

SURFACTANTE POLIMÉRICO CATIÓNICO A PARTIR DE POLIGLICEROL PARA LA ADITIVACIÓN DE ASFALTOS UTILIZADOS EN LA PRODUCCIÓN DE MEZCLAS ASFÁLTICAS TIBIAS

CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se relaciona con el campo de la construcción, particularmente con el campo de la construcción de carreteras y más particularmente con el campo de la producción de mezclas asfálticas en caliente para la pavimentación de carreteras.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] El proceso de construcción de carreteras generalmente requiere la aplicación de algún tipo de mezcla asfáltica para impermeabilizar y estabilizar la superficie. Estas mezclas asfálticas son comúnmente formulaciones de hidrocarburos de alto peso molecular, muy densas y de baja viscosidad en su estado natural, por tal motivo se requiere calentar las mismas para hacerlas más fluidas y poderlas aplicar homogéneamente a la superficie.

[0003] La producción de mezclas asfálticas en caliente, que constituye la tecnología tradicional, requiere la mezcla de agregados pétreos y asfalto a temperaturas alrededor de los 150 °C a 190 °C. En este proceso y en el de compactación, se generan emisiones contaminantes que además de ocasionar efectos negativos sobre el medio ambiente, afecta la salud de las personas encargadas de su manipulación [1].

[0004] Para abordar esta problemática, el sector de la construcción vial se ha enfocado en el desarrollo de tecnologías eficientes y respetuosas con el medio ambiente. Numerosos estudios a lo largo de los años se han dedicado a producir mezclas asfálticas más limpias mediante la reducción de las temperaturas de mezcla y compactación. De esta manera han surgido las denominadas mezclas asfálticas tibias (MAT) [2, 3].

[0005] Las MAT tienen una temperatura de trabajo entre 100°C y 140°C y generan beneficios no solo ambientales, por la reducción de las emisiones, sino también económicos, pues permite minimizar la cantidad de energía requerida, e incluso de rendimiento. De acuerdo con los avances alcanzados en los últimos años, se han implementado gran número de procesos y productos para lograr esta reducción de temperatura y permitir el desarrollo de las mezclas asfálticas tibias; los cuales, de acuerdo con su principio de funcionamiento, se han clasificado en tres grupos: procesos de espumación, aditivos orgánicos o aditivos químicos. Estos últimos incluyen generalmente agentes surfactantes.

[0006] La naturaleza anfifílica de estas moléculas busca principalmente la micelación de los asfaltenos con el fin de reducir la atracción entre ellos y mejorar la trabajabilidad del asfalto, es decir, una mayor fluidez incluso a bajas temperaturas [4]. Además, el emulsificante al reducir la tensión superficial del asfalto, produce una reducción de la fuerza que se opone al mojado de los agregados, por lo tanto, actúa como agente mejorador de la adherencia y la cohesión [5].

[0007] Los surfactantes para mezclas asfálticas más usados son los de tipo catiónico, que tienden a mejorar la resistencia al agrietamiento a bajas temperaturas de servicio y la resistencia al daño por humedad. Esto debido a que tienen la capacidad de absorberse en superficies cargadas negativamente, como la mayoría de los agregados pétreos [6].

[0008] Los surfactantes son ampliamente usados en la industria del asfalto. Sin embargo, se hace necesario estar en la búsqueda constante de tecnologías eficientes y respetuosas con el medio ambiente, que además garanticen la durabilidad del desempeño funcional de las infraestructuras de transporte.

[0009] A la fecha se han desarrollado varios aditivos para asfaltos que actúan como mejoradores de adherencia y que modifican favorablemente sus propiedades físicas, térmicas y reológicas.

[0010] La patente US 10.055.258, titulada “Método para producir un aditivo multifuncional, mejorador de adherencia, aditivo multifuncional producido por dicho método y asfalto modificado con dicho aditivo”, la cual se incorpora acá en su totalidad

a modo de referencia, divulga un aditivo asfáltico multifuncional que contiene en su composición polímeros, derivados amínicos de ácidos o aceites vegetales, caucho reciclado de llantas y entilenaminas. El aditivo mejora la resistencia al daño por humedad de las mezclas asfálticas sin afectar negativamente la cohesión y modifica positivamente las propiedades fisicomecánicas del asfalto.

