

PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DE ASFALTOS COLOMBIANOS TIPO BARRANCABERMEJA Y DE SUS RESPECTIVAS FRACCIONES DE ASFALTENOS

por

Carmen María Romero¹ & Alberto Gómez²

Resumen

Romero, C.M. & A. Gómez: Propiedades físicas y químicas de asfaltos colombianos tipo Barrancabermeja y de sus respectivas fracciones de asfaltenos Rev. Acad. Colomb. Cienc., **26**(98): 127-132, 2002. ISSN 0370-3908.

En este trabajo se presenta la caracterización física y química de asfaltos CIB-7090 frescos, provenientes de la refinería Barrancabermeja y de asfaltos del mismo origen recuperados a partir de pavimento de cinco años de uso. Se analizan los asfaltenos extraídos de estos dos tipos de asfaltos. La comparación entre los resultados de los dos tipos de muestras contribuye a aclarar el proceso de envejecimiento de asfaltos.

Palabras clave: Asfaltos, asfaltenos, SARA.

Abstract

This work presents the physical and chemical characterization of fresh asphalts CIB-7090 from Barrancabermeja refinery and recovered asphalt of the same origin that had been used as paving during five years. The asphaltenes extracted from both types of samples are analyzed. The comparison between the results for both samples contributes to understand the ageing process of asphalts.

Key words: Asphalts, asphaltenes, SARA.

¹ Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia. E-mail: cmromero@ciencias.ciencias.unal.edu.co

² Escuela Colombiana de Ingeniería. E-mail: agomez@escuelaing.edu.co

Introducción

El asfalto es una mezcla químicamente compleja constituida por hidrocarburos alifáticos y aromáticos pesados, por otros compuestos orgánicos y por algunos metales, que se obtiene durante la destilación del petróleo o bien directamente del subsuelo (Puzinauskas, 1978).

La importancia como ligante de los asfaltos derivados del petróleo en los procesos de construcción de vías, recubrimientos, impermeabilización y otras aplicaciones, es evidente desde hace muchos años y aunque son muchos los estudios realizados sobre su comportamiento y características, es poco lo que se sabe en la actualidad sobre su naturaleza química (Sheu, 1995; Loeber, 1998; Artok, 1999).

Los asfaltos se caracterizan de acuerdo con propiedades físicas que describen adecuadamente su comportamiento, pero que no dan información sobre su naturaleza química, ni sobre la relación entre las propiedades químicas y físicas de estos sistemas. Dada su complejidad, además del análisis elemental, los asfaltos generalmente se identifican de acuerdo con su solubilidad frente a diferentes solventes (Sheu, 1995; Redelius 2000 Mannistu, 1997). Para ello se separan de acuerdo con el método estándar denominado SARA en cuatro fracciones a su vez químicamente complejas, que se diferencian por su solubilidad. Estas fracciones son: hidrocarburos saturados, hidrocarburos aromáticos, resinas y asfaltenos (ASTM 1991, ASTM 1983).

La fracción de asfaltenos es la más pesada y corresponde a la fracción soluble en tolueno pero insoluble en heptano. Tiene un interés particular ya que a ella se atribuyen características estructurales de los asfaltos, como dureza y resistencia. Por otra parte, la presencia de asfaltenos está relacionada con problemas que se presentan frecuentemente como formación de depósitos en tanques de almacenamiento y obstrucción en tuberías de bombeo (Artok, 1999, Sheu, 1991). Estos procesos se han explicado en términos de la formación de agregados que podría llevar a la formación de micelas estables y a la formación de precipitados. Los estudios realizados son sin embargo insuficientes para explicar el tipo de agregados formados, así como su estructura en solución (Mohamed, 1999; Acevedo, 1999, Szewczyk, 1999). Lo mismo sucede con los procesos de oxidación a los que se atribuye el proceso de envejecimiento de los asfaltos (Quddus, 1995; Siddiqui, 1999).

