



Materiales bituminosos

INTRODUCCIÓN

Carlos Wahr Daniel

Ingeniero Civil

Profesor

2002



INTRODUCCIÓN

- **Objetivos**
- **Definir los materiales bituminosos, estudiar su origen y manufactura**
- **Familiarizarse con estructura química básica de bloques de los asfalto cementos**
- **Comprender como se caracterizan los asfaltos en base a fraccionamiento y sus limitaciones**
- **Familiarizarse con el modelo micelar de Nellenstyn y sus limitaciones**
- **Familiarizarse con los modelos químicos y el rol de SHRP en el desarrollo de estos**
- **Discutir los futuros modelos químicos**
- **Discutir el impacto de la química en la performance de los asfaltos**



Cemento Asfáltico

- **Es un material bituminoso café-negro que se usa para ligar el agregado formando una masa sólida y cohesiva de concreto**
- **Propiedades deseables**
 - Alta elasticidad a elevadas temperaturas
 - Suficiente ductilidad a bajas temperaturas
 - Baja susceptibilidad al cambio de temperatura
 - Bajo contenido de parafina
 - Buena adhesión y cohesión
 - Resistencia al envejecimiento



Materiales bituminosos

- El uso del betumen como un material de ingeniería data de la antigüedad
 - Afloramiento de rocas asfálticas y pozos de alquitrán
- Uso hoy día
 - Concretos asfálticos
 - Techumbres
 - Plásticos
 - Sellos
 - Inhibidores de corrosión



Materiales bituminosos

Tres son las principales fuentes

- **Asfaltos naturales:** depósitos geológicos de lago, asfaltos en roca y arena
- **Alquitrán:** destilación del carbón
- **Asfaltos del petróleo:** derivados de la destilación de crudos



Cementos Asfálticos Naturales

- **Asfaltos de lago**
 - Isla de Trinidad
 - Lago Bermúdez Venezuela
- **Rocas Asfálticas**
 - Utah: Gilsonita
- **Arenas asfálticas**
 - Syncrude Fort McMurray Alberta
 - "La Brea Tar Pits" Los Angeles California

Cementos Asfálticos Naturales



- Los asfaltos naturales típicamente son consistentes en sus propiedades
- Los insolubles difieren considerablemente según sea la fuente
- El test de solubilidad determina la fuente
- Antes de 1900 el control de calidad inadecuado sobre los asfaltos y breas aumentó el uso de los asfaltos de Lago.
- El aumento de calles pavimentadas excedió la producción de asfalto de Lago y condujo al empleo de los asfaltos del petróleo.



Alquitrán

- Residuo tóxico de la destilación del carbón
- Resistente a los productos del petróleo
- Generalmente es un subproducto de la producción de coke (carbón).
- No se emplea en mezclas asfálticas debido a toxicidad , variabilidad y mala performance



Cementos asfálticos del petróleo

- Residuo de la destilación de crudos del petróleo, asfaltos de rocas o arenas (extracción de los fuels para energía y combustibles)
- Descomposición de material proveniente de animales enterrados antes de la descomposición por microorganismos.
- Solubles en productos del petróleo
- La mayoría de los asfaltos hoy en día provienen de la destilación del petróleo.



Cementos asfálticos del petróleo

- **Tipos de cementos asfálticos del petróleo**
- **Puros:**
 - De refinería
 - Soplados
- **Modificados:**
 - **Cortados:** cementos asfálticos ablandados en solventes del petróleo
 - **Emulsionados:** cementos asfálticos mezclados con agua y agente emulsionante
 - Espumados
 - Modificados con polímeros
 - Modificados con minerales

Cementos asfálticos del petróleo



- Las propiedades de los asfaltos dependen de:
- Las operaciones de la refinería
- Composición química (origen)

Cementos asfálticos del petróleo refinera

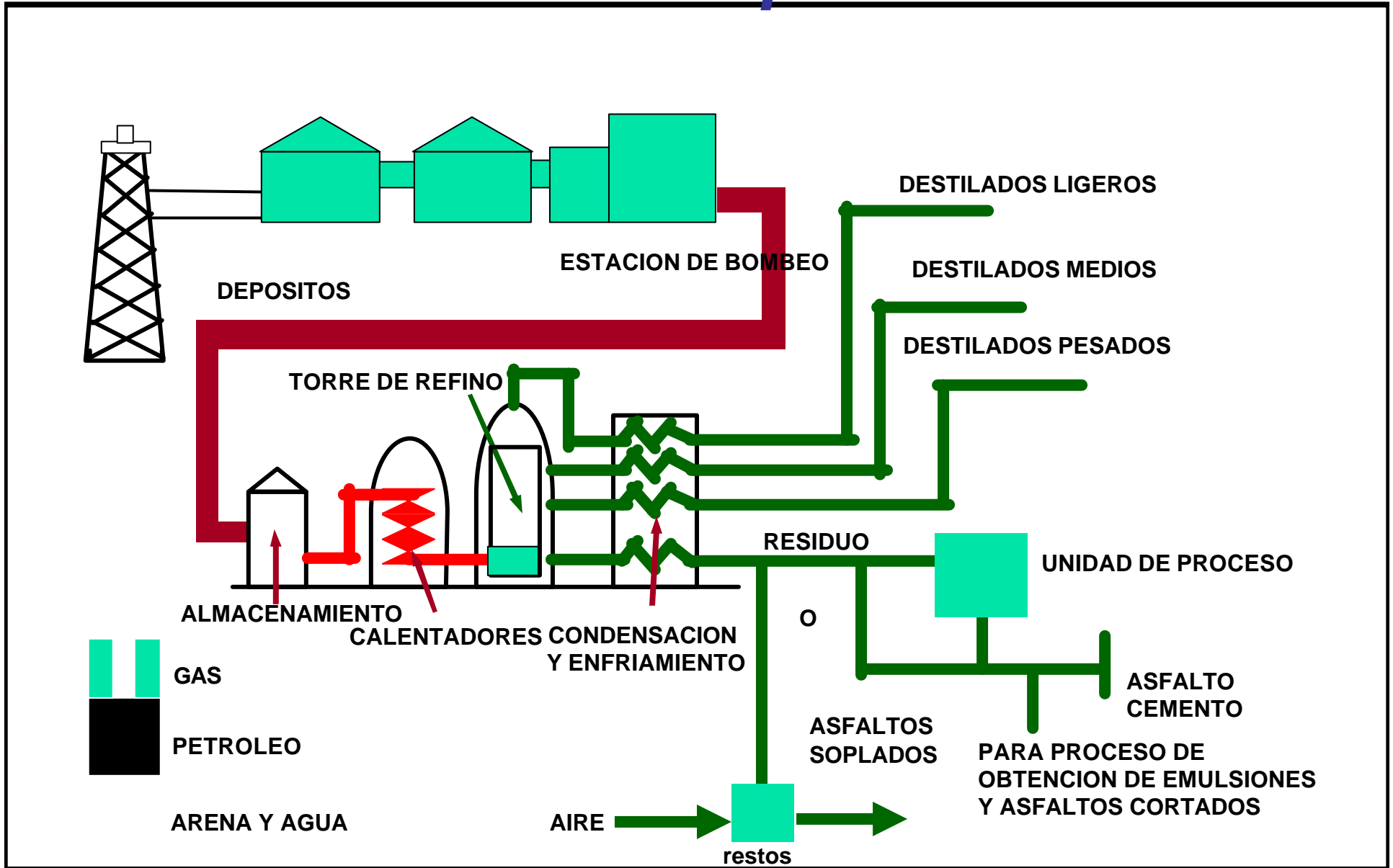
- El crudo se calienta a 650°F y se destila en fracciones (atmósfera, vacío)
- Desasfaltación del solvente
- Extracción del residuo (pentano)
- El fondo del barril se usa para asfalto y olefinas

**Gasolina
Kerosene**

**Lt. Gas Oil
Diesel
Motor Oils**

**Asfaltos y
olefinas**

Refinería - Operación





Cementos asfálticos del petróleo (fuente-origen)