[0011] Por su parte, la solicitud de patente NC2019/0010911, titulada “Composiciones de asfalto de mezcla en tibio como un tratamiento de la superficie de pavimento, la cual se incorpora acá en su totalidad a modo de referencia, describe un aditivo de asfalto de mezcla en tibio que comprende (a) una cera; (b) un éster fosfórico, y (c) una amina grasa. De manera preferente el componente (a) es una cera de amida grasa y el componente (b) es un éster fosfórico de alquilo C16-C18. También se describe una composición de aglutinante de asfalto de mezcla en tibio que comprende asfalto y un aditivo de asfalto de mezcla en tibio, y métodos para la preparación de los mismos. Se describe adicionalmente una composición de asfalto de mezcla en tibio que comprende un aglutinante de asfalto de mezcla en tibio y un agregado, y métodos para la preparación de los mismos.

[0012] Un compuesto de amidoamina que tienen propiedades tales como modificar la viscosidad del asfalto, promover la adherencia del asfalto con el agregado pétreo, mantener las propiedades mecánicas de la mezcla asfáltica y prevenir el envejecimiento del asfalto para mezclas tibias utilizadas en pavimentación, se presenta en la solicitud de patente WO2013/036095, titulada “Compuestos de amidoamina, asfaltos modificados. Mezclas tibias, sus procesos de fabricación y uso”, la cual se incorpora acá en su totalidad a modo de referencia.

[0013] En la solicitud de patente US2014/0020599, titulada “Additive to modify the rheological properties of asphalt, to be used in warm asphalt mixtures”, la cual se incorpora acá en su totalidad a modo de referencia, se reporta un aditivo modificador de las propiedades reológicas del asfalto en tibio, que logra mezclar y compactar las mezclas asfálticas con una reducción de temperatura de hasta 35°C. El aditivo está constituido por cera, un mejorador de adherencia y agente fluxuante, el cual disminuye la oxidación del asfalto, presentándose más joven y resistente a la fatiga, disminuye la tensión interfacial entre el agregado y el asfalto, incrementa la adhesividad entre los

mismos haciendo la mezcla resistente a los daños causados por la humedad, aumenta la resistencia a la deformación permanente, se reducen las emisiones de gases y se ahorra el consumo de combustible.

[0014] La patente CO6450610, titulada “Ligante bituminoso para preparar asfaltos o mezclas bituminosas a bajas temperaturas”, la cual se incorpora acá en su totalidad a modo de referencia, se refiere a un ligante bituminoso que contiene betún y al menos dos aditivos que permiten disminuir las temperaturas de fabricación, aplicación, compactación de mezclas bituminosas y asfaltos. El primer aditivo es un derivado de Tall Oil, solo o mezclado, y el segundo aditivo es un monoéster de una mezcla de ácidos grasos. La invención también se refiere a los procedimientos de preparación, a bajas temperaturas, de mezclas bituminosas y asfaltos obtenidos a partir del ligante aditivado. Por último, se describe la utilización del ligante aditivado para fabricar, a temperaturas más bajas, mezclas bituminosas y asfaltos, y a la utilización de estas mezclas o asfaltos, especialmente, en aplicaciones de carreteras para capas de cimentación, capas de base, capas de asiento, capas superficiales como las capas intermedias y/o las capas de rodamiento.

[0015] Un paquete de aditivos para formulaciones de asfalto para mezclas asfálticas utilizadas para el pavimento de superficies de carreteras es presentado en la patente NZ586022, titulada “Asphalt modifiers for 'warm mix' applications including adhesion promoter”, la cual se incorpora acá en su totalidad a modo de referencia,. Dicho paquete de aditivos comprende un tensioactivo seleccionado de aminas, diaminas, poliaminas, aminas etoxiladas, alquil diaminas etoxiladas, alquil poliaminas etoxiladas, amido aminas, amidopoliaminas, imidazolininas y/o cualquiera de sus correspondientes sales orgánicas y/o inorgánicas, y mezclas y combinaciones de las mismas, y un componente modificador de la reología del asfalto, el cual comprende al menos un componente de cera y un componente de resina.

[0016] La patente JP 163100, la cual se incorpora acá en su totalidad a modo de referencia, describe emulsiones líquidas adecuadas para preparar una emulsión asfáltica que contenga al menos un compuesto amínico seleccionado entre monoaminas y poliaminas, con entre 8 y 22 átomos de carbono en el grupo hidrocarburo alifático y al menos un ácido carboxílico.

[0017] El estado de la técnica presenta bastante información sobre aditivos para asfaltos mejoradores de adherencia, los cuales están compuestos principalmente por grupos amino y ácidos carboxílicos; sin embargo, aún existe la necesidad de obtener nuevos aditivos poliméricos para mejorar el proceso de producción de asfaltos y otros productos para la fabricación de carreteras.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

[0018] A continuación, se presenta una breve descripción de las figuras que acompañan la presente solicitud:

Figura 1. Muestra un espectro FT-IR del poliglicerol éster y poliglicerol éster funcionalizado con grupos amino, elaborado de acuerdo con una modalidad de la presente solicitud.

