

ENVEJECIMIENTO DE ASFALTOS DURANTE EL MEZCLADO

Dr. Jorge O. Agnusdei

Lic. Pascual O. Frezzini

Lic. Angel A. Conai

Serie II, nº 197

INTRODUCCION

Cuando se estudian los factores que afectan la durabilidad de una mezcla asfáltica, hay que considerar aquellos que inciden directamente sobre la mezcla o sobre los componentes de la misma, en forma separada.

Comencemos por definir que se entiende por durabilidad en sus distintos aspectos:

Durabilidad de una mezcla asfáltica es la capacidad de resistir sin fisurarse, deformarse o desintegrarse durante largo tiempo y en condiciones de servicio.

Durabilidad de un betún asfáltico es la capacidad de mantener sus propiedades ligantes y cohesivas durante la vida útil del pavimento.

En cuanto al agregado pétreo, la durabilidad está íntimamente ligada con su resistencia a la degradación.

Es difícil evaluar la durabilidad de una mezcla asfáltica en base a la del agregado pétreo y a la del betún en forma aislada, ya que hay factores que inciden directamente sobre la mezcla, como ser el contenido de ligante, vacíos, grado de compactación, condiciones climatológicas y el tránsito. Estos factores actúan en conjunto, llegando a superponerse en su accionar.

Son numerosos los trabajos de laboratorio que han estudiado el envejecimiento de asfaltos utilizados en mezclas asfálticas en caliente. Una buena recopilación se encuentra descripta en el trabajo de Neppe (1) y uno de los autores (2). Entre los ensayos que se destacan está el de pérdida en película fina del Bureau of Public Roads, el desarrollado por Griffin y colaboradores que hace uso del microviscosímetro de placas deslizantes y recientemente el de la película fina rotativa normalizado por el Departamento de Caminos del estado de California (3).

Si bien todas estas técnicas tienden a predecir mediante ensayos de laboratorio el endurecimiento que sufrirá el betún durante el proceso de mezclado en usina y durante la vida útil en servicio, no dicen mucho en cuanto a las posibles causas que motivan la alteración del asfalto.

Es de particular importancia evitar que el betún se altere en demasía durante la operación de mezclado ya que hay experiencias que ponen de manifiesto que se puede inferir un daño equivalente a más de 10 años de vida útil, por un excesivo endurecimiento durante el mezclado.

La consecuencia de un elevado grado de alteración ya sea en usina o en servicio, medida por un incremento considerable en la consistencia del betún, redundará en una mayor tendencia del mismo hacia la fractura. A bajas temperaturas, especialmente en invierno, y a elevada velocidad de aplicación de la carga, producida por los vehículos en movimiento, el fenómeno de fragilidad se hace más pronunciado con el consiguiente deterioro de la estructura.

CAUSAS Y FACTORES QUE INFLUYEN EN LA ALTERACION DE LOS ASFALTOS

Los betunes asfálticos pueden alterarse bajo dos circunstancias bien definidas. En primer término, durante la operación de mezclado, proceso de corta duración pero crítico, dado lo elevado de la temperatura y el pequeño espesor de la película de asfalto que recubre al agregado. Segundo, durante su vida útil ya que una vez colocada la mezcla asfáltica en el camino, el factor de mayor incidencia es el tiempo, dado que las temperaturas son bajas.

Según Weetman (4) el 75 por ciento del endurecimiento de un asfalto se produce durante la operación de mezclado.

En cuanto a las posibles causas que producen el endurecimiento del asfalto, debemos citar en primer término a la oxidación y a la pérdida de componentes volátiles, fenómenos

que se producen principalmente durante la operación de mezclado. En segundo término la polimerización y formación de estructuras en el transcurso del tiempo, fundamentalmente durante su vida en servicio. Si bien es cierto que el asfalto sigue oxidándose en esta etapa, la velocidad con que lo hace es muy baja.

Blooker y van Hoorn (5) estudiando profundamente el proceso de oxidación de asfaltos, llegan a la conclusión de que cuando un betún se oxida se forman grupos polares conteniendo oxígeno. Estos grupos tienden a asociarse, incrementando la viscosidad del betún. Según estos autores el oxígeno que se consume durante la oxidación estaría presente en el asfalto alterado bajo la forma de grupos carbonilos y sulfóxidos, dependiendo la mayor o menor formación de uno u otro grupo de si la oxidación se realizó en presencia o ausencia de luz y además del tiempo de exposición. El resto del oxígeno consumido desaparecería en gran parte como CO_2 y H_2O , como consecuencia de esto se produciría un aumento en el contenido de asfaltenos.

En cuanto a la pérdida de componentes volátiles la magnitud de esta alteración depende de la temperatura, las condiciones de mezclado y la naturaleza del betún, ya que como se sabe la evaporación se realiza a expensas de la fracción liviana de los maltenos. También incide la forma en que el betún haya sido procesado en usina.

La formación de estructuras en los asfaltos con el correr del tiempo o tixotropía fue estudiado por Traxler (6) quien manifiesta que el poder ligante de algunos asfaltos puede disminuir en gran parte por el desarrollo de estructuras como consecuencia de asociación o agregación de asfaltenos con aumento de viscosidad. Este fenómeno se pone de manifiesto a temperaturas por debajo del punto de ablandamiento y a diferencias de los demás procesos, este es del tipo reversible ya que por acción del calor esta estructura puede ser destruída.

Finalmente un factor que hay que tener en cuenta, es el tipo de agregado pétreo constituyente de la mezcla asfáltica ya que hay evidencias que la absorción de componentes aceitosos del asfalto por parte de agregados porosos pueden incrementar notablemente la viscosidad del mismo.

Como vimos, gran parte del incremento de viscosidad se produce durante la operación de mezclado en usina y a este aspecto pondremos especial énfasis: Muchas son las opiniones en cuanto a las posibles causas que producen el endurecimiento de un asfalto durante esta operación y de por sí muy encontradas. Para Brown (7) el principal proceso en el envejecimiento de un asfalto es la oxidación, mientras que Clark (8) sostiene que es la evaporación o pérdida de compuestos volátiles la causa principal, asumiendo la oxidación sólo un papel secundario.

Traxler (6) trabajando sobre películas de asfalto de 15 micrones de espesor, calentadas durante 4 horas a 107°C en ambiente de aire y de nitrógeno establece que en asfaltos con un contenido de asfaltenos del orden del 20 por ciento, el incremento de viscosidad debido a oxidación es del 65 por ciento y el 57 por ciento restante es debido a volatilización.

En asfaltos con bajo contenido de asfaltenos, el 55 por ciento del endurecimiento se debe a oxidación y el 45 por ciento a volatilización.

Durante el mezclado hay que tener en cuenta la temperatura y el tiempo de mezcla. Ciertas especificaciones de reparticiones viales establecen temperaturas máximas de mezclado, cuando lo razonable sería establecer una viscosidad óptima de mezclado, tal como lo hace el Instituto del Asfalto de EE. UU. (9). Es conocido el hecho de que asfaltos de penetraciones similares pueden tener viscosidades muy distintas a una temperatura determinada.