- Las propiedades varían según el origen
- Grado API (Instituto Americano del Petróleo) se emplean para estimar el peso específico a 60°F

$$API = (141,5/SG) - 131,5$$

API agua = 10

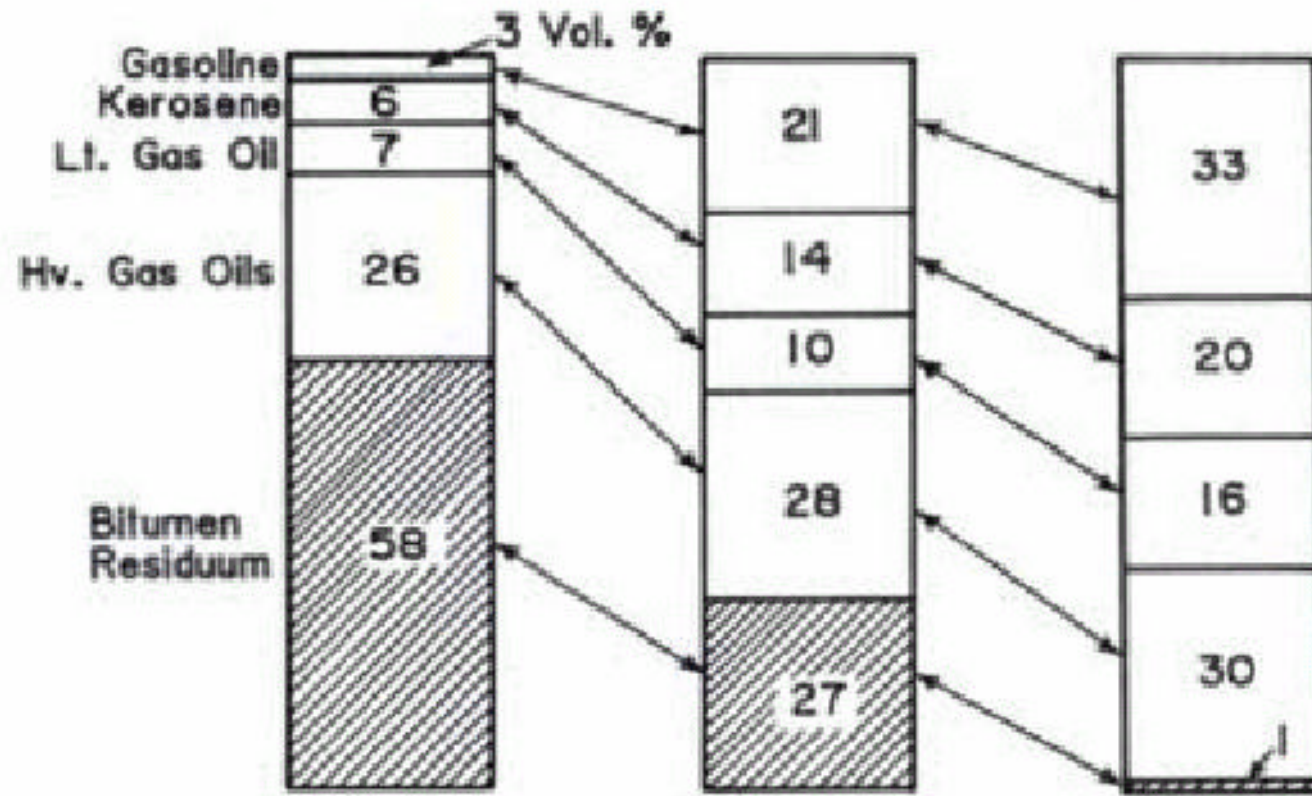
API asfalto = 5 a 10

API gasolina = 50

Crudos de bajo API < 25 (alto rendimiento de asfalto)

Crudos de alto API > 25 (bajo rendimiento de asfalto)

Cementos asfálticos del petróleo (fuente-origen)





Química de los cementos asfálticos

- Como los cementos asfálticos derivan de materias vivas en descomposición, son de composición química muy compleja y aún no comprendida totalmente
- Es difícil cuantificar aún una sola molécula
- Ejemplo: el número de alcanos no cíclicos en el cemento asfáltico
 - De 20 a 150 Carbonos en la cadena
 - Peso molecular medio de 50 a 2000
 - Numero de isómeros 10^{15}



Química de los cementos asfálticos

- Los cementos asfálticos son compuestos químicos del carbono
- El carbono es el 6^o elemento del sistema periódico
- 6 electrones **$1S^2 2S^2 2P^2$** .
- 4 electrones de valencia



Química de los cementos asfálticos

Composición química

- 80 – 85 % carbono
- 10 % hidrógeno
- 2 – 8 % oxígeno
- 1 – 7 % sulfuros
- Pequeñas cantidades de nitrógeno y otros metales

Química de los cementos asfálticos

La composición química de los asfaltos tiene una gran importancia en la performance de las mezclas asfálticas.

- Química cemento asfáltico
 - β
- Estructura molecular y asociaciones
 - β
- Propiedades mecánicas y físicas
 - β
- Performance del pavimento



Química de los cementos asfálticos

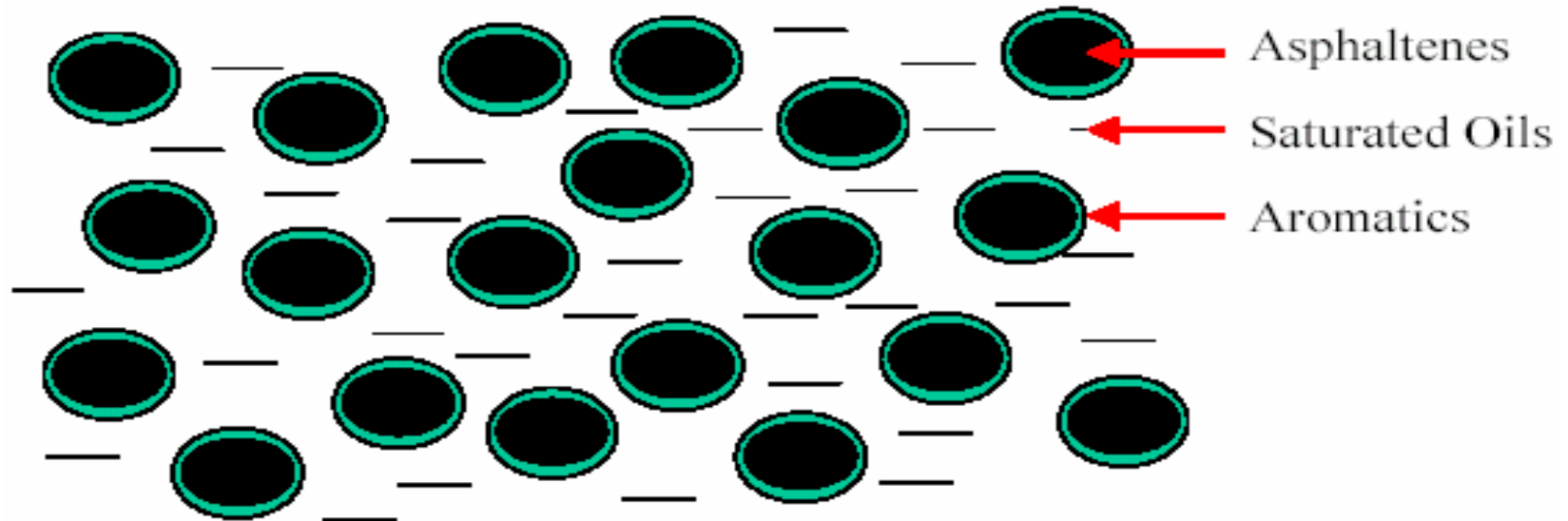
- **El análisis elemental de los asfaltos no es suficiente para predecir la performance del pavimento es necesario conocer la estructura molecular**
- **Tamaño**
- **Grado de asociación**

