

AUMENTO DE LA ADHESION DEL BITUMEN A LAS ROCAS, MEJORAMIENTO DE LA DURABILIDAD DE CARRETERAS

O.K. DOBOZY*

RESUMEN

Se analizan algunos aspectos de la adhesión del bitumen a diversos tipos de rocas, en especial el efecto de la presencia de agua en la interfase bitumen-roca.

Se compara el mejoramiento de la adhesión producido por varios tipos de aditivos orgánicos, describiendo los métodos de ensayo para medir sus efectos y los criterios para evaluar su eficacia.

INTRODUCCION

La adición de agentes adhesivos al bitumen tiene una historia de 2 a 3 decenios. Su uso industrial ha ganado terreno a ritmo relativamente lento, prácticamente en los últimos 10 años. A pesar de que hoy en día hay muchas firmas que fabrican estos productos, se han publicado pocos estudios sobre el problema de mejorar la adhesión^{1,2,3}. Este campo se encuentra típicamente en el estado empírico todavía.

Importancia de la adhesión del bitumen en la construcción de carreteras

Desde el punto de vista de la construcción de carreteras, se plantea el problema de los fenómenos interfaciales, además del estudio de las propiedades reológicas.

Según los ensayos del Instituto del Control de Calidad de la Industria Petrolera, Budapest, las sustancias adhesivas influyen poco en la viscosidad del bitumen, la propiedad reológica más importante, por ello el cambio en las propiedades reológicas puede dejarse de lado en el trabajo presente. Los fenómenos interfaciales son bastante más importantes. Es sabido que un asfaltado se considera bueno sólo si el bitumen cubre la superficie completa de cada partícula del árido y las liga entre sí. Para cumplir estos requisitos hay dificultades.

*Instituto Científico de Química Orgánica Industrial, Budapest, Hungría.

La superficie de las rocas usadas en la construcción de carreteras tiene siempre sustancias adsorbidas (agua, oxígeno, bióxido de carbono, etc.) que inhiben la adhesión del bitumen. Por consiguiente, el prerequisite de la adhesión del bitumen a la roca es la formación de valencias secundarias entre el bitumen y la superficie de la roca, es decir, el bitumen debe tener energía térmica suficiente para producir la desorción de moléculas de las sustancias adsorbidas.

Otro problema es que el bitumen adecuado para la construcción de carreteras debe ser sólido a temperaturas normales -menos de 40°C- pero, por otra parte, sólo una materia líquida puede usarse para el revestimiento.

Los dos problemas mencionados se superan calentando el bitumen a una temperatura de aproximadamente 180°C, a la cual ya es un líquido no viscoso; en este estado es reológicamente utilizable para el revestimiento completo de la superficie microporosa rugosa de la roca. Al mismo tiempo, el bitumen transmite una energía térmica grande a las moléculas adsorbidas en la superficie de la roca activando la mayoría de las mismas. El bitumen puede aproximarse así a la superficie de la roca, hasta la esfera de acción de las fuerzas de adsorción.

La reducción del tiempo requerido y los aspectos económicos relativos a la tecnología de la construcción de carreteras hicieron necesaria la introducción de procesos fríos en lugar de los procesos calientes: en tales procesos, el bitumen se usa frío (20-40°C) o poco calentado (60-80°C). En estos casos, el estado líquido requerido se asegura por dilución con destilados de petróleo con punto de ebullición bajo (bencina refinada, etc.) o aceite de alquitrán (agente fluidizante). Si bien es cierto que el diluyente se evapora del bitumen diluido después de un cierto tiempo, y en ese momento el asfaltado tendrá las mismas propiedades que el pavimento construido en la manera tradicional, sucede que la adhesión del bitumen diluido a la roca es muy reducida durante el período de construcción.

El problema principal en el revestimiento de las rocas con bitumen es que las rocas poseen una superficie iónica homopolar, mientras que el bitumen es bastante apolar (constante dieléctrica, $D_k = 2.0$ a 2.5). Este problema se presenta en la construcción de asfaltados sea por vía fría o vía caliente.

El grado de la dificultad depende de la composición del bitumen y de la roca, respectivamente. Los bitúmenes con contenido alto de asfalteno y con contenido bajo de parafina revisten a las rocas más fácil y durablemente, por lo general, que los bitúmenes con contenido alto de malteno o de parafina. Los bitúmenes en que la proporción de los compuestos polares es alta, es decir, los que poseen altos valores de D_k , pegan mejor a las rocas que los bitúmenes carentes de los mismos. Los bitúmenes con contenido alto de ácido nafténico pegan especialmente bien a la caliza y en general a las rocas básicas. Todos los bitúmenes pegan más o menos mal a la cuarcita y en general a las rocas ácidas. Las propiedades de revestimiento y adhesivas del bitumen diluido son particularmente malas. Los bitúmenes diluidos con destilados de petróleo poseen propiedades inferiores a los diluidos con aceite de alquitrán.