El tiempo de mezclado juega un papel importante en la alteración de los asfaltos. Serafín (10) sostiene que el mayor aumento de consistencia se produce durante los primeros 50 segundos nivelándose con el transcurso del tiempo. Las especificaciones del Estado de Michigan establecen un tiempo de mezcla entre 50 y 65 segundos para mezclas tipo concreto asfáltico y 55 a 50 segundos para mezclas más gruesas, tipo grava. En general el tiempo establecido por las distintas organizaciones viales oscila entre 50 y 60 segundos.

Kari (11) manifiesta la necesidad de contar con asfal-

tos más durables para incrementar la vida útil de los pavimentos ya que con las nuevas técnicas de manipuleo de mezclas asfálticas, éstas pueden llegar a permanecer almacenadas a temperaturas superiores a los 120°C , por espacio de varias horas, esto por razones de producción y operación de las plantas asfálticas. De ahí la necesidad de prevenir el endurecimiento excesivo de los betunes asfálticos durante el mezclado en usina.

Finalmente en lo que respecta al aumento de consistencia durante la vida útil, la experiencia de algunos investigadores (12) ha llegado a establecer que un pavimento está en el límite de servicio cuando la penetración del betún recuperado es menor de 20. Hablando en términos de viscosidad, Simpson y colaboradores (13) encontraron pavimentos con serias fallas en los que la viscosidad del asfalto a 25°C , era superior a 10^8 poises.

FORMAS EN QUE PODRIA SER ATENUADA LA ALTERACION PRODUCIDA EN USINA

En primer lugar un control estricto de la temperatura podría disminuir el grado de endurecimiento, esto puede lograrse con relativa facilidad dada la evolución alcanzada en la construcción de las plantas asfálticas.

En el caso de la oxidación el problema es más complejo y difícil y uno de los medios más conocidos, es mediante el uso de aditivos inhibidores de oxidación.

Varios son los investigadores que se han ocupado de este tema (14) (15) (16), etc., aunque la mayoría ha puesto especial empeño en ensayos practicados directamente sobre el par betún-aditivo y no sobre la mezcla betún-aditivo-agregado pétreo. La importancia de realizar los ensayos en presencia del agregado pétreo, radica en el hecho como se dijo anteriormente de que el endurecimiento de un asfalto puede variar en forma notable por la mayor o menor absorción de com-

ponentes livianos del betún por parte del agregado.

Para tener una idea del mecanismo de inhibición por parte de los aditivos, veremos en primer lugar, como podría explicarse el proceso de oxidación de los betunes asfálticos. Para ello recurriremos a lo propuesto por Bolland (17) para autooxidación de hidrocarburos puros: Se supone que durante el proceso de oxidación ocurren una serie de reacciones en cadena favorecidas por la presencia de ciertos catalizadores que provocan la reacción con el oxígeno. Los productos de oxidación primaria son hidroperóxidos, reacciones secundarias conducen a la formación de peróxidos, los que finalmente se descomponen en aldehidos y cetonas.

En ausencia de antioxidantes, la formación de hidroperóxidos se iniciaría con la pérdida de un átomo de hidrógeno de una molécula hidrocarbonada constituyente del asfalto con formación de un radical libre. Este radical libre es extremadamente inestable y tiene gran afinidad por el oxígeno, al cual adiciona. Para completar su estructura electrónica reacciona con una nueva molécula hidrocarbonada quitando otro átomo de hidrógeno y como consecuencia se forma un nuevo radical libre y así sucesivamente dando origen a una reacción en cadena.

Los aditivos inhibidores de oxidación pueden actuar de dos maneras diferentes: una, como donantes de un átomo de hidrógeno, para completar la estructura electrónica del radical libre y terminar la reacción en cadena; la reacción es retardada o inhibida hasta que el aditivo es consumido. Si bien el aditivo al donar un átomo de hidrógeno también originaría un radical libre, se cree que este adoptaría una configuración electrónica más estable y por lo tanto no dispondría de la energía necesaria para quitar un nuevo átomo de hidrógeno de los hidrocarburos. A estos aditivos se los conoce como atrapa radicales libres.

La otra forma de actuar de los aditivos es acelerando la destrucción de los peróxidos en productos inactivos para iniciar o propagar una reacción del tipo radical libre. El mecanismo involucrado sería una redistribución iónica (18). A esta clase de aditivos se los conoce como destructores de peróxidos.

OBJETO DEL TRABAJO

De acuerdo a lo antedicho, la discrepancia existente entre los distintos investigadores acerca de los diversos mecanismos de alteración de los asfaltos durante el mezclado en usina es muy grande. En este trabajo se pretende estudiar dicha alteración mediante medidas de viscosidad de los asfaltos recuperados de las mezclas sometidas a distintos procesos de calentamiento. Esta medida nos dará la sumatoria de la alteración producida por la pérdida de componentes volátiles y por la oxidación.

Mediante espectrofotometría infrarroja se cuantificarán los cambios estructurales que sufren los asfaltos durante el mezclado, principalmente aquellos causados por la oxidación.

Finalmente se estudiará la acción de ciertos aditivos recomendados como inhibidores de oxidación, verificando si su efectividad, medida por una disminución en la consistencia de los asfaltos recuperados respecto al original sin aditivo, es debido a su acción inhibidora o bien simplemente a una acción fluxante.

PARTE EXPERIMENTAL

Para proceder al estudio de la alteración de los asfaltos durante el mezclado, se prepararon mezclas asfálticas bajo diversas condiciones. El equipo mezclador es similar al descrito por Shattuck (22) con la única diferencia que se le ha adosado una camisa de aceite para poder mantener la temperatura con mayor precisión.

TABLA I

GRANULOMETRIA DEL AGREGADO PETREO

<u>TAMIZ</u>	<u>%</u>
Pasa 8 Ret. 10	0
Pasa 10 Ret. 40	28
Pasa 40 Ret. 80	34
Pasa 80 Ret. 200	24
Pasa 200	14

La mezcla empleada es del tipo "Sheet asphalt" constituida por arena oriental y filler calcáreo cuya granulometría se indica en la tabla I.

Las mezclas fueron siempre preparadas de la misma manera. Las condiciones de trabajo fueron las siguientes:

Cantidad de agregado pétreo.....	1 880 g
Cantidad de asfalto solo o con aditivos..	120 g
Temperatura del agregado pétreo.....	185 °C
Temperatura del asfalto.....	150 °C
Temperatura del mezclador.....	150 °C
Tiempo de mezclado.....	60 seg
Velocidad de agitación.....	70-75 r.p.m.

