

DETERMINACIÓN DE LAS FRACCIONES SARA DE ASFALTOS COLOMBIANOS ENVEJECIDOS AL MEDIO AMBIENTE EMPLEANDO CROMATOGRAFÍA LÍQUIDA EN COLUMNA

FREDY ALBERTO REYES*
CARLOS ENRIQUE DAZA**
HUGO ALEXÁNDER RONDÓN***

RESUMEN

En este artículo presentamos un método basado en cromatografía líquida en columna para cuantificar la composición química de los cementos asfálticos fabricados en Colombia, sometidos al medio ambiente, mediante la determinación de las fracciones SARA. El método fue aplicado sobre películas de asfalto 60/70 y 80/100 para determinar los cambios en la composición química del material luego de ser expuesto durante 12 meses a las condiciones de intemperie de la ciudad de Bogotá; los ensayos de SARA fueron efectuados para el asfalto original a 1, 3, 6, 9 y 12 meses respectivamente. Los fraccionamientos SARA evidenciaron que el envejecimiento produjo una disminución de la fracción de aromáticos y un incremento en la de asfaltenos respecto al asfalto no envejecido. La disminución de los compuestos aromáticos y de resinas pudo ser responsable del endurecimiento observado en los asfaltos, que presentaron una consistencia dura y quebradiza, lo que está de acuerdo con la obtención de índices coloidales elevados. El método empleado permitió establecer correlaciones entre la composición química del asfalto y sus propiedades mecánicas.

PALABRAS CLAVE: cemento asfáltico; concreto asfáltico; SARA; envejecimiento; comportamiento químico; pérdida de compuestos químicos.

* Ingeniero Civil, Pontificia Universidad Javeriana; Magíster en Ingeniería Civil, École Nationale Supérieure de Mécanique et des Microtechniques (ENSMM), Besançon, France; Doctor en Ingeniería, Laboratoire Central de Ponts et Chaussées, Paris. Director de la Maestría en Ingeniería Civil, Departamento de Ingeniería Civil, Facultad de Ingeniería, Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia. fredy.reyes@javeriana.edu.co

** Químico y Doctor en Ciencias-Química, Universidad Nacional de Colombia. Profesor Asistente, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Pontificia Universidad Javeriana. Bogotá, Colombia. daza-carlos@javeriana.edu.co

*** Ingeniero Civil, Universidad Francisco de Paula Santander, Cúcuta. Magíster en Ingeniería Civil y Doctor en Ingeniería, Universidad de los Andes, Bogotá. Profesor Asociado, Facultad del Medio Ambiente y Recursos Naturales, Universidad Distrital Francisco José de Caldas. Bogotá, Colombia. harondon@unisalle.edu.co

DETERMINATION OF SARA FRACTIONS OF ENVIRONMENTALLY AGED COLOMBIAN ASPHALTS USING LIQUID CHROMATOGRAPHY COLUMN

ABSTRACT

In this paper, we present a method based on liquid chromatography column to quantify the chemical composition of asphalt cements manufactured in Colombia, under the environment by determining the SARA fractions. The method was applied to thin layers of asphalt 60/70 and 80/100 to determine changes in the chemical composition of the material after exposure for 12 months in the weather conditions in the city of Bogotá; SARA tests were performed to the original asphalt, 1, 3, 6, 9 and 12 months aged respectively. SARA trials showed that aging caused a decrease in the fraction of aromatics and asphaltenes increased compared to non-aged asphalt. The reduction of aromatics and resins could be responsible for the hardening observed in the asphalt, which had a stiff and brittle consistency; that leads to obtaining higher colloidal index. The performed method established possible correlations between the chemical composition of asphalt and its mechanical properties.

KEY WORDS: asphalt cement; asphalt concrete; SARA; aging; chemical behavior; loss of chemical compounds.