La determinación del peso molecular promedio de los asfaltenos, fundamental en su caracterización, muestra divergencias muy importantes que indican que los valores no corresponden al peso promedio de las entidades no asociadas y que en muchos casos el método experimental no es el adecuado (Sheu, 1995, Loeber, 1998; Artok, 1999; Romero, 2001). Para el caso de los asfaltenos frescos y envejecidos provenientes de asfalto Barrancabermeja, estudios previos confirman que el peso molecular promedio aumenta durante el proceso de envejecimiento (Schabron 2001; Romero, 2001).

Estudios recientes por análisis elemental realizados sobre varios asfaltenos precipitados con n-heptano muestran que la variación en la composición elemental encontrada es importante (Sheu, 1995) debido a la dependencia en el origen de la muestra asfáltica empleada y precisamente por ello, los valores señalados en literatura no representan necesariamente la situación de los asfaltos colombianos (ECOPETROL, 1999). Por otra parte, se ha encontrado que la composición elemental y las propiedades de diferentes tipos de asfaltos es función del factor de aromaticidad. (Michon, 1997; Xu, 1995; Loeber, 1998). La espectroscopia de RMN ha permitido detectar que, además de hidrocarburos hay compuestos tiofénicos, sulfuros, aminas, piridinas, pirroles, ácidos, cetonas y furanos, entre otros (Miknis, 1998).

En este trabajo se establece una comparación entre propiedades físicas y químicas de los asfaltos de las dos fuentes indicadas y de sus asfaltenos correspondientes, obteniendo así información útil para la caracterización de los asfaltos tipo Barrancabermeja y para avanzar en el conocimiento del proceso de recuperación de asfaltos envejecidos.

Métodos experimentales

Los reactivos empleados para el desarrollo experimental del presente trabajo, fueron: tolueno Mallinckrodt, benceno y diclorometano Merck, n-heptano J. T. Baker todos ellos de calidad reactivo analítico, asfalto fresco de refinería Barrancabermeja y asfalto del mismo origen recuperado a partir de pavimento de cinco años mediante un proceso de extracción descrito más adelante.

La recuperación de asfalto a partir de pavimento se realizó según la (norma IP 105, 1975). La mezcla asfáltica se disuelve en diclorometano. Después de remover el sólido insoluble por centrifugación, la solución es concentrada por destilación a presión atmosférica en una columna de fraccionamiento. Las últimas trazas de solvente son removidas del concentrado por destilación a presión reducida de 200 milibares y en corriente de dióxido de carbono.

La caracterización física de los asfaltos utilizados en este trabajo se realizó siguiendo las normas ASTM respectivas, (ASTM, 1986; ASTM, 1983; ASTM, 36-1985; ASTM, 1992). Los ensayos realizados fueron los siguientes. Ductilidad medida en ductilímetro a 25,0°C y bajo una velocidad de estiramiento de 5 cm/min. Penetración a 25,0°C con aguja normalizada durante un tiempo de 5 s y con una carga móvil total, incluida la aguja, de 100 g. Punto de ablandamiento (anillo y bola) con una esfera de 9.51 mm de diámetro. Punto de llama usando una copa abierta de Cleveland y Viscosidad Cinemática a 135 °C en viscosímetro de tipo Cannon.

El análisis SARA se realizó siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM 1991, para fraccionar muestras del petróleo. Las fracciones que se separan por este método son: asfaltenos, resinas, aromáticos y saturados. Las tres últimas se agrupan bajo el nombre de maltenos. Se hace una extracción Soxhlet con n-heptano para solubilizar los maltenos, quedando precipitados los asfaltenos y cualquier tipo de material inorgánico y orgánico no soluble en el solvente. Posteriormente los asfaltenos son extraídos con tolueno y los maltenos son sometidos a la separación de las fracciones de saturados, aromáticos y resinas. Sobre una columna empacada con adsorbentes de sílica /alúmina/arcilla se hace eluir la muestra. Los saturados son compuestos solubles en n-hexano y n-heptano y por percolación pasan a través de los tres lechos adsorbentes, los aromáticos por percolación pasan a través de la columna de arcilla pero son retenidos por la columna de sílica/alúmina y las resinas o polares son retenidos en la columna de arcilla.