La temperatura del asfalto coincidía con la recomendada por el Instituto del Asfalto ya que los valores de viscosidad están dentro del ámbito de 75-150 segundos como puede apreciarse en la tabla II. De acuerdo a las cantidades empleadas, el contenido de betún de esta mezcla es de 6 por ciento.

La temperatura final de la mezcla oscilaba entre 152 - 155°C.

TABLA II

CARACTERISTICAS DE LOS ASFALTOS EMPLEADOS

	M	CH
Peso específico a 25/25 °C	1,000	1,007
Penetración a 25°C (100 g - 5 seg)	76	81
Punto de ablandamiento (A y E), °C	46,9	46,6
Ductilidad a 25°C, cm	+ 150	+ 150
Punto de inflamación, Cleveland, °C	336	332
Ensayo de Oliensis	Neg.	Neg.
Solubilidad en S ₂ C, %	99,7	99,8
Viscosidad Saybolt Furol a 150°C, seg	114	110
Viscosidad absoluta a 60°C (ASTM D-2171) poises	1 918	1 512
Indice de penetración Pfeiffer	- 1,0	- 1,0

Las mezclas así preparadas se las trataba de diferentes formas, a saber:

- a) La mezcla que salía del mezclador era inmediatamente enfriada mediante un rociado con nieve carbónica. De esta manera se pudo ver cual es la influencia del mezclado en las condiciones de trabajo impuestas.
- b) La mezcla se recibía en una bandeja de metal de 31 x 16 x 5 centímetros y era colocada en una estufa a 150°C durante 30 minutos. El objeto de esta operación es estudiar el efecto de un tiempo prolongado de calentamiento de la mezcla a temperatura elevada.
- c) La mezcla colocada en la bandeja descrita anteriormente se la introducía en la estufa calentada inicialmente a 150°C, disminuyendo la temperatura en forma paulatina has-

ta los 120°C en un intervalo de 30 minutos. Con esto se pretendió simular el proceso que sufre la mezcla desde la salida del mezclador hasta su posterior colocación en obra. Las mezclas se prepararon con los asfaltos solos y con aditivos.

Una vez las mezclas frías se recuperaba el betún mediante el método de Abson (23) y en los asfaltos así obtenidos se practicaban ensayos de viscosidad y análisis infrarrojo.

Las determinaciones de viscosidad se efectuaron, siguiendo la técnica A.S.T.M. D-2171, mediante viscosímetros capilares de vacío a 60°C. Para el caso del estudio infrarrojo tomamos como base lo realizado por Beitchman (19) y otros (20), (21) quienes estudiando la durabilidad de asfaltos de alta consistencia encontraron un aumento en la absorción a longitudes de onda de 2,91, 5,88 y 9,71 micrones (grupos OH, C=O y C-O) en asfaltos oxidados artificialmente.

Además concluyeron que el aumento en la absorción era inversamente proporcional a la durabilidad.

Para el análisis de infrarrojo se empleó un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo 125, exponiendo películas del asfalto en estudio preparados de acuerdo a la técnica descrita por Beitchman con algunas modificaciones a saber:

Sobre una hoja de papel celofán de 25 micrones de espesor, verter una gota del asfalto fundido, colocar inmediatamente una segunda hoja de celofán. El conjunto de las dos hojas y el asfalto se coloca entre dos placas de metal perfectamente pulidas y calentadas a aproximadamente 80°C, las cuales son sometidas a la acción de una prensa hidráulica a una presión de aproximadamente 250 kg/cm² mantenida durante 10 segundos.

De esta manera se forman películas de asfalto con un espesor que oscila entre los 20 y 30 micrones, los cuales son verificados con un tornillo micrométrico. Estas variaciones en el espesor están dentro de las tolerancias establecidas por otros autores (20) quienes demuestran que el efecto del espesor de la película sobre la transmitancia es muy pequeño en

el rango comprendido entre 20 y 30 micrones. La película así formada es humedecida con agua procediéndose a separar una de las hojas de celofán, quedando la segunda hoja con la película de asfalto adherido. Para separar esta segunda hoja, se adhiere por simple contacto, la parte del betún, a un soporte plástico con un pequeño orificio en su centro, humedeciendo nuevamente el conjunto se retira la segunda hoja quitando cuidadosamente las gotas de agua que puedan quedar adheridas y de esta manera tener la película de asfalto en condiciones de ser ensayada. Los soportes con las películas una vez colocadas en el aparato se refrigeran mediante una corriente de aire para evitar su rotura, debido a la baja consistencia que adquiere el asfalto al incidir la radiación infrarroja.

Las características de registro empleadas fueron las siguientes:

Zona de registro	:	2 000 - 900 cm^{-1}
Detector	:	Golay
Programa de ranura:		5

MATERIALES EMPLEADOS

En el trabajo se emplearon dos asfaltos argentinos provenientes de crudos de la zona de Challacó y Medanitos identificados con las letras CH y M. Ambos son asfaltos de destilación directa encuadrados dentro del rango de penetración 70-100. Las características se muestran en la tabla II.

Los aditivos empleados fueron: 2-6 di-ter-butil p-cre-sol ($\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$) identificado con la letra I, fenotiazina ($\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_5$) con la letra F y sulfanilamida ($\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$) con la letra S. Los dos primeros se emplearon en concentraciones de 1 y 2 % en peso, mientras que el tercero al 0,2 %. Al primero de los inhibidores podríamos ubicarlo dentro del grupo atrapa radical libre, mientras que a los dos restantes

T A B L A IIITRATAMIENTO A QUE FUE SOMETIDA LA MEZCLA ASFALTICA

Material	Viscosidad poises	Enfriada con nieve carbónica	30 min de 150 a 120 °C*	Calentada 30 min a 150°C	R.V.	Viscosidad poises	R.V.	Viscosidad %	R.V.
Medanitos	1 918	3 033	1,58	4 016	2,09	4 841	2,52		
Challacó	1 512	1 609	1,06	2 030	1,34	2 844	1,88		

R.V. : Relación de viscosidad, tomada entre la viscosidad a 60°C del asfalto recuperado luego de someter la mezcla a alguno de los tres tratamientos indicados y la viscosidad a 60°C del asfalto original.

* Durante los 30 minutos la temperatura descendió gradualmente de 150 a 120°C.

T A B L A IV

TRATAMIENTO A QUE FUE SOMETIDA LA MEZCLA ASFALTICA

Material	Viscosidad poises	Enfriada con nieve carbónica	50 min de 150 a 120 oc*	Calentada 30 min a 150°C	Viscosidad poises	R.V.	R.V.	R.V.
Asfalto original								
M (sin aditivo)	1 918	3 033	4 016	2,09	4 841			2,52
M + S (0,2)	1 870	2 643	2 826	1,47	3 960			2,06
M + F (1)	1 709	2 720	3 211	1,67	4 644			2,42
M + F (2)	1 291	1 866	2 468	1,29	3 609			1,88
M + I (1)	1 571	2 101	2 359	1,23	3 014			1,57
M + I (2)	1 485	1 794	2 213	1,15	2 417			1,26

R.V. : Relación de viscosidad, tomada entre la viscosidad a 60°C del asfalto recuperado luego de someter la mezcla a alguno de los tres tratamientos indicados y la viscosidad a 60°C del asfalto original sin aditivo.

