	Banda de tensión -C-H producida por -CH ₃ , -CH ₂ , -CH, CHO
2340	2400-2100	Vibraciones de tensión ArC≡N
1617	1640-1560	Banda de deformación en tijera fuerte, vibración N-H
1453 1383	1460 1375	Banda de deformación asimétrica del C-H metilos.
861	862-835	Vibración de flexión C-H fuera del plano de un naftaleno β-sustituido
668-609	700-590	Vibración de tensión C-S banda débil.
474	Cerca de 500	Vibración de tensión del -C-S, cuando esta conjugando, banda débil.

Comparando los espectros pertenecientes a la fracción asfáltica del asfalto original y modificado con cromolignina al 3%, se pueden observar diferencias como:

- Vibraciones en la región de 3500-4000 cm⁻¹, disminuyen en cuanto a intensidad y sobretonos para el asfalto modificado, apareciendo una banda débil a 3857 cm⁻¹ correspondiente alargamiento C-H de aromáticos.
- En la región de 1625-1383 cm⁻¹, se observa mejor definición de las bandas, debidas a vibraciones de tensión C-C, C=N del anillo y vibraciones de alargamiento C-C del anillo. La banda de intensidad media entre 1625 y 1618 cm⁻¹ es representativa de piridinas y quinolinas, para el asfalto modificado con cromolignina 1%.
- En la región de 1100-1000 cm⁻¹, se observa una banda ancha y débil para el asfalto modificado, que corresponde a vibraciones de flexión C-H en el plano de aromáticos.
- Se observan unas bandas de intensidad débil adicionales en la región de 668-609 cm⁻¹, correspondientes principalmente a vibraciones M-C, posiblemente cromo (Cr), proveniente de la cromolignina

Se confirma la presencia de anillos aromáticos polinucleares, cuyas moléculas tienen alto peso molecular, la absorción más característica de éstos grupos

resulta de la flexión C-H fuera del plano en la región de 800-700 cm^{-1} , como también se encuentran grupos rodeados de cadenas alquílicas, además se observa la presencia de nitrógeno y azufre (N) y (S), este espectro mantiene algunas de las bandas de la fracción asfáltica para el asfalto original, indicando que se obtiene un asfalto diferente al material de partida.

3.6.4.2 Análisis de espectroscopia Infrarroja para saturados o parafinas

En la figura 58 y tabla 34, se presentan las absorciones más características de la fracción de saturados del asfalto modificado con cromolignina 3%.

Figura 58. Comparación de espectros Infrarrojos de Saturados para Asfalto Modificado con Cromolignina 3% y Asfalto Original.

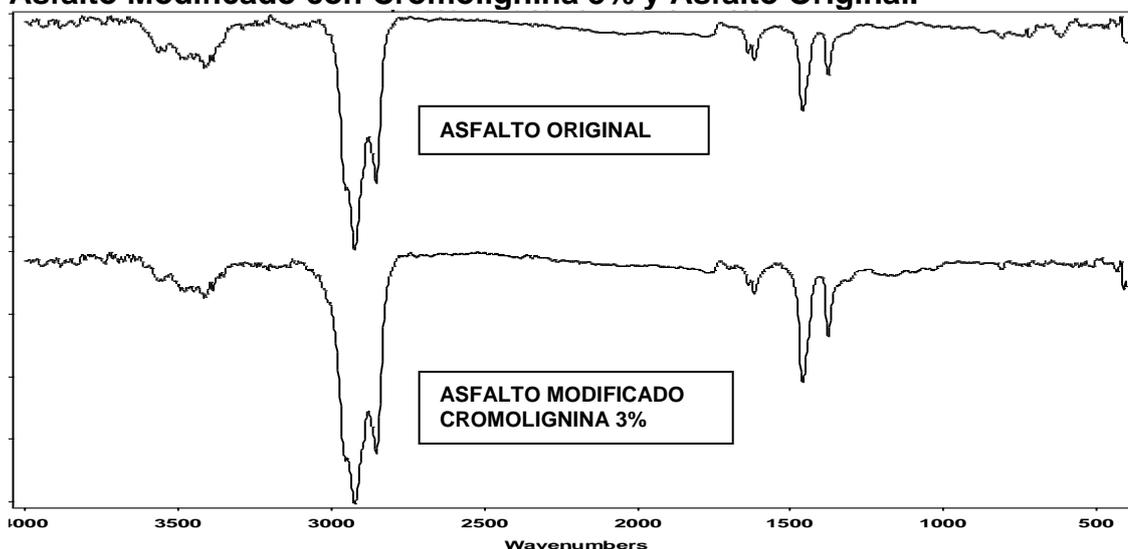


Tabla 34. Bandas características del espectro Infrarrojo para Saturados del asfalto Modificado con Cromolignina 3%.

Banda (cm^{-1})	posición teórica (cm^{-1})	Origen de la banda
2922-2852	2962-2872	Vibración de alargamiento proporcionada por C-H tensión asimétrica.
1617	1675-1500	Banda de tensión media proporcionada por enlaces C=C alifáticos
1459	1455	Banda de vibración de flexión C-H del ciclopentano.
1376	1375	Banda de vibración C-H asimétrica

Al observar los espectros correspondientes a los saturados del asfalto original y modificado con cromolignina al 3%, se pueden apreciar pequeños cambios, conservándose en su mayoría las bandas en común de los dos asfaltos.

Las bandas que desaparecen en el asfalto modificado con respecto al original se encuentran entre $900\text{-}650\text{ cm}^{-1}$, correspondientes a vibración de CH_2 .

Las parafinas en el asfalto modificado con cromolignina 3% muestran bandas de enlaces C-H, corroborando la presencia de hidrocarburos alifáticos de cadenas lineales representadas por las bandas alrededor de 2922 y 2852 cm^{-1} , como también lo demuestra las bandas encontradas para la fracción de parafinas en el asfalto original, quizá también este cambio se deba, a la reacción que el polímero cromolignina hizo con la parte aromática del asfalto, esto se comprueba con el aumento de saturados en un 6.3%, comparando la tabla 13 con la tabla 32.

3.6.4.3 Análisis de espectroscopia Infrarroja para resinas

En la figura 59 y tabla 35, se presentan las absorciones más características de la fracción de resinas del asfalto modificado con cromolignina 3%.

Figura 59. Comparación de espectros Infrarrojos para la fracción de Resinas del asfalto modificado con cromolignina 3% y asfalto original.

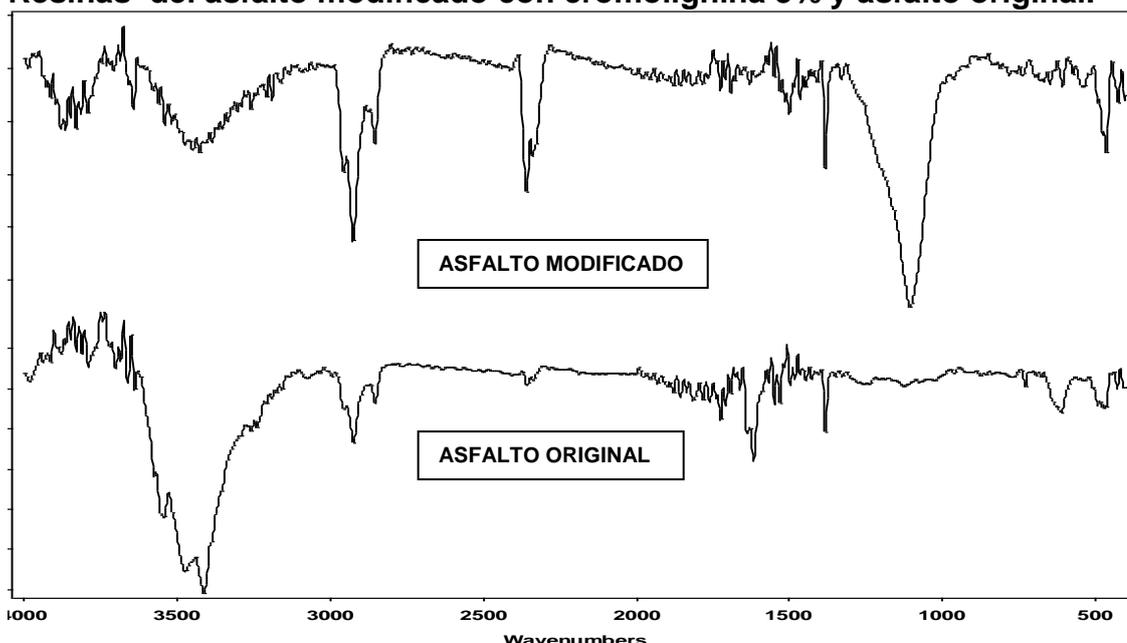


Tabla 35. Bandas características del espectro Infrarrojo para Resinas del asfalto Modificado con Cromolignina 3%.

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3896	3750-3900	Vibración de tensión C-H aromático
3411	3750-3000	Vibraciones de alargamiento –OH bandas agudas.
2952	3000-3100	Vibración de tensión C-H aromáticos
2924-2853	2985-2857	Bandas de alargamiento C-H producidas por metilos y metilenos.
2700	3000-2700	Vibración de tensión C-H, CHO
1726	1900-1650	Vibración de tensión C=O
1514	1675-1500	Banda de vibración de alargamiento C=C aromáticos.
1499-1383	1475-1300	Bandas de deformación en el plano producidas por C-H aromáticos.
1330	1330-1325	Emisión del anillo Siringila de la lignina
1107	1150-1000	Vibración de tensión simétrica éteres alifáticos
608	600-650	Bandas de deformación -OH fuera del plano.
482	438	Banda de flexión fuera del plano C-C.

Los espectros muestran grandes similitudes pero también grandes diferencias que se discuten seguidamente:

Detallando las graficas de dichos espectros se encuentran marcadas diferencias por tal motivo es necesario centrar la atención en dichas desigualdades.

Las bandas que se hacen presentes solo en el espectro del asfalto modificado con Cromolignina 3% son:

- En el rango comprendido 3896 cm⁻¹ para el asfalto modificado se observan bandas con sobretonos que corresponden a vibraciones de tensión de C-H de aromáticos que en el asfalto original no se encuentran.
- Una banda a 3645 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones de tensión O-H característica de fenoles.
- A 3575 cm⁻¹ vibraciones de tensión C-O-H.
- Banda de mediana intensidad con un hombro alrededor de 2700 cm⁻¹, que corresponde a vibraciones de tensión C-H, CHO.
- A 1475-1450 cm⁻¹ se encuentran vibraciones de flexión OH.

- A 1330 cm^{-1} se encuentra una banda muy importante, puesto que representa el polímero emisión del anillo Siringila de la lignina.
- Alrededor de 1107 cm^{-1} banda de alta intensidad típica para éteres alifáticos, ocasionada por la tensión simétrica del enlace C-O-C.
- Entre $660\text{-}580\text{ cm}^{-1}$ aparecen bandas débiles que posiblemente corresponden a vibraciones M-C, o vibraciones de flexión fuera del plano de OH.
- Se encuentran dos bandas una de intensidad media a 482 cm^{-1} y otra débil a 426 cm^{-1} , debidas a vibraciones de M-O.

Además de las diferencias se conservan algunas bandas en los dos espectros como:

- En el espectro del asfalto modificado con cromolignina 3% se observa una banda de mediana intensidad, mientras que en el asfalto original es una banda fuerte, cerca de 3411 cm^{-1} correspondiente a vibraciones de alargamiento -OH característico de los fenoles.
- Las bandas simétricas y asimétricas alrededor de 2924 y 2853 cm^{-1} , esta última es característica de grupos metoxi (vibraciones de estiramiento OCH_3 , aparecen en los dos espectros tanto en el original como en el modificado.
- Entre $2000\text{ -}1700\text{ cm}^{-1}$ se observan bandas debidas a vibraciones C=C y C=O.
- Otra característica en común que presentan los dos espectros de la fracción de las resinas son las bandas alrededor de 1383 y 470 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de deformación C-H y OH fuera del plano.

Teniendo en cuenta las bandas encontradas en el espectro de resinas del asfalto modificado con cromolignina 3%, se observa que el polímero se ha unido a esta fracción al igual que a las fracciones analizadas anteriormente, esto se debe a la estructura de dicho polímero ya que posee en su mayoría grupos aromáticos, fenoles, metoxilos y ésteres de cromato, los cuales

reaccionan fácilmente con las fracciones del asfalto que poseen grupos similares; debido a las diferencias encontradas en los dos espectros de la fracción resinosa, se dice que la cromolignina ha reaccionado con el asfalto, en su mayoría a través de la fracción de resinas, ya que las diferencias son más marcadas en estos espectros que en los anteriores, formando de esta manera un material asfáltico completamente diferente al material de partida; lo que se fundamenta en los cambios observados en los ensayos ingenieriles explicados en la sección 3.6.1 (tabla 29).

3.6.4.4 Análisis de espectroscopia Infrarroja para aromáticos

En la figura 60 y tabla 36, se presentan las absorciones más características de la fracción aromática del asfalto modificado con cromolignina 3%.

Figura 60. Comparación de espectros Infrarrojos de la fracción Aromática para Asfalto Modificado con Cromolignina 3% y el asfalto original.

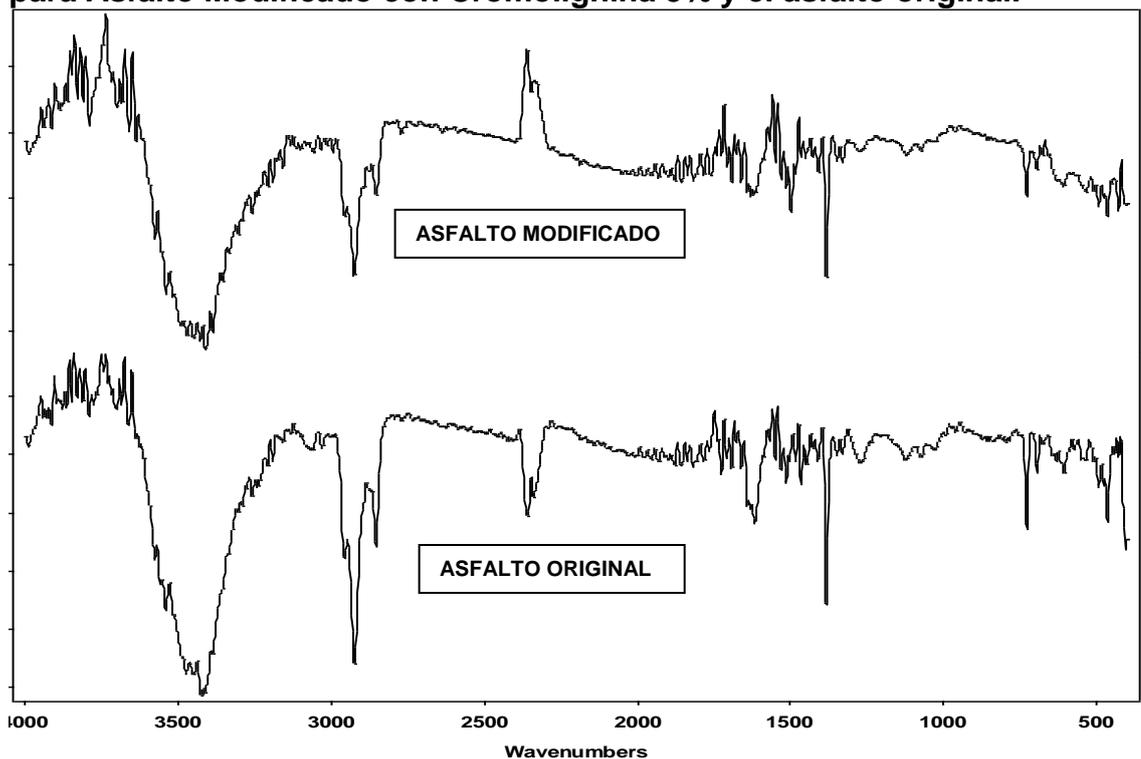


Tabla 36. Bandas características del espectro Infrarrojo para aromáticos del asfalto Modificado con Cromolignina 3%.

Banda (cm ⁻¹)	posición teórica (cm ⁻¹)	Origen de la banda
3427	3750-3000	Hombro de tensión asimétrica proporcionado por grupos -N-H
2924-2853	2927-2854	Bandas de alargamiento C-H metilos y metilenos.
1615	1675-1500	Bandas de vibración de alargamiento C=C aromáticos.
1513	1600-1350	Banda con intensidad variable, vibración de tensión del anillo (esquelétales) Pirrol.
1383	1440-1395	Vibración de tensión del -CO en el plano.
1270	1250-1300	Banda de vibración de alargamiento C-N
1121	1120	Banda de vibración de alargamiento C-N, C-C, C-O.
714	900-650	Deformación abanico fuera del plano N-H
588 465	<604	Porfirinas-M (V,Fe,Cu,Ni)

A partir de los espectros correspondientes a la fracción aromática del asfalto original y modificado con cromolignina al 3%, se pueden observar similitudes y pequeñas diferencias como:

- Se observan bandas alrededor de 3500-3427 cm⁻¹, las cuales corresponden a vibraciones de tensión N-H heteroaromáticas, presentándose mas fuerte la banda en el asfalto modificado que en el original.
- Cerca de 3275-3100 cm⁻¹ se observan bandas de baja intensidad correspondientes a estiramiento N-H.
- A 1690 cm⁻¹ una banda débil, correspondiente a estiramiento C=N, el cual se confirma con las bandas presentes a 1650-1580 cm⁻¹, debidas a vibraciones de tensión.
- Las bandas presentes a 1285 y 738 cm⁻¹ debidas a vibraciones de flexión C-N y N-H.
- Se observa una banda débil a 1121 cm⁻¹, debida principalmente a flexión C-N-C.
- Cerca de 2955 cm⁻¹ se observa un hombro incipiente entre 3100-3000 cm⁻¹, correspondiendo a tensión C-H aromático, igualmente en los dos espectros se encuentran dos picos intensos, típicos de tensión asimétrica y simétrica de C-H alifáticos.

- Entre 2000-1726 cm^{-1} se observan armónicos y sobretonos de vibraciones de tensión C=C.

Teniendo en cuenta los cambios observados, se dice, que la cromolignina ha reaccionado con el asfalto produciendo un asfalto diferente.

3.6.5 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE PARA LA FRACCIÓN MALTÉNICA DEL ASFALTO MODIFICADO CON CROMOLIGNINA AL 3%

Obteniendo los componentes de la fracción malténica por cromatografía de columna, se procede a corroborar las transiciones electromagnéticas producidas por sus principales grupos funcionales, por medio de la espectroscopia UV-Visible, cuyas absorciones se reportan en la tabla 37.