Dos modelos de estructura química del asfalto

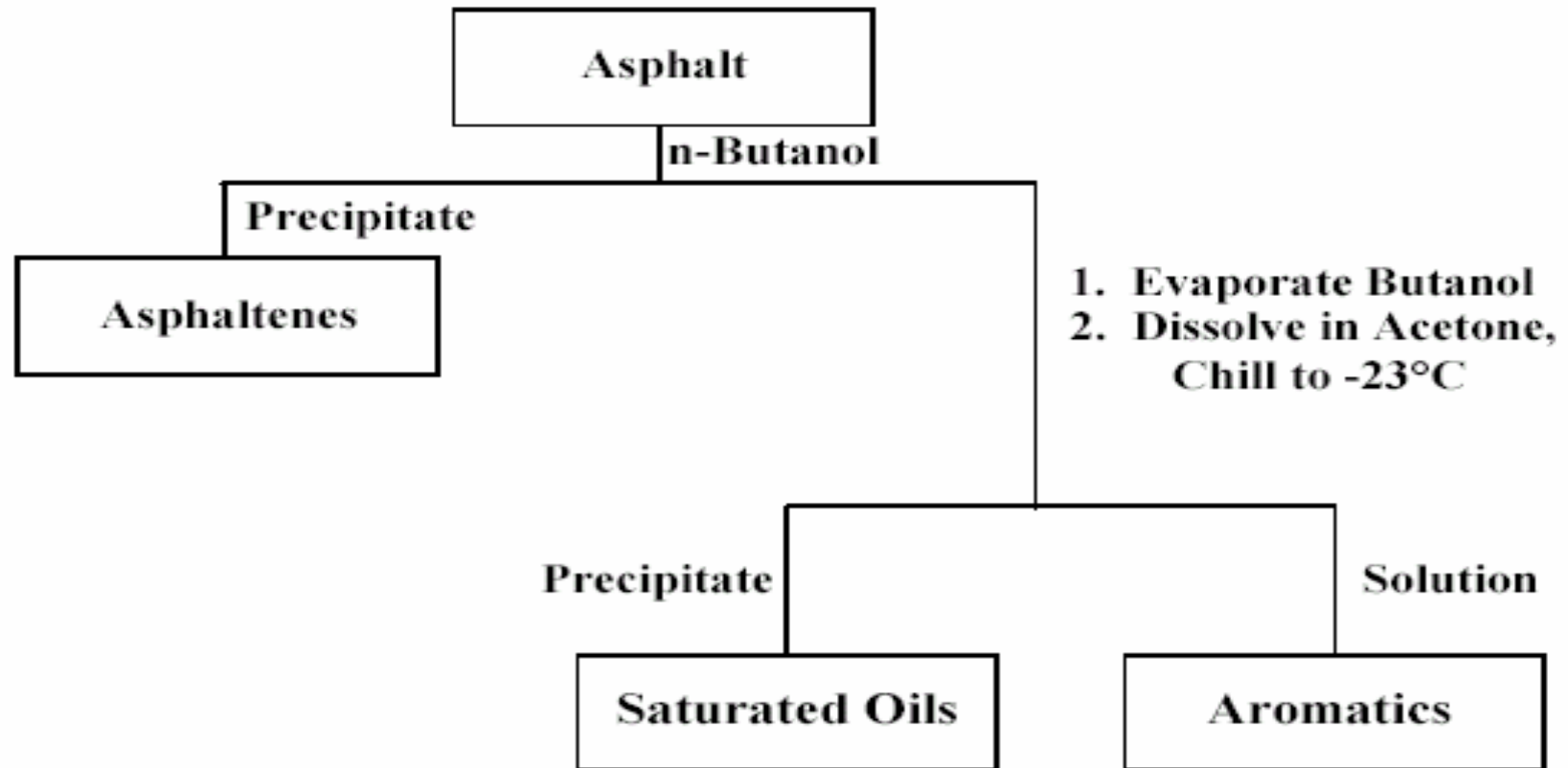
- **Modelo micelar (Nellestyn)**
- **Modelo continuo SHRP**

Modelo micelar del asfalto

- Grandes moléculas de asfaltenos
- Rodeadas por aromáticos polares y no polares
- Suspendidas en aceites saturados
- Todos los constituyentes peptizados en una solución coloidal



Modelo micelar del asfalto





Modelo micelar del asfalto

- **Asfaltenos**
- **Partículas bituminosas sólidas discretas (negras)**
- **Alta viscosidad**
- **Proveen elasticidad resistencia y adhesión**



Modelo micelar del asfalto

■ Maltenos

■ Resinas (aromáticas)

- Semisólidas o sólidas a temperatura ambiente
- Fluidas cuando se calientan, frágiles cuando se enfrían
- Proveen ductilidad (viscoelasticidad)

■ Aceites saturados

- Líquidos incoloros
- Solubles en la mayoría de los solventes
- Aumentan la fluidez (plasticidad)
- Pueden contener ceras que se transforman en fase con el oxígeno

Química del asfalto cemento



- Enlaces químicos
- **Enlaces covalentes:** dos átomos comparten un electrón de valencia para llenar o aportar su celda de valencia (4 valencias exteriores del carbono)
- **Enlaces secundarios:** las fuerzas de Van der Waals debilitan la atracción entre moléculas (aumentado por entrelazos de moléculas)
- **Enlaces iónicos:** transferencia permanente de electrones para llenar o liberar un espacio de la valencia



Fraccionamiento de los cementos asfálticos

- El fraccionamiento de los cementos asfálticos se realiza en un intento de conocer la estructura química de los asfaltos
- El fraccionamiento se realiza lavando el asfalto en solventes de polaridad creciente

- Análisis de Schweller – Traxler
- Análisis de Rostler – Sternberg
- Análisis de Corbertt
- Cromatografía de permeabilidad en geles



Fraccionamiento Schweller – Traxler

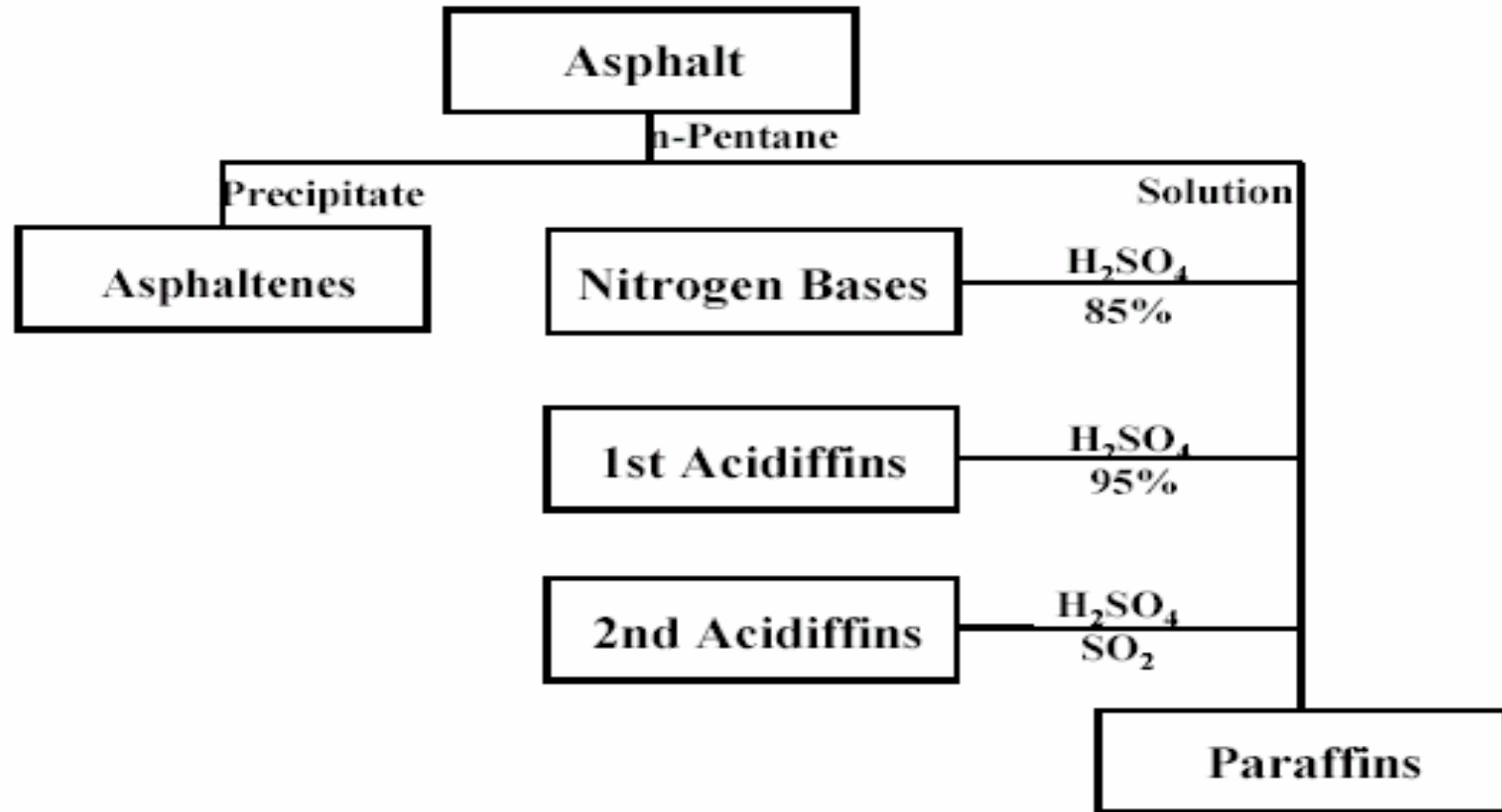
- Separación con Butanol separa el asfalto en asfaltenos y parafinas/cíclicos
- La acetona separa cíclicos y parafinas
- No es muy empleado
- La acetona es tóxico