Figura 2. Muestra los resultados de tensión superficial para soluciones acuosas del aditivo desarrollado de acuerdo con una modalidad de la presente solicitud.

Figura 3. Muestra los resultados del Potencial Z vs pH para un aditivo elaborado de acuerdo con una modalidad de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

[0019] La presente invención de relaciona con un aditivo para mejorar el procesamiento del asfalto, al reducir la temperatura de calentamiento del mismo, reducir la evolución de compuesto tóxicos para el medio ambiente y los operarios y reducir el gasto de energía necesario para procesar dicho asfalto.

[0020] El aditivo consiste en un polímero surfactante sintetizado a partir de glicerol, ácidos grasos y aminoácidos. El glicerol se polimeriza para formar poliglicerol, después mediante reacciones de esterificación se funcionaliza el poliglicerol con ácido oleico y finalmente, el poliglicerol éster resultante mediante reacciones de esterificación, se

funcionaliza con aminoácidos como la lisina. Las reacciones se llevaron a cabo a través de síntesis asistida por microondas, que logró una importante reducción de los tiempos de síntesis de los aditivos y permitió el uso de menores porcentajes de catalizador para llevar a cabo la polimerización, en comparación con los usados en investigaciones previas.

[0021] Específicamente, el proceso consiste en los siguientes pasos:

1. La síntesis de poliglicerol se realizó por eterificación de glicerol en un reactor microondas (modelo CEM Discover) que funciona en modo de recipiente abierto a entre 50 y 200 W de potencia. Las reacciones de polimerización se llevaron a cabo a entre 75 y 250°C en presencia de catalizador de ácido sulfúrico a una concentración entre 0.1% y 5% en peso. La mezcla de la reacción se agitó magnéticamente a una velocidad de entre 500 y 700 rpm. En esta etapa se obtiene poliglicerol.
2. El poliglicerol resultante del paso anterior se mezcla con un primer complejo de prepolímero compuesto por glicerol esterificado con ácido oleico. El complejo prepolimérico, comprende glicerol: ácido oleico en una relación molar entre 1:6 y 6:1. Los poligliceroles se esterifican al reaccionar con el complejo prepolimérico de la mezcla. La esterificación se realizó a una temperatura entre 100 y 250°C durante 15 a 30 minutos y se utilizó como catalizador H_2SO_4 a una concentración entre 0.1% y 5% en peso. En esta etapa se obtiene poliglicerol éster.
3. Al poliglicerol éster de la etapa anterior se le adicionan grupos amino utilizando un segundo complejo de prepolímero, compuesto por glicerol esterificado con aminoácido. Se utilizó una relación molar glicerol a aminoácido de entre 1:10 y 10:1 mol. La adición de grupos amino al poliglicerol éster se lleva a cabo a una temperatura entre 100 y 250°C de temperatura durante 15 a 30 minutos, utilizando como catalizador H_2SO_4 a una concentración entre 0.1% y 5% en peso. En esta etapa se obtiene el aditivo final.

[0022] Entre los aminoácidos estudiados para evaluar la capacidad de adicionar grupos amino al poliglicerol éster, el solicitante empleó Lisina y Ácido Glutámico, esto

no significa que el proceso descrito esté limitado solamente a estos dos aminoácidos y el técnico con habilidad en la materia podrá apreciar que es posible emplear otros aminoácidos sin que por ello se este desviando del objeto y el alcance de la presente solicitud.

[0023] Para el caso de los procesos de aditivación y mezclado del asfalto no se generan procesos nuevos, ya que existen referencias estándar por normatividades nacionales e internacionales. Comercialmente la composición del aditivo en los asfaltos modificados oscila en porcentajes de 0,1 al 3%, siendo estas composiciones muchas veces formulas confidenciales. La composición del aditivo en el asfalto para el aditivo de la presente invención fue de 1%, la temperatura de aditivación fue de 135°C.

Ejemplo 1

CARACTERIZACIÓN DEL ADITIVO

[0024] La medición del peso molecular del poliglicerol base del aditivo y su distribución se obtuvo mediante Cromatografía de exclusión por tamaño (SEC, por sus siglas en ingles) y Dispersión de luz estática (SLS, por sus siglas en ingles). Los resultados se presentan en la Tabla 1. Para SEC, se utilizó un cromatógrafo de líquidos, equipado con una columna de exclusión de tamaño y se usaron patrones de polietilenglicoles (PEG) y óxidos de polietileno (PEO) (PM = 106 a 942000 g mol⁻¹) para construir la curva de calibración que establece la distribución de peso. Para SLS se disolvieron muestras de poliglicerol en agua destilada (solvente) a diferentes concentraciones, y se usó tolueno como referencia.