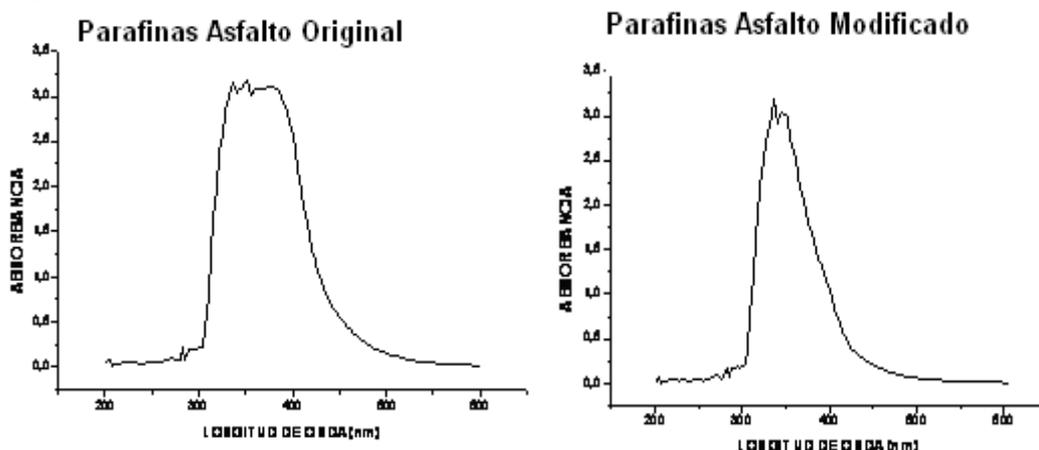
Tabla 37. Absorciones de los espectros UV-Vis para fracción malténica de Asfalto modificado con cromolignina al 3%

Componente	absorciones (nm)
Parafinas o saturados	290-350-400
Resinas	270-300-350-410
Aromáticos	260-290-320

3.6.5.1 Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Parafinas

En la figura 61, se muestran los espectros UV-Visible para la fracción parafínica del asfalto modificado con cromolignina 3% y asfalto original.

Figura 61. Espectro UV-Vis de parafinas



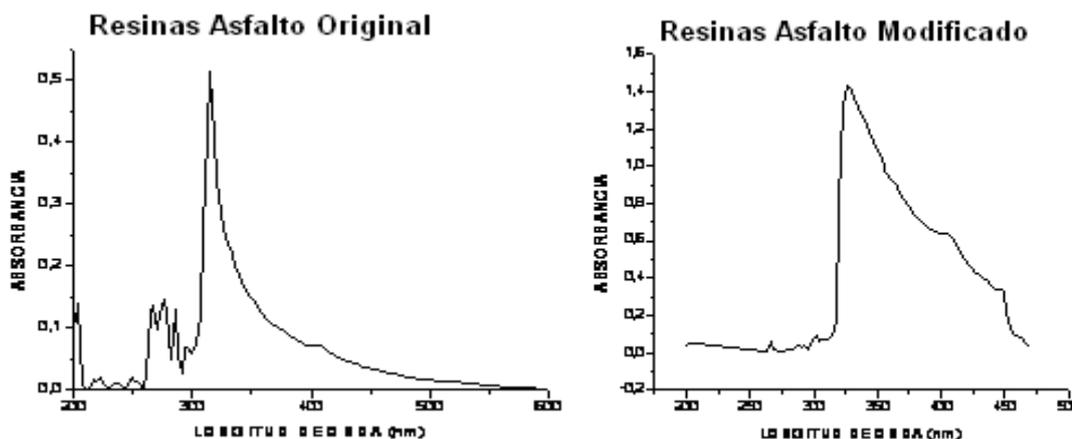
Se pueden observar unas cuantas diferencias en los espectros UV-Vis tanto para el asfalto original, como para el asfalto modificado con cromolignina al 3%, ya que la mayor banda de absorción que se encuentra entre 300-400 nm para el asfalto original es mas ancha que la del asfalto modificado, esto indica que hubo cambios en el asfalto confirmando lo que se viene diciendo en cuanto a la obtención de un nuevo material asfáltico.

Al igual que las parafinas del asfalto original y el modificado con lignina al 1%, en las parafinas del asfalto modificado con cromolignina al 3% se observan bandas a mayores longitudes que las esperadas para los componentes saturados debido a que estos en su estructura presentan heteroátomos nitrógeno, azufre, oxígeno, entre otros, los cuales provocan transiciones tipo $n \rightarrow \sigma^*$ ó $\sigma \rightarrow \sigma^*$ que producen un efecto batocrómico; por lo tanto los datos reportados en la tabla 37 son de absorciones mayores al igual que las bandas presentadas en la figura 61.

3.6.5.2 Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Resinas

En la figura 62 se reporta el espectro UV-Visible para la fracción de resinas del asfalto modificado con cromolignina 3% y asfalto original.

Figura 62. Espectro UV-Vis de Resinas



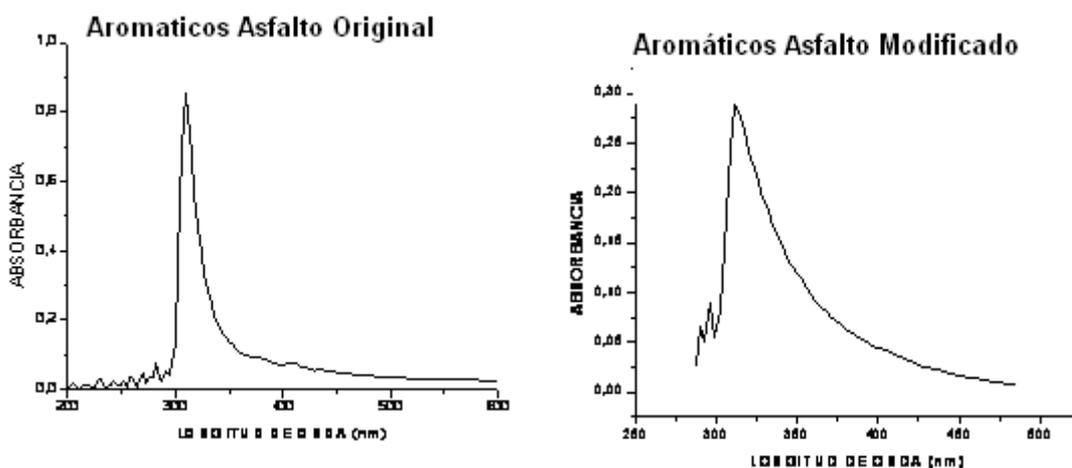
Las diferencias en los espectros UV-Vis de las resinas para el asfalto original y modificado con cromolignina al 3%, son notables ya que en este último han desaparecido las bandas presentes en el rango de 260 a 300nm, lo que indica cambios en dicha fracción asfáltica, ya que no se producen transiciones a dichas longitudes de onda; en cuanto a la absorción presentada a 350nm se mantiene, indicando la presencia de transiciones tipo $\pi \rightarrow \pi^*$, ocasionadas por

los electrones pi conjugados, pertenecientes a las cadenas de anillos aromáticos policonjugados; adicionalmente se mantienen las transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$, además se observa una pequeña banda a 410nm ocasionada por la presencia de grupos auxocrómicos tales como OH, SH, CO, entre otros los cuales poseen pares de electrónicos libres que interactúan con los electrones pi del anillo produciendo transiciones tipo $n \rightarrow \pi^*$ como se mencionó en el análisis del espectro UV-Vis para las resinas del asfalto original numeral 3.4.4.2.

3.6.5.3 Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Aromáticos

En la figura 63 se reporta el espectro UV-Visible para la fracción de aromáticos del asfalto modificado con cromolignina 3% y asfalto original.

Figura 63. Espectro UV-Vis de Aromáticos



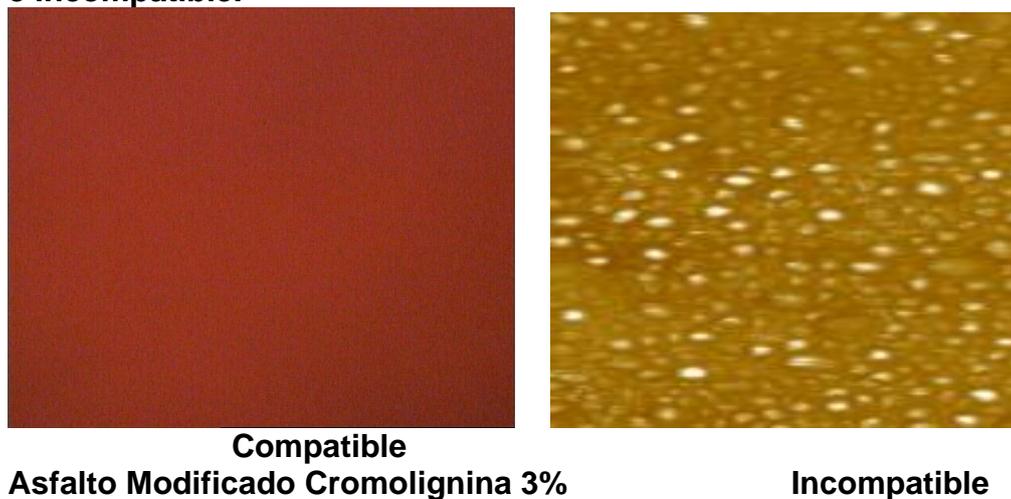
En los espectros UV-Vis de componentes aromáticos para el asfalto original y modificado se presentan pequeñas diferencias, ya que en el asfalto modificado son mas notables las bandas alrededor de 260 y 290nm que pueden ser debidas al solvente (tolueno) cuya absorción es alrededor de 207 y 261nm las cuales se encuentran desplazadas por la presencia de los heteroátomos; se mantienen las absorciones a 320nm debidas a transiciones del tipo $\pi \rightarrow \pi^*$ pertenecientes a las bases nitrogenadas, presentes como un conglomerado de anillos aromáticos con múltiples enlaces insaturados conjugados como se mencionó en el numeral 3.4.4.3; la pequeña banda a 420 nm del asfalto original producida por transiciones del tipo $n \rightarrow \pi^*$, que se debe a la presencia de heteroátomos como el nitrógeno causando un efecto batocrómico desaparece en el asfalto modificado.

Teniendo en cuenta los análisis anteriores para los espectros UV-Vis de los componentes malténicos del asfalto, se sabe que hay cambios en todas las fracciones lo que confirma que al aditivar el asfalto con cromolignina, se obtiene un asfalto completamente diferente.

3.6.6 ANÁLISIS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE FLUORESCENCIA

Como se mencionó anteriormente la microscopia de fluorescencia indica el grado de afinidad que hay entre el asfalto y el polímero, por esta razón se realiza el análisis del asfalto modificado con cromolignina obteniéndose buenos resultados como se muestra en la figura 64, donde se compara con un asfalto incompatible con un polímero cualquiera; en el caso del asfalto modificado con cromolignina se observa una sola fase, por lo tanto se dice que el asfalto es compatible con el polímero adicionado, mejorando de esta forma las propiedades reológicas del asfalto original.

Figura 64. Microscopía de fluorescencia del asfalto modificado compatible e incompatible.



3.7. ESTABILIDAD ALMACENAMIENTO DE LOS ASFALTOS MODIFICADOS.

Las propiedades reológicas del asfalto original y modificado con los dos polímeros se encuentran dentro de la norma I.N.V.E, pero esto no es garantía de que se mantengan así a través del tiempo de uso, por esta razón se procede a realizar un estudio adicional (no hace parte de los objetivos de este estudio), el cual consiste en el almacenamiento de los asfaltos modificados, manteniendo en calentamiento controlado a temperatura 165 °C durante cinco días en un recipiente hermético; seguidamente se realizan las pruebas ingenieriles, SARA, espectros IR, UV-Vis, microscopia de fluorescencia.

3.7.1 ANÁLISIS PRELIMINAR DE LAS MUESTRAS DE ASFALTO MODIFICADO DESPUES DEL ALMACENAMIENTO POR 5 DIAS A TEMPERATURA CONTROLADA DE 165 °C

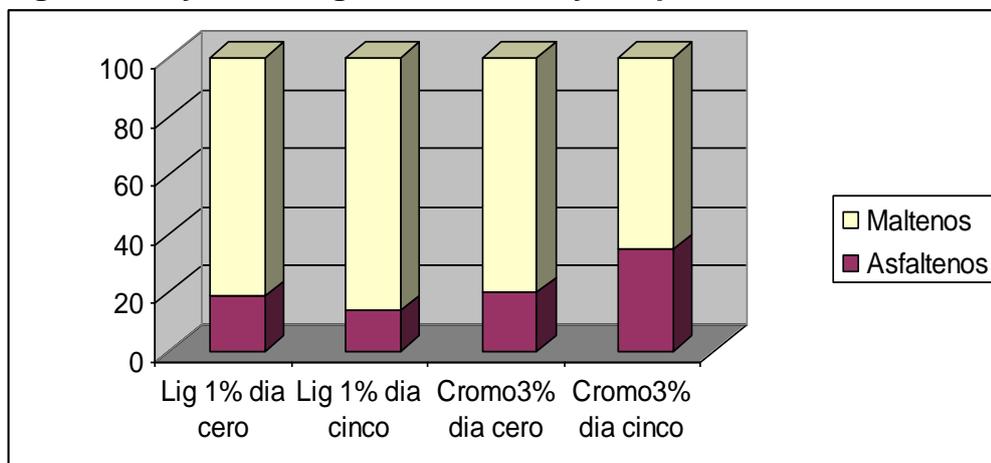
El ensayo de almacenamiento es muy importante, puesto que este evalúa la posible desestabilización producida por falta de compatibilidad entre el polímero y el ligante, por precipitación del polímero o porque el sistema y las condiciones de mezclado son insuficientes; además que el asfalto modificado sufre un proceso de envejecimiento, producido por calentamiento en planta durante el mezclado con los agregados.

Dicho proceso es simulado con el ensayo de almacenamiento por 5 días con temperatura controlada de 165 °C donde se puede encontrar que durante este proceso las características químicas, físicas y reológicas del material pueden cambiar, incidiendo en la durabilidad, adhesividad, viscosidad, entre otras; por esta razón se realizó el ensayo anteriormente mencionado a los asfaltos: modificado con lignina 1% y cromolignina 3%, encontrándose diferencias químicas entre las fracciones asfálticas y malténicas, reportados en la tabla 38 y la figura 65, correspondientes al día cero y día cinco después del almacenamiento, donde aparecen las diferencias entre los asfaltenos y maltenos de las dos muestras de asfalto modificado.

Tabla 38. Comparación de porcentajes de las fracciones asfálticas y malténicas para asfaltos modificados.

MUESTRA	ASFALTENOS	MALTENOS
Asfalto+Lignina 1% día cero	18.61	82.39
Asfalto+Lignina 1% día cinco	13.82	87.18
Asfalto+Cromolignina 3% día cero	19.83	81.17
Asfalto+Cromolignina 3% día cinco	34.52	66.48

Figura 65. Separación de asfáltenos y maltenos para asfalto modificado con Lignina 1% y Cromolignina 3% antes y después del almacenamiento.



En el asfalto modificado con lignina al 1%, se observa una disminución en la fracción asfáltica y un aumento en la fracción maltenica, después del almacenamiento con respecto al día cero. Para el asfalto modificado con cromolignina 3%, sucede lo contrario, ya que los asfáltenos aumentan y los maltenos disminuyen.

El aumento en la cantidad de maltenos para la modificación con lignina 1%, se debe a una transformación de la fracción asfáltica y a un cambio entre los componentes de la fracción maltenica, convirtiendo asfáltenos, aromáticos y saturados a resinas, este es un resultado positivo para el ensayo de almacenamiento, puesto que no se incrementaron los asfáltenos, que son los responsables del endurecimiento del asfalto. De esta forma cambian las propiedades reológicas, físicas y químicas del asfalto modificado produciendo una forma de rejuvenecimiento en el material asfáltico.

La disminución en la cantidad de maltenos y aumento en el contenido de asfáltenos para la modificación con cromolignina 3%, se debe a que las fracciones que componen los maltenos como son, los saturados, las resinas y los aromáticos (bases nitrogenadas) disminuyen y cambian como consecuencia del calentamiento. Por ejemplo, la oxidación de las resinas por acción del aire o la temperatura se traduce en un envejecimiento de las mismas, de manera que aumentan los asfáltenos; otro factor que incide en este aumento, es la influencia que ejerce el metal (cromo) del polímero en el asfalto, así mismo, los aromáticos tienden a volatilizarse y deshidrogenarse, produciéndose un desprendimiento de CO₂, H₂O, NO_x entre otros, esto hace que sus moléculas tiendan a formar enlaces mas rígidos con otras, para formar macromoléculas tan pesadas como asfáltenos, que en proporciones altas aumentan la viscosidad y hacen que se torne quebradizo, cambiando de esta forma sus

propiedades físicas, químicas y reológicas; la tabla 39 muestra los resultados de los ensayos ingenieriles después del almacenamiento del asfalto modificado.

Tabla 39. Resultados de los ensayos ingenieriles después del almacenamiento por cinco días, del asfalto modificado con lignina y cromolignina.

Muestra Asfalto con	Densidad	Viscosidad a 60°C Poises	Penetración (1/10 mm)	Pto ablandamiento °C	Ductilidad cm
Lignina 1% día cero	1.012	1117.05	90	47,5	+100
Lignina 1% día cinco	1,012	1290.28	76	49,5	+100
Cromolignina 3% día cero	1,112	1314.47	77	46.9	+100
Cromolignina 3% día cinco	1.112	1412.50	71	48.5	+100

Los resultados obtenidos muestran que el ensayo de almacenamiento afecta las propiedades mecánicas de los asfaltos modificados con respecto al día cero así:

- Disminuye la penetración en las dos modificaciones (lignina 1% y cromolignina3%), la acción ejercida por el calentamiento por cinco días hace que el asfalto se endurezca sin que se torne quebradizo, ya que se mantiene dentro del rango de cementos asfálticos de consistencia intermedia, (grados entre 85-100 y 60-70) que son los mas utilizados en vías colombianas, lo cual hace que sea menos susceptible a cambios de temperatura puesto en vía.
- Aumenta la viscosidad en las dos modificaciones (lignina 1% y cromolignina3%), sin embargo, se mantiene dentro del rango establecido por la especificación del artículo 400-02 (1000 ± 400), esto hace que aumente la resistencia a la deformación después de la temperatura aplicada para el, sin llegar a tornarse quebradizo.
- La densidad se mantiene constante para las dos modificaciones, dentro del rango que es cercano a la unidad.
- Con respecto al punto de ablandamiento se observa un pequeño aumento en la temperatura para la modificación con lignina 1% y cromolignina 3%, pero se mantiene dentro del rango establecido.

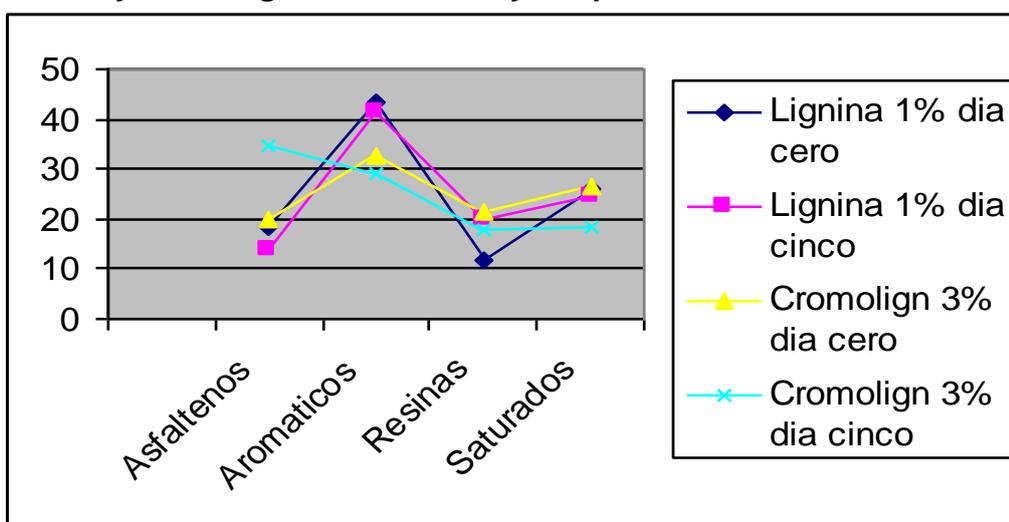
- La ductilidad se mantiene constante para las dos modificaciones y se encuentra dentro del rango establecido por la especificación del artículo 400-02 (100 cm).