La adhesión del bitumen a la roca empeora aun más, por regla general, si la

roca revestida satisfactoriamente con bitumen entra posteriormente en contacto con agua; la adhesión se anula si hay agua presente durante el revestimiento.

Cuando la roca se reviste con bitumen en estado seco y el sistema se pone en contacto con agua, esta última se difunde a la capa bituminosa, aun penetra a través de ella, y tarde o temprano llega lentamente a la interfase roca/bitumen. Generalmente hay 1 a 4 % de agua en un asfaltado de 2 a 3 años. Después de haber logrado este estado se interrumpe radicalmente el equilibrio interfasial del sistema roca/bitumen/aire. El agua, como sustancia polar, moja muy bien las rocas y se inicia generalmente el proceso de humidificación; las rocas se liberan de la capa bituminosa, es decir, se desligan del asfaltado. El proceso suele acelerarse si la fase tercera es una solución de sales en lugar de agua.

Análisis de las soluciones empíricas

La extensión del empleo de procesos fríos, así como la protección contra el agua y soluciones de sales, obligaron a mejorar la adhesividad del bitumen a las rocas. Pareció obvio tratar de conseguir resultados por la adición de sustancias adhesivas.

Los primeros ensayos para mejorar la adhesión se hicieron exclusivamente con criterios empíricos y con el objeto principal de hallar aditivos baratos y disponibles en grandes cantidades. La primera materia aplicada a partir de este concepto fue la cera montañosa, que se añadió al bitumen en cantidades relativamente grandes y dio como resultado empeorar significativamente las propiedades reológicas, mientras que la adhesividad se mejoró sólo en grado moderado.

En la etapa siguiente, se intentó el uso de ácidos grasos como sustancias adhesivas. Los ácidos grasos aumentan la adhesión del bitumen a la caliza, aunque sólo añadiéndolos en cantidades considerables. Puesto que la gran mayoría de las rocas aplicadas en asfaltados no son calizas, sino ácidas, se comprendió pronto que la adición de ácidos grasos no da resultados en la mayoría de los casos.

Luego se iniciaron experimentos con las sales férricas, alúmicadas y cálcicas, (Fe^{+++} , Al^{+++} , Ca^{++}) de los ácidos grasos, es decir, con los jabones insolubles. Los jabones metálicos, agregados en proporción alta, aumentan la adhesividad del bitumen también a las rocas ácidas, aunque en grado muy moderado. Por regla general, la adhesión es tal que no se logra el revestimiento de 90% que es el límite inferior en la construcción de carreteras. Según Kolbanovskaya⁴, los jabones metálicos aceleran intensivamente la velocidad del envejecimiento, es decir la oxidación y condensación, el aumento de la proporción de asfalteno y la alteración de la estructura coloidal del bitumen. Comparando la ventaja modesta con la desventaja considerable, se desistió del uso de los jabones metálicos.

Todas las sustancias adhesivas aplicadas hoy en día son derivadas de aminas. Los derechos de patentes protegen el uso de casi todos los compuestos de aminas y de amonio, como sustancias adhesivas^{5,6,7,8}; los agentes adhesivos que están a la venta, sin embargo, no cubren todas las posibilidades protegidas por patentes y pertenecen sólo a los grupos siguientes: amidas, N-alkil-propilendiaminas,

polialkil-poliaminas transformadas en terciarias con grupos alquílicos, y derivados de 2-alkil-imiazolina.

DESCRIPCION DE LAS PRINCIPALES SUSTANCIAS ADHESIVAS MODERNAS

Preparación de las sustancias adhesivas modernas

Las sustancias adhesivas se preparan en escala industrial, con raras excepciones, a partir de ácidos grasos. Los ácidos grasos se obtienen generalmente de grasas o ceras naturales, por lo tanto, la materia prima es una mezcla que contiene casi todos los homólogos saturados entre C_6 y C_{18} , y además distintos homólogos una vez o dos veces insaturados. Según la enumeración de Armour Hess Chemicals Ltd.⁹, los ácidos grasos más frecuentemente usados se obtienen de las grasas siguientes: sebo, grasas de coco y de soya, así como los aceites de cacahuete y de oliva. Esporádicamente se usan también ácidos grasos obtenidos del aceite de pescado y de la descomposición de ceras naturales.

La preparación de la mayoría de las sustancias adhesivas se mantiene en secreto industrial, y se ha publicado sólo el esquema de síntesis de algunas de ellas, como por ejemplo las N-alkil-propilendiaminas⁹ y 1-oxietil-2-alkil-imidazolininas^{10,11,12}.

Debido por una parte a la heterogeneidad de las materias primas y por otra parte a las numerosas reacciones secundarias, es natural que las sustancias adhesivas disponibles sólo raras veces tengan la pureza de los reactivos de grado técnico, y deben considerarse por regla general como la mezcla de distintos compuestos.

Su composición es generalmente desconocida. Las estructuras de Dinoram S, Duomeen T y Nalcamine G 39 M son esquemáticamente conocidas pero los folletos relativos de la firma productora dan sólo información muy limitada.