DETERMINAÇÃO DAS FRAÇÕES SARA DE ASFALTOS COLOMBIANOS ENVELHECIDOS AO MÉDIO AMBIENTE EMPREGANDO CROMATOGRAFIA LÍQUIDA EM COLUNA

RESUMO

Neste artigo apresentamos um método baseado em cromatografia líquida em coluna para quantificar a composição química dos cimentos asfálticos fabricados em Colômbia, submetidos ao médio ambiente, mediante a determinação das frações SARA. O método foi aplicado sobre películas de asfalto 60/70 e 80/100 para determinar as mudanças na composição química do material depois de ser exposto durante 12 meses às condições de intempérie da cidade de Bogotá; os ensaios de SARA foram efetuados para o asfalto original a 1, 3, 6, 9 e 12 meses respectivamente. Os fraccionamentos SARA evidenciaram que o envelhecimento produziu uma diminuição da fração de aromáticos e um incremento na de asfaltenos com respeito ao asfalto não envelhecido. A diminuição dos compostos aromáticos e de resinas pôde ser responsável pelo endurecimento observado nos asfaltos, que apresentaram uma consistência dura e quebradiça, o que está de acordo com a obtenção de índices coloidais elevados. O método empregado permitiu estabelecer correlações entre a composição química do asfalto e suas propriedades mecânicas.

PALAVRAS-CÓDIGO: cimento asfáltico; concreto asfáltico; SARA; envelhecimento; comportamento químico; perda de compostos químicos.



1. INTRODUCCIÓN

Un asfalto está compuesto por diferentes grupos de compuestos químicos que se clasifican como saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) y asfaltenos (A), en una proporción tal que conforman un material viscoso comúnmente utilizado como cementante en mezclas de concreto asfáltico para la construcción de carreteras, y aunque tiene diversos usos y aplicaciones en otras áreas de la ingeniería y la industria petroquímica, su principal campo de aplicación es en la construcción de pavimentos (Arenas, 2006). El concreto asfáltico es un material de amplia demanda que se ha estudiado y caracterizado en extensas investigaciones, sin embargo, es poco lo que se conoce sobre la forma como cambia la composición química del ligante asfáltico debido a procesos de oxidación y envejecimiento durante su vida en servicio en el pavimento. El envejecimiento de los asfaltos está relacionado con aspectos físicos como el arreglo molecular que puede modificar el comportamiento viscoelástico del material y el envejecimiento químico, que se atribuye a su oxidación por reacciones químicas irreversibles que involucran componentes del asfalto y el oxígeno de la atmósfera, y cuya velocidad puede acelerarse en presencia de la luz ultravioleta (Bocci y Cemi, 2000).

El conocimiento sobre la pérdida de componentes y compuestos químicos del asfalto durante la exposición diaria al ambiente permite entender de primera mano el cambio en las propiedades físico-mecánicas que experimentan las mezclas asfálticas en el pavimento. La durabilidad del asfalto se relaciona con su resistencia al ambiente y a las condiciones que involucran su manipulación y procesamiento. En trabajos anteriores, se demostró la influencia de los procesos termo-oxidativos en las propiedades reológicas y químicas del material puro sometido a procesos de envejecimiento naturales y simulados en el laboratorio (Glover, 2003; Glover, Davison y Vassiliev, 2003; Afanasieva y Álvarez, 2004; Vargas *et al.*, 2005; Vargas, 2007). Dentro de las metodologías de punta, el Strategic Highway Research Program

(SHRP), entre otros, desarrolló métodos para medir el envejecimiento del pavimento bajo condiciones controladas en laboratorio, como son los ensayos Thin Film Oven Test (TFOT) y Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT). No obstante, como se demostró, estos procesos simulados en el laboratorio no son suficientes para estimar la durabilidad de las mezclas obtenidas a partir de asfaltos puros, modificados o ambos (Petersen *et al.*, 1994b; Airey, 2003).

Para entender con mayor claridad la influencia del envejecimiento en la durabilidad de los ligantes asfálticos, es necesario adicionalmente hacer ensayos en los cuales sea posible describir los cambios en las propiedades físico-mecánicas a través de la evolución de la composición química de estos materiales, por lo que el conocimiento de dicha composición es de vital importancia en la descripción del material.