La figura 66 y la tabla 40, muestra la comparación de los porcentajes de las fracciones del asfalto modificado con lignina 1% y cromolignina 3% (asfáltenos, resinas, aromáticos, saturados) cuando es sometido a almacenamiento por cinco días.

Tabla 40. Comparación de porcentajes de las fracciones del SARA del asfalto modificado.

MUESTRA	ASFALTENOS	AROMATICOS	RESINAS	SATURADOS
Asfalto+Lignina 1% día cero	18.61	43.56	11.68	26.14
Asfalto+Lignina 1% día cinco	13.82	41.48	20.07	24.62
Asfalto+Cromolignina 3% día cero	19.83	32.63	21.18	26.33
Asfalto+Cromolignina 3% día cinco	34.52	28.99	17.95	18.54

Figura 66. Comparación de los porcentajes del asfalto modificado con lignina 1% y cromolignina 3% antes y después del almacenamiento.



El contenido de asfáltenos decrece en el día cinco, para el asfalto modificado con lignina 1% con respecto al día cero, pero hay un aumento progresivo en las resinas y saturados, manteniéndose casi constante el contenidos de

aromáticos, este es un resultado positivo para este ensayo de almacenamiento, puesto que aumentaron resinas, las cuales proporcionan características cementantes o aglutinantes, rejuveneciendo de esta manera el asfalto modificado con lignina 1%.

Con respecto al asfalto modificado con cromolignina 3%, se observa que el contenido de asfáltenos crece al día cinco, este aumento progresivo en los asfáltenos, hace que el contenido de resinas, aromáticos y saturados, disminuya, cambiando las propiedades físicas y química del cemento asfáltico modificado, la acción ejercida por el calentamiento por cinco días hace que el asfalto se endurezca y sufra envejecimiento.

3.7.2 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE INFRARROJO PARA EL ASFALTO MODIFICADO CON LIGNINA 1%. DESPUÉS DEL ALMACENAMIENTO POR 5 DÍAS A TEMPERATURA CONTROLADA DE 165 °C

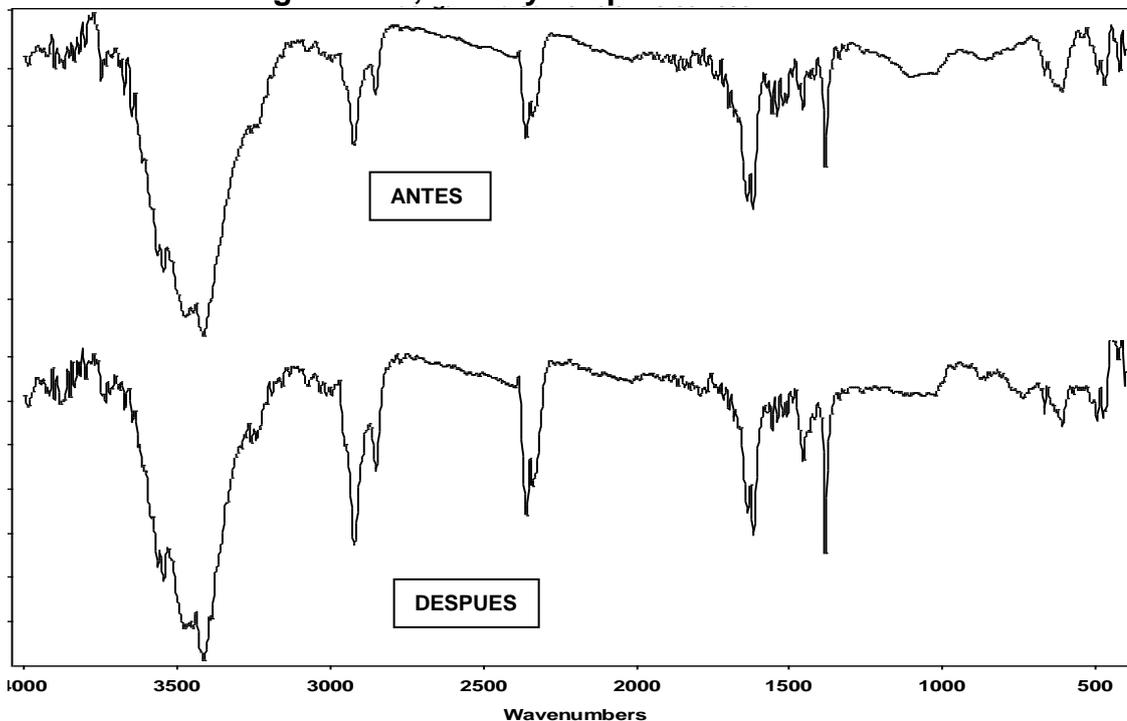
El almacenamiento del asfalto es un proceso que altera las características químicas, físicas y reológicas del material, con las técnicas espectroscópicas como el Infrarrojo, por Transformada Rápida de Fourier, se reconocen algunos de éstos cambios sufridos por el asfalto, encontrándose algunas diferencias en cuanto a los grupos funcionales de sus componentes; en la tabla 41, se muestra las bandas adicionales y bandas que desaparecieron por efecto del almacenamiento en sus compuestos.

Tabla 41. Datos de vibraciones adicionales y que desaparecen por efecto del almacenamiento en cada fracción del asfalto.

COMPONENTES	VIBRACIONES ADICIONALES (cm ⁻¹)	VIBRACIONES DESAPARECIDAS (cm ⁻¹)
Asfáltenos	1030, 750, 667, 608	-
Saturados	3600, 815, 750	-
Resinas	3050, 3000, 1738, 1041,	1449, 1328, 890
Aromáticos	1616, 1466, 879, 649	1736, 1501

La comparación de espectros infrarrojos de la fracción asfáltica del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento, se representa en la figura 67 y las bandas no mencionadas en la tabla 41, son discutidas en la sección 3.5.4.1

Figura 67. Comparación de espectros Infrarrojos de Asfáltenos del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento.

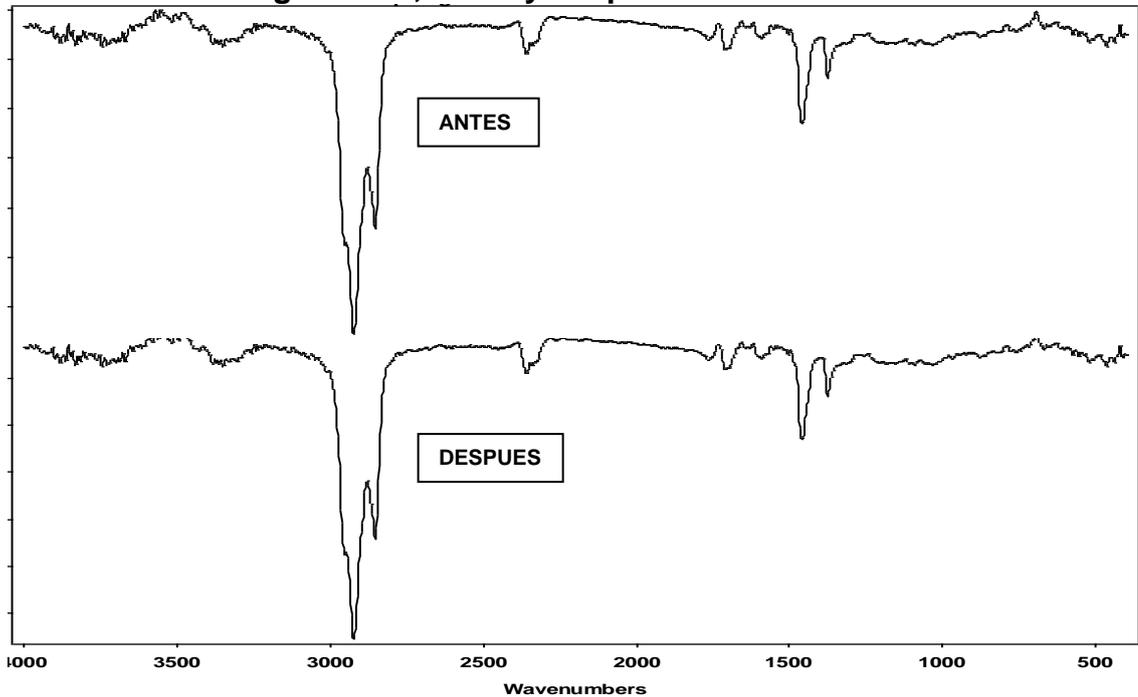


Los cambios encontrados en los espectros infrarrojos de esta fracción, son las bandas adicionales que se deben principalmente a la absorción de sulfóxidos ($S=O$ stretching), presentes en $1030-606\text{ cm}^{-1}$; como también aparece vibraciones C-H de aromáticos sustituidos. Las demás bandas que se observan en la figura 67, son característica de ésta fracción, como se mencionó anteriormente en sección 3.5.4.1

El efecto del calentamiento durante el almacenamiento del asfalto, fue la oxidación del azufre, que se encuentra principalmente en esta fracción como benzotiofenos, alquil-sulfuro, entre otros.

- Las fracciones de saturados del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento, se pueden comparar mediante los espectros infrarrojos de la figura 68, cuyas bandas no mencionadas en la tabla 41, son discutidas en la sección 3.5.4.2

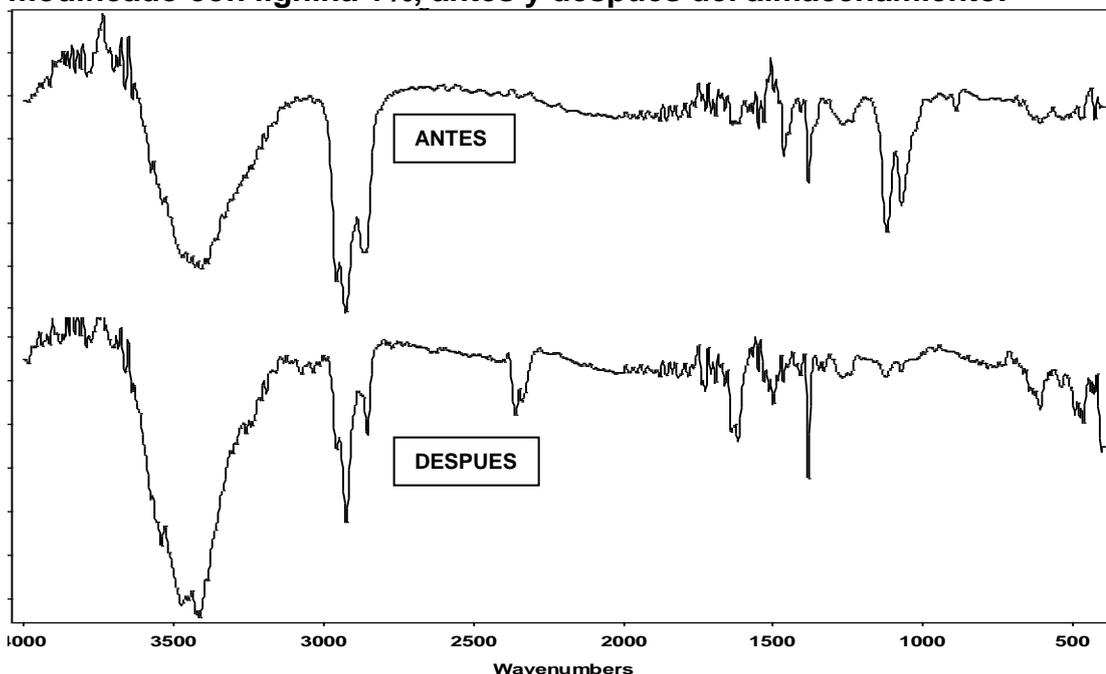
Figura 68. Comparación de espectros Infrarrojos de Saturados del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento.



La fracción de saturados no muestra modificación alguna por efecto de la temperatura y almacenamiento, esto se puede corroborar por la similitud de las bandas espectroscópicas, a diferencia de las bandas alrededor de 3600 cm^{-1} que aumentan un poco en intensidad, éstas son debidas a vibraciones de carbono.

- La figura 69, muestra la comparación de espectros infrarrojos de la fracción de resinas del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento, las bandas no mencionadas en la tabla 41, son discutidas en la sección 3.5.4.3

Figura 69. Comparación de espectros Infrarrojos de Resinas del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento.

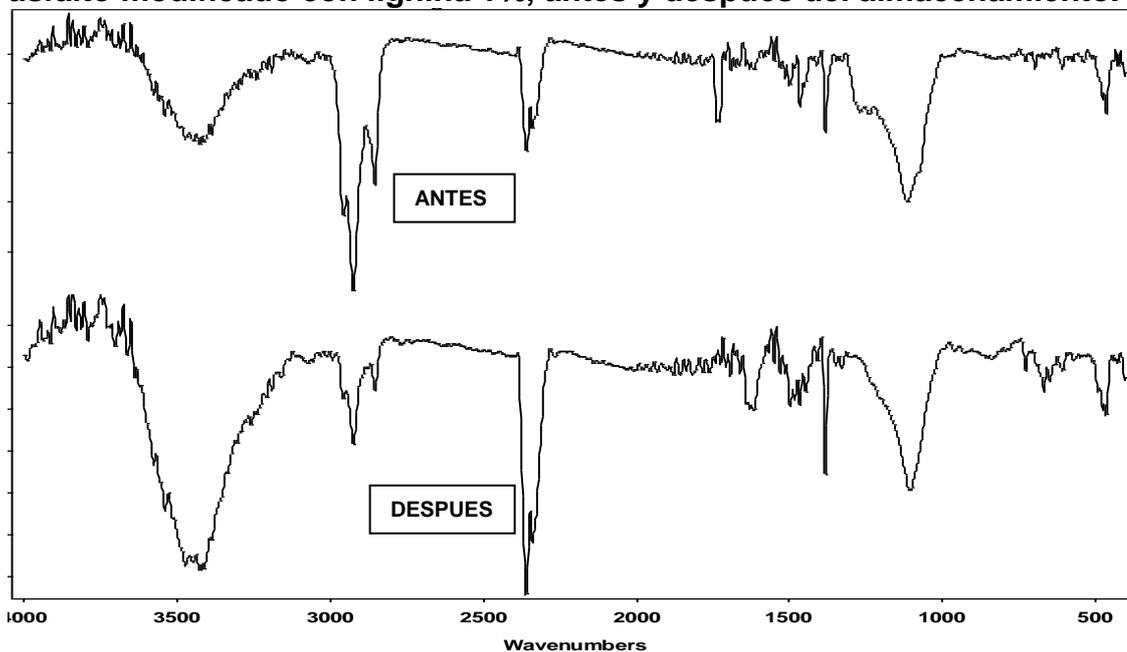


Por efecto del almacenamiento y temperatura, ésta fracción sufre cambios de intensidad en muchas bandas; aparece a 3490 cm^{-1} un pico más pequeño en el espectro después del almacenamiento, éste se debe a vibraciones del -OH . Como también a $1617\text{-}1514 \text{ cm}^{-1}$ la banda aumenta de intensidad, debido a vibraciones $\text{C}=\text{C}$ de aromáticos, las bandas a 1126 y $1071 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ se reducen de intensidad debidas a deformación C-O y C-H , también a 1272 y $1241 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ pertenecientes a vibraciones de guayacila característica de la lignina.

Aparece bandas pequeñas en intensidad, a 3050 y $3000 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ debidas a vibraciones de alargamiento C-H aromática, característica de los anisoles, también aparece una banda a $1738 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ pequeña debida a vibraciones $\text{C}=\text{C}$ ó $\text{C}=\text{O}$, desaparecen bandas a 1449 , 1328 , 890 cm^{-1} correspondientes a vibraciones de flexión -OH del grupo fenilo. Con el calentamiento sufrido por el asfalto, en sus componentes se encuentran cambios a nivel estructural, en esta fracción se encontró que las vibraciones de los grupos aromáticos y vibraciones ejercidas por el grupo C-O , aumentan en ésta fracción.

- La comparación de espectros infrarrojos de la fracción aromática del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento, se presenta en la figura 70, como también en la tabla 41 se muestran algunas bandas de vibración características de ésta fracción.

Figura 70. Comparación de espectros Infrarrojos de Aromáticos del asfalto modificado con lignina 1%, antes y después del almacenamiento.



Comparando los espectros se encuentra que la banda cerca de $3426 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, cambia de intensidad presentándose una banda mucho mas intensa que es representada por vibraciones de tensión N-H heteroaromática (Quinolinas); como también la banda más corta en intensidad a 2924 y 2853 cm^{-1} que corresponde a vibraciones de tensión C-H proporcionada por los ciclohexanos. La banda a $2359 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ con más intensidad después del almacenamiento, se debe principalmente a vibraciones de alargamiento N-H, estos cambios ocurridos en esta fracción son debidos al efecto de la temperatura, la cual influye en el proceso de rompimiento y oxidación de muchas moléculas, como también la influencia del nitrógeno del medio ambiente.

Desaparece la banda de vibración C=C ó C=N después del calentamiento a una longitud de onda cerca de $1736 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$, aparece una banda a $1616 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ correspondiente a vibraciones de flexión N-H; como también una banda a $1466 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ debida a vibración alargamiento N-O. Durante el almacenamiento se puede decir, que aumentaron los compuestos nitro y vibraciones N-H fuera del plano en ésta fracción del asfalto.

3.7.3 ANÁLISIS ESPECTROSCÓPICO DE INFRARROJO PARA EL ASFALTO MODIFICADO CON CROMOLIGNINA 3%. DESPUÉS DEL ALMACENAMIENTO POR 5 DÍAS A TEMPERATURA CONTROLADA DE 165 °C

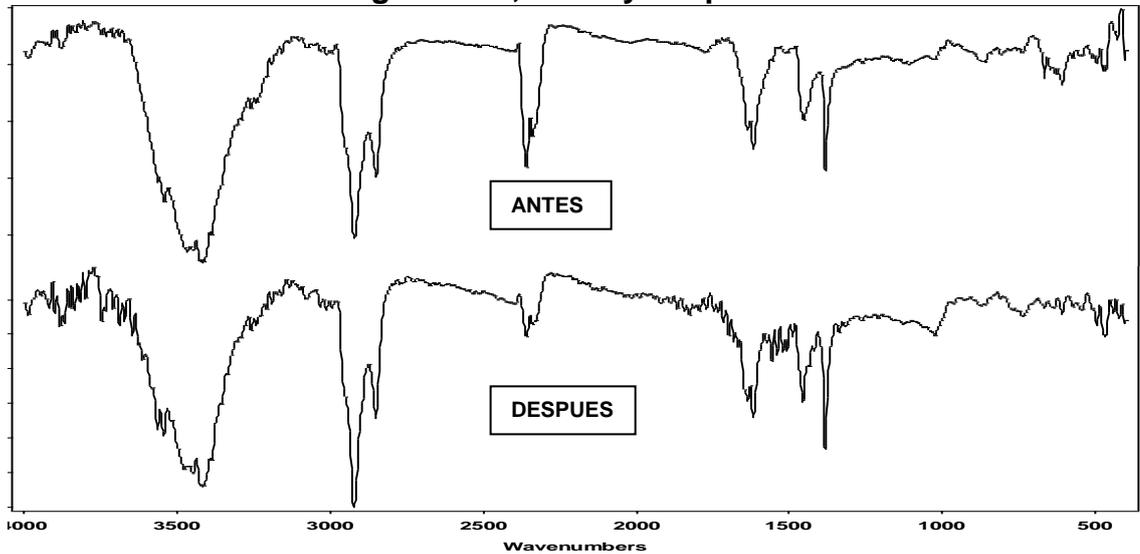
Por medio de las técnicas espectroscópicas como el Infrarrojo, por Transformada Rápida de Fourier, se reconocen algunos de los cambios sufridos por el asfalto, durante el almacenamiento por cinco días a temperatura controlada de 165 °C; encontrándose algunas diferencias en cuanto a los grupos funcionales de sus componentes; en la tabla 42, se muestra las bandas adicionales y bandas que desaparecieron por efecto del almacenamiento en sus compuestos.