Los números entre paréntesis indican la concentración de aditivo en % en peso sobre el asfalto.

* Durante los 30 minutos la temperatura descendió gradualmente de 150 a 120°C.

T A B L A V

TRATAMIENTO A QUE FUE SOMETIDA LA MEZCLA ASFALTICA

Material	Enfriada con		30 min de		Calentada 30 min	
	Viscosidad poises	R.V.	Viscosidad poises	R.V.	Viscosidad poises	R.V.
Asfalto original						
		nieve carbónica		150 a 120 °C*		a 150 °C
CH (sin aditivo)	1 512	1 609	1 06	1,54	2 050	1,88
CH + S (0,2)	1 488	1 600	1,06	1,14	1 727	1,26
CH + F (1)	1 215	1 373	0,91	1,58	2 393	2,18
CH + F (2)	917	1 050	0,69	1,28	1 939	2,01
CH + I (1)	1 303	1 380	0,91	1,11	1 684	1,42
CH + I (2)	1 007	1 100	0,73	0,90	1 360	1,07

R.V. : Relación viscosidad, tomada entre la viscosidad a 60°C del asfalto recuperado luego de someter la mezcla a alguno de los tres tratamientos indicados y la viscosidad a 60°C del asfalto original sin aditivo.

Los números entre paréntesis indican la concentración de aditivo en %.

*Durante los 30 minutos la temperatura descendió gradualmente de 150 a 110

cómo destructores de peróxidos.

Los aditivos fueron incorporados al asfalto por agitación mecánica durante 15 minutos a una temperatura de 130-140°C.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Determinaciones de viscosidad

En primer lugar analizaremos los valores obtenidos de viscosidad a 60°C en los asfaltos recuperados de las mezclas sometidas a los distintos tratamientos citados anteriormente. Dichos valores se muestran en la tabla III. En la misma se incluye la relación entre la viscosidad a 60°C del asfalto recuperado de acuerdo al proceso a que fue sometido y la viscosidad del asfalto original. Se nota que la mayor alteración, tal como era de esperar, se produce con las mezclas calentadas, luego de salir del mezclador, 30 minutos a 150°C. Siguiéndole en orden decreciente las mezclas en que la temperatura desciende gradualmente desde 150 a 120°C en el intervalo de 30 minutos. En el caso de las mezclas enfriadas inmediatamente con nieve carbónica la alteración es pequeña. De los asfaltos estudiados el que mejor se comporta es el de Challacó por presentar los valores más bajos de relación de viscosidad. Estos resultados ponen en evidencia la importancia del tiempo y la temperatura a que la mezcla es mantenida, luego de preparada, asumiendo el tiempo un papel más importante con respecto a la temperatura.

Como se dijo anteriormente, el aumento de consistencia sería causado principalmente por pérdida de componentes volátiles y por oxidación del asfalto. Este efecto se trató de disminuirlo mediante el empleo de aditivos. La elección de estos aditivos se basó en trabajos de otros investigadores y en el uso que algunos tienen como inhibidores de oxidación de ciertos derivados del petróleo. Los resultados obtenidos se muestran en las tablas IV y V. En las mismas la columna

T A B L A VI

CAMBIOS PRODUCIDOS EN LA BANDA CORRESPONDIENTE AL GRUPO CARBONILO DEL LOG I_o/I
(medido a 1 692 cm⁻¹)

Material	Enfriada con nieve carbónica	30 min de	
		150 a 120°C*	Calentada 30 min a 150°C
Medanitos	0,033	0,044	0,048
Challacó	0,017	0,028	0,048

T A B L A VII

CAMBIOS PRODUCIDOS EN LA BANDA CORRESPONDIENTE AL GRUPO CARBONILO DEL LOG I_o/I
(medido a 1 692 cm⁻¹)

Material	Enfriada con nieve carbónica	30 min de	
		150 a 120°C*	Calentada 30 min a 150°C
M (sin aditivo)	0,033	0,044	0,048
M + S (0,2)	0,011	0,013	0,022
M + F (1)	0,015	0,033	0,085
M + F (2)	0,010	0,013	0,039
M + I (1)	0,016	0,025	0,025
M + I (2)	0,012	0,014	0,020

* Durante los 30 minutos la temperatura descendió de 150 a 120°C

que se refiere a asfalto original corresponde a los asfaltos solos o con aditivo, es decir que no han sufrido ninguna alteración previa, salvo el calentamiento para la incorporación del aditivo.

En cuanto a la relación de viscosidad se ha tomado en todos los casos en base a la viscosidad del asfalto recuperado de las mezclas sometidas a algunos de los tratamientos indicados y la viscosidad del asfalto original sin aditivo.

Se nota en la columna correspondiente a asfalto original, un ablandamiento en la mayoría de los betunes por parte de los aditivos. Esta acción fluxante también encontrada por Martín (24), podría atribuirse a un efecto dispersante sobre los asfaltenos del betún por parte de los aditivos. Para el betún de Medanitos podríamos considerar que no ejercen acción fluxante la sulfanilamida al 0,2 % y la fenotiazina al 1 %, mientras que para el betún de Challacó solamente la sulfanilamida. En la mayoría de los casos estudiados, la relación de viscosidad disminuye con la incorporación de aditivos. La disminución de consistencia en los asfaltos aditivados, luego de ser sometidos a calentamiento según los distintos tratamientos, podría atribuirse a la acción fluxante de los aditivos, a la inhibición de oxidación o bien a la acción combinada de ambos. En los casos en que la relación de viscosidad es menor que la unidad, se pone en evidencia que predomina el efecto de flux. Este caso se pone de manifiesto en los betunes enfriados con nieve carbónica, tal vez debido a que el tiempo de calentamiento está dado solamente por el de mezclado, es decir, 60 segundos y éste es muy pequeño frente a los 30 minutos de los otros tratamientos.

Análisis infrarrojo

Una de las principales aplicaciones de la espectrofotometría infrarroja, como bien es sabido, es la diagnosis estructural, es decir, la determinación de las características estructurales más salientes de una molécula.

Ciertos grupos de átomos tienen frecuencia de vibración características en el infrarrojo.

T A B L A VIII

CAMBIOS PRODUCIDOS EN LA BANDA CORRESPONDIENTE AL GRUPO CARBONILO DEL LOG I₀/I
(medido a 1 692 cm⁻¹)

Material	Enfriada con nieve carbónica	30 min de		Calentada 30 min a 150°C
		150 a 120 oc*		
CH (sin aditivo)	0,017		0,028	0,048
CH + S (0,2)	0,011		0,016	0,025
CH + F (1)	0,010		0,049	0,062
CH + F (2)	0,017		0,058	0,074
CH + I (1)	0,013		0,042	0,057
CH + I (2)	0,009		0,024	0,036

* Durante los 30 minutos, la temperatura descendió gradualmente de 150 a 120°C.