El presente trabajo tiene como objetivo principal calcular los cambios químicos de los dos cementos asfálticos producidos en Colombia (CA 60/70 y CA 80/100), midiendo la evolución de las fracciones de asfaltenos y maltenos cuando algunas láminas delgadas de estos ligantes se someten al ambiente de la ciudad de Bogotá D.C. Para tal fin el ensayo que se lleva a cabo con las muestras expuestas al ambiente es el SARA. Inicialmente el documento presenta la forma metodológica detallada por medio de la cual se implementó dicho ensayo SARA y más adelante se presentan los resultados de la aplicación del método en los dos asfaltos colombianos mencionados.

2. METODOLOGÍA

2.1 Ensayo SARA

El ensayo de fraccionamiento SARA fue realizado en los laboratorios de la Pontificia Universidad Javeriana utilizando cromatografía líquida en columna con alúmina CG-20 como fase estacionaria, de acuerdo con las especificaciones de la norma ASTM D-4124, la cual consiste en la separación del bitumen en asfaltenos y maltenos por precipitación

con n-heptano y posterior fraccionamiento de los maltenos a través de una columna de alúmina con solventes de polaridad creciente. El procedimiento se realizó por cuadruplicado.

El método consistió en la separación de las cuatro fracciones básicas del asfalto definidas a continuación:

- i) *Saturados*. Compuestos químicos que en percolación con n-heptano no son adsorbidos por la fase estacionaria.
- ii) *Aromáticos*. Compuestos químicos que son adsorbidos por la fase estacionaria en presencia de n-heptano y eluidos con tolueno,
- iii) *Resinas*. Compuestos químicos eluidos de la fase estacionaria, luego que los saturados y los aromáticos se han removido usando tolueno y tricloroetileno.
- iv) *Asfaltenos*. Compuestos químicos insolubles en n-heptano que pueden ser separados mediante la digestión del asfalto.

2.2 Descripción detallada del ensayo SARA

El fraccionamiento SARA fue llevado a cabo en diferentes etapas. La primera etapa se llama digestión en n-heptano y consiste en la separación de los asfaltenos de los maltenos. Los asfaltenos son separados por filtración al vacío. Posteriormente, el fraccionamiento de los maltenos se efectúa por cromatografía en columna.

2.2.1 Digestión

La digestión de los asfaltos fue realizada por reflujo durante 1 h (o hasta 1,5 h) utilizando n-heptano como solvente. Luego de hacer la digestión, los balones de destilación se retiran del montaje, se enfrían hasta temperatura ambiente y se dejan toda la noche (12 a 16 h) en un lugar aislado y a temperatura ambiente para permitir la precipitación de los asfaltenos. En la figura 1 se presentan fotografías del procedimiento ejecutado.



Figura 1. Montaje para ejecutar la separación de los maltenos de los asfaltenos mediante digestión



2.2.2 Filtración

Los asfaltenos fueron separados de los maltenos mediante filtración al vacío utilizando papel de 125 mm de diámetro de poro, previamente secado a 110 °C durante 1 h. La mezcla proveniente de la digestión se introdujo en un embudo Büchner y se

lavó con unos 250 mL de n-heptano. El filtrado se transvasó a un balón de 500 mL cerrado herméticamente. El papel filtro se secó en el horno durante 20 min junto con el Erlenmeyer (o balón), después se enfrió y se pesó en una balanza analítica. En la figura 2 se presentan fotografías del procedimiento realizado.