La extracción de la fracción de los asfaltenos se realizó según las normas (ASTM 83, ASTM 91). La muestra se disuelve en n-heptano con el fin de precipitar los asfaltenos insolubles en este solvente. El precipitado es disuelto en benceno y la muestra es sometida a evaporación. El residuo seco correspondiente a la fracción de asfaltenos se guarda en desecador.

El análisis elemental CHNS de las muestras de asfaltos y de asfaltenos se realizó mediante la norma ASTM D 5291 utilizando el equipo PERKIN ELMER 2400 Series II para análisis CHNS/O. Las muestras se quemaron a una temperatura de 975°C.

La fracción de aromáticos se determinó por espectroscopia RMN en un espectrómetro Bruker tipo DR 80 con transformada de Fourier que se opera a frecuencias de resonancia de 500.13 MHz (¹H-RMN) a 22 ± 0.1 ° C. Los espectros se toman en soluciones que contienen 50 mg de asfaltenos en 0.6 ml de cloroformo deuterado CDCl₃, utilizando 0.1 M de triacetato de cromo Cr (acac)₃ como sustancia de relajación paramagnética y el estándar interno es TMS.

Resultados

En la tabla 1 se presentan los resultados de la caracterización física de asfaltos frescos provenientes de la refinería de Barrancabermeja (ECOPETROL, 1999) que cumple perfectamente con las especificaciones establecidas en las normas de análisis de materiales ASTM cuyos valores se incluyen en la tabla como valores estándar.

Tabla 1. Resultados de la caracterización física de asfalto CIB

| Ensayo | Método de ensayo (ASTM) | Valores promedios | Valores estándar |
|-----------------------------|-------------------------|-------------------|------------------|
| Ductilidad a 25 °C | D-113 | + 100 cm | + 100 cm |
| Penetración a 25°C | D-5 | 78,5 | 70-90 |
| Punto de ablandamiento (°C) | D-36 | 49,5 | 49-50 |
| Punto de llama (°C) | D-92 | 342 | 330-360 |
| Viscosidad Cinemática (cst) | D- 2170 | 303.82 | 303- 340 |

Puede verse que el asfalto obtenido de refinería CIB presenta unas características que lo hacen apto para el uso en pavimentos. Los asfaltos recuperados de pavimentos no presentaron propiedades reológicas ya que el producto de la extracción realizada fue un sólido duro de consistencia quebradiza; por tal motivo no se pudieron establecer las anteriores características.

La tabla 2 ilustra el resultado del análisis elemental, expresado en porcentaje en peso, realizado a los asfaltos no envejecidos y envejecidos. Se incluye además el porcentaje de oxígeno obtenido como la diferencia entre 100% y la suma de los porcentajes de C, H, N y S.

Acevedo et al (1998) dieron a conocer el análisis elemental para una serie de crudos de Venezuela y la proporción de carbono, hidrógeno y nitrógeno es muy parecida a los resultados que se muestran en este trabajo para el asfalto no envejecido. Tanto para los asfaltos tipo Ratawi (Sheu, 1995) y Atabasca (Strausz, 1999) como para los asfaltos venezolanos, el contenido de oxígeno es muy bajo y para el asfalto fresco CIB aquí estudiado, el contenido de oxígeno es despreciable. Si se comparan los valores aquí expuestos se aprecia que los asfaltos envejecidos presentan diferencias considerables. En el asfalto envejecido disminuye notoriamente el contenido de carbono, hidrógeno, nitrógeno y azufre y se incrementa notoriamente el contenido de oxígeno. Este resultado es consistente con la explicación dada al proceso de envejecimiento, según el cual, las transformaciones más importantes son debidas a la oxidación de algunos de los componentes del asfalto.