Fraccionamiento Rostler – Sternberg

- **Pentano: separa el asfalto en asfaltenos y solución**
- **La solución se separa variando la concentración de ácido sulfúrico en:**
 - **Bases nitrogenadas**
 - **1° ácido finos**
 - **2° ácido finos**
 - **Parafinas**
- **Ampliamente empleada: ASTM D2006**

Fraccionamiento Rostler – Sternberg





Fraccionamiento Rostler – Sternberg

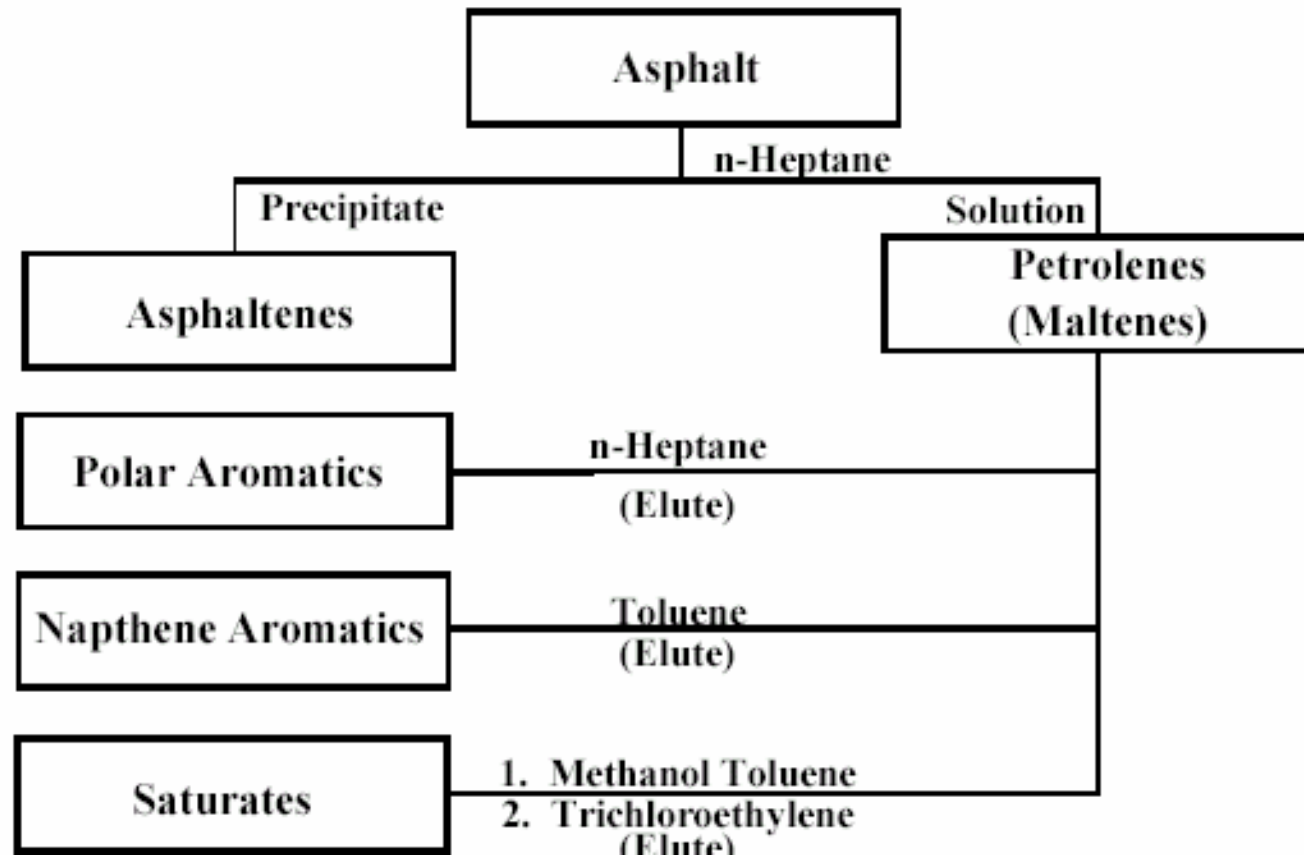
- **Relación de Reactividad Química**
- $CRR = (N+A1)/(P+A2)$ debe estar comprendido entre 0,4 y 1,5
- **Índice de estabilidad coloidal**
- $Ic = (A5 + P)/(N + A1 + A2)$ debe ser inferior a 1,0
- **Compatibilidad química**
- $C = N/P$ debe ser inferior a 0,5

Fraccionamiento Corbett



- **Heptano: separa el asfalto en asfaltenos y maltenos (petrolenos)**
 - Los asfaltenos caen al fondo de la columna de aluminio
 - Los maltenos se pegan a los lados de la columna de aluminium
- **Los petrolenos se separan en:**
 - Acromáticos polares
 - Aromáticos nafténicos
 - Saturados
- **Ampliamente empleado ASTM D4124**