Tabla 42. Datos de vibraciones adicionales y que desaparecen por efecto del almacenamiento en cada fracción del asfalto.

COMPONENTES	VIBRACIONES ADICIONALES (cm ⁻¹)	VIBRACIONES DESAPARECIDAS (cm ⁻¹)
Asfáltenos	3563, 1520, 1024, 738	1453
Saturados	812, 720, 618	-
Resinas	3075, 1708, 1617, 1264, 1070, 1126, 1000, 712	3896, 2300, 1726, 1107
Aromáticos	1513, 1121	1498

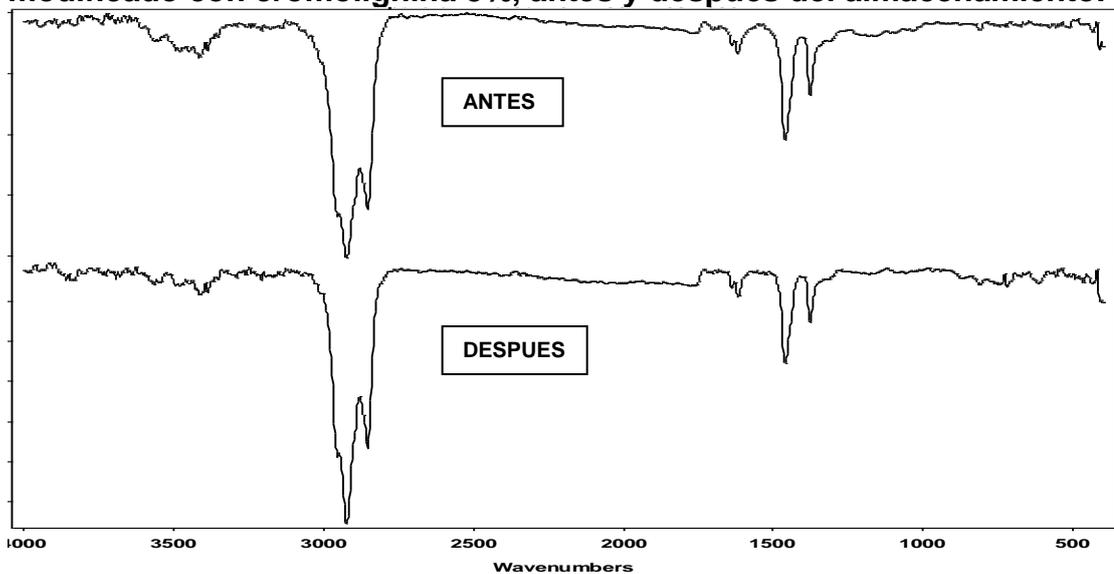
Comparando los espectros infrarrojos de la fracción asfáltica del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento, representados en la figura 71, se encuentran bandas adicionales, a 3563, 1520, 1024, 738 cm⁻¹ que se deben a la absorción de N-H, vibración de alargamiento C=C aromáticos, absorción de sulfóxidos (S=O stretching), presentes en 1030-606 cm⁻¹; además de encontrarse disminución de intensidad en la banda alrededor de 2340 cm⁻¹ debidas a los grupos ArC≡N y aumento de intensidad en las bandas en la región de 861-441 cm⁻¹ debidas a tensión C-S y vibración fuera del plano de C-H aromáticos. Las demás bandas que se observan en la figura 71, son característica de ésta fracción, como se mencionó anteriormente en la tabla 33, sección 3.6.3.1. El efecto del calentamiento durante el almacenamiento del asfalto, fue la oxidación del azufre y el aumento de vibraciones de los grupos aromáticos, observándose un asfalto más duro debido al incremento de asfaltenos, estos cambios se relacionan con la variación en los porcentajes de las fracciones del asfalto, analizados mediante el ensayo de SARA.

Figura 71. Comparación de espectros Infrarrojos de Asfáltenos del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento.



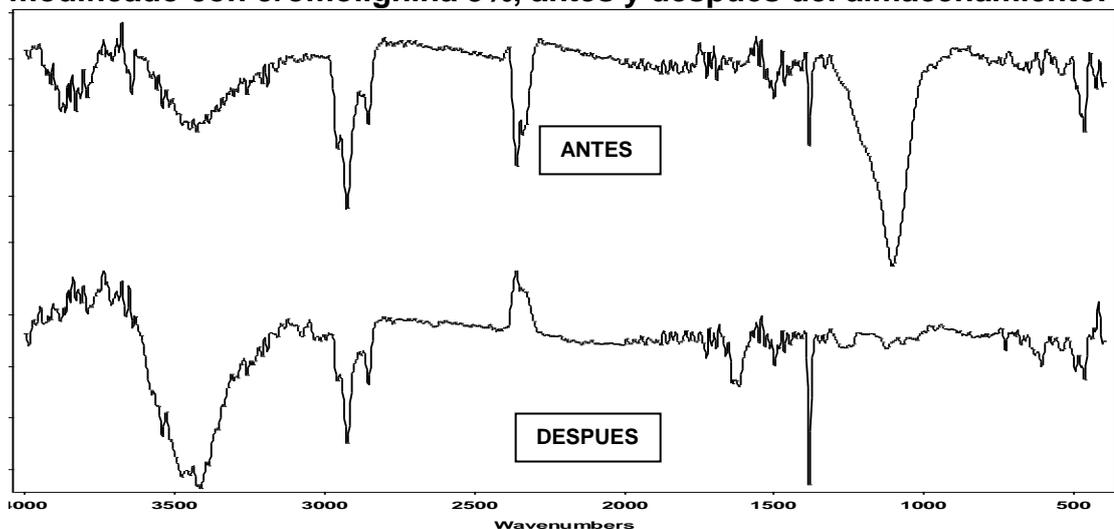
- Los espectros de la figura 72, muestran unas cuantas diferencias; las bandas alrededor a 812, 720, 618 cm⁻¹ aparecen con poca intensidad, éstas son debidas a vibraciones de balanceo CH₂, como también deformación fuera del plano C-H, características de las parafinas. El efecto del calentamiento proporcionado en el ensayo de almacenamiento, produjo una disminución en el porcentaje de saturados como se mencionó en la tabla 40, esto explica la disminución en la intensidad de las bandas. Las bandas no mencionadas en la tabla 42, son discutidas en la sección 3.6.3.2

Figura 72. Comparación de espectros Infrarrojos de Saturados del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento.



- El cambio de intensidad, en muchas bandas de los espectros infrarrojos de la fracción de resinas del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento, se muestra en la figura 73, desapareciendo la banda a 3896 cm^{-1} , que corresponde a vibraciones de tensión C-H aromático, como también una banda a $3075 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ proporcionada por vibraciones de alargamiento C-H aromáticos, característicos de los anisoles, se observa un aumento de intensidad a $3412 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ debidas a vibraciones de alargamiento -OH, desaparecen las banda a 2300 y 1738 cm^{-1} propias de vibraciones de alargamiento C-H y C=O, apareciendo otra banda a $1617 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ debidas a vibraciones C=C aromáticos; en la banda a $1107 \pm 10\text{ cm}^{-1}$, antes del almacenamiento se observa un cambio de intensidad muy marcado, correspondiente a vibraciones del anillo guayacila de la cromolignina, de igual forma se observa un pico más pequeño en la región de $1126 \pm 10\text{ cm}^{-1}$ debidas a vibraciones de deformación C-O, también se observan, muy marcadas las bandas de interacción del cromo con el oxígeno (Cr-O), cerca de la región de $494\text{-}465\text{ cm}^{-1}$.

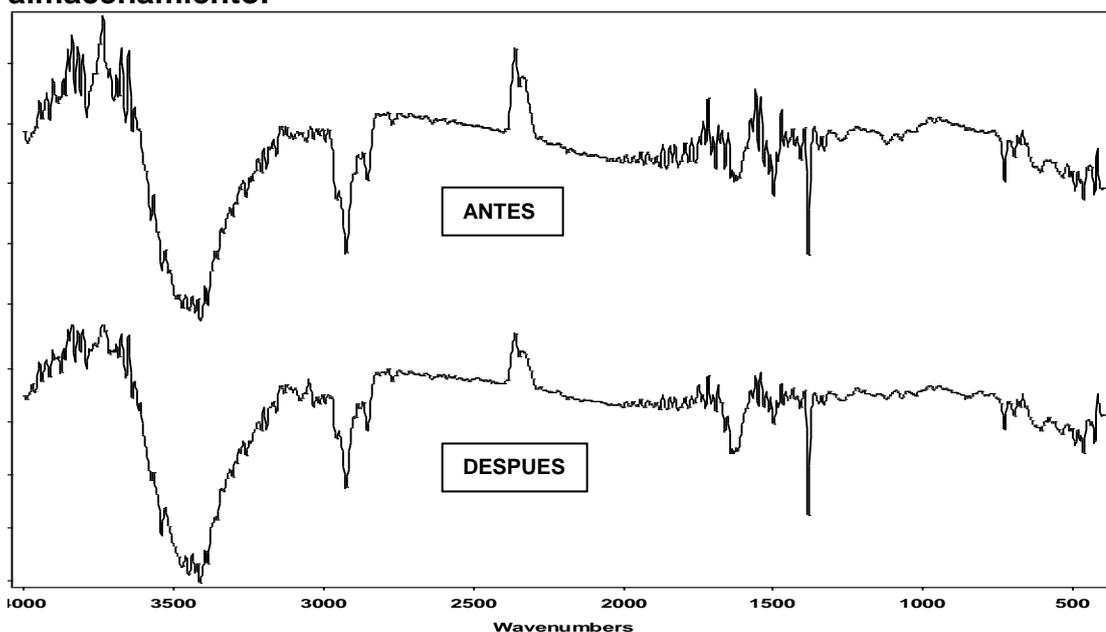
Figura 73. Comparación de espectros Infrarrojos de Resinas del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento.



- Con el calentamiento al que fue sometido el asfalto, se observa que en la fracción de resinas hubo un cambio muy marcado, ya que se presentaron vibraciones y cambios de intensidad en las bandas de sus grupos funcionales, corroborándose éstos cambios, por el ensayo realizado en cromatografía de columna (SARA), indicando un bajo porcentaje en resinas del asfalto modificado, con cromolignina 3% después del almacenamiento; las bandas no mencionadas en la tabla 42, son discutidas en la sección 3.6.3.3

- Los espectros infrarrojos de la fracción aromática del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento, se comparan en la figura 74, las bandas no mencionadas en la tabla 42, son discutidas en la sección 3.6.3.4

Figura 74. Comparación de espectros Infrarrojos de Aromáticos del asfalto modificado con cromolignina 3%, antes y después del almacenamiento.



Se encuentra que las bandas adicionales después del almacenamiento, corresponden a la región de 1513, 1121 cm^{-1} , debidas principalmente a vibraciones de tensión C=C aromáticas y vibraciones de deformación C-H metilenos, los espectros son muy similares, antes y después del almacenamiento, indicando que no hay vibraciones de otros grupos funcionales adicionales en esta fracción del asfalto.

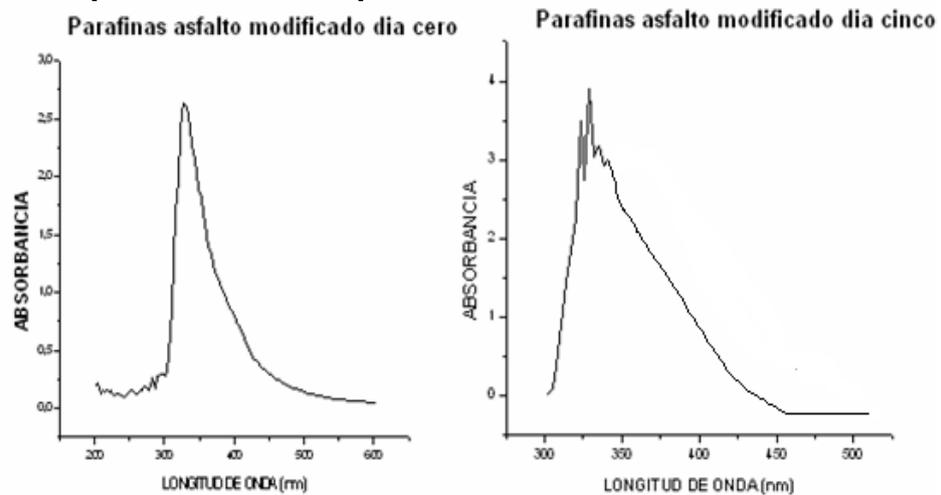
3.7.4 ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA ASFALTOS MODIFICADOS ANTES Y DESPUES DEL ALMACENAMIENTO

Se realiza el análisis de los espectros UV-Vis para los componentes del asfaltos modificados antes y después del almacenamiento, con el fin de respaldar la información obtenida en la espectroscopía IR y las propiedades ingenieriles.

- **Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Parafinas**

Los espectros UV-Vis de las parafinas para el asfalto modificado con lignina al 1% antes y después del almacenamiento, observados en la figura 75, no presentan variaciones en las bandas de absorción, indicando que las transiciones de las parafinas no son afectadas por las condiciones del almacenamiento.

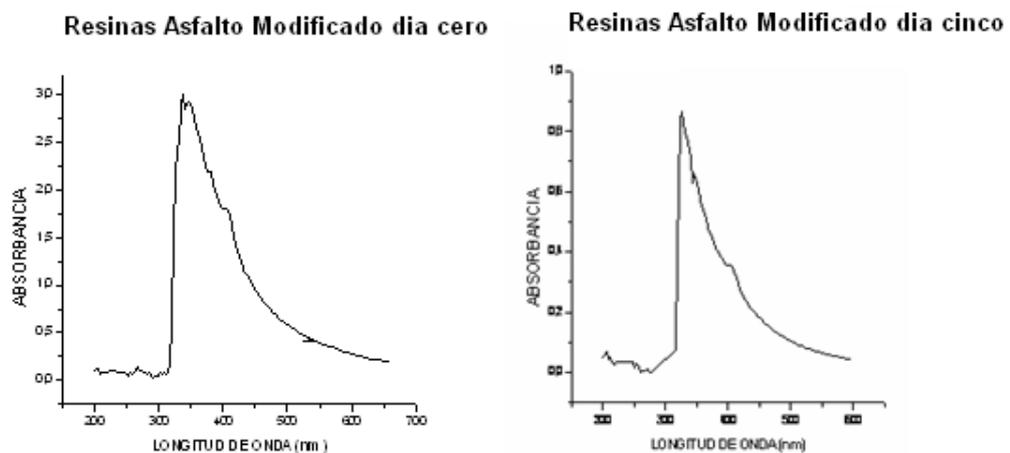
Figura 75. Espectro UV-Vis de parafinas



- **Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Resinas**

El espectro UV-Visible de la figura 76, corresponde a la fracción de resinas del asfalto modificado con lignina 1% antes y después del almacenamiento.

Figura 76. Espectro UV-Vis de Resinas

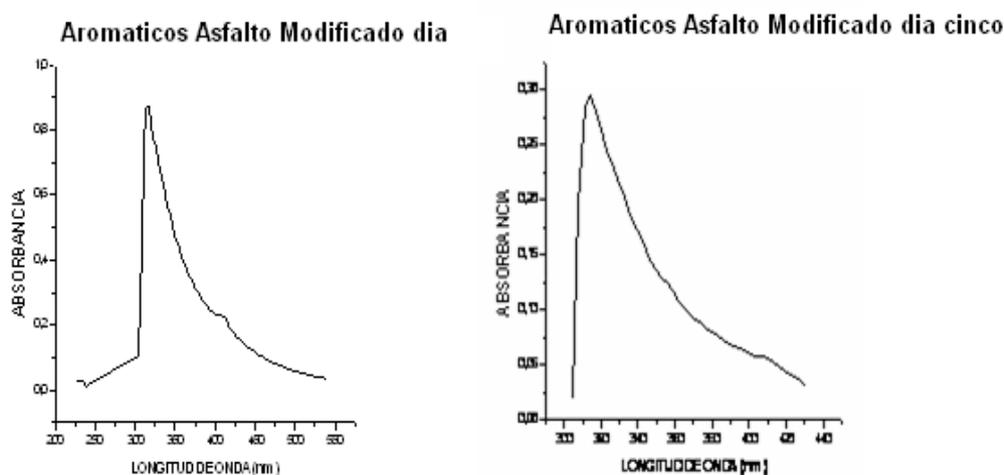


No se observan variaciones en ésta fracción, ya que las bandas de absorción se mantienen constantes, esto indica que las transiciones de las resinas no son afectadas por las condiciones del almacenamiento.

- **Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Aromáticos**

Los componentes aromáticos para el asfalto modificado con lignina 1%, presentados en la figura 77, no presentan cambios significativos en los espectros UV-Vis antes y después del almacenamiento, ya que se mantiene las bandas de absorción mas representativas, indicando que las condiciones de almacenamiento no afectan a las transiciones propias de dichos componentes.

Figura 77. Espectros UV-Vis de aromáticos del asfalto modificado con lignina antes y después del almacenamiento.