En la tabla 3 se exponen los resultados del análisis SARA para los dos tipos de asfaltos estudiados.

La tabla muestra una disminución considerable en los valores del porcentaje de resinas constituidas por compuestos aromáticos polares responsables de la estabilidad de los asfaltos y de sus propiedades ligantes. Se nota también un decrecimiento en la fracción de aromáticos lo cual es característico del proceso de envejecimiento de asfaltos (León, 2001). Se encontró que la fracción insoluble en n-heptano fue mayor en el asfalto envejecido que en el no envejecido y se pudo determinar que el envejecido presentó una fracción orgánica, insoluble en tolueno correspondiente al 48.4% del peso de la muestra. De acuerdo con las características observadas se concluye que corresponde a carbón y a un bajo porcentaje (aproximadamente 4%) de materia inorgánica no volátil a 600°C.

Un aspecto muy importante que se deriva de los anteriores resultados es la relación entre aromáticos/saturados y entre resinas/asfaltos.

En la tabla 4 se aprecia una notoria disminución de la relación/saturados y de la relación resinas/asfaltos para el caso de asfaltos envejecidos lo cual es consecuente con el hecho de que las micelas o agregados formados por asfaltos son estabilizadas por resinas cuya solubilidad depende de la presencia de moléculas aromáticas. La disminución en el valor de estas relaciones, debida posiblemente a la formación de agregados más grandes, se constituye en el factor más característico asociado al proceso de envejecimiento de asfaltos.

Tabla 2. Resultados del análisis elemental

| Muestra | Carbono (% p/p) | Hidrógeno (% p/p) | Nitrógeno (% p/p) | Azufre (% p/p) | Oxígeno (% p/p) |
|--------------------|--------------------|----------------------|----------------------|-------------------|--------------------|
| Asfalto fresco CIB | 87.03 | 10.24 | 1.60 | 1.13 | ≈ 0 |
| Asfalto envejecido | 77.47 | 7.48 | 0.96 | 0.77 | 13.32 |

Tabla 3. Análisis SARA de asfaltos

| Muestra | Saturados (% m) | Aromáticos (% m) | Resinas (% m) | Asfaltos (% m) |
|--------------------|--------------------|---------------------|------------------|-------------------|
| Asfalto fresco CIB | 16.2 | 43.9 | 28.9 | 10.7 |
| Asfalto envejecido | 14.0 | 19.7 | 9.0 | 8.9 |

Tabla 4. Relación aromáticos/saturados y resinas/asfaltenos

| Muestra | Aromáticos/Saturados | Resinas/Asfaltenos |
|--------------------|----------------------|--------------------|
| Asfalto fresco CIB | 2,71 | 2,70 |
| Asfalto envejecido | 1,41 | 1,01 |

Tabla 5. Análisis elemental de asfaltenos

| Muestra | Carbono (% m) | Hidrógeno (% m) | Nitrógeno (% m) | Azufre (% m) | Oxígeno (% m) |
|-----------------------|------------------|--------------------|--------------------|-----------------|------------------|
| Asfaltenos frescos | 86.07 | 7.49 | 1.64 | 0.88 | 3.92 |
| Asfaltenos envejecido | 76.44 | 7.35 | 1.39 | 0.71 | 14.11 |

En la tabla 5 se presentan los resultados del análisis elemental de las dos muestras de asfaltenos.

La comparación del análisis elemental para asfaltenos nuevos y envejecido muestra una disminución en el contenido de carbono, nitrógeno hidrógeno y azufre. Aunque se ha determinado que estos valores dependen del origen y tratamiento a que haya sido sometido el asfalto, se puede observar que comparado con los valores reportados por (Sheu, 1995) los valores de los porcentajes de carbono e hidrógeno son muy parecidos a los obtenidos en este trabajo para asfaltenos no envejecidos extraídos con n-heptano.