El conocimiento de la frecuencia proporciona en cada caso información valiosa acerca de la naturaleza del grupo funcional.

En nuestro caso particular se midieron los cambios que experimentan ciertas agrupaciones de los asfaltos, cuando éstos son sometidos a distintos procesos de calentamiento.

Las modificaciones de los grupos funcionales conteniendo oxígeno en los asfaltos recuperados de las mezclas calentadas en las condiciones ya mencionadas, con respecto a los asfaltos sin calentar fueron las siguientes:

- 1) Incremento (en algunos casos aparición) de la banda de absorción a los $1\ 692\ \text{cm}^{-1}$ correspondiente al grupo carbonilo, atribuido según Campbell (25) a la presencia de aldehidos, cetonas y ácidos.
- 2) Aumento general de absorción para la zona de $1\ 340$ a $900\ \text{cm}^{-1}$ atribuida al incremento en el contenido de asfaltenos (26).
- 3) Incremento en la banda de absorción hacia los $1\ 030\ \text{cm}^{-1}$ correspondiente según Valero (27) a grupos sulfóxidos.

El incremento de las bandas mencionadas pone en evidencia que estos grupos oxigenados son consecuencia del proceso de oxidación que han sufrido los asfaltos durante el mezclado y posterior calentamiento. Cambios similares fueron observados por Campbell y otros (25) al estudiar el endurecimiento de asfaltos por acción de oxidantes gaseosos.

En otras regiones del espectro también se producen cambios, por razones de trabajo, nuestro estudio se remite a los picos de absorción ya mencionados.

En las figuras 1 y 2 se observa lo aquí expuesto para los asfaltos de Medanitos y Challacó.

La incorporación de aditivos con el objeto de disminuir la alteración durante el calentamiento nos revela por medio de los espectros obtenidos en la misma zona de registro la aparición de las mismas bandas de absorción que los asfaltos sin aditivos, pero la magnitud de los mismos, en la mayoría de los

casos, es menor. Esto pone en evidencia, en los casos donde hay disminución de absorción que los aditivos han inhibido en cierto grado la formación de grupos funcionales conteniendo oxígeno, es decir han actuado efectivamente como inhibidores de oxidación, si bien en ningún caso su acción es tal como para que el espectro obtenido sea igual al del asfalto sin aditivo y sin calentar. En las figuras 3 y 4 se observa la acción de la sulfanilamida al 0,2 % con los asfaltos estudiados.

Dado que la absorción de la banda correspondiente al grupo carbonilo es una de las que más se acentúa como consecuencia de la oxidación, se ha procedido a medir el incremento que se produce en la mencionada banda por efecto del mezclado y el posterior calentamiento, efectuando medidas de absorbancia.

Como es costumbre en las determinaciones espectrofotométricas (28) la absorbancia se determinó como el logaritmo decimal de la relación de intensidades I_0/I , siendo I_0 la intensidad medida a 1692 cm^{-1} correspondiente a la banda del carbonilo del asfalto sin calentar y como I la intensidad medida a la misma frecuencia, correspondiente a los asfaltos sometidos a los distintos procesos de calentamiento.

En la tabla VI se muestran los valores de absorbancia correspondientes a los asfaltos estudiados sin aditivo, recuperados de las mezclas y luego de sometidas a los distintos tratamientos. Tal cual como ocurre con los datos de viscosidad, los valores de absorbancia aumentan a medida que las condiciones de los tratamientos se hacen más severas. También en este caso el asfalto de Challacó se comporta mejor que el de Medanitos por ser los valores de absorbancia más bajos, como consecuencia de un menor grado de oxidación.

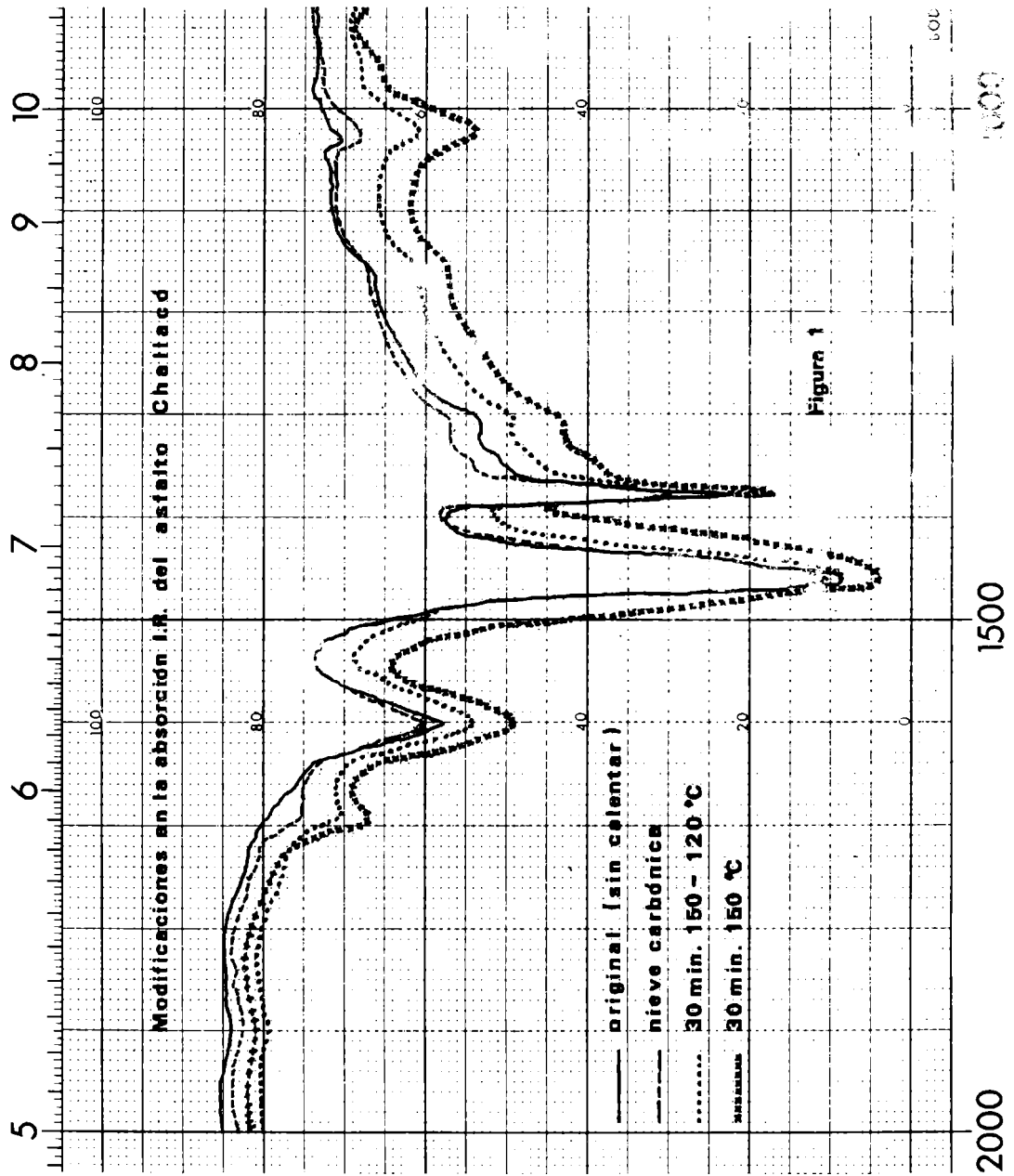
Nuevamente vemos la importancia del tiempo en que la mezcla una vez preparada permanece caliente. Como puede apreciarse en la tabla VI, los valores de absorbancia correspondientes a las mezclas enfriadas inmediatamente con nieve carbónica, son mucho más bajos que los que corresponden a los que se mantienen calientes durante 30 minutos.