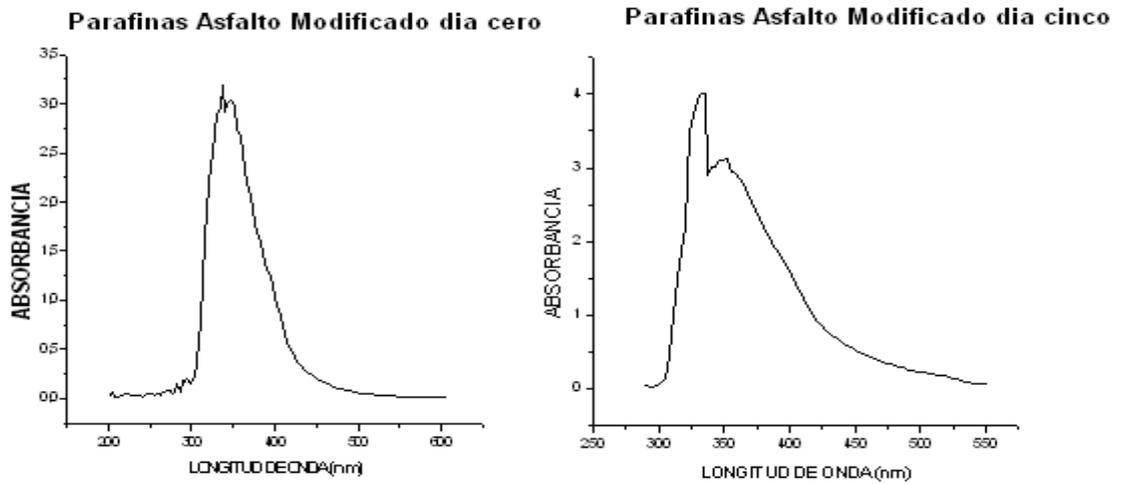


Las absorciones de los compuestos malténicos del asfalto modificado con cromolignina 3% se presentan a continuación:

- **Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Parafinas**

En la figura 78 se encuentran los espectros UV-Vis correspondiente a las parafinas del asfalto modificado con cromolignina 3% antes y después del almacenamiento, observándose que no hay variaciones notables ya que las bandas de absorción se mantienen constantes, aunque las intensidades varían un poco, esto indica que las transiciones de las parafinas no son afectadas por las condiciones del almacenamiento.

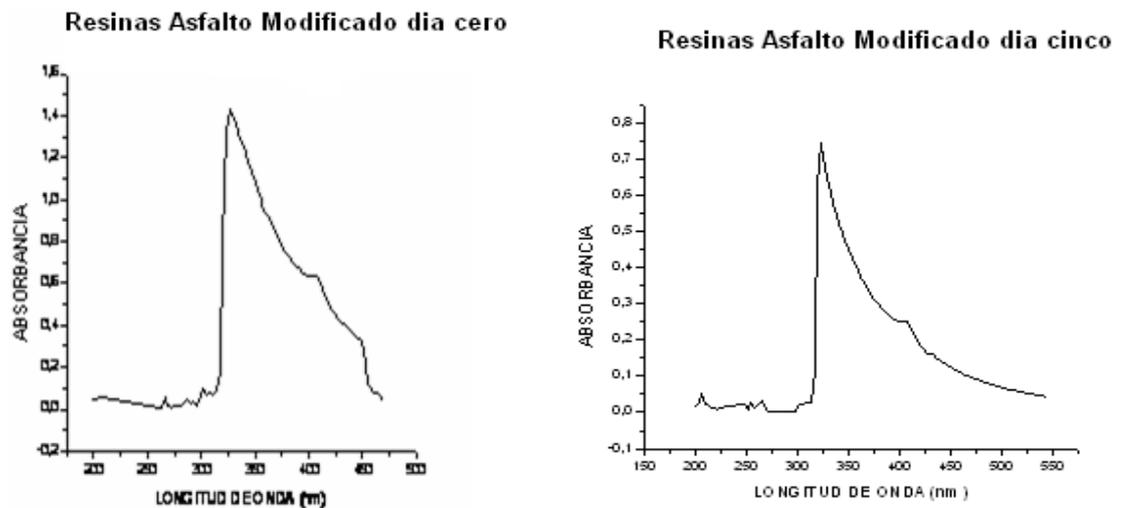
Figura 78. Espectro UV-Vis de parafinas



• Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Resinas

Los espectros UV-Vis de las resinas para el asfalto modificado con cromolignina al 3% antes y después del almacenamiento, presentados en la figura 79, no presentan variaciones ya que las bandas de absorción se mantienen constantes, esto indica que las transiciones de las resinas no son afectadas por las condiciones del almacenamiento, .

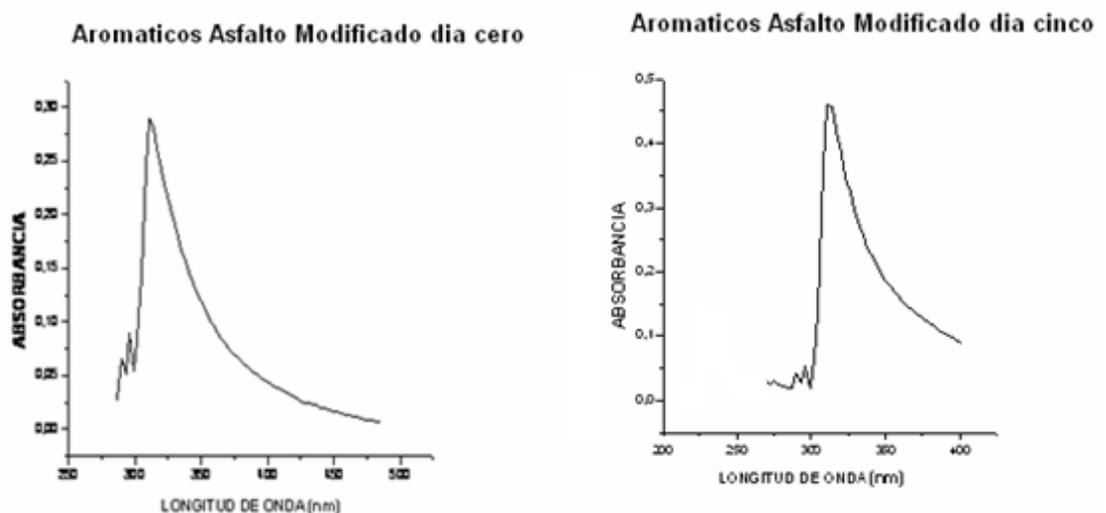
Figura 79. Espectro UV-Vis de Resinas



- **Análisis espectro Ultravioleta Visible para las Aromáticos**

La figura 80, muestra el espectro UV-Vis de los aromáticos presentes en el asfalto modificado con cromolignina antes y después del almacenamiento.

Figura 80. Espectros UV-Vis de aromáticos del asfalto modificado con lignina antes y después del almacenamiento.

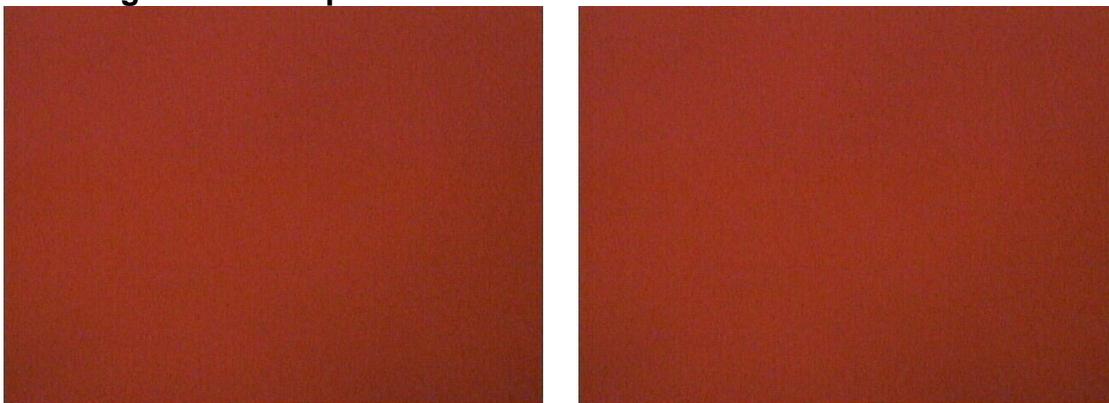


Los componentes aromáticos para el asfalto modificado con cromolignina 3%, no presentan cambios significativos en los espectros UV-Vis antes y después del almacenamiento, ya que se mantiene las bandas de absorción mas representativas, indicando que las condiciones de almacenamiento no afectan a las transiciones propias de dichos componentes.

3.7.5 MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

Para corroborar los buenos resultados del almacenamiento obtenidos en los anteriores ensayos, se utilizó la microscopía de fluorescencia, que indica el grado de compatibilidad entre el asfalto y el polímero a través de su micro estructura fluorescente, como se citó en la sección 3.5.6; en la figura 81 se muestran las microfotografías de asfaltos modificados con lignina 1% y cromolignina 3%.

Figura 81. Microfotografías de asfaltos modificados con lignina 1% y cromolignina 3% después del almacenamiento.



Asfalto modificado con lignina

Asfalto modificado con cromolignina

Los polímeros lignina y cromolignina son compatibles con el asfalto, ya que se observa una sola fase en la microfotografía, indicando que los asfaltos modificados no fueron afectados por las condiciones de almacenamiento, debido a que no se precipitaron los polímeros.

3.8 ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO (PÉRDIDA DE MASA EN PELÍCULA FINA) DEL CEMENTO ASFÁLTICO MODIFICADO CON LIGNINA 1% Y CROMOLIGNINA 3%

El envejecimiento que sufre el cemento asfáltico se produce durante el proceso de mezclado con los agregados pétreos. Durante este proceso, el asfalto es expuesto durante un corto tiempo al aire y a la acción de temperaturas altas (alrededor de 135 °C), presentándose cambios sustanciales en su comportamiento: disminuye la penetración, aumenta su viscosidad y su punto de ablandamiento por la oxidación causada por el aire y la pérdida de los solventes más volátiles. Con este ensayo se sabe si el asfalto modificado con lignina 1% y Cromolignina 3%, ha perdido compuestos volátiles durante el almacenamiento por cinco días a temperatura controlada de 165 °C; teniendo en cuenta la especificación del artículo 400-03, que indica que la pérdida por masa no puede superar el 1% en peso. La tabla 43, muestra los resultados del ensayo de pérdida de masa de los asfaltos modificados con lignina 1% y cromolignina 3%.

Tabla 43. Resultados del ensayo de envejecimiento por película fina del asfalto modificado con Lignina 1% y Cromolignina 3%

MUESTRA	ENSAYO DE ENVEJECIMIENTO
Asfalto Modificado con Lignina 1%	0.062%
Asfalto Modificado Cromolignina 3%	0.074%

Los resultados demuestran que el cemento asfáltico modificado, no pierde sustancias durante el proceso de mezclado en planta, ya que este ensayo simula este comportamiento, corroborándose de esta manera los resultados arrojados por el ensayo SARA, que muestra cambios entre sus componentes.

4. CONCLUSIONES

- El licor negro procedente de industria SMURFIT cartón de Colombia, presentó resultados físicos y químicos desfavorables para el medio ambiente, entre ellos un elevado pH, gran carga orgánica y alta turbidez; por esta razón fue de gran interés el recuperar la lignina, ya que ha sido muy útil a nivel industrial, para darle un aprovechamiento a las mismas y para disminuir la carga de efluentes líquidos a tratar, esto para beneficio económico y ambiental, además de la utilización como aditivo químico para la modificación de asfaltos.
- La extracción de ligninas del licor por precipitación con ácido sulfúrico, es un proceso sencillo, que requiere únicamente agitación y que puede ser más efectivo y rápido, por centrifugación que por decantación.; el mayor contenido de licor negro es agua, 60-70%, los demás componentes del 30-40% corresponde a la lignina, alcanzándose en esta investigación un porcentaje de rendimiento del 44.92%, aunque otros autores citan porcentajes mas altos, se puede mejorar la técnica de extracción evitando pérdidas de lignina por medio de centrifugación o liofilización, además de un seguimiento de pureza con n-pentano.
- Al recuperar la lignina del licor negro, se le realizaron una serie de pruebas de caracterización, con el fin de verificar que se trata de dicho compuesto; identificándose de esta manera los principales grupos funcionales de la lignina, como también por medio de espectroscopia Infrarroja y UV-Vis se corroboraron dichos grupos.
- A partir de la lignina extraída se logró sintetizar un nuevo material polimérico, con dicromato de potasio llamado cromolignina, debido a que dicha lignina posee una estructura compleja con unidades guayacil (anillos aromáticos enlazados a grupos metoxi y hidroxilo), que pueden reaccionar fácilmente con otro tipo de moléculas, como oxidantes y reductores, por ello, puede reaccionar con el dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), para formar moléculas mas complejas; la compatibilidad que hay entre el cromo y la lignina se debe a la formación de complejos de tipo ester de cromato, que se enlazan covalentemente al anillo aromático de las unidades guayacil de la lignina.
- Se realizó un estudio preliminar al cemento asfáltico original con el fin de conocer las condiciones iniciales de éste, observando que dicho asfalto, cumple correctamente con las exigencias de calidad dadas por las normas del Instituto Nacional de Vías (INVIAS), para un cemento asfáltico obtenido de la refinería de Barrancabermeja, basados en los ensayos tradicionales; sin

embargo, los buenos resultados de las propiedades ingenieriles no son suficientes para resistir la acción conjunta del tránsito y clima a largo plazo, por lo tanto, fue necesaria la modificación del mismo para mejorar sus propiedades reológicas, prolongando el tiempo de vida útil de las vías pavimentadas.

- Se logró la separación de los componentes del asfalto original por medio de la cromatografía de columna, obteniendo buenos resultados, ya que se encuentran dentro del rango de porcentajes reportados en la literatura para cementos asfálticos, entre 5-25 % de asfáltenos, 15–30 % de resinas, 40–65% de aromáticos y 5-20 % de saturados; corroborando la presencia de los grupos funcionales pertenecientes a dichos componentes asfálticos, por medio de una serie de pruebas de caracterización y técnicas espectroscópicas como IR, UV-Vis.
- Se modificó el asfalto con diferentes concentraciones de los polímeros utilizados, debido a que el mejoramiento de sus propiedades físicas y químicas dependen, directamente de las características y concentración del polímero; partiendo de las pruebas realizadas a dichos asfaltos, se escogió el mejor resultado para la realización del ensayo “SARA”, seleccionando de esta manera los asfaltos modificados con lignina 1% y cromolignina 3%.
- Cuando el asfalto es modificado poliméricamente, se observa un cambio notorio en cuanto a sus propiedades físicas y químicas; ingenierilmente los dos asfaltos modificados con lignina 1% y cromolignina 3%, presentaron viscosidades y penetraciones diferentes al asfalto original, éstos cambios ocurren debido a transformaciones químicas proporcionadas por el material polimérico, dichos cambios se comprueban por medio de la cromatografía de columna SARA.
- Se utilizaron las técnicas de espectroscopía Infrarroja y UV-Vis, como herramientas para el análisis y caracterización de los diferentes asfaltos estudiados y sus fracciones obtenidas a partir de la precipitación con n-pentano y su posterior separación cromatográfica, identificando los principales grupos funcionales presentes en ellos; por medio de estas técnicas se logro identificar los cambios químicos producidos por la adición de los polímeros lignina y cromolignina al asfalto original.
- El ensayo de almacenamiento es muy importante puesto que este evalúa la posible desestabilización producida por falta de compatibilidad entre el polímero y el ligante por dispersión incorrecta del polímero o porque el sistema y las condiciones de mezclado son insuficientes; esto se corroboró con

el ensayo de microscopía de fluorescencia, encontrándose una imagen cuya intensidad y color son homogéneos y no en forma de precipitado.

- Los ensayos ingenieriles después del almacenamiento, demuestran que las pruebas de viscosidad aumentaron y penetración disminuyeron, mientras que los ensayos de ductilidad, densidad y punto de ablandamiento quedan casi constantes, con respecto a los resultados encontrados antes del almacenamiento, aunque todos se encuentran dentro de los rangos establecidos por las normas de INVIAS, indicando su utilidad en la vía.
- Con el ensayo de almacenamiento se observó la influencia que ejercen los aditivos químicos (lignina y cromolignina), durante el calentamiento por cinco días a 165 °C en el asfalto, encontrándose que la lignina ejerce acción rejuvenecedora en el asfalto modificado, puesto que aumentaron las resinas después del almacenamiento; mientras que en la modificación con cromolignina al 3%, aumentaron los asfáltenos y disminuyeron maltenos, esto es debido a la acción que ejerce el metal cromo del aditivo cromolignina en el asfalto modificado.
- Cuando los asfaltos modificados fueron sometidos ensayo al horno de lámina asfáltica delgada por pérdida de masa, se observó, que cumplen con el valor establecido por la norma siendo menor que uno, corroborándose de esta manera los resultados arrojados por el ensayo SARA, que muestra cambios entre sus componentes.
- Con ésta investigación se recomienda utilizar lignina para asfaltos convencionales tipo AC 80-100 o asfaltos envejecidos, ya que éste polímero rejuvenece el asfalto después de ser sometido al ensayo de estabilidad al almacenamiento; mientras que se recomienda utilizar cromolignina para asfaltos convencionales con penetraciones mayores de 100 (1/10 mm), puesto que éste polímero modifica el asfalto tornándolo más duro y con mayor viscosidad.
- Con todo lo anterior se cumplieron los objetivos propuestos en esta investigación, sobre asfaltos modificados, 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.

BIBLIOGRAFÍA

(1) Lewandowski, L.H. Polymer Modification of Paving Asphalt Binders. *Rubber Chemistry and Technology*, 67(3): 447, July-August, 1994.

(2) Asfalto Disponible en Internet: <http://www.origen de asfalto.htm> Fecha de Consulta 28 de Enero 2006.

(3) CARTILLA PRÁCTICA PARA EL MANEJO DE LOS ASFALTOS COLOMBIANOS. Proyecto elaborado por el Instituto Colombiano del Petróleo, ECOPELROL y la Universidad del Cauca, 1994. Pág. 5, 9, 12.

(4) POLACCO, G, BERLINCIONI Stefano, STASTNA Darío, ZANZOTTO B Ludovit. ASPHALT MODIFICATION WITH DIFFERENT POLYETHYLENE-BASED POLYMERS. Dipartimento di Ingegneria Chimica, Università di Pisa, Via Diotisalvi 2, 56126 Pisa, Italy, Department of Civil Engineering, University of Calgary University Drive, Calgary, Canada T2N 1N4 Received 6 May 2005; received in revised form 26 May 2005; accepted 28 May 2005 Available online 22 July 2005.

(5) Asfalto Disponible en Internet: <http://www.pcc.usp.br.htm> Fecha de Consulta 30 de Enero 2006.

(6) ARENAS, H. Tecnología del cemento asfáltico. Segunda edición; Editorial FAID. Cali 2000.

(7) 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.

(8) 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.

(9) wanaado. Asfaltos. Disponible en Internet: http://www.Asfaltos_Obras_publicas.htm Fecha de Consulta 19 de Diciembre 2005.

(10) Asfalto Disponible en Internet: <http://www.asfaltonatutal.htm> Fecha de Consulta 30 de Enero 2006.

(11) BECKER Yvonne, MÉNDEZ Maryro P, RODRÍGUEZ Yhajaira, POLYMER MODIFIED ASPHALT, VISION TECNOLÓGICA / VOL. 9 N° 1, 2001.

(12) RODRÍGUEZ Rogelio, CASTAÑO Víctor Manuel, DESARROLLO DE ADITIVOS PARA ASFALTOS MODIFICADOS CON BAJOS CONTENIDOS DE HULE, Publicación Técnica No. 160 Sanfandila, Qro, 2001.

(13) SHELL. Conferencias: la calidad del asfalto colombiano. Bucacaramanga; segundas jornadas internacionales del asfalto, agosto de 2000.

(14) BOTASSO, H.G, GONZALEZ R.O, ROSATO M, REBOLLO O, RIVERA J.J. ASFALTOS MODIFICADOS FIJACIÓN DE RESIDUOS CONTAMINANTES. Universidad Tecnológica Nacional – Facultad Regional La Plata. Buenos Aires Argentina 1900.