También se observa que el contenido de oxígeno en los asfaltenos es superior al de los respectivos asfaltos de origen y se mantiene la misma tendencia ya observada en los asfaltos en cuanto al incremento en el contenido de oxígeno para los asfaltenos envejecidos. La presencia de oxígeno en los asfaltenos nuevos indica que durante el mismo proceso de extracción de asfaltenos hay un proceso de oxidación responsable del incremento en el contenido de oxígeno. Para evitar la oxidación, las normas ASTM 83 y ASTM 91 deben ser revisadas a fin de realizar la extracción en atmósfera inerte libre de oxígeno.

La fracción de aromáticos en las muestras de asfaltenos se determinó a partir de los espectros de $^1\text{H-RMN}$. Se en-

contró que para los asfaltenos no envejecidos la relación de protones aromáticos con respecto a los alifáticos es de 1/9 y en el caso de asfaltenos envejecidos esta relación es de 1/32. Este resultado está de acuerdo con los resultados arrojados por el análisis SARA para los asfaltos.

Conclusiones

El asfalto recuperado a partir de pavimento presentó una consistencia dura y quebradiza que impidió su caracterización física de acuerdo con los ensayos establecidos en las normas y muestra una fracción orgánica insoluble en tolueno correspondiente al 48,4% de la muestra. Presenta además una disminución en la fracción de aromáticos y un incremento en la fracción insoluble en heptano cuando se compara con el asfalto no envejecido.

Los resultados del análisis SARA muestran un aspecto importante y es que el proceso de envejecimiento del asfalto no va acompañado de un incremento en la fracción de asfaltenos. Se encuentra que aumenta el contenido de oxígeno y disminuye la fracción de aromáticos. Esto implica que el proceso de envejecimiento está asociado a un proceso de oxidación que provoca el aumento en la polaridad de la mezcla compleja y causa una disminución en la fracción de aromáticos ocasionada por el rompimiento de anillos aromáticos.

El aumento en el contenido de oxígeno en los asfaltenos, respecto al de los respectivos asfaltos de origen indica que el proceso de extracción de asfaltenos está acompañado de un proceso de oxidación. Para prevenir la oxidación sería necesario realizar la extracción en atmósfera inerte libre de oxígeno.

La relación aromáticos/saturados y la relación resinas/asfaltenos disminuye para el caso de asfaltos envejecidos. Esto confirma que estos dos factores son fundamentales en el proceso de envejecimiento del asfalto y es consistente con el aumento de peso molecular promedio de los asfaltenos envejecidos.

Por otra parte, la mayor oxidación y la disminución de compuestos aromáticos y de resinas pueden ser responsables del endurecimiento y pérdida de las propiedades reológicas en los asfaltos envejecidos.

Agradecimientos

Este trabajo se realizó con la colaboración de la Universidad Nacional de Colombia, la Escuela Colombiana de Ingeniería y el Instituto de Inmunología. Queremos igualmente agradecer los comentarios y sugerencias del profesor Luis Pacheco del Departamento de Química de la Universidad Nacional.