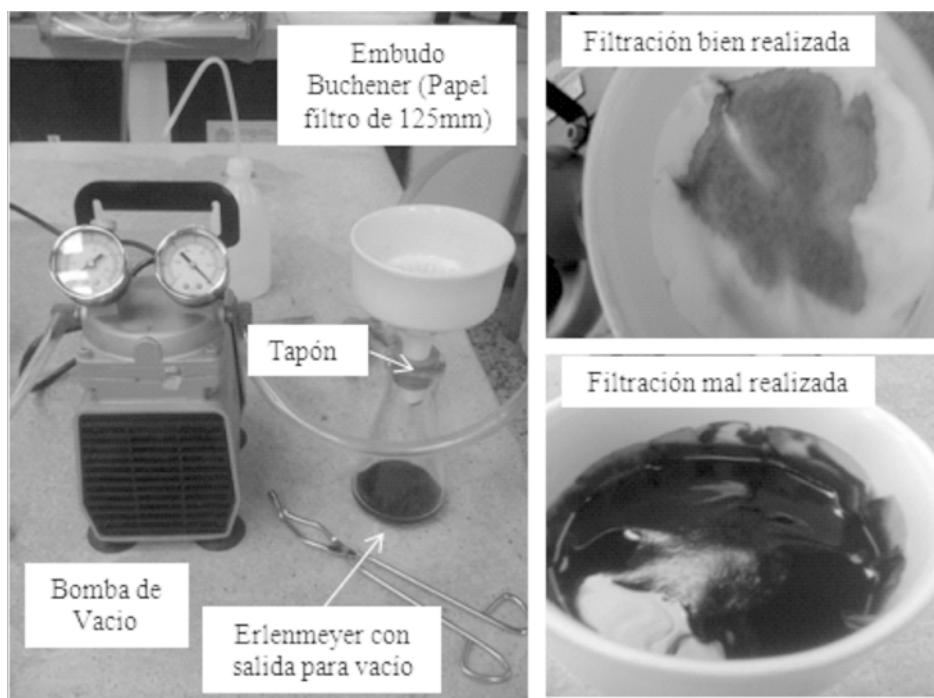


Figura 2. Montaje para la ejecución de la filtración de los asfaltenos.

A la derecha se presenta un ejemplo de una filtración en donde se busca que los bordes queden limpios y los asfaltenos, depositados en el centro

2.2.3 Separación de los maltenos por cromatografía en columna

En este procedimiento se separan las tres fracciones que componen los maltenos que son:

- hidrocarburos saturados,
- hidrocarburos nafto-aromáticos o aromáticos y
- hidrocarburos polar-aromáticos o resinas.

Como fase estacionaria se empleó alúmina CG-20, la cual fue empacada en una columna (diámetro 25,4 mm y longitud 500 mm). El fraccionamiento fue hecho por elución con solventes de polaridad creciente en el siguiente orden: n-heptano, tolueno, metanol+tolueno y tricloroetileno. Las fracciones eluidas fueron secadas en rotaevaporador y cuantificadas en balanza analítica. En la figura 3 se presentan fotografías del procedimiento realizado.