(15) BACCHETTA, Gustavo Carlos. OBTENCIÓN DE CEMENTOS ASFÁLTICOS MODIFICADOS CON INCORPORACIÓN DE ASFALTITA Y CAUCHO RECICLADO DE NEUMÁTICOS. EQUIPAMIENTO, MANUFACTURA Y ESPECIFICACIONES TÉCNICAS. Ciudad de Buenos Aires Argentina.

(16) Monografía. Asfaltos modificados. Disponible en Internet: <http://www.monografias.com>. Asfaltos Modificados con Polímeros. Fecha de consulta 19 Diciembre 2005.

(17) 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.

(18) LAREZ, C. Terminología básica utilizada en polímeros. Universidad de los Andes, Facultad de ciencias. Departamento de química. Grupos de polímeros. Venezuela 2001. Pág. 2, 15, 16,23.

(19) Derivados de la madera disponible en Internet: <http://www.Fao.org/docrep/n5525s01.htm> PRODUCTOS QUIMICOS DERIVADOS DE LA MADERA. Fecha de consulta 28 de Octubre 2005.

(20) Papelnet. Disponible en Internet: <http://www.Papelnet> Fase 2 Cocción - Fases de Producción - La Celulosa.htm. Fecha de consulta 15 de Enero 2005.

(21) Estabilización de suelos. Disponible en Internet: <http://www.exp.12pdf>. Estabilización de suelos finos del norte de Cali con licor negro. Fecha de consulta 19 Diciembre 2005.

(22) Química de la madera. Disponible en Internet: <http://www.lignina da madeira.htm>. Fecha de consulta 15 de Enero 2005.

(23) PERISSOTTO, Danyella, PEREIRA, Luiz, CEPESQ, ESTUDO DAS LIGNINAS DE POLPAS KRAFT E KRAFT MCC OBTIDAS PELO METODO DE BJORKMAN E POR ACIDÓLISE COM DIOXANO:HCl. Ciadicy, congreso Iberoamericano de Investigación en celulosa y papel, Feb 2000.

(24) Wikipedia. Disponible en Internet: <http://es.wikipedia.org/wiki/Lignina> Fecha de consulta 13 de Diciembre 2005.

(25) Cristiane R. Budziak; Claudia M. B. F. Maia; Antonio S. Mangrich. Chemical transformations of organic matter during the composting of wood industry wastes (residues). Departamento de Química, Universidade Federal do Paraná, Química Nova, Vol.27. N.3. São Paulo May/June 2004.

(26) Simões, E. Saliba N, Rodriguez M. Lemons de Moraes, S. Veloso, D. LIGNINS – ISOLATION METHODS AND CHEMICAL CHARACTERIZATION. Ciencia Rural, Vol.31 N .5. Santa Maria Sept./Oct. 2001

(27) Wikipedia. Disponible en Internet: http://es.wikipedia.org/wiki/Dicromato_de_Potasio. Fecha de consulta 13 de Enero 2006.

(28) Disponible en Internet: http://www.bvs.sld.cu/revistas/anu/vol1_1_01/anu1601.htm. Fecha de consulta 13 de Enero 2006.

(29) Disponible en Internet: http://www.segulab.com/dicromato_potasio.htm
Fecha de consulta 13 de Enero 2006.

(30) Bull, D:C: The Chemistry of chromated copper arsenate II. Preservative-Wood interactions. Wood Science and Techonology. Vol 34. N 6. Febrero 2001.

(31) R. San Williams. Weathering of Wood. USDA, Forest Service, Forest Products Laboratory, Madison, WI.

(32) Espectroscopía Infrarroja. Disponible en Internet:
<http://www.psrc.usm.edu/spanish/ir.htm> Fecha de consulta 13 de Enero 2006.

(33) Microscopia. Disponible en Internet: <http://www.metodos en biología>.
Fecha de consulta 13 de Enero 2006.

(34) Zuluaga F, Insuasty B, Yates B, Análisis orgánico clásico y espectral. Facultad de ciencias. Departamento de química. Universidad del Valle. Santiago de Cali, Mayo 2000.

(35) SHRINER Ralph. FUSON Reynold, CURTIN David. Identificación sistemática de compuestos orgánicos. Limusa; Noriega Editores. México. 1995.

(36) NOLLER, C.R. Química Orgánica. Tercera Edición. Interamericana. México. 1998

(37) WADE, JR: QUIMICA ORGANICA. Segunda Edición. Pretice-Hall. México. 1993.

ANEXOS

ANEXO 1: 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 empleada para evaluar asfaltos, utiliza como adsorbentes arcilla y sílica gel, distribuidos en una columna superior y una inferior, respectivamente. En el diagrama esquemático de la figura N°5 se aprecia que la fracción malténica del asfalto, obtenida de la separación por precipitación con n-pentano, es incorporada a la columna y eluída con este mismo solvente, obteniéndose en primera instancia los compuestos saturados (parafinas) debido a que, por su baja polaridad, presentan afinidad por el solvente. En las columnas quedan retenidos otros compuestos de mayor polaridad, los hidrocarburos aromáticos polares (columna 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) (19).

ANEXO 2: PENETRACIÓN DE LOS MATERIALES ASFÁLTICOS I.N.V. E – 706

1. OBJETIVO

1.1 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.

1.2 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.

1.3 Los aparatos y el procedimiento descrito en esta norma son de aplicación general en productos asfálticos con una penetración máxima de 350; en el numeral .3.6 se indican el material y procedimiento para penetración hasta 500.

2. APARATOS Y MATERIAL NECESARIOS

2.1 Penetrómetro: El aparato para la medida de las penetraciones se denomina penetrómetro y, en esencia estará constituido por un mecanismo que permita el movimiento vertical sin rozamiento apreciable de un vástago o soporte móvil al cual pueda fijarse firmemente por su parte inferior, la aguja de penetración; y que permita, además, la colocación sobre el mismo, de diferentes cargas suplementarias; el aparato deberá estar calibrado para dar directamente la lectura en unidades de penetración, según el numeral 1.2. El peso del vástago será de 47.5 ± 0.05 g, y el peso total del conjunto móvil formado por el vástago juntamente con la aguja, de 50.0 ± 0.05 g.

Se deberá disponer igualmente, de pesas individuales suplementarias de 50.0 ± 0.05 g y 100.0 ± 0.05 g para obtener otras cargas totales móviles de acuerdo con las condiciones del ensayo. El penetrómetro deberá estar provisto, además, de una base de apoyo para la colocación del recipiente con la muestra, de forma plana y que forme un ángulo de 90 grados con el sistema móvil, así como de un nivel de burbuja y tornillos de nivelación.

Este vástago deberá poderse separar fácilmente del conjunto del penetrómetro para verificar y ajustar correctamente su peso. En el caso de aparatos fabricados con anterioridad a Enero 1/76, éstos podrán ajustarse a la norma presente o a la AASHTO T 49-74.

2.2 Aguja de penetración: La aguja será de acero inoxidable endurecido y templado, (ASTM Grado 440 C ó similar), con una dureza Rockwell C54 a C60, (0.039 a 0.040), tendrá unos 50 mm (2") de longitud y entre 1.00 y 1.02 mm de diámetro, con uno de sus extremos simétricamente afilado hasta formar un cono de ángulo comprendido entre $8^{\circ}40'$ y $9^{\circ}40'$ en toda su longitud, y cuyo eje sea coaxial con el de la aguja; la variación total axial entre las intersecciones de las superficies del cono y del cilindro, medida como proyección sobre el eje de simetría de la aguja, no deberá exceder de 0.0127 mm (0.0005"). Después de dada la conicidad, se corta su punta para formar un cono truncado, cuya base tenga un diámetro comprendido entre 0.14 y 0.16 mm (0.055 y 0.063") y esté situado en un plano perpendicular al eje de la aguja, con una tolerancia máxima de 2 grados y con sus bordes filosos y libres de rebabas.

La textura de la superficie cónica, medida según la norma (American National Standard B-46.1), deberá tener una rugosidad media superficial comprendida

entre 0.2 y 0.3 μm (8 a 12 μ "). La aguja irá montada rígida y coaxialmente en un casquillo cilíndrico, de latón o acero inoxidable, de 3.2 ± 0.05 (0.126 \pm 0.002") de diámetro y 38 ± 1 mm (1.5 \pm 0.002") de largo, debiendo quedar una longitud libre de aguja entre 40 y 45 mm (1.57 a 1.77"). La excentricidad, o distancia máxima al eje del casquillo, desde cualquier punto de la superficie de la aguja, incluida su punta, no excederá de 1 mm. El peso total del conjunto casquillo-aguja será de 2.5 ± 0.05 g, permitiéndose para su ajuste un pequeño agujero o rebaje sobre el casquillo; igualmente, irá grabada sobre éste la identificación individual de la aguja, no autorizándose la repetición de una misma identificación hasta pasados 3 años. Las agujas que cumplan los requisitos de control exigidos en este numeral deberán hacerlo constar así en su correspondiente certificado.

2.3 Recipiente o molde para la muestra: Los recipientes para las muestras serán de metal o vidrio, de forma cilíndrica y fondo plano, y con las siguientes dimensiones interiores, como lo muestra la tabla 44.

Tabla 44. Dimensiones interiores para recipiente

	Diámetro 2mm (")	Profundidad 3mm(“)
Penetración hasta 200	6 55(2.17)	8 35(1.38)
Penetración entre 200 y 350	7 70(2.75)	9 45(1.77)

2.4 Baño de agua: Para la inmersión de los recipientes con las muestras, se dispondrá de un baño de agua con una capacidad mínima de 10 litros y provisto de un dispositivo capaz de mantener la temperatura especificada para el ensayo con una variación de $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ (0.2°F). El baño irá equipado con una placa soporte perforada, colocada a una distancia no menor de 50 mm del fondo, ni mayor de 100 mm del nivel superior del líquido en el baño. Si la penetración se va a realizar en el mismo baño de agua, éste deberá disponer, además, de una plataforma resistente para soportar el penetrómetro. Para ensayos de penetración a bajas temperaturas, pueden utilizarse salmueras como líquido del baño.

2.5 Baño auxiliar: El ensayo de penetración puede realizarse igualmente en un baño de agua auxiliar, metálico, de vidrio o plástico, y que proporcione una base firme y estable a los recipientes para las muestras impidiendo, además, cualquier oscilación o basculamiento de los mismos durante el ensayo. Su capacidad deberá ser aproximadamente de 2 litros y con suficiente profundidad para permitir que los recipientes con las muestras queden completamente sumergidos.

2.6 Dispositivo medidor de tiempo: Control de precisión. La precisión de los instrumentos empleados para medir la duración de los tiempos de carga, deberá comprobarse inmediatamente antes de cada ensayo.

- Penetrómetros manuales: Cuando se empleen penetrómetros de este tipo, el tiempo del ensayo deberá medirse mediante un reloj eléctrico, un cronómetro u otro instrumento cualquiera graduado en 0.1 s o menos, y que tenga una exactitud de ± 0.1 s en un intervalo de 60 s. Puede utilizarse igualmente un contador sonoro que emita una señal cada 0.5 s, y en el que la cuenta de 11 señales equivalga a un tiempo total de 5 ± 0.1 s.
- Penetrómetros automáticos.- En estos aparatos, el dispositivo medidor de tiempo estará calibrado para proporcionar el tiempo del ensayo con exactitud de ± 0.1 s.

2.7 Termómetros: Para controlar las temperaturas del ensayo en el baño de agua se dispondrá de termómetros de mercurio con varilla de vidrio, de inmersión total, y con las siguientes características, como lo muestra la tabla 45.

Tabla 45. Características principales de termómetros

Temperatura del ensayo		Referencia 3 ASTM	Escala		Graduación		Longitud total	Error máximo	
°C	°F		°C	°F	°C	°F		°C	°F
25	77	17C	19-27	66-80	0.1	0.2	275	0.1	0.2
0 y 4	32 y 39.2	63C	8 a 32	18 a 89	0.1	0.2	379	0.1	0.2
46.1	115	64C	25 a 55	77 a 131	0.1	0.2	379	0.1	0.2

Nota: Para las restantes características de los termómetros, puede consultarse la especificación ASTM E - 1. Los termómetros utilizados en el baño de agua deberán ser calibrados como máximo cada seis meses, pudiéndose emplear el método ASTM E - 11.

3. PROCEDIMIENTO

3.1 Preparación de la muestra: Se tomarán las precauciones necesarias para que la muestra del ensayo sea verdaderamente representativa, de aspecto homogéneo y sin contaminación.

De la muestra de laboratorio, se separarán con una espátula caliente unos 400 a 500 g de material que se colocarán en un recipiente, que se calienta cuidadosamente agitándolo para evitar sobrecalentamientos locales y para homogeneizar el material, hasta que alcance la fluidez que permita su vertido en los moldes para las probetas. Las temperaturas de calentamiento no excederán a las del Punto de Ablandamiento (Norma INV E - 712, método de anillo y bola) de cada material en más de 100 °C (180°F). El tiempo total de calentamiento no excederá 30 minutos, evitándose la formación de burbujas de aire. A continuación, se llena el molde para la probeta calentado a una temperatura semejante a la del material, y hasta una altura que, medida a la temperatura del ensayo, sea superior al menos en 10 mm a la penetración supuesta. Se preparará un total de dos moldes por cada muestra de material y ensayo de iguales características.

Después de llenar los moldes, se cubren con un vaso de vidrio invertido, de dimensiones apropiadas, para protegerlos del polvo y permitir la eliminación de posibles burbujas de aire, y se dejan enfriar al aire a una temperatura entre 20° y 30°C, (68° y 86°F), por un período entre 1 y 1.5 horas, si se emplean pequeños, y entre 1.5 y 2 horas si se utilizan los de mayor tamaño. Finalmente, se sumergen los recipientes en el baño de agua a la temperatura especificada, manteniéndolos así durante los mismos períodos de enfriamiento.

3.2 Condiciones del ensayo: Las condiciones normalizadas del ensayo son respectivamente, de 25°C (77°F), 100 g y 5 s para la temperatura, la carga y el tiempo de duración de la misma. Sin embargo, se admite emplear otras condiciones de ensayo, como lo muestra la tabla 46.

Tabla 46. Otras condiciones de ensayo

Temperatura		Carga (g)	Tiempo (s)
°C	°F		
0	32	200	60
4	39.2	200	60
25	77	100	25
25	77	50	5
46.1	115	50	5

Cuando las condiciones del ensayo no se mencionan expresamente, se entenderá que serán las normalizadas, debiéndose especificar claramente en los demás casos las condiciones especiales que podrán emplearse.

3.3 Ejecución del ensayo: Primero se comprueba que el vástago soporte de la aguja está perfectamente limpio y seco, y que se deslice en forma suave y sin rozamiento sobre su guía. La aguja de penetración se limpia con tolueno u otro disolvente apropiado y se seca con un paño limpio, fijándola firmemente en su soporte. Salvo que se especifique otra carga, se coloca el peso suplementario de 50 g sobre el vástago, para obtener el peso móvil total de 100 ± 0.1 g.

El ensayo de penetración puede realizarse directamente en el baño de agua, colocando el penetrómetro sobre la plataforma que para este fin debe tener el baño, y sobre la base del penetrómetro el recipiente con la muestra, el cual debe quedar completamente sumergido. La penetración puede igualmente llevarse a cabo en el baño auxiliar colocado sobre la base del penetrómetro, conectándolo directamente al baño de agua mediante un sistema de alimentación en circuito cerrado, que mantenga constante la temperatura de ambos baños. El recipiente con la muestra se coloca en el baño auxiliar, completamente sumergido. Si el ensayo se realiza para un arbitraje, las penetraciones a temperaturas diferentes a la normalizada, se realizarán directamente en el baño de agua.

Cuando no se disponga de un sistema de alimentación como el descrito en el párrafo anterior, la penetración puede también realizarse mediante un pequeño baño auxiliar de unos 400 cm³, de fondo plano y suficiente profundidad, el cual deberá mantenerse sumergido en el baño principal hasta la realización del ensayo. La muestra se pasa al baño pequeño, se cubre completamente con agua procedente del baño principal, a la temperatura de ensayo y el conjunto se sitúa sobre la base del penetrómetro. Puede ser conveniente dotar a este baño con un tipo de soporte, así como un sistema que proporcione un apoyo con 3 puntos de contacto al recipiente para la muestra.

Una vez transcurridos los tiempos de inmersión prescritos en el numeral 3.1, se aproxima la aguja del penetrómetro hasta que su punta toque justamente la superficie de la muestra, sin que penetre, lo cual se facilita aproximando la aguja y su imagen reflejada mediante una lámpara auxiliar, convenientemente colocada. Se anota la lectura o se pone en cero el penetrómetro y se suelta seguidamente el mecanismo que libera la aguja durante el tiempo especificado. Finalmente, se lee y anota la distancia, expresada en décimas de milímetro, que haya penetrado la aguja en la muestra. Si el recipiente con la muestra se mueve durante la penetración, se anula el resultado. Cuando se utilice el baño pequeño auxiliar, el conjunto del recipiente y el baño, se retornarán al baño principal hasta cuando se vaya a efectuar la penetración siguiente. Igualmente, si la penetración no se ha realizado al cabo de 2 minutos, se devuelve el conjunto recipiente-baño, al baño principal de agua y se opera con una pareja distinta.

Se realizarán al menos tres penetraciones en cada recipiente, sobre diferentes puntos de la superficie separados, como mínimo, 10 mm (3/8") entre sí y de las paredes del recipiente. Después de cada penetración, se desmonta y saca la aguja y se limpia cuidadosamente con un trapo limpio y seco. Cuando las penetraciones obtenidas sean mas profundas de 200, se usarán al menos tres agujas, dejándolas en la muestra hasta que las tres determinaciones se hayan completado.

Los aparatos y el procedimiento descrito anteriormente son de aplicación general para materiales con penetraciones hasta de 350. El método, sin embargo, puede ser utilizado para determinaciones de penetración de 500, utilizando moldes y agujas especiales. El recipiente para la muestra debe tener al menos, 60 mm de profundidad. El volumen total del material en el recipiente no deberá exceder de 125 ml para permitir las variaciones propias de la muestra, por cambio de temperatura. La aguja que se emplee deberá cumplir con los requisitos de calidad, dimensiones y peso exigidos en el numeral 2.2., con excepción de su longitud libre, que será como mínimo de 50 mm. Puede obtenerse un valor aproximado de la penetración de estos materiales, utilizando el recipiente convencional de 70 mm de diámetro, la aguja normalizada en el aparte 2.2 y una carga móvil total de 50 g. La penetración buscada se calcula, entonces, multiplicando el valor obtenido en estas condiciones por 2, o sea:

$$\text{Penetración (100 g)} = \text{Penetración (50 g)} \times 1.414$$

En estos casos, el resultado se debe expresar como aproximado, indicando el procedimiento de obtención.

4. RESULTADOS

4.1 El resultado del ensayo será el promedio de tres penetraciones cuyos valores no difieran en más de las siguientes cantidades, como lo muestra la tabla 47.

Tabla 47. Valores promedio de penetraciones

Penetración	0 a 49	50 a 149	150 a 249	Mayor de 249
Diferencia máx. entre valores extremos.	2	4	6	8

4.2 Si se excede la tolerancia anterior, se repite el ensayo utilizando el segundo molde con muestra previamente preparada. Si se excediera de nuevo la correspondiente tolerancia, se anulan los resultados obtenidos y se procederá a la realización de un nuevo ensayo.