Referencias bibliográficas

1. **Acevedo, S.; Escobar, G.; Ranaudo, M. A. and Rizzo A.** 1998. Molecular weight properties of asphaltenes calculated from GPC data for octylated asphaltenes. *Fuel*, **77**, (8), 853-858.
2. **Artok, L.; Su, Y.; Hirose, Y.; Hosokawa, M.; Murata S. and Nomura, M.** 1999. Structure and Reactivity of Petroleum-Derived Asphaltene. *Energy & Fuel*, **13**, 287-296.
3. **ASTM.** 1983. Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials ASTM D- 5-83.
4. **ASTM.** 1986. Standard Test Method for Ductility of Bituminous Materials ASTM D- 113-186.
5. **ASTM.** 1992. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Asphalt (Bitumens) ASTM D- 2170-92.
6. **ASTM.** 1985. Standard Test for Softening Point of Bitumen (Ring -and -Ball Apparatus)ASTM- 36-85.
7. **ASTM.** 1991. Standard Test Methods for Separation of Asphalt into Four Fractions ASTM D- 4124-91.
8. **ASTM.** 1983. Standard Test Method for *n* - Heptane Insolubles ASTM D 3279 -83.
9. **I.P.** 1975. Recovery of Bituminous Binders By Dichlorometane extraction IP- 105 / 75.
10. **León, O.; Contreras E.; Rogel E.; Dambakli G.; Espidel J.; Acevedo S.** 2001. The Influence of the Adsorption of Amphiphiles and Resins in Controlling Asphaltene Flocculation, *Energy & Fuels*; **15** (5); 1028-1032.
11. **Loeber, L; Muller M . J. and Sutton O.** 1998. Bitumen in colloid science: A chemical, structural and rheological approach. *Fuel*, **77**, (13) 1443-1450.
12. **Mannistu, K., Yarranton, H.W., and Masliyah, J.H.** 1997. Solubility of Asphaltenes in Organic Solvents, *Energy & Fuels*, **11**, 615-622.
13. **Michon, L. C.; Didier, M.; Plance, J. P and Hanque B.** 1997. Estimation of average structural parameters of bitumens by ¹³C nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Fuel*, **76**, (1), 9-15.
14. **Miknis, F. P.; Adam, T. Pi.; Michon L. C. and Netzel D. A.** 1998. NMR imaging studies of asphaltene precipitation in asphalts. *Fuel*, **77**, (5), 399-405.
15. **Mohamed, R. S.; Ramos A . C. And Loh W.** 1999. Aggregation Behavior of Two Asphaltene Fraction in Aromatic Solvent. *Energy & Fuels*, **13**, 323-327.
16. **Murgich, J.; and Abanero J.A.** Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltenes and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand. *Energy & Fuels*. 1999, **13**, 278.
17. **Puzinauskas, V. P.; Corbett L. W.** 1978. Differences between petroleum asphalt, coal-tar pitch and road tar, Asphalt Institute, Lexington.
18. **Quddus, M. A and Sawar S. N and Khan F.** 1995, The Chemical Composition of Catalytic Air Blown Asphal. *Fuel*, **74** (5) 684-689.
19. **Redelius, P. C.** 2000. Solubility parameters and bitumen, *Fuel*, **79**,(1) 27-35.
20. **Romero, C. M.; Gómez A.** 2001. Molecular weight Determination of Asphaltenes, comunicación personal.
21. **Schabron, J.F.; Pauli A.T.; Rovani Jr. J.F.** 2001. Molecular weight polarity map for residua pyrolysis *Fuel*, **80** (4) 529-537.
22. **Sheu, E.; Y and Mullins, O. C.** 1995. Asphaltenes. Fundamentals and Applications, Plenum Press New York.
23. **Sheu, E. Y. De Tar M. M. and Storm D.A.** 1991 Reological Properties of vacuum residue fraction in organic solvents . *Fuel* **70**, 1151-1156.
24. **Siddiqui, M.N., Ali M.F.** 1999. Studies on the aging behaviour of the Arabian asphalts *Fuel*, **78** (9): 1005-1015.
25. **Strausz, O. P.** 1999. Molecular Recognition in Aggregates Formed by Asphaltene and Resin Molecules from the Athabasca Oil Sand, *Energy & Fuels*; **13**(2); 278-286.
26. **Szewczyk, V., Behar, E.** 1999. Compositional model for predicting asphaltenes flocculation Fluid Phase Equilibria, **158-160** (1-2) 459-469.
27. **Victorov, A. I., Smirnova, N A.** 1999. Description of asphaltene polydispersity and precipitation by means of thermodynamic model of self-assembly Fluid Phase Equilibria, **158-160** (1-2) 471-480.
28. **Xu, Y.; Yoshikata, K. and Strausz. O. P.** 1995. Characterization of Athabasca asphaltenes by small X- ray scattering. *Fuel*, **74** (7) 960-964.