Fraccionamiento Corbett

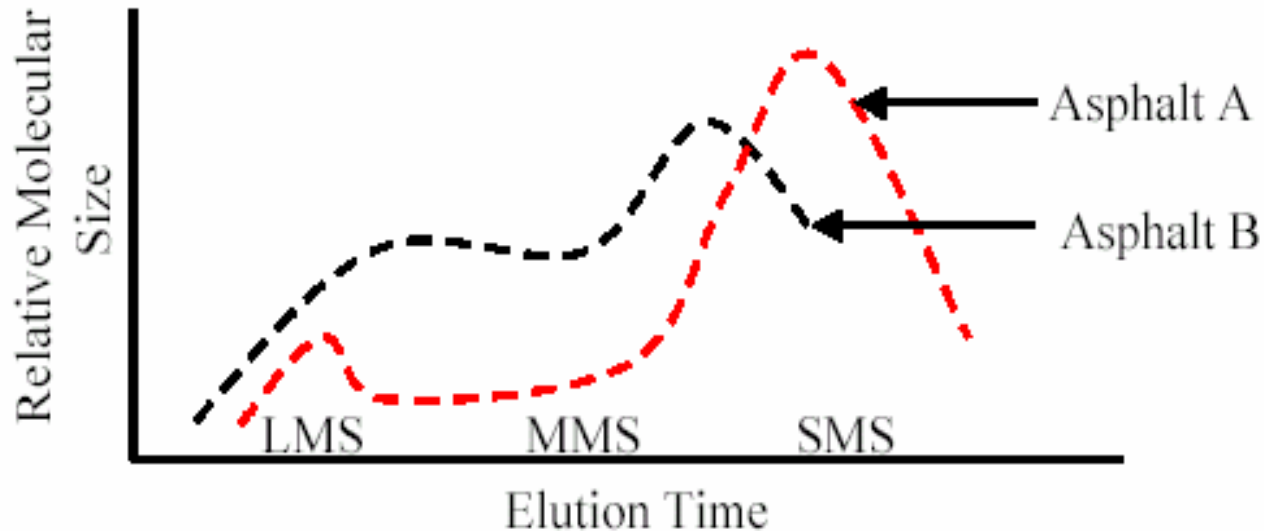


Fraccionamiento Corbett

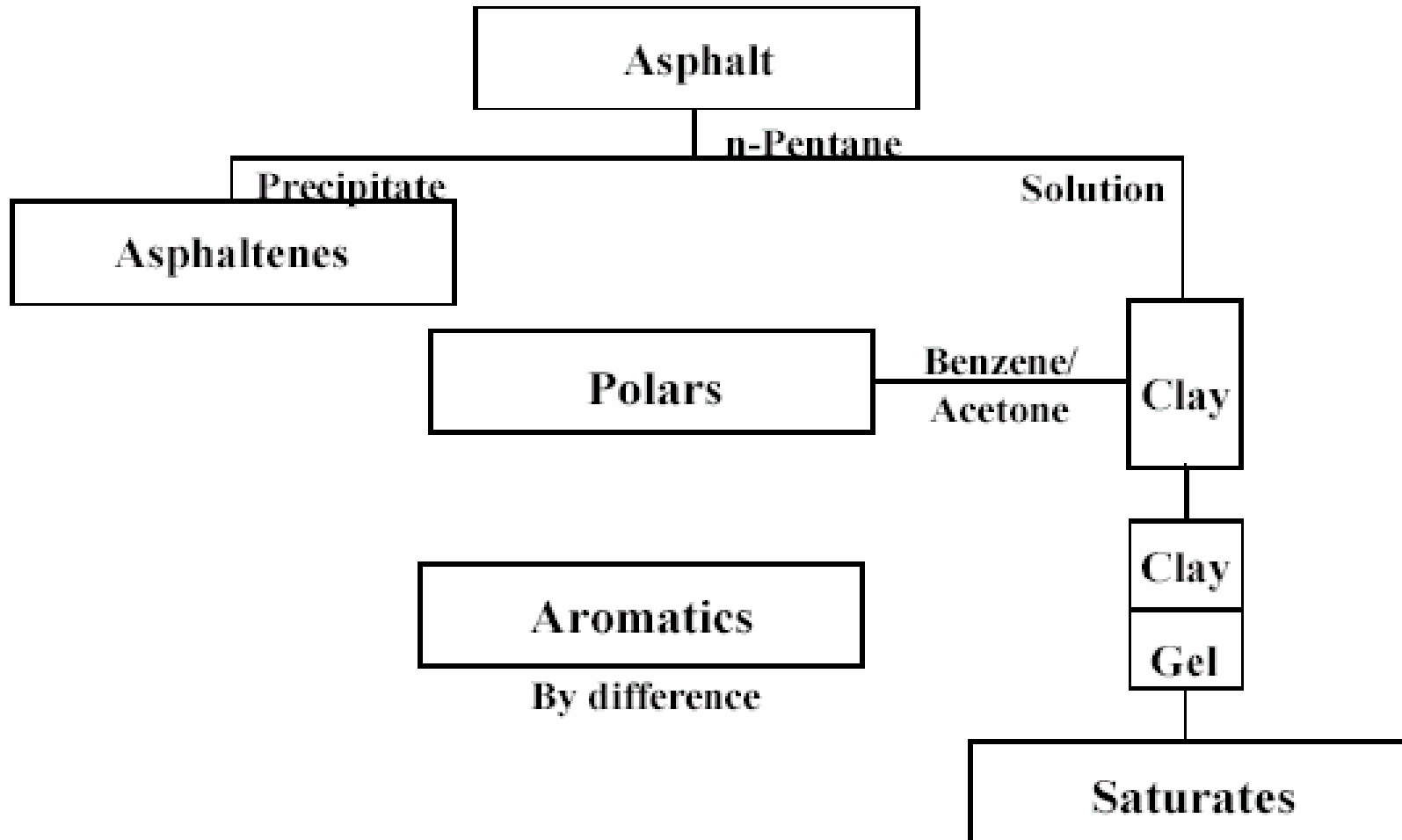
- Métodos SARA
 - Índice de durabilidad
 $ID = 100 * (A_7 + S) / (C + R)$ que se manifiesta como crítico al alcanzar valores de 0,60 – 0,70
- Relaciones C/R y A₇/C
- A₇ = asfaltenos
- C = aromáticos cíclicos
- S = saturados o parafinas
- R = resinas

Cromatografía por permeabilidad en geles

- Análisis de tamaños moleculares
- Las moléculas más grandes abandonan antes que las más livianas

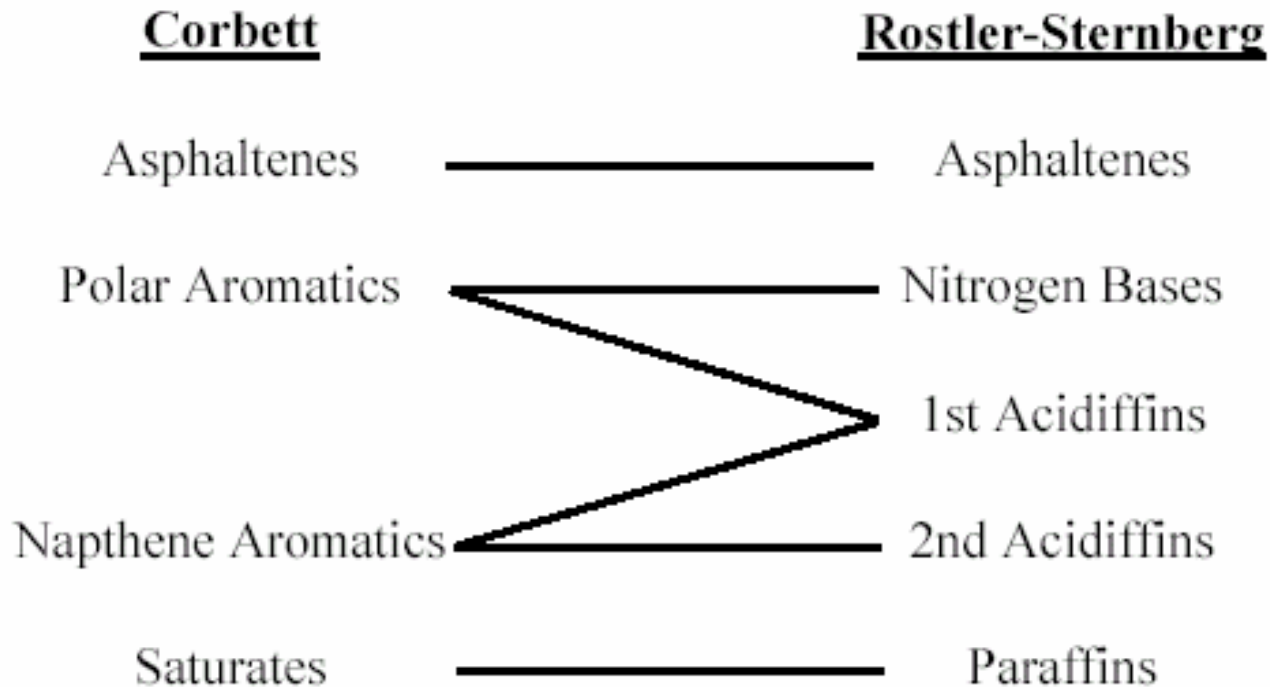


Cromatografía por permeabilidad en geles



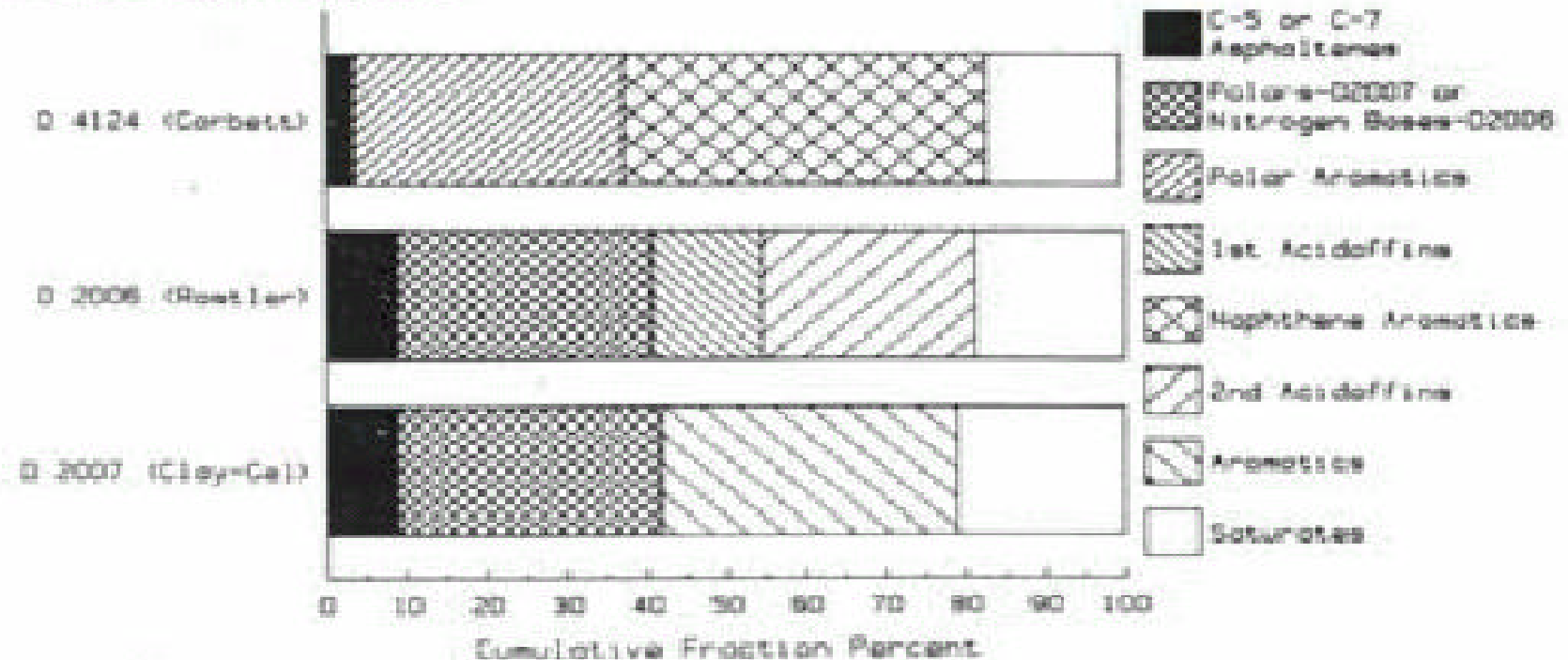
Fraccionamiento de los cementos asfálticos