5. PRECISION

5.1 Para juzgar la aceptabilidad de los resultados, se seguirán los siguientes criterios (95% de probabilidad):

5.2 Repetibilidad: Los ensayos por duplicado por un mismo operador y equipo en tiempos diferentes y sobre una misma muestra, se considerarán dudosos si difieren en más de las siguientes cantidades (ensayos a 25°C (77°F)), como lo muestra la tabla 48.

Tabla 48. Datos permitidos para repetibilidad

Material asfáltico	Diferencia
Asfalto con penetración < 50	1 unidad
Asfalto con penetración igual o > 50	3% del valor medio

5.3 Reproducibilidad: Los ensayos realizados por distintos operadores en diferentes laboratorios y sobre una misma muestra, se considerarán dudosos si difieren en más de las siguientes cantidades (ensayos a 25°C (77°)), como lo muestra la tabla 49.

Tabla 49. Datos permitidos para reproducibilidad

Material asfáltico	Diferencia
Asfalto con penetración < 50	4 unidades
Asfalto con penetración igual o > 50	8% del valor medio

Los valores de precisión indicados anteriormente, se han obtenido multiplicando los estimativos de las desviaciones típicas de las poblaciones que se indican a continuación, en la tabla 50.

Tabla 50. Estimación de la desviación típica (20 ensayos a 25°C)

Material asfáltico	En un laboratorio	Entre laboratorios
Asfalto con penetración < 50	0.35 unidades	1.4 unidades
Asfalto con penetración igual o > 50	1.1% del valor medio	2.8% del valor medio

Los estimativos de precisión anteriores están basados en la siguiente tabla:

Tabla 51. Datos base para estimativos de precisión

	Asfaltos de penetración <50	Asfaltos de penetración 50
muestras	2	7
Nº laboratorios	16	27
Nº repeticiones por muestra	3	3
Grados de libertad del laboratorio	32	185
Grados de libertad entre laboratorios	14	89

ANEXO 3: VISCOSIDAD DEL ASFALTO CON EL MÉTODO DEL VISCOSÍMETRO CAPILAR DE VACÍO.

I.N.V. E – 716

1. OBJETIVO

1.1 Este ensayo contempla el procedimiento para determinar la viscosidad del asfalto (bitumen), con el viscosímetro capilar de vacío a 60°C (140°F). Se aplica a materiales que tengan viscosidades entre 0.036 y 200.000 poises.

2. RESUMEN DEL METODO

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. La viscosidad en Poises, se calcula, multiplicando el tiempo de flujo, en segundos, por el factor de calibración del viscosímetro.

3. SIGNIFICADO Y USO

La viscosidad a 60°C (140°F) se caracteriza por el comportamiento del flujo y puede usarse para requerimientos específicos de asfaltos líquidos, semisólidos o sólidos.

4. DEFINICIONES

Viscosidad.- La relación entre el esfuerzo cortante aplicado y la rata de corte, (deformación por corte), se llama coeficiente de viscosidad. Este coeficiente es entonces una medida de la resistencia del líquido a fluir, y es llamada comúnmente la viscosidad del líquido. En el sistema cgs, la unidad de viscosidad es 1 g/cm.s (1 dina.s/cm²) y es llamada un Poise (P); en el sistema Internacional (SI) la unidad de la viscosidad es 1 Pa.s (1N.s/m²) y es equivalente a 10 poises. Líquido Newtoniano.- Es un líquido en el cual la rata de corte (deformación por corte) es proporcional al esfuerzo cortante. Si la relación no es constante, el líquido es no - newtoniano.

5. EQUIPOS

5.1 Viscosímetro: Tipo capilar, construido de vidrio de borosilicato, templado; adecuado para este ensayo. Se tienen varios tipos, entre otros:

- Viscosímetro de Vacío. Cannon - Manning. Figura No.1.
- Viscosímetro de Vacío. Instituto del Asfalto Figura No.2.

5.2 Termómetros: De vidrio calibrados con una precisión de 0.02°C (0.04°F), capaces de medir temperaturas del orden de 60°C (140°F). Los termómetros especificados, son estandarizados a "Inmersión total", lo cual significa que se sumerge hasta la parte más alta de la columna de mercurio dejando el resto del vástago, y la parte expandida del termómetro en su extremo superior, a la temperatura ambiente. La práctica de sumergir completamente el termómetro no se recomienda. Si éste es sumergido totalmente en el baño durante el ensayo, la presión del gas en la cámara de expansión puede ser mayor o menor que con la "Inmersión Total", obteniéndose lecturas mayores o menores. Es esencial la calibración periódica del termómetro de vidrio.

5.3 Baño: Un baño apropiado para sumergir el viscosímetro, en forma tal que el recipiente del líquido o el tope del tubo capilar, cualquiera que esté más alto, quede por lo menos 20 mm por debajo de la superficie del agua, con espacio suficiente para ver el viscosímetro y el termómetro, que se encuentra bien asegurado a él. La eficiencia del agitador y el balance entre la pérdida de calor y la entrada de calor del baño, deben

ser tales que la temperatura media del baño no deba variar más de $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ (0.05°F), a lo largo de la longitud del viscosímetro o entre diversas posiciones del viscosímetro dentro del baño.

5.4 Sistema de Vacío: Se requiere un equipo, capaz de mantener un vacío dentro de ± 0.5 mm del nivel requerido, sobre una medida de 300 mm de Hg. Debe usarse el tubo de vidrio de 6.35 mm ($\frac{1}{4}$ ") de diámetro interno, teniendo en cuenta que todas las uniones de vidrio deben ser herméticas, para que cuando el sistema esté cerrado no hayan pérdidas de vacío, indicadas por el extremo abierto del manómetro de mercurio, el cual tiene graduaciones de 1 mm. Una bomba de vacío debe usarse como fuente de vacío.

5.5 Cronómetro: Un reloj u otro medidor de tiempo, con divisiones de 0.1s ó menos, y precisión dentro del 0.05%, cuando se hace el ensayo, sobre intervalos menores de 15 minutos.

5.6 Aparato Eléctrico Regulador de Tiempo: Puede usarse solamente sobre los circuitos eléctricos, cuyas frecuencias, deban controlarse con una precisión del 0.05% o menor. Las corrientes eléctricas alternas, cuyas frecuencias son controladas de manera intermitente y no continua, tal como son suministradas por la mayoría de las empresas de energía pública, pueden causar grandes errores, particularmente en intervalos pequeños, cuando se usan para activar aparatos eléctricos de control de tiempo.

6. PREPARACION DE MUESTRAS

6.1 Caliéntese la muestra, tomando precauciones, para prevenir un sobrecalentamiento, hasta que se haga suficientemente fluida, para verterla; ocasionalmente debe usarse el agitador para hacer que el calor sea uniforme en la muestra.

6.2 Transfiérase un mínimo de 20 ml a un recipiente apropiado y caliéntese a $135 \pm 5.5^{\circ}\text{C}$ ($275 \pm 10^{\circ}\text{F}$), agitando ocasionalmente, para prevenir sobrecalentamientos locales y teniendo cuidado de evitar las burbujas de aire.

7. PROCEDIMIENTO

Los detalles específicos de operación varían algo con el tipo de viscosímetro. Sin embargo, todos siguen el procedimiento general que se describe a continuación:

7.1 Mantener el baño a la temperatura de ensayo con $\pm 0.03^{\circ}\text{C}$ ($\pm 0.05^{\circ}\text{F}$). Aplíquense las correcciones necesarias, si las hubiere, a todas las lecturas del termómetro.

7.2 Selecciónese un viscosímetro limpio y seco, el cual debe dar un tiempo de flujo mayor de 60s y precaliente a $135 \pm 5.5^{\circ}\text{C}$ ($275 \pm 10^{\circ}\text{F}$).

7.3 Cárguese el viscosímetro vertiendo la muestra preparada dentro de él y lléneselo hasta la línea E ± 2 mm Figuras No.2 y No.3.

7.4 Colóquese el viscosímetro cargado en un horno o baño, manteniendo la temperatura a $135 \pm 5.5^{\circ}\text{C}$ ($275 \pm 10^{\circ}\text{F}$), por un período de 10 ± 2 min, permitiendo que escapen las burbujas grandes de aire.

7.5 Retírese el viscosímetro del horno o del baño, dentro de un lapso de 5 minutos y colóqueselo en un soporte en posición vertical dentro del baño, en forma que la marca reguladora de tiempo mas alta, esté por lo menos 20 mm por debajo de la superficie del líquido del baño.

7.6 Hágase un vacío de 300 ± 0.5 mm de Hg en el sistema de vacío, y conéctese el sistema al viscosímetro, abriendo la llave de la válvula a la línea de carga del viscosímetro.

7.7 Después que el viscosímetro ha estado 30 ± 5 min dentro del baño, inicie el flujo del asfalto en el viscosímetro abriendo la válvula en la línea que conecta el sistema de vacío.

7.8 Mídase con precisión de 0.1s el tiempo requerido para que el borde del menisco pase entre los pares sucesivos de marcas reguladoras de tiempo. Repórtese el primer tiempo de flujo que sobrepase de 60s entre un par de marcas de regulación de tiempo, registrando la identificación del par de marcas.

7.9 La limpieza del viscosímetro es en extremo importante. Al terminar el ensayo, retire el viscosímetro del baño y colóquese en posición invertida en un horno a $135^{\circ} \pm 5.5^{\circ}\text{C}$ ($275 \pm 10^{\circ}\text{F}$) hasta cuando todo el asfalto sea

expulsado completamente del viscosímetro. Límpiase el viscosímetro totalmente con varios enjuagues de solvente apropiado completamente miscible con la muestra, seguido de un solvente totalmente volátil. Secar el tubo pasando una ligera corriente de aire seco a través del capilar, por 2 minutos, hasta remover la última traza de solvente. Periódicamente, limpiar el aparato con solución de ácido crómico para remover los depósitos orgánicos lavando totalmente con agua destilada y acetona libre residual, y secando con aire seco filtrado.

7.10 El uso de soluciones alcalinas para la limpieza, puede producir cambios en la calibración del viscosímetro, y no es recomendable.

8 CALCULOS

Selecciónese el factor de calibración que corresponde a un par de marcas con determinación de tiempo, usadas en el ensayo. Calcúlese y repórtese la viscosidad usando la siguiente ecuación:

$$\text{Viscosidad, Poises, } P = Kt$$

Donde:

K = Factor de calibración en poises/segundo

t = Tiempo de flujo, en segundos

9. INFORME

En el ensayo siempre se informará la temperatura y el vacío, con el resultado del ensayo. Por ejemplo, viscosidad a 60°C (140°F) y 300 mm Hg de vacío, en Poises.

10. PRECISION

Se puede usar el siguiente criterio para juzgar la aceptabilidad de los resultados (95% probabilidad).

Repetibilidad: Duplicando resultados por el mismo operario, usando el mismo viscosímetro, no se considerarán si difieren en más del 7%, del promedio.

Reproducibilidad: Los resultados presentados por dos laboratorios no se considerarán sospechosos, a menos que los dos resultados difieran más del 10% de su valor medio.

ANEXO 4. PUNTO DE ABLANDAMIENTO DE MATERIALES BITUMINOSOS (APARATO DE ANILLO Y BOLA)

I.N.V. E - 712

1. OBJETIVO

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).

2. RESUMEN DEL METODO

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").

3. USO Y SIGNIFICADO

3.1 Los productos bituminosos son materiales viscoelásticos y no cambian del estado sólido, al estado líquido a una temperatura definida, sino que gradualmente se tornan más blandos y menos viscosos cuando la temperatura se eleva. Por esta razón, el punto de ablandamiento debe determinarse por medio de un método arbitrario fijo, pero definido que produzca resultados reproducibles y comparables.

3.2 El punto de ablandamiento es útil para clasificar productos bituminosos y es un valor índice de la tendencia del material a fluir cuando está sometido a temperaturas elevadas, durante su vida de servicio. También, puede servir para establecer la uniformidad de los embarques o fuentes de abastecimiento.

4. EQUIPOS Y MATERIALES

4.1 Anillos, de bronce, de bordes cuadrados, conforme con las dimensiones exigidas.

4.2 Platos de base, hechos de material no absorbente, con espesor suficiente para prevenir la deformación y de tamaño adecuado para mantener dos o más anillos. Los platos serán planos.

4.3 Bolas: esferas de acero, de 9.5 mm de diámetro (3/8"), pesando cada una 3.5 ± 0.05 g.

4.4 Guías de contacto de las bolas, de bronce, con la forma, apariencia y dimensiones exigidas.

4.5 Baño: recipiente de vidrio que se pueda calentar, con un diámetro interno no menor de 85 mm, y altura entre la base y el borde de 120 mm como mínimo, con capacidad de 800 mL.

4.6 Soporte de anillos y montaje completo: Un soporte de bronce diseñado, para sostener los dos anillos en posición horizontal con la forma y dimensiones exigidas.

La base de los anillos colocada $25 \text{ mm} \pm 0.8 \text{ mm}$ (1 ± 0.03 ") por encima de la superficie superior del plato de base. La superficie inferior de este último deberá estar $16 \pm 3 \text{ mm}$ ($5/8 \pm 1/8$ ") por encima del fondo del baño.

4.7 Líquido para el baño: agua destilada recién hervida, para evitar la formación de burbujas sobre la superficie del espécimen. Glicerina USP; se debe tener mucho cuidado porque su punto de ignición es de 160°C (320°F).

4.8 Agentes aislantes: Consisten en aceites o grasas con siliconas que se usan para evitar la adherencia del producto bituminoso sobre el plato de base, cuando se hacen los discos. Se coloca en una ligera capa sobre la superficie que se quiere proteger. También se pueden usar mezclas de glicerina con talco, dextrin o arcilla china. Cuando se usen siliconas, se debe evitar la contaminación de otros elementos del equipo de ensayo, pues puede producir errores en las determinaciones de penetración o punto de ignición. En estos casos, se deben emplear guantes desechables de caucho.

5. PREPARACION DE ESPECIMENES

5.1 Antes de iniciar labores debe verificarse que todo haya sido planeado (equipos, materiales, etc.) para terminar el ensayo dentro de 6 horas. Caliéntese la muestra de material bituminoso en forma cuidadosa, agitándola frecuentemente para evitar sobrecalentamientos localizados, hasta asegurar que esté suficientemente fluida para poderla verter. Al agitarse, deberá evitarse la formación de burbujas. El calentamiento de la muestra no debe tomar más de 2 horas; y, en ningún caso, la temperatura será mayor que 110°C (200°F) por encima del punto de ablandamiento esperado. Si el ensayo debe repetirse, no se recalentará la muestra, sino que deberá utilizarse una muestra fresca.

5.2 Caliéntense los dos anillos de bronce sin el plato de base, aproximadamente a la misma temperatura del producto asfáltico, y colóquense sobre el plato de base, tratado con un agente aislante.

5.3 Viértase, con un ligero exceso, el producto bituminoso dentro de los anillos y déjese enfriar a temperatura ambiente durante 30 minutos. Para materiales que estén blandos a la temperatura ambiente, enfríense los especímenes, al menos durante 30 minutos a una temperatura inferior 10°C (18°F) por debajo del punto de ablandamiento esperado. Desde el momento en que se forman los discos, no deberán transcurrir más de 240 minutos hasta la terminación del ensayo.

5.4 Cuando los especímenes estén fríos, córtese el exceso de material de la parte superior, con un cuchillo o espátula precalentado, para que la superficie del disco coincida con el nivel superior del anillo.

6. PROCEDIMIENTO

6.1 Escójanse, dependiendo del punto de ablandamiento esperado, el baño líquido y el termómetro adecuado, entre los siguientes casos: baño con agua destilada recién hervida, para ablandamiento esperado entre 30 y 80°C (86 y 176°F); úsese un termómetro 15C (ó 15F) ó 113C (ó 113F). La temperatura al comenzar el baño deberá ser de $5 \pm 1^\circ\text{C}$ ($41 \pm 2^\circ\text{F}$). baño con glicerina USP, para obtener ablandamientos por encima de 80°C (176°F) y hasta 157°C (315°F); úsese un termómetro 16C (ó 16F) ó 113C (ó 113F). La temperatura de iniciación del baño deberá ser de $30 \pm 1^\circ\text{C}$ ($86 \pm 2^\circ\text{F}$).

6.2 Hágase el montaje de los aparatos en un laboratorio ventilado, colocando los anillos con los especímenes, las guías para las bolas y los termómetros en posición, y llénese el baño con el líquido apropiado hasta una altura de 105 ± 3 mm. Si se usa glicol etileno, asegúrese que el ventilador de la campana extractora esté funcionando antes de depositar el líquido.

Usando unas tenazas apropiadas, colóquense las dos bolas en el fondo del baño para que adquieran la misma temperatura de iniciación que el resto del montaje.

6.3 Colóquese todo el conjunto del baño, en agua con hielo o caliéntese muy suavemente, para alcanzar y mantener durante 15 minutos la temperatura de iniciación apropiada. Cuídese de no contaminar el líquido del baño.

6.4 Usando otra vez las tenazas, colóquese cada una de las bolas en la guía para su centrado.

6.5 Caliéntese el baño en forma pausada, para asegurar que la rata de elevación de la temperatura sea constante a 5°C (9°F)/minuto. Protéjase el baño de corrientes de aire usando pantallas, si es necesario no promedie la rata de elevación de temperatura durante el período del ensayo. -2 a + 80°C. La máxima variación permitida para un período de 1 minuto, después de transcurridos los 3 primeros minutos, será de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{F}$). Repítase cualquier ensayo en el cual la rata de elevación de la temperatura no caiga dentro de estos límites.

6.6 Anótese para cada anillo y bola, la temperatura indicada por el termómetro en el momento en que el producto bituminoso rodeando la bola, toca el fondo del baño no se debe hacer corrección por la parte emergente del termómetro. Si la diferencia entre las dos temperaturas excede de 1°C (2°F), repítase el ensayo.

7. CALCULOS

7.1 Para un espécimen de un producto bituminoso dado, el punto de ablandamiento determinado en un baño con agua, será inferior que el determinado con glicerina. Ya que la determinación del punto de ablandamiento es necesariamente arbitraria, esta diferencia es importante solamente para puntos de ablandamiento ligeramente por encima de los 80°C (176°F).

7.2 El cambio de agua por glicerina para puntos de ablandamiento por encima de 80°C, crea una discontinuidad. Los más bajos puntos de ablandamiento que es posible obtener con baños de glicerina, son del orden de 84.5°C (184°F). En estos casos, la corrección será de -4.2°C (-7.6°F). Si se necesita resolver una discrepancia, se repetirá el ensayo. Bajo cualquier circunstancia, si el valor medio de las dos temperaturas determinadas en glicerina, es de 80.0°C (176°F), o más bajo, repítase el ensayo utilizando baño de agua.

7.3 Para convertir puntos de ablandamiento ligeramente por encima de 80°C (176°F) determinados en agua, en aquellos determinados en glicerina, la corrección es de + 4.2°C (+ 7.6°F). Para dilucidar discrepancias, repítase el

ensayo en glicerina. Bajo cualquier circunstancia, si el valor medio de las dos temperaturas determinadas en agua es de 85°C (185.0°F) o más alto, repítase el ensayo en glicerina.