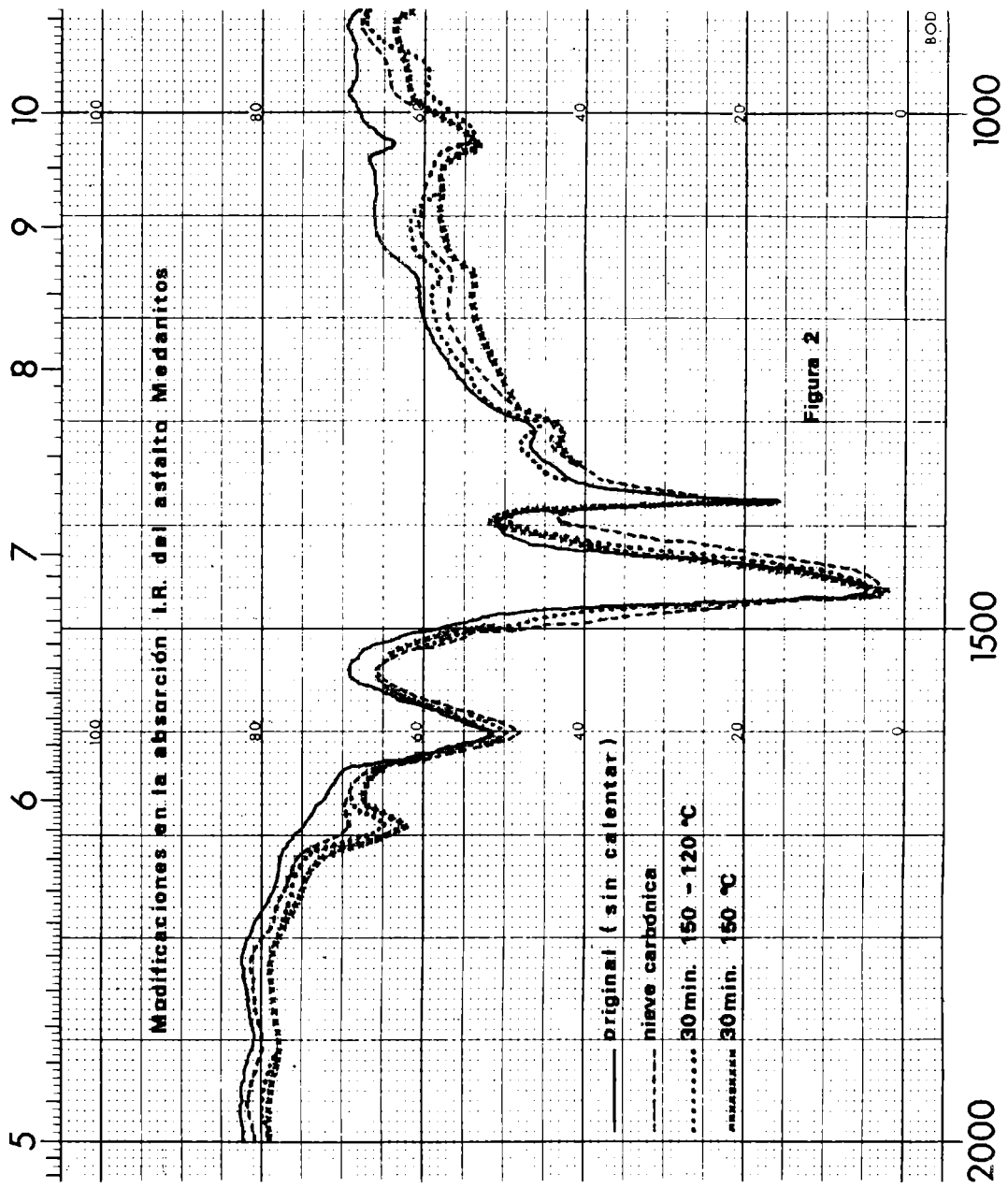
En las tablas VII y VIII se presentan los resultados de absorbancia obtenidos correspondiente al grupo carbonilo para los asfaltos con aditivos, recuperados de las mezclas.