- **Corbett versus Rostler-Sternberg.**



Fraccionamiento de los cementos asfálticos

Fractionation Procedure

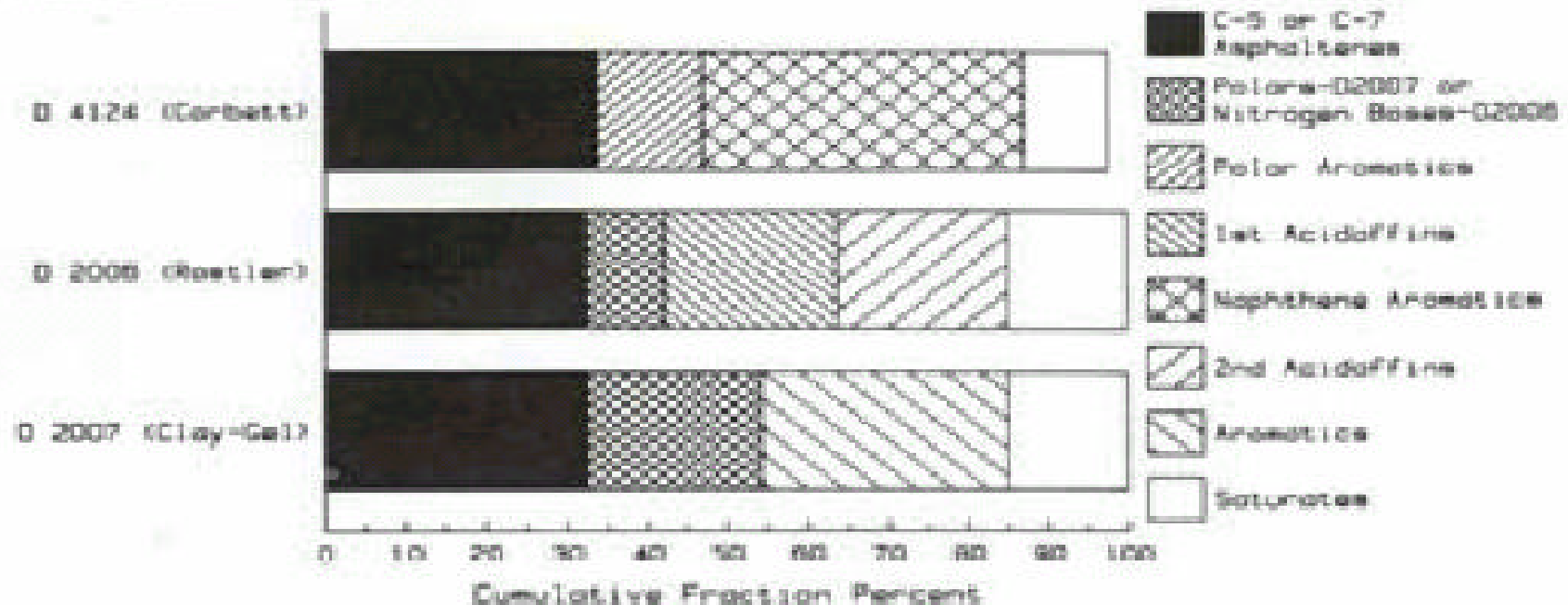


SOFT ASPHALT (AC-5)
 (Viscosity @ 140 F, poise = 443)

FIGURE 5 Comparison of asphalt fractionation procedures D 4124 versus D 2006 versus D 2007: soft asphalt (AC-5) (viscosity at 140°F, 443 poise).

Fraccionamiento de los cementos asfálticos

Fractionation Procedure



AIRBLOWN ROOFING ASPHALT - Type IV
 (Ring Softening Point, F = 224)
 (Penetration @ 77 F, 25 mm = 20)

FIGURE 6 Comparison of asphalt fractionation procedures D 4124 versus D 2006 versus D 2007: airblown roofing asphalt Type IV (ring and ball softening point, 224°F; penetration at 77°F, 25 mm).



Limitaciones del fraccionamiento

- El fraccionamiento nos entrega la huella dactilar del asfalto y nos cuantifica los cambios relativos durante el proceso
- El fraccionamiento no cuantifica la composición química estructural del asfalto cemento
- El fraccionamiento está basado en solubilidad e incompatibilidad con alcanos
- El fraccionamiento no siempre ha correlacionado con la performance

Modelos químicos avanzados



- Los modelos de SHRP no están de acuerdo con el modelo micelar de la “Súper molécula”
- Fases del asfalto:
 - Fase Polar
 - Fase No – polar
- Compatibilidad
 - Habilidad de los constituyentes para coexistir sin transformación de fase en el tiempo
 - Influenciada por el grado de aromaticidad



Modelos químicos avanzados

- Los grupos polares varían de acuerdo a:
 - Número de grupos (más asociación)
 - Peso molecular de los grupos
 - Grado de aromaticidad (# de anillos del benceno)
- Los grupos no polares varían de acuerdo a:
 - Peso molecular de los grupos
 - Grado de aromaticidad (# de anillos del benceno)



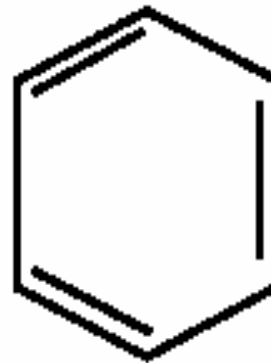
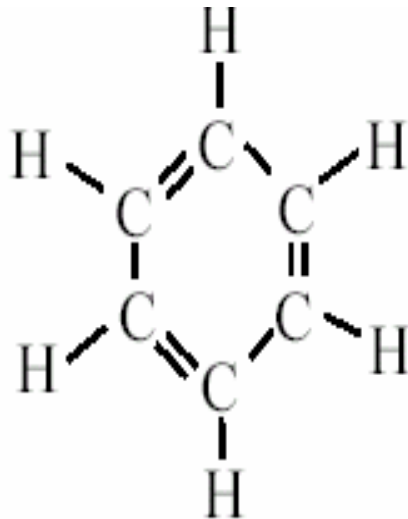
Química de los cementos asfálticos

- **Estructura química primaria de los cementos asfálticos:**
- **Anillos aromáticos**
- **Anillos cíclicos (aromáticos nafténicos)**
- **Alifáticos (alcanos)**
- **Heteroátomos (O, N, S)**
- **Metales (V, Ni, Fe)**

Estructura química de bloques en el asfalto

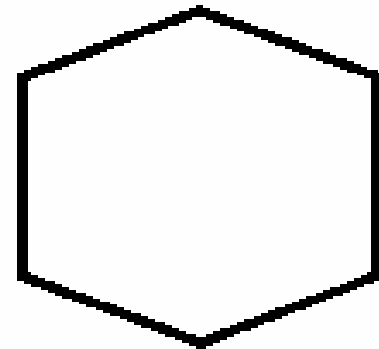
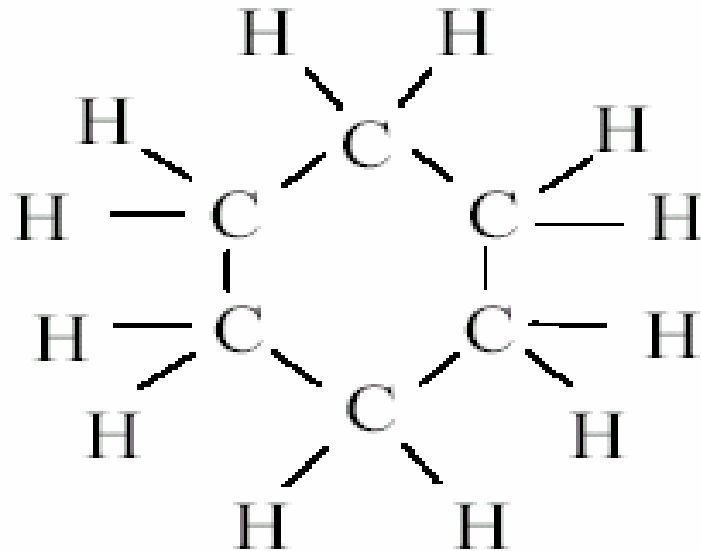
■ Anillos aromáticos