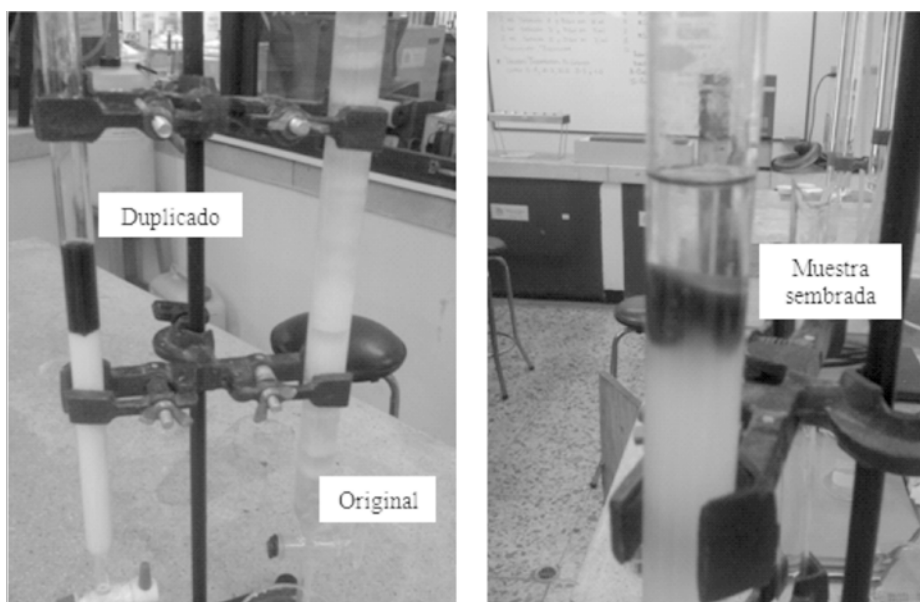


Figura 3. Columnas cromatográficas en las cuales se llevó a cabo el fraccionamiento de los maltenos

2.3 Envejecimiento de los asfaltos

Las muestras se colocaron en un techo de la Pontificia Universidad Javeriana (láminas de asfalto CA 60/70 y CA 80/100 con espesor de unos 3 mm) para ser sometidas a la acción de la intemperie del clima de Bogotá D.C. El asfalto original se caracterizó mediante ensayos fisicoquímicos (ver tabla 1), según la especificación INVIAS. Los ensayos fueron: penetración (ASTM D-5), ductilidad (ASTM D-113),

solubilidad en tricloroetileno (ASTM D-2042), punto de chispa (INV E-709), punto de ablandamiento (INV. E-712) y ensayos al residuo, luego del procedimiento de película delgada en horno rotatorio (RTFOT), según ASTM D-2872). Los ensayos SARA fueron llevados a cabo siguiendo el método descrito sobre diferentes muestras de los asfaltos envejecidos durante tiempos de exposición variables.

Tabla 1. Caracterización de los cementos asfálticos

Propiedad	Asfalto	
	CA 80/100	CA 60/70
Penetración a 25 °C, 100 g, 5 s (1/100 m)	81	60
Ductilidad a 25 °C (cm)	> 130	> 130
Punto de ablandamiento (°C)	44,3	48,7
Punto de chispa (°C)	286	255
Solubilidad en tricloroetileno (% en peso)	99,6	99,2
Índice de penetración	-1,5	-1,2
Gravedad específica a 25 °C	1,01	1,032
Pérdida de masa, RTFOT (%)	0,134	0,639
PG	58-28	64-28



3. RESULTADOS

En las tablas 2 y 3 se presentan los resultados para el ensayo SARA sobre los dos tipos de asfaltos envejecidos y analizados. En primer lugar, se puede apreciar una disminución en los valores de las fracciones de los aromáticos, lo cual es característico del proceso de envejecimiento (Glover, 2003; Afanasieva y Álvarez, 2004, Vargas *et al.*, 2005; Vargas, 2007).

El porcentaje de resinas, en ambos casos, también disminuye, dado que están constituidas por

compuestos aromáticos polares muy susceptibles a la oxidación, dada su naturaleza estructural. Las resinas son responsables de la estabilidad de los asfaltos y de algunas de las propiedades del ligante (Barth, 1962; Arenas, 2006).

En las tablas 2 y 3 se observa que, para los asfaltos estudiados, el índice coloidal (IC) calculado con la ecuación 1 aumenta a medida que el asfalto experimenta las condiciones del clima de Bogotá, variando de 0,349 a 0,666 para el asfalto 80/100 y de 0,555 a 0,938 para el asfalto 60/70.

$$IC = \frac{\text{constituyentes floculados}}{\text{constituyentes dispersados}} = \frac{\text{saturados} + \text{asfaltenos}}{\text{aromáticos} + \text{resinas}} \quad (1)$$

De acuerdo con nuestra experiencia, el asfalto es apto para funcionar como pavimento hasta un límite correspondiente a un valor de índice coloidal

inferior a 0,8 (Jennings *et al.*, 1993; Afanasieva y Álvarez, 2004; Vargas *et al.*, 2005).