Tabla 1. Pesos moleculares del poliglicerol base del aditivo

Nombre	%	SEC		SLS
	Punto	Mn(Da)	Mw(Da)	Mw(Da)
	gel			
PG3	90	19072.02	350493.01	375315.42

Nota. SEC, Cromatografía de Exclusión por tamaños; SLS, Dispersión de Luz estática; Mn, Peso molecular promedio en número; Mw, Peso molecular promedio en peso.

[0025] El espectro Infrarrojo del aditivo obtenido en esta invención se presenta en la Figura 1. Se presentan los espectros para el poliglicerol éster y el poliglicerol éster funcionalizado (aditivo final). La asignación de bandas se realiza teniendo en cuenta la revisión bibliográfica. De esta manera, para las dos muestras, se establece que la banda ancha en el rango de 3600 a 3000 cm^{-1} está relacionada con los grupos hidroxilo del poliglicerol. Sin embargo, para la muestra del poliglicerol éster funcionalizado se observa un aumento en la intensidad de esta banda atribuido a la contribución del estiramiento del grupo N-H por la presencia de grupos amínicos (Yu et al., 2017). Las dos bandas a 2926 cm^{-1} y 2877 cm^{-1} son asignadas a la vibración simétrica y asimétrica del grupo C-H. La banda a 1735 cm^{-1} observada en los dos poligliceroles éster corresponde al estiramiento C = O del éster.

[0026] La actividad superficial del aditivo surfactante sintetizado se evaluó por medio de la medición de tensión superficial de soluciones acuosas del aditivo a diferentes valores de concentraciones desde 0.5% hasta 3% en peso. En la Figura 2 se presentan las curvas de tensión superficial en función de la concentración de aditivo. El aditivo disminuyó la tensión superficial del agua hasta un valor de 34.76 mN/m. Esta actividad superficial es comparable con la reportada para las sales de amonio cuaternario de cadena larga convencionales (Infante et al., 2004).

[0027] Los resultados de Potencial z vs pH se presentan en la Figura 3. El punto isoeléctrico (pI) para el aditivo es 5.2. El potencial zeta es positivo por debajo de pI debido al aporte de los grupos NH_3^+ . Estas observaciones se atribuyen a las moléculas de aminoácido unidas al material que expone grupos amino en su forma protonada.

Ejemplo 2

ADITIVACIÓN DEL ASFALTO

[0028] La adición del asfalto de una cantidad del aditivo formulado (1% p/p) se realizó con agitación a una temperatura de 135°C durante 30 minutos. Se utilizó asfalto con penetración 72 (0.1 mm a 25°C, 100g y 5s, I.N.V. E -706), ductilidad mayor de 130 cm (a 25°C, 5cm/min, I.N.V. E -702) y punto de ablandamiento 48.6 °C (I.N.V. E -712).

[0029] Los resultados de pruebas de caracterización física realizadas al asfalto con el aditivo de la invención (penetración, punto de ablandamiento y ductilidad) se

presentan en la Tabla 2. Las propiedades físicas del asfalto con el aditivo no presentaron cambios significativos que les hicieran salir del rango de especificaciones. Este comportamiento es favorable para el proceso de producción de mezclas asfálticas y está de acuerdo con los resultados obtenidos en varios estudios cuando se utilizaron aditivos tensioactivos similares.

Tabla 2. Penetración, punto de ablandamiento y ductilidad del asfalto aditivado

Asfalto	Penetración (1/10 mm)		Punto de ablandamiento (°C)		Ductilidad 25°C (cm)	
	Mín	Máx	Mín	Máx	Mín	Máx
Especificación INVIAS	60	70	48	54	100	----
Asfalto Original	72		48.6		>130	
Asfalto + (PG3+C1+C2)	69		48.4		130	

[0030] De acuerdo con las temperaturas de fabricación y construcción de mezclas asfálticas, se aplicaron ensayos de viscosidad rotacional entre 60 ° C y 160 ° C y los resultados se presentan en la Tabla 3. Se ha demostrado que tras la incorporación de aditivos tipo emulsificantes la viscosidad del asfalto original permanece casi inalterada, a pesar de proporcionar una trabajabilidad adecuada. En este sentido, estudios han señalado que la mejora en la trabajabilidad de las mezclas asfálticas tibias puede estar relacionadas con un aumento en el efecto lubricante del aditivo, que reduce el esfuerzo requerido para mover los agregados durante la compactación más que con disminuciones en la viscosidad (Kheradmand, Muniandy, Hua, Yunus, & Solouki, 2014, Morea et al., 2012; Pereira, Almeida-Costa, Duarte, & Benta, 2018).