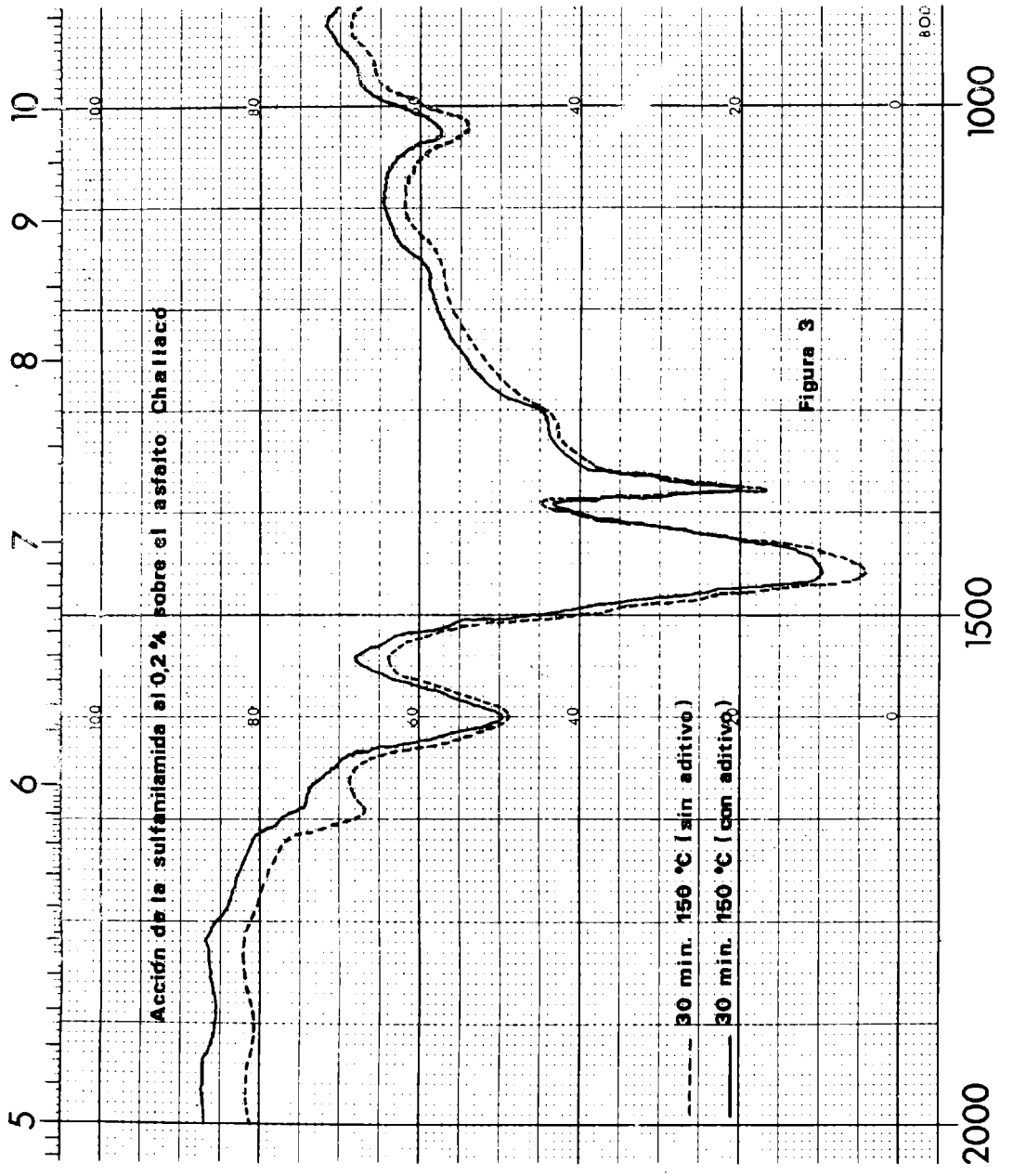
Los resultados de la tabla VII, correspondientes al asfalto de Medanitos y sus distintas mezclas con aditivos, ponen en evidencia que en general los aditivos disminuyen la absorbancia de la banda del grupo carbonilo, lo cual demuestra siempre refiriéndose a esta banda, que los mismos inhiben la oxidación, si bien en ningún caso esta disminución llega a ser total. De los tres aditivos estudiados, la sulfanilamida y el 2-6 di-ter-butil p-cresol al 2 % son los que mejor se comportan, llegando a producir una disminución casi igual a la tercera parte, respecto al asfalto sin aditivo. En el caso de la fenotiazina, en las mezclas mantenidas durante 30 minutos a 150°C, el valor de absorbancia llega a ser mayor que para el asfalto sin aditivo. Algo similar ocurre con la viscosidad como se ve en la tabla IV, cuyo valor, es parecido al del asfalto original. Este comportamiento también fue encontrado por Martín, y hay antecedentes de que ciertos compuestos y a determinadas concentraciones, en lugar de actuar inhibiendo, lo hacen acelerando la reacción, con el consiguiente incremento de la viscosidad y absorbancia.

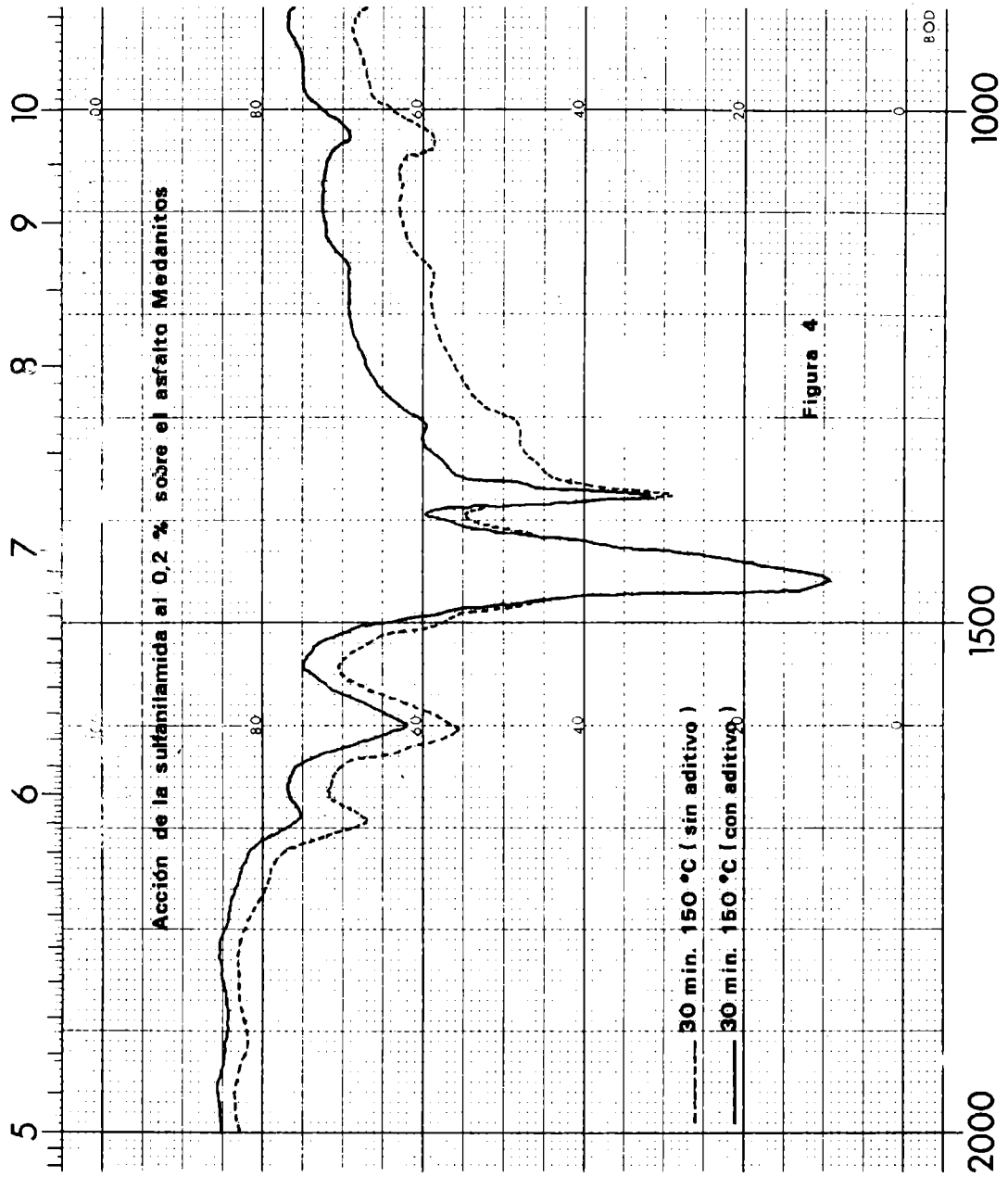
En la tabla VIII pueden observarse los resultados correspondientes al asfalto de Challacó y sus distintas mezclas. En este caso el comportamiento de los aditivos es algo diferente de acuerdo a los distintos tratamientos. Para las mezclas enfriadas con nieve carbónica, todos los aditivos actúan disminuyendo la absorbancia. En cambio para las mezclas calentadas durante 30 minutos, solamente la sulfanilamida y el 2-6 di-ter-butil p-cresol al 2 %, actúan eficientemente, no así los restantes que muestran absorbancias mayores que las correspondientes al asfalto original. La explicación a este comportamiento sería similar a lo dicho anteriormente para el asfalto de Medanitos.