Tabla 2. Fracciones correspondientes al asfalto 60/70

ASFALTO 60/70	FRACCIÓN (%)				
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	IC
Original	16,61±0,61	39,79±2,00	24,53±0,60	20,07±1,63	0,555±0,021
1 mes	16,20±0,70	39,70±1,98	24,42±0,59	20,48±1,57	0,560±0,032
3 meses	15,78±0,63	37,27±1,90	22,31±0,63	25,30±1,52	0,678±0,023
6 meses	14,98±0,65	35,00±1,87	21,70±0,67	28,60±1,46	0,764±0,024
9 meses	14,17±0,71	33,10±1,91	21,00±0,58	31,50±1,40	0,848±0,020
12 meses	13,60±0,68	31,20±1,83	20,40±0,59	34,20±1,42	0,938±0,020

Tabla 3. Fracciones correspondientes al asfalto 80/100

ASFALTO 80/100	FRACCIÓN (%)				
	Saturados	Aromáticos	Resinas	Asfaltenos	IC
Original	16,61±1,32	44,46±2,31	29,69±0,53	9,24±0,98	0,349±0,010
1 mes	16,20±1,35	42,23±2,40	28,51±0,54	13,06±1,17	0,414±0,023
3 meses	15,78±1,21	38,97±2,16	26,95±0,69	18,30±1,12	0,517±0,017
6 meses	14,98±1,27	36,78±2,18	26,02±0,48	22,22±1,05	0,542±0,018
9 meses	14,17±1,22	35,91±2,20	25,21±0,58	24,71±1,08	0,636±0,020
12 meses	13,60±1,31	35,05±2,15	24,97±0,61	26,38±1,14	0,666±0,014

En la tabla 4 se observa que para los asfaltos estudiados existe una importante disminución de las relaciones resinas/asfaltenos que van hasta 3,39 veces, si se compara el asfalto natural con el asfalto oxidado. La relación aromáticos/saturados varía muy poco en el asfalto 80/100, pero tiene un incremento del 16 % para el asfalto 60/70, lo cual es explicable por el hecho de que las micelas o

agregados formados por asfaltenos son estabilizados por las resinas, cuya solubilidad depende de la presencia de las moléculas aromáticas. Estas disminuciones en las relaciones resinas/asfaltenos y aromáticos/saturados son el factor característico del proceso asociado al envejecimiento del asfalto (Pfeiffer y Saal, 1940; Robertson, 1991; Petersen *et al.*, 1994a).

Tabla 4. Evolución de los componentes químicos de los asfaltos sometidos al medio ambiente

DURACION	ASFALTO 80/100		ASFALTO 60/70	
	Aromático / saturado	Resina / asfalteno	Aromático / saturado	Resina / asfalteno
Original	2,542	3,213	2,550	1,222
1 mes	2,607	2,183	2,580	1,192
3 meses	2,470	1,473	2,460	0,882
6 meses	2,455	1,171	2,380	0,759
9 meses	2,534	1,020	2,300	0,667
12 meses	2,577	0,947	2,200	0,596



4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se presentó un método para la separación del asfalto por medio del ensayo SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) mediante cromatografía líquida en columna, el cual se puede desarrollar en tres días. Los pasos del método comprenden la digestión, filtración y fraccionamiento en columna. La metodología diseñada se aplicó a la cuantificación de las fracciones SARA de dos asfaltos colombianos envejecidos bajo condiciones ambientales.

Las películas de asfalto que se sometieron a las condiciones de intemperie (lluvia, sol y viento), en un techo de la Pontificia Universidad Javeriana, presentaron una consistencia dura y quebradiza que evidencia la obtención de índices coloidales elevados. Los resultados del fraccionamiento SARA para los asfaltos envejecidos evidenciaron una disminución de la fracción de aromáticos con respecto al asfalto no envejecido. El proceso de envejecimiento va acompañado por un incremento de la fracción de los asfaltenos. Esto implica que el envejecimiento está asociado a un proceso de oxidación que provoca el aumento en la polaridad de la mezcla y una disminución en la fracción de aromáticos ocasionada por el rompimiento de los anillos durante la oxidación.