- Se alternan enlaces de carbono simples y dobles Ejemplo Benceno
- Alta polaridad (C_6H_6)
- Estructuras planas que pueden dar origen a estructuras 3D
- Punto de ebullición 80 °F
- Punto de congelamiento 6 °F



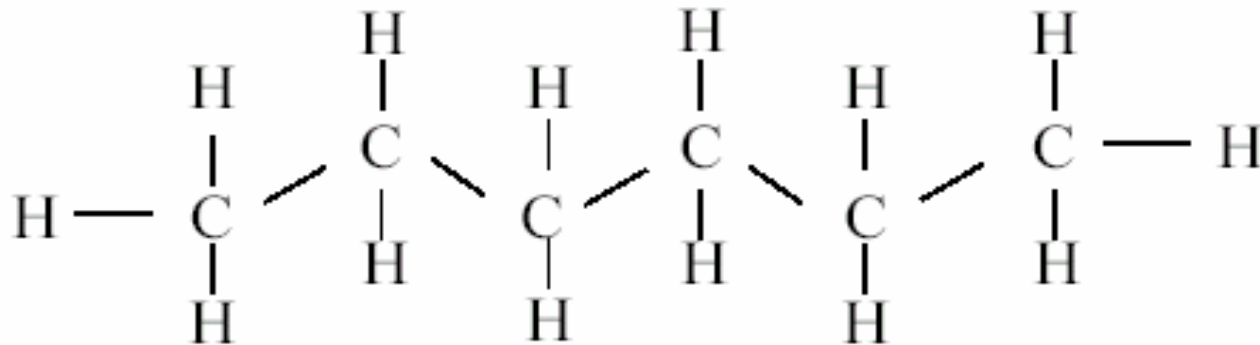
Estructura química de bloques en el asfalto

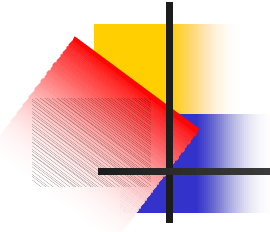
- Cíclicos(aromáticos nafténicos)
- Sin dobles enlaces de carbono ejemplo:ciclo hexano(C_6H_{12})
- Punto de ebullición 81 °F
- Punto de congelamiento 7 °F



Estructura química de bloques en el asfalto

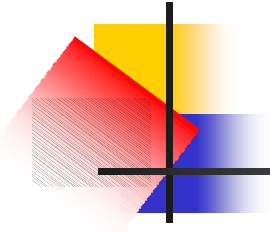
- Alifáticos ("aceitosos")
- Cadenas de carbono aceitosas saturadas
- Ejemplo hexano
- Punto de ebullición 69 °F C_6H_{14}
- Punto de congelamiento -95 °F





Estructura química de bloques en el asfalto

- Heteroátomos (diferentes)
- N, O, S
- Forman asociación entre moléculas (inducen polaridad)
- Influencia en forma significativa el comportamiento mecánico del asfalto



Estructura química de bloques en el asfalto

- Metales < 1%
- Va, Ni, Fe
- Influencian en el envejecimiento
- Huella dactilar del asfalto

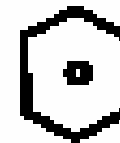
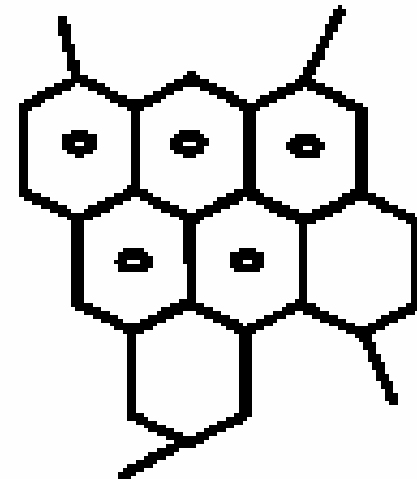


Estructura química del asfalto

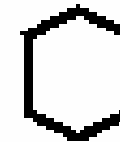
- *De acuerdo al análisis de Corbett el asfalto esta compuesto por:*
- **Asfaltenos**
- **Aromáticos polares**
- **Aromáticos nafténicos**
- **Saturados**

Estructura química del asfalto

- Asfaltenos
- Alto peso molecular
- Varios aromáticos polares
- Algunos aromáticos nafténicos
- Varios grupos funcionales
- Alta polaridad
- Fácil de lavar con solventes(elute)
- Susceptible de oxidación



Polar aromatic



Non polar aromatic



Asphaltic saturate

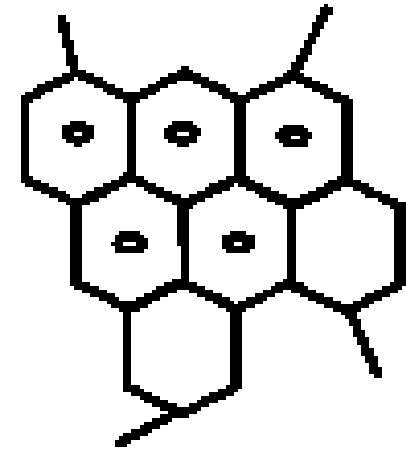
Estructura química del asfalto

- Aromáticos polares

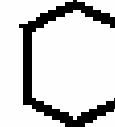
- La mayoría aromáticos bencénicos con algunos anillos nafténicos que forman anillos 3 D por medio de lazos de acoplamiento

- Alta polaridad debido a alta concentración enlaces de carbono simples y dobles

- Varios grupos funcionales



Polar aromatic



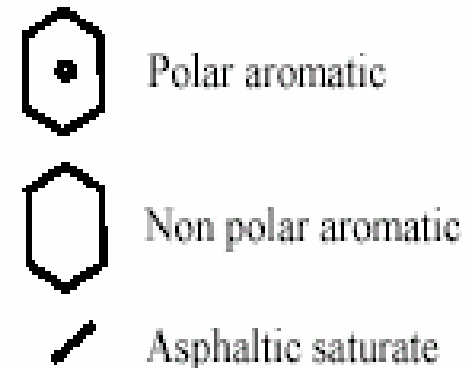
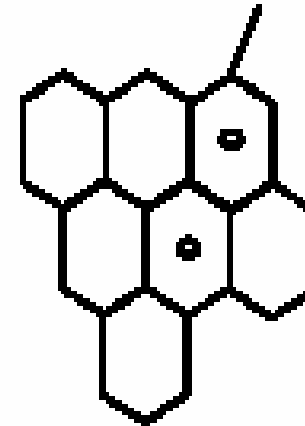
Non polar aromatic



Asphaltic saturate

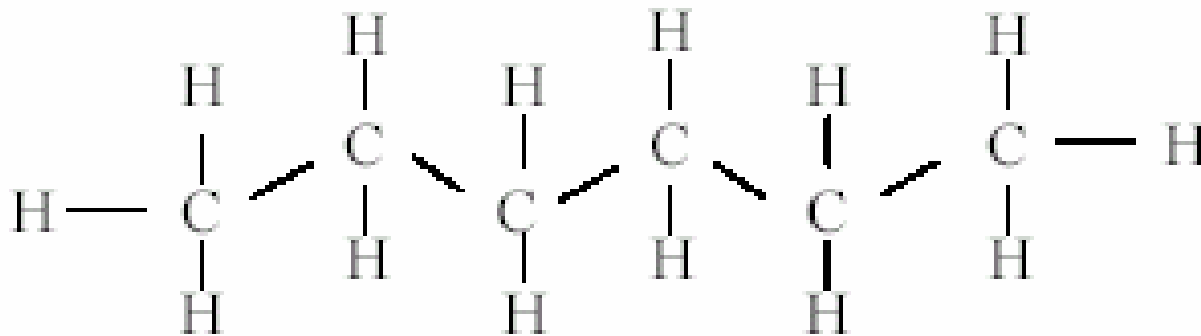
Estructura química del asfalto

- Aromáticos nafténicos
- La mayoría anillos nafténicos
- Pocos grupos funcionales