Los resultados de las tablas VII y VIII ponen en evidencia que los aditivos actúan en forma diferente según el tipo de asfalto, correspondiéndole a la sulfanilamida el mejor comportamiento en los dos asfaltos estudiados. Aquí tam-









bién se pone en evidencia la importancia del tiempo de calentamiento posterior al mezclado, ya que un aditivo puede actuar eficazmente para tiempos cortos, como lo revelan las muestras enfriadas con nieve carbónica, y ser poco efectivos para tiempos mayores ya sea porque el aditivo se ha consumido o bien porque algún otro tipo de reacción se ha producido.

CONCLUSIONES

La alteración que sufren los asfaltos durante la operación de mezclado en usina, trató de reproducirse mediante la preparación de mezclas en un equipo de laboratorio, en condiciones similares a las operadas en la realidad. La alteración que se produce en los asfaltos, redundó en un aumento de consistencia como consecuencia fundamental, de pérdida de compuestos volátiles y oxidación.

Se evidencia que, además de las condiciones de mezclado, es importante el tiempo en que la mezcla es mantenida caliente una vez que ha salido del mezclador. Esto se pone de manifiesto por los valores elevados de viscosidad en los asfaltos recuperados de las mezclas luego de ser mantenidos calientes durante 30 minutos.

Los resultados de viscosidad a 60°C, muestran que el asfalto de Challacó es el que menos se altera de acuerdo con sus bajos valores de relación de viscosidad.

Mediante el análisis espectrofotométrico, pudo ponerse en evidencia la alteración debida a oxidación que sufren los asfaltos durante el mezclado y su posterior calentamiento, por la aparición de una banda de absorción en la zona correspondiente al grupo carbonilo (1692 cm^{-1}).

Las medidas de absorbancia correspondientes a esta banda, muestran que la alteración aumenta con el transcurso del tiempo al igual que como ocurría con los valores de viscosidad. También para este caso el asfalto de Challacó

parece ser menos susceptible a la oxidación, como lo demuestran sus valores bajos de absorbanza, que el asfalto de Medanitos.

Con los datos obtenidos no puede determinarse qué porcentaje de la alteración por calentamiento es atribuible a oxidación y cuál a volatilización, considerando a estas dos causas como las fundamentales en el proceso de alteración, pero sí podemos afirmar que ambos tienen lugar.

Finalmente, se comprobó que la incorporación de aditivos produce, en general, una disminución en el endurecimiento de los asfaltos recuperados de las mezclas. Esto se atribuye, en parte, a la acción fluxante de los aditivos y en parte a una acción inhibidora de oxidación tal cual lo demuestra la disminución de absorbanza en la zona correspondiente al grupo carbonilo. La efectividad de los aditivos fue variada y su acción diferente en los dos asfaltos. Los que mejor se comportaron fueron la sulfanilamida al 0,2 % y el 2-6 di-terbutil p cresol al 2 %.

Tal vez sea necesario para cada tipo de asfalto, seleccionar al antioxidante y la concentración óptima.

BIBLIOGRAFIA

- 1) Neppe, S. - Trans. South Af. Inst. Civil Engrs., Vol. 1, 1951.
- 2) Agnusdei, J. O. y Pinilla, A. - XIII Reunión Anual del Asfalto, 1964.
- 3) Hveen, F. N., Zube, E. y Skog. J. - Dep. of Public Works, Division of Highways, 1963.
- 4) Weetman, B. - Discusión del trabajo Asphalt Hardening Vs. Composition, Proc. Assoc. Asp. Pavin Tech., V. 30, 1961.
- 5) Blokker, P. C., van Hoorn H. - Fifth World Congress, 1959.
- 6) Traxler, R. N. - Proc. Assoc. Asp. Paving Tech., V. 30, 1961.

- 7) Brown, A. B. - Proc. Assoc. Asp. Paving Tech., V. 27, 1958.
- 8) Clark, R. G. - Proc. Assoc. Asp. Paving Tech., V. 27, 1958.
- 9) The Asphalt Institute, Manual Serie nº 4, 72, 1960.
- 10) Scerafin, P. - Proc. Assoc. Asp. Paving Tech., V. 27, 1958.
- 11) Kari, W. J. - Western Laboratory, Chevron Asphalt Co. 1967.
- 12) Highway Research Board, nº 39, 80, 1967.
- 13) Simpson, W. C., Griffin, R. L. & Miles, T. K. - ASTM, STP 277, 1959.
- 14) Traxler, R., ASTM, Proc. V. 63, 1963.
- 15) Pinilla, A. y Frezzini, P. - XIV Reunión Anual del Asfalto, 1966.
- 16) Martín, K. G. - J. App. Chem. V. 16, 1966.
- 17) Ballard, J. L. - Q. Rev. Chem. Soc. 3, 1, 1949.
- 18) Kannerly, G. W. & Patterson, W. L. - Ind. Engr. Chem. V. 48, 10, 1956.
- 19) Beitchman, B. D. - J. Res. Nat. Bureau Standards, Physics & Chemistry, V. 63 A, nº 2, 1962.
- 20) Greenfeld, S. H. & Wright, J. R. - J. Mat. Res. Stand. V. 2, nº9, 738, 1962.
- 21) Wright, J. R. & Campbell, P. G. - J. Applied Chem. 12, june 256, 1962.
- 22) Shattuck, C. L. - Proc. Assoc. Asp. Pav. Tech., V. 11, 1940.
- 23) A.S.T.M. D 1856-65.
- 24) Martín, K. G. - J. Appl. Chem. V. 16, July, 1966.
- 25) Campbell, P. G. & Wright, J. R. - J. of Material, V. 2, 3, 1967.

- 26) Smith, C. D., Schvets, C. & Hodgson, R. S. - 145th Meeting Am. Chem. Soc., 246, 1963.
- 27) Valero, L. & Hidalgo, A. - Lab. Transp. y Mec. Suelos, nº 23, 1967.
- 28) Pérez Duprat, R., Nardillo, A. - XV Reunión Anual del Asfalto, 309, 1968.