Las relaciones aromáticos/saturados y resinas/asfaltenos disminuyeron para el caso de los asfaltos envejecidos, lo cual fue consistente con el aumento de los asfaltenos. La disminución de los compuestos aromáticos y de resinas puede ser responsable del endurecimiento observado en los asfaltos.

El método desarrollado y aplicado permitió establecer correlaciones entre la composición química de los asfaltos y sus propiedades mecánicas y se constituye en una herramienta muy importante en la caracterización de este tipo de materiales.

REFERENCIAS

- Afanasieva, N. y Álvarez, M. *Estudio del envejecimiento de los asfaltos bajo la acción de algunos factores climáticos*. Bucaramanga, Colombia: Universidad Industrial de Santander, 2004.
- Airey, G. D. (2003). "State of the art report on ageing test methods for bituminous pavement materials". *International Journal of Pavement Engineering*, vol. 4, No. 3 (September), pp. 165-176.
- Arenas, H. *Tecnología del cemento asfáltico*. 5 ed. Cali: Fundación para Actividades de Investigación y Desarrollo, 2006.
- Barth E. J. *Asphalt science and technology*. New York: Gordon and Breach Science Publishers, 1962.
- Bocci, M. and Cemi, G. (2000). *The ultraviolet radiation in short and long term aging bitumen*. Proceedings of 2nd Euroasphalt, Eurobitumen Congress, pp. 49-58. 2000.
- Glover, C. J. *New look for asphalt aging device*. 2003. Texas Transportation Researcher (Texas Transportation Institute), vol. 39, No. 1, 15 p.
- Glover, C. J.; Davison, R. R. and Vassiliev, N. *A new method for simulating hot-mix plant asphalt aging*. Project Summary Report 1742-S Project 0-1742: Improved Hmac Plant Binder Aging Simulation. Texas Transportation Institute, the Texas A&M University System, 2003.
- Jennings P. W.; Pribanic, J. A.; Desando, M. A.; Raub, M. F.; Stewart, F.; Hober, J.; Moats, R.; Smith, J. A.; Mendes, T. M.; McGrane, M.; Fanconi, B.; Vanderhart, D. L. and Manders, W. F. *Binder characterization and evaluation by NMR spectroscopy*. SHRP A-335. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C., 1993.
- Petersen, J. C.; Robertson, R. E.; Branthaver, J. F.; Harnsberger, P. M.; Duvall, J. J.; Kim, S. S.; Anderson, D. A.; Christiansen, D. W. and Bahia, H. U. *Binder characterization and evaluation*. Volume 1. SHRP A-367. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C., 1994a. 152 p.
- Petersen, J. C.; Robertson, R. E.; Branthaver, J. F.; Harnsberger, P. M.; Duvall, J. J.; Kim, S. S.; Anderson, D. A.; Christiansen, D. W.; Bahia, H. U.; Dongre, R.; Antle, C. E.; Sharma, M. G.; Button, J. W. and Glover, C. J. *Binder characterization and evaluation*. Volume 4: Test methods. SHRP A-370. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C., 1994b.

- Pfeiffer, J.P. and Saal, R. N. J. (1940). "Asphaltic bitumen as colloidal system". *The Journal of Physical Chemistry*, No. 43, pp. 139-149.
- Robertson, R. E. *Properties of asphalts and their relationship to pavement performance*. SHRP-A/UWP-91. Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C., 1991.
- Vargas, X. A. *Determinación de la evolución reológica de las fracciones pesadas del petróleo sometidas a envejecimiento in situ en un reo-reactor*. Tesis Doctoral (Ingeniería Química), Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, 2007.
- Vargas, X. A; Afanasieva, N.; Álvarez, M.; Marchal, P. y Choplin, L. (2005). *Evolución reológica de los asfaltos durante la termo-oxidación in situ en un reo-reactor*. XIII Congreso Ibero-Latinoamericano del Asfalto, San José, Costa Rica (20-25 noviembre).