Estructura química del asfalto

- Saturados
- Cadenas alifáticas





Análisis químico avanzado

- En SHRP se deseaba saber:
 - Tamaño de las moléculas
 - Polaridad de las moléculas
 - Número de moléculas
- En SHRP se empleó:
 - Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)
 - Cromatografía de intercambio de iones (IEC)
 - Resonancia magnética nuclear (NMR)



Análisis químico avanzado

- **Cromatografía de exclusión de tamaños (SEC)**
 - Criba molecular
 - Se emplea tolueno como solvente
 - El asfalto y el tolueno se introducen en una columna formada por gotas de asfalto:
 - Las moléculas más grandes caen primero
 - Las moléculas más pequeñas caen después porque son atraídas por las gotas de asfalto



Análisis químico avanzado

- **Cromatografía de intercambio de iones (IEC)**
- **Similar a la SEC, pero el soluto es separado en bases y ácido finos**



Análisis químico avanzado

- **Resonancia magnética nuclear (NMR)**
- **Evalúa el grado de aromaticidad**
- **Aplica un campo magnético**
- **Observa la resonancia de la molécula**
- **Cuantifica el grado y cantidad de aromáticos**



Envejecimiento del asfalto

- **Mecanismos del envejecimiento del asfalto**
 - **Pérdida de volátiles**
 - **Formación de Sulfóxidos (S=O)**
 - **Oxidación(C=O)**
 - Acetonas
 - Carbonilos
 - Fenoles
 - Ácidos carboxílicos
 - **Acción de los rayos ultravioletas**
 - **Acción de microorganismos**
 - **Acción del agua**



Pérdida de volátiles en los cementos asfálticos

- Los cementos asfálticos pierden componentes volátiles con el tiempo por:
 - Exposición a la atmósfera
 - Elevadas temperaturas
 - El cemento asfáltico se rigidiza al perder volátiles



Formación de sulfoxidos

- Los sulfóxidos se forman durante el mezclado en planta a altas temperaturas
- Los sulfóxidos aumentan la rigidez del cemento asfáltico

Oxidación de los cementos asfálticos



- Los cementos asfálticos reaccionan con el oxígeno
 - Es una reacción de tiempo – espacio de segundo orden
 - Tiene una difusa reacción controlada
 - Se puede modelar
 - La oxidación ocurre por la vida del pavimento
- Es función del grado de aromaticidad
- Temperatura (RTFO)
- Permeabilidad de la mezcla



Oxidación de los cementos asfálticos

- La oxidación aumenta el tamaño y complejidad de las moléculas de los cementos asfálticos
- Aromáticos polares a asfaltenos
- Aromáticos nafténicos a polares aromáticos
- Primariamente produce carbonilos y cetonas
- Reactividad relativa con el oxígeno
- Asfaltenos:40
- Aromáticos polares:32
- Aromáticos nafténicos:7
- Saturados:1



Otros mecanismos de envejecimientos del asfalto

- **Incluye:**
- La acción de los rayos ultravioleta (rompe los lazos químicos)
- La acción de microorganismos (digieren compuestos)
- Acción del agua (rompe mecánicamente la estructura química)



Química del asfalto y performance de pavimento

- **Ahuellamiento:**
- Es deseable tener **altos pesos moleculares** (más elasticidad), menos ahuellamiento
- **Mayor polaridad** (alta asociación), menos ahuellamiento
- Menos **no polares y saturados**, menos ahuellamiento
- **Menos** parafinas (flujo no oxidado), menos ahuellamiento



Química del asfalto y performance de pavimento

- Agrietamiento térmico.
- Es deseable tener bajos pesos moleculares
- Menos polaridad, menor agrietamiento térmico
- Más no polares y saturados, menor agrietamiento térmico
- Menos parafinas (fase de transformación de la oxidación), menor agrietamiento térmico



Química del asfalto y performance de pavimento

- Agrietamiento por fatiga:
- El impacto de la química del asfalto está íntimamente ligado a la geometría del pavimento
- **Pavimentos delgados:** menos polares (altas deflexiones – más ductilidad)
- **Pavimentos gruesos:** alta polaridad (bajas deflexiones más elasticidad)



Química del asfalto y performance de pavimento

- La caracterización empírica si bien entrega muchas respuestas no es completa.
- El embargo del petróleo de los años 70 aumentó la capacidad de refinar y abrió nuevos campos
- Disminución de costos de transporte, mejoras en los procesos de refino, condujo a aumento de cantidades de asfaltos en el mercado
- Las propiedades empíricas pueden no ser suficientes en vista de los adelantos en el refino



Química del asfalto y performance de pavimento

- La producción de asfaltos de características especiales esta incentivada por el mercado
- El mercado de las olefinas está en crecimiento y los caminos tienen un competidor por el fondo del barril
- Hay un desconocimiento local de los nuevos asfaltos
- Se requieren nuevos métodos de caracterización:
 - Caracterización Química Avanzada
 - Caracterización SHRP - PG



Aditivos del Asfalto

- **Beneficio potencial de los aditivos del asfalto:**
- Mejorar la performance del ciclo de vida
- Disminuir la susceptibilidad a la temperatura
- Disminuir los costos de mantención en el período de vida
- Posibilitar el uso de materiales reciclados



Aditivos del Asfalto

- **Inconvenientes potenciales de los aditivos:**
- Aumento de costo
- Dificultades constructivas
- Dificultades en el almacenaje y manipulación
- Ser una fuente para desechos sin mejorar performance
- Problemas potenciales de polución
- Dificultad en Q/C
- Impacto en la futura mantención y rehabilitación
- Seguridad en terreno
- Mal comportamiento en el ciclo de vida



Aditivos del Asfalto

- **Tipos de aditivos del asfalto**
- **Polímeros**
- **Fillers extendedores**
- **Antioxidantes**
- **Anti-strip**
- **rejuvenecedores**



Aditivos poliméricos

- Las modernas técnicas de refinado permiten que los termoplásticos, elastómeros y termo-moldeables, puedan transformarse en aditivos sólidos o líquidos de los cementos asfálticos.
- Termoplásticos (polietileno, polipropileno, látex)
- Copolímeros (SBS, EVA, SBR, etc.)
- Goma reciclada
- Fibras poliméricas



Aditivos poliméricos

- **Beneficios**
- **Proveen un refuerzo para las altas temperaturas**
- **Disminuyen la susceptibilidad térmica (permiten el uso de asfaltos blandos reforzados para altas temperaturas)**
- **Aumentan la resiliencia**
- **Las fibras permiten un film más grueso**
- **Mejoran la tenacidad y resistencia a fractura aumentando la propiedad de autocicatrización (healing)**



Aditivos de fibra

- **Tipos de fibras:**
 - Poliéster
 - Polipropileno
 - Fibra de vidrio
- **Beneficios de los aditivos de fibra:**
 - Proveen algún refuerzo
 - Proveen un mayor grosor al film de asfalto que recubre los agregados



Aditivos

filler/extendedores

- Los filler finos (<40mm) actúan como agentes que aumentan los cementos asfálticos, en cambio los agregados gruesos actúan como que se requiere más cemento asfáltico.
 - Aumentan el cemento asfáltico
 - Rigidizan el cemento asfáltico
- Los limos y cementos se emplean para evitar la pérdida de asfalto y se comportan como buenos filler debido a su tamaño
- Tipos de fillers/extendedores
 - Polvo de roca
 - Productos cerámicos pulverizados (desechos)
 - Cemento/limo/cenizas
 - Sulfuros



Rejuvenecedores

- La mayoría de los rejuvenecedores son hidrocarburos livianos (ej. Alcanos)
- Beneficios de los rejuvenecedores:
 - Rompen los enlaces oxidados
 - Rompen los enlaces estéricos secundarios



Oxidantes / antioxidantes

- **Antioxidantes:**

las sales de carbono/calcio desaceleran la rigidez

- **Oxidantes:**

Las sales de manganeso(catalizador) aceleran la rigidez



Antistrips

- **Son aditivos para disminuir la pérdida de asfalto**
- **Tipos**
 - Aminas
 - Limos
 - Cementos
- **Beneficios**
 - Mejoran la adhesión
 - Cambian la carga superficial del agregado
 - Proveen adherencia mecánica