7.4 Los resultados obtenidos usando glicol etileno, variarán de los obtenidos usando agua y glicerina, en cantidades calculadas con las siguientes fórmulas:

$$PAg = 1.026583 \times PAge - 1.334968^{\circ}C$$

$$PAa = 0.974118 \times PAe - 1.444590^{\circ}C$$

Donde: PAg = Punto de ablandamiento en glicerina

PAa = Punto de ablandamiento en agua

PAge = Punto de ablandamiento en glicol etileno.

8. PRECISION

8.1 Cuando se utiliza agua destilada o glicerina USP, los siguientes criterios se emplearán para juzgar la aceptabilidad de los resultados (95% de probabilidad): Precisión de un operador: Se ha encontrado que la desviación estándar para un operador de este ensayo, es de 0.41°C (0.73°F). Por consiguiente, los resultados de dos ensayos efectuados correctamente por el mismo operador, sobre la misma muestra de asfalto, no deberían diferenciarse en más de 1.2°C (2.0°F). Precisión entre distintos laboratorios: La desviación estándar para este caso es de 0.70°C (1.26°F). Por consiguiente, los resultados de dos ensayos efectuados correctamente por dos laboratorios sobre la misma muestra de asfalto, no se deberían diferenciar en más de 2.0°C (3.5°F).

ANEXO 5: DUCTILIDAD DE LOS MATERIALES ASFALTICOS I.N.V. E - 702

1. OBJETIVO

1.1 Esta norma describe el procedimiento que debe seguirse para la determinación de la ductilidad de los materiales asfálticos, de consistencia sólida y semisólida.

1.2 El procedimiento consiste en someter una probeta del material asfáltico a un ensayo de tracción, en condiciones determinadas de velocidad y temperatura, en un baño de agua de igual densidad, definiéndose la ductilidad

como la distancia máxima en cm que se estira la probeta hasta el instante de la rotura.

1.3 Normalmente, el ensayo se realiza con una velocidad de tracción de 50 ± 2.5 mm por minuto y la temperatura de $25 \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ($77 \pm 1.0^{\circ}\text{F}$); aunque puede realizarse en otras condiciones de temperatura, debiendo concretarse en este caso la velocidad correspondiente.

2. EQUIPO Y MATERIALES

2.1 Moldes.- Los moldes para fabricar las probetas serán de bronce, con la forma y dimensiones de la Figura No.1. A las partes b y b' se las denomina "pinzas" y a las a y a' "piezas laterales". Un molde correctamente montado, proporcionará probetas para ensayo con las siguientes dimensiones:

Tabla 52. Datos de dimensiones

Longitud total	75.0 ± 0.5 mm
Distancia entre pinzas	30.0 ± 0.3 mm
Ancho de boca de las pinzas	20.0 ± 0.2 mm
Ancho de la sección mínima (equidistante entre pinzas)	10.0 ± 0.1 mm
Espesor uniforme	10.0 ± 0.1 mm

2.2 Placa.- Para el llenado de los moldes, se dispondrá de una placa de bronce plana, provista de un tornillo lateral de sujeción y con la forma y dimensiones exigidas.

2.3 Baño de agua.- Un baño de agua que pueda mantener la temperatura de ensayo con una variación máxima de 0.1°C (0.2°F). Su volumen de agua no será inferior a 10 litros y estará equipado con una placa perforada para la colocación de las probetas, situada a una distancia mínima de 50 mm del fondo y 100 mm de la superficie.

2.4 Ductilómetro.- El aparato para el ensayo de tracción se denomina ductilómetro y, en esencia, consta de un tanque de agua en el que se sumergen las probetas, provisto de un mecanismo de arrastre que no produzca vibraciones, capaz de separar a la velocidad especificada un extremo de la probeta del otro, que permanece fijo. La tolerancia máxima admitida en la velocidad especificada será del 5%.

2.5 Termómetros.- Para su empleo durante la inmersión en el baño de agua, se empleará un termómetro de inmersión total con las siguientes características:

Tabla 53. Datos de las características de Termómetros

Referencia	ASTM 63°C
Escala	-8°C a 32°C
Graduación	0.1°C
Longitud Total	379 ± 5 mm
Error Máximo	0.1°C

Si la ductilidad se realiza a 25°C (77°F), puede utilizarse el termómetro con referencia ASTM D 5 utilizado en el ensayo de penetración.

3. PROCEDIMIENTO

3.1 Preparación de las probetas.- Para evitar la adherencia del material a la placa y partes interiores del molde, se cubren éstas con una ligera película de una mezcla de partes iguales de glicerina y dextrina, montándose a continuación el molde, sujetándolo sobre la placa mediante el tornillo lateral. La placa con el molde se colocan sobre una superficie horizontal, debiendo comprobarse que todas las piezas del molde apoyen completamente sobre la placa.

El material asfáltico se calienta cuidadosamente, agitándolo en cuanto su consistencia lo permita para prevenir los sobrecalentamientos locales, hasta que esté lo suficientemente fluido para verterlo. Se pasa entonces a través del tamiz de 0.297 mm (No.50), se homogeniza completamente y se procede al llenado de los moldes. El llenado en los moldes se hará con cuidado, procurando no distorsionar el correcto montaje de sus piezas, vertiendo el material en forma de chorro fino en un recorrido alternativo de extremo a extremo, hasta que se llene completamente y con un ligero exceso, evitando la inclusión de burbujas de aire. La probeta, dentro del molde y protegida del polvo, se deja enfriar a temperatura ambiente durante 30 a 40 minutos, sumergiéndola a continuación en el baño de agua a la temperatura de ensayo durante otros 30 minutos. Seguidamente se quita el exceso de material del molde con una espátula recta caliente, hasta dejar la probeta perfectamente enrasada.

El conjunto de la placa, molde y probeta se introduce de nuevo en el baño de agua, manteniéndolo a la temperatura de ensayo con una variación máxima de 0.1°C, (0.2°F), durante un tiempo comprendido entre 85 y 95 minutos. A continuación, se retira la placa del molde, se quitan las piezas laterales y se da comienzo al ensayo.

Nota 1: En algunas normas se sigue recomendando, para evitar la adherencia del material, el empleo de la amalgama de mercurio. Puede consultarse a este fin la Norma ASTM D 113-85, que incluye, además, una detallada relación de las precauciones que hay que tomar en el manejo y utilización de estos productos.

3.2 Ejecución del ensayo.- La probeta se monta en el ductilómetro, introduciendo cada pareja de clavijas de los sistemas fijo y móvil en los correspondientes orificios de cada pinza, poniendo a continuación en marcha el mecanismo de arrastre del ensayo a la velocidad especificada hasta que se produzca la rotura, midiéndose la distancia en cm que se hayan separado ambas pinzas hasta este instante.

Durante la realización del ensayo la probeta, al irse estirando, deberá permanecer en todo momento sumergida en el agua del ductilómetro, sin aproximarse a la superficie o al fondo una distancia menor de 25 mm. La temperatura del agua será la normalizada, con una tolerancia de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ($\pm 1^{\circ}\text{F}$). En un ensayo normal, el material asfáltico entre las pinzas se va paulatinamente estirando hasta formar un hilo, produciéndose la rotura en un punto en el que el hilo no tiene apenas sección transversal. Si durante el ensayo, el material bituminoso al estirarse tiene tendencia a subir hasta la superficie del agua o tocar la placa de fondo del ductilómetro, deberá ajustarse la densidad relativa del agua a la del material ensayado, añadiendo alcohol metílico o cloruro de sodio según el caso, hasta conseguir que el hilo quede lo más recto posible, sin elevarse o descender.

4. RESULTADOS

4.1 La distancia en cm que se han separado las pinzas desde su posición inicial hasta que se produce la rotura en un ensayo normal, es del valor de la ductilidad de una probeta.

4.2 Se ensayarán tres probetas por muestra, y el valor medio obtenido en un ensayo normal se expresará como el resultado de la ductilidad, especificando las condiciones de velocidad y temperatura a las que se haya realizado el ensayo.

4.3 Si no puede conseguirse que un ensayo se desarrolle en las condiciones normales anteriores, se informará que la ductilidad no se puede realizar en esas condiciones.

5. PRECISION

5.1 Los criterios para juzgar la aceptabilidad de los resultados del ensayo de ductilidad a 25°C (77°F), para cada ductilidad los valores de la desviación típica (1S) y la diferencia aceptable entre dos resultados (D 2S), para la repetibilidad (un solo operador y laboratorio) y la reproductibilidad (diferentes operadores y laboratorios). No hay suficiente número de datos para poder establecer correctamente la precisión del ensayo a 15,6°C. Sin embargo, del análisis de resultados entre 13 laboratorios sobre una muestra con 45 cm. de ductilidad, la precisión obtenida para la reproductibilidad ha sido de 23 cm.

Nota 2: Los criterios de precisión están tomados de la Norma ASTM D 113.

ANEXO 6: ESTABILIDAD AL ALMACENAMIENTO DE ASFALTOS I.N.V. E - 726

1. OBJETIVO Y CAMPO DE APLICACION.

1.1 Esta norma describe el procedimiento que se debe seguir para determinar la estabilidad al almacenamiento que presentan los asfaltos modificados, en particular con polímeros, de aplicación en construcción de carreteras.

1.2 En circunstancias especiales climáticas, orográficas o de tráfico se pueden utilizar productos, generalmente polímeros, que adicionados al ligante asfáltico modifican alguna o varias de las características de éste, con el objeto de mejorarlo funcionalmente.

1.3 Durante el almacenamiento a temperaturas elevadas se pueden producir, en los ligantes modificados, fenómenos de cremado o de sedimentación, enriqueciéndose al ligante en polímeros en la parte inferior o superior del tanque en función de sus densidades respectivas. Este fenómeno puede ser propiciado por dispersión incorrecta del polímero en el ligante o por incompatibilidad entre ambos.

1.4 En el procedimiento que se describe, una muestra del ligante modificado, contenido en un recipiente conveniente, se somete a la acción de temperatura elevada durante 5 días determinándose, al final de este tiempo, el punto de ablandamiento (INV E-712), u otras características especificadas, en partes de muestra tomadas en la zona superior e inferior del recipiente.

2. APARATOS Y MATERIAL NECESARIOS

- 2.1 Recipiente metálico. De la forma y dimensiones exigidas.
- 2.2 Balanza. Adecuada para masas de 200 g. con precisión de 0.1 g.
- 2.3 Estufa. Que pueda mantener una temperatura de 165 2°C.
- 2.4 Cápsulas. De porcelana, de 8 cm de diámetro, fondo plano.
- 2.5 Material de uso general en laboratorios, varilla de vidrio, guantes, disolventes, cápsulas, etc.

3. PROCEDIMIENTO

- 3.1 Se adoptan todas las medidas y precauciones necesarias para que la porción de muestra para ensayo sea representativa de la muestra de laboratorio que presentará aspecto homogéneo y no estará contaminada.
- 3.2 Una cantidad suficiente de muestra de laboratorio se calienta con cuidado y con agitación continua hasta 165 °C; si es necesario, calentar más para conseguir una consistencia de la misma que permita su vertido.
- 3.3 Se transfieren 180 1 g de la muestra al recipiente de ensayo, al que previamente se le han cerrado herméticamente los dos tubos de salida insertos en la superficie lateral del mismo (Nota 1).

Nota1. Aunque en esta norma se especifica el sistema de cierre de los tubos laterales de salida, con llaves de paso del tipo de los empleados en el servicio de suministro de gas, esta característica no es privativa del ensayo, pudiéndose adoptar cualquier otro dispositivo (tapones, etc.) que garantice la hermeticidad y facilite la toma de parte de muestra superior e inferior después del período de calentamiento en estufa.

- 3.4 En seguida se tapa el recipiente con su tapadera bien ajustada y se lleva el conjunto a la estufa regulada a 165 2 °C durante 120 horas (5 días).
- 3.5 Después de transcurrido el tiempo de calentamiento, se saca el recipiente con su contenido de la estufa, evitando movimientos de aquél que puedan ocasionar desplazamiento del ligante fluido dentro del recipiente, y se coloca en posición vertical sobre un soporte adecuado que permita el vaciado del contenido del recipiente como se indica a continuación.

3.6 Se quita la tapa del recipiente, se abre el dispositivo de cierre superior y se dejan fluir 60 ± 1 cm³ del contenido, que se recogen en una cápsula de porcelana previamente identificada con, p.ej., muestra superior. Inmediatamente después se abre el dispositivo de cierre inferior y se dejan fluir otros 60 ± 1 cm³ del contenido, que se recogen en otra cápsula de porcelana previamente identificada con, p, ej., muestra inferior (Nota 2).

Nota 2. Puede ser necesario calentar ligeramente con un mechero el dispositivo de salida inferior si, por enfriamiento, el ligante modificado no fluyese por aumento de su viscosidad.

3.7 Los contenidos, por separado, de cada cápsula se trasvasan a su vez a los moldes de ensayo para la posterior determinación de los puntos de reblandecimiento, penetraciones, etc., respectivos. Estas manipulaciones se efectuarán respetando estrictamente lo indicado en las normas de ensayo correspondientes (Nota 3).

Nota 3. Aunque en esta norma se especifican los ensayos de penetración y del punto de ablandamiento anillo y bola para definir y cuantificar la estabilidad al almacenamiento de la muestra en cuestión, ello no impide la realización de otro u otros tipos de ensayo que permitan poner de relieve la posible alteración de la homogeneidad de la muestra por causa del ensayo de estabilidad al almacenamiento. Estos ensayos podrían ser, p.ej., desde el examen visual o microscópico, hasta la viscosidad absoluta.

3.8 Se efectúan sobre las dos submuestras tratadas superior e inferior, los ensayos de penetración y de punto de ablandamiento anillo y bola, de acuerdo con las normas INV E-706 y 712, respectivamente.

4. RESULTADOS

4.1 El resultado del ensayo de estabilidad al almacenamiento se expresará como diferencia entre las penetraciones y entre los puntos de reblandecimiento, determinados según el Apartado 3.8, obtenidos en las submuestras superior e inferior ensayadas. Estabilidad al almacenamiento:

Variación de penetración: $P = P_{sup} - P_{inf}$ (0,1 mm)

Variación del punto ablandamiento: $P = P_{Asup} - P_{Ainf}$ (°C)

Aún no se han determinado los límites de precisión del ensayo.

ANEXO 7. ENSAYO AL HORNO DE LAMINA ASFALTICA DELGADA I.N.V. E - 721

1. OBJETIVO

Este método se refiere a la determinación del efecto del calor y del aire sobre una película de materiales asfálticos semisólidos. Los efectos de este procedimiento se determinan a partir de la medición de ciertas propiedades seleccionadas del asfalto, antes y después del ensayo.

2. RESUMEN DEL METODO

2.1 Se calienta una lámina de material asfáltico en un horno a 163°C durante 5 horas. Los efectos del calor y del aire se determinarán a partir de los cambios en las propiedades físicas, medidas antes y después del tratamiento en el horno. Se presenta, además, un procedimiento alterno para determinar el cambio en el peso de la muestra.

2.2 Los valores de precisión para el método han sido desarrollados para la viscosidad, cambio de viscosidad y de penetración, y cambio en el peso; no se ha definido precisión para otras propiedades.

3. USO Y SIGNIFICADO

Este método indica el cambio aproximado producido en las propiedades del asfalto, durante el proceso convencional de mezclado en caliente a temperaturas alrededor de 150°C, mediante la medición de la viscosidad, de la penetración o de la ductilidad. Lo anterior produce un residuo que se aproxima a la condición del asfalto cuando se incorpora al pavimento. Si la temperatura de mezclado difiere apreciablemente de 150°C, se presentará sobre dichas propiedades, un efecto mayor o menor.

4. EQUIPO

4.1 Horno.- El horno debe ser calentado eléctricamente y cumplir con los requisitos de la Especificación ASTM E-145 para hornos de convección por gravedad y ventilación forzada tipo 1B, y temperatura de operación hasta 180°C (356°F). Durante los ensayos para comprobación del cumplimiento de los requisitos de ASTM E-145, la repisa del horno debidamente cuadrada como se indica más adelante en este numeral, debe permanecer en su sitio y girando.

5. PREPARACION DE ESPECIMENES

5.1 Colóquese suficiente material para el ensayo en un recipiente adecuado y caliéntese hasta que llegue a una condición fluida. Deberá tenerse extremo cuidado de que no se presente un sobrecalentamiento local de la muestra y que la más alta temperatura alcanzada, no exceda en 100 °C al punto de ablandamiento esperado. Agítese la muestra con un termómetro de uso general, durante el período de calentamiento, pero evítese la incorporación de burbujas de aire en la muestra. Pésese 50 ± 0.5 g dentro de cada una de dos o más cazuelas taradas, que cumplan con las exigencias.

5.2 Al mismo tiempo, viértase una parte de la muestra dentro de los recipientes especificados, para la medida de las propiedades originales del asfalto.

5.3 Si se desea, el valor de la pérdida o del aumento de peso en términos cuantitativos, enfríense las muestras para el ensayo al horno, hasta la temperatura ambiente y pésese cada muestra separadamente con aproximación a 0.001 g.

Si no se necesita el cambio de peso, déjense enfriar las muestras hasta aproximadamente la temperatura ambiente antes de colocarlas en el horno como se indica en el numeral 6.2.

6. PROCEDIMIENTO

6.1 Nivélense el horno de manera que la repisa gire en un plano horizontal. La inclinación máxima durante la rotación no deberá ser mayor de 3° a partir de la horizontal. Determínese la temperatura del horno por medio del termómetro especificado sostenido del vástago de la repisa circular, en posición vertical, localizada en un punto equidistante del centro y del borde exterior de la repisa. El fondo del bulbo del termómetro deberá quedar a 6.4 mm ($\frac{1}{4}$ ") por encima de la parte superior de la repisa.

6.2 Con el horno a 163°C, colóquense rápidamente los recipientes con la muestra sobre la repisa circular, ciérrase el horno, e iníciase la rotación del estante. Materiales asfálticos de diferentes grados no deberán ensayarse en ningún caso en el horno al mismo tiempo. Manténgase la temperatura a 163 ± 1 °C durante 5 horas después de que la muestra haya sido introducida y de que haya alcanzado el horno dicha temperatura. El período de 5 horas deberá iniciarse cuando la temperatura alcance 162°C y en ningún caso, el tiempo total que permanezca una muestra en el horno, deberá ser mayor de 5¼ horas. A la conclusión del período de calentamiento, remuévanse las muestras del horno. Si el cambio de peso se está determinando, enfríese a la temperatura ambiente, pésese con aproximación a 0.001 g y calcúlese el cambio en peso,

sobre la base del asfalto de cada recipiente. Cuando no puedan efectuarse los ensayos completos durante el mismo día, y si se está determinando la pérdida o el aumento de peso, pésese el residuo y almacénese durante la noche antes de calentarlo nuevamente.

7. INFORME

7.1 Repórtense los valores originales de las propiedades del asfalto, medidas como se indica en el numeral 5.2. El cambio de viscosidad puede también expresarse como la relación entre la viscosidad del residuo asfáltico y la viscosidad original del asfalto. El cambio de penetración se evalúa como la penetración del residuo, expresado como porcentaje de la penetración original.

7.2 Cuando se haya determinado la pérdida o ganancia de peso, repórtese el cambio promedio en peso del material en todos los recipientes empleados en el ensayo, como porcentaje con respecto al peso del material original.