Tabla 3. Resultados de Viscosidad

	Asfalto original	Asfalto aditivado
Temperatura (°C)	Viscosidad Promedio (P)	Viscosidad Promedio (P)

60	2200,60	2369,17
80	183,07	207
100	30,09	32,43
120	7,56	8,08
140	2,59	2,73
160	1,19	1,21

[0031] Las propiedades térmicas del asfalto original y con el aditivo de la invención se calcularon mediante Calorimetría Diferencial de Barrido Modulada (M-DSC, por sus siglas en ingles) y los resultados se presentan en la Tabla 4. Se presenta el requerimiento energético para el calentamiento de los asfaltos desde la temperatura ambiente hasta la temperatura promedio de mezclado (150 °C). Para efectos del cálculo se consideró una tonelada de asfalto y una planta que utiliza Diesel como combustible. El asfalto original presenta mayor capacidad calorífica que los asfaltos aditivados, lo que significa un mayor requerimiento de energía para alcanzar la temperatura requerida. Desde el punto de vista energético y económico, producir mezclas asfálticas a partir del asfalto aditivado significa un ahorro en el consumo de combustible.

Tabla 4. Requerimiento energético para el calentamiento del asfalto hasta la temperatura de mezclado.

Asfalto	Cp (J/g °C)	Q * (MJ)	Diésel** (l)	Consumo *** (COP)	Ahorro (COP)	% Ahorro
Original	2,3323	291,53	7,632	16651	0	0
PG3+C1+						
C2 (aditivo)	1,5025	187,81	4,916	10726	5925	35%

Nota. *Calor necesario para llevar una tonelada de asfalto desde temperatura ambiente (25°C) hasta temperatura promedio de mezclado (150°C). ** Suponiendo que se utiliza Diesel como combustible . Factor de conversión = 0.00002181 Ton/MJ; 1Ton Diesel = 1201.92 litros (Jamshidi et al., 2017) *** Precio en COP del Diesel por litro en Colombia = 2181.80 (GlobalPetrolPrice.com, 2020)

[0032] Las emisiones de gases de efecto invernadero (CO₂, CH₄ y N₂O) generados por el consumo de combustible se presentan como resultados. En la Tabla 5 se

encuentran los factores de conversión de las emisiones en Kg de CO₂ equivalente (CO₂e), cantidad de CO₂ que tendría el impacto de calentamiento global equivalente, por unidad de medida del combustible, en este caso, litros de Diesel.

Tabla 5. Factores de conversión para emisiones de gases de efecto invernadero.

Tipo	de	CO₂	CH₄	N₂O
Combustible		(Kg CO₂e/l)	(Kg CO₂e/l)	(Kg CO₂e/l)
Diesel		2,65242	0,00025	0,03520

[0033] En la Tabla 6 se presentan las emisiones de gases de efecto invernadero por el consumo de combustible para el calentamiento del asfalto. La adición del aditivo en el asfalto reduce las emisiones de CO₂, CH₄ y N₂O. Estos resultados están acordes con los objetivos de producir mezclas asfálticas tibias, tales como un menor consumo de energía y sostenibilidad ambiental mejorada.

Tabla 6. Emisiones de gases de efecto invernadero

Asfalto	Diésel	CO₂	CH₄	N₂O
	(l)	(Kg CO₂e/l)	(Kg CO₂e/l)	(Kg CO₂e/l)
Original	7,632	20,243	1,908X10 ⁻³	0,267
PG3+C1+C2	4,916	13,040	1,229X10 ⁻³	0,173

[0034] Como se puede apreciar, los asfaltos mezclados con el aditivo de la presente solicitud muestran un mejor desempeño, requieren menor temperatura de calentamiento y generan menos gases de invernadero que los asfaltos mezclados con los aditivos convencionalmente empleados en el arte.

[0035] El técnico con habilidad ordinaria en la materia podrá apreciar que es posible realizar cambios en el proceso o las cantidades de aditivo agregadas al asfalto, sin que ello signifique desviarse del espíritu y el alcance de la presente solicitud. Se le recuerda

1386-P

Sol. TMTAMAYO

amablemente al examinador que la presente descripción no es de carácter limitante y que el alcance de la solicitud esta dado por las reivindicaciones que se adjuntan.