Sustancias adhesivas seleccionadas para los ensayos

12 sustancias adhesivas fueron sometidas a ensayos. Las materias se han elegido en tal manera para que representen, en adición del producto nacional, un gran número de los productos europeos importantes, pero se halla también un producto ultramarino (EUA) como ejemplo. En el grupo europeo se encuentran productos de los países orientales y occidentales, respectivamente. Según nuestra opinión, la selección representa bien las sustancias adhesivas usadas en el presente. La Tabla I contiene las sustancias y sus firmas productoras.

A fin de no perjudicar los intereses comerciales, en lo sucesivo no se usarán los nombres conocidos de los productos ensayados sino que se designarán con mayúsculas de "A" a "L". De esta manera se puede demostrar la estructura así como revelar la relación entre la estructura y acción sin cometer indiscreción.

TABLA I
LISTA DE LAS SUSTANCIAS ADHESIVAS ENSAYADAS

Nombre del producto	Firma productora	País de origen
Allkoo 600	Allkommerz GmbH, Wien	Austria
ASCO 60	Berol Aktiebolag, Göteborg	Suecia
ASCO 66	Berol Aktiebolag, Göteborg	Suecia
Dinoram S	Société de Produits Chimiques d'Auby, Neuilly	Francia
Duomeen T	Armour Hess Chemicals Ltd, Leeds	Inglaterra
Evazin	Egyesült Vegyiművek, Budapest	Hungría
Haftmittel F4hb	Th. Goldschmidt A.G., Essen	RFA
Hoe S 1/295	Farbwerke Hoechst, Frankfurt	RFA
Nalcamine G 39 M	"Nalco" Nationale Aluminate Corporation, Chicago	USA
Serfax AK 249	N.V. Servo, Delden	Holanda
Serfax AK 290	N.V. Servo, Delden	Holanda
Viacoll	VEB Deutsche Hydrierwerke, Rodleben	RDA

Método aplicado en el análisis de las sustancias adhesivas

El análisis de mezclas con numerosos componentes, que contienen varios átomos de nitrógeno en distintas funciones de las moléculas, no puede efectuarse con métodos tradicionales. Cualquiera que sea el método aplicado, siempre se hallan grupos funcionales que estorban la valoración de los otros. Por lo tanto, el Instituto de Química Aplicada de la Universidad Técnica de Budapest elaboró un método cuantitativo de varios pasos¹³, que hace posible la determinación de los componentes de las sustancias adhesivas según el tipo de la molécula.

En el primer paso se determina el peso equivalente y el contenido de N de las sustancias adhesivas (con valoración difásica y con el método de Kjeldahl, respectivamente), luego se determinan, con método potenciométrico, las cantidades específicas de las aminas primarias, secundarias y terciarias, así como del nitrógeno en el anillo de imidazolina y en forma de amida, respectivamente (la titulación potenciométrica se realizó en medio acuoso, en ácido acético glacial y en acetonitrilo). Los resultados de ciertas sustancias adhesivas están indicados en la Tabla II.

TABLA II

ANALISIS DE LAS SUSTANCIAS ADHESIVAS DE BASE AMINA DETERMINADAS POR VALORACION POTENCIOMETRICA Y DIFASICA

Designación de la sustancia adhesiva	Peso equivalente	Nitrógeno total, %	Porcentaje del nitrógeno				
			en forma de amina			en el anillo de imidazolina	en otras formas, principalmente amidas
			primaria	secundaria	terciaria		
A	367	3,60	39,3	—	11,9	48,8	—
B		14,20	36,8	—	20,5	42,7	—
C	330	13,70	3,0	—	3,8	—	93,2
D	346	7,72	52,20	44,0	3,8	—	—
E	320	7,65	49,0	41,7	5,2	—	4,1
F	326	11,44	24,3	8,7	3,8	51,6	11,6
G	162	8,20	3,6	—	43,9	—	52,5
H	178	3,61	3,6	—	96,4	—	—
I	280	11,83	29,1	6,3	21,9	42,7	—
J	314	4,86	—	—	53,2	—	46,8
K	370	1,92	—	—	84,3	—	15,7
L	522	2,14	48,1	16,3	—	—	35,6

Aunque los datos arriba detallados son insatisfactorios para establecer la composición, porque no indican, por ejemplo, cuáles de las distintas funciones nitrogenadas se hallan en la misma molécula, no obstante son suficientes para sacar dos conclusiones importantes:

- las sustancias adhesivas disponibles tienen estructuras químicas muy diferentes,
- su efecto de mejorar la adhesión, que se estableció en la práctica, no puede correlacionarse con los datos analíticos de la Tabla II. Es improbable, por lo tanto, que el efecto que favorece la adhesión dependa de cualquiera de las funciones estructurales.

Por esta razón, no sólo deben determinarse las distintas funciones nitrogenadas, sino también los tipos moleculares de los componentes. Este ensayo se realizó con tres métodos diferentes: cromatografía en capa fina, espectrofotometría infrarroja y polarografía de corriente alterna.

Los ensayos cromatográficos, se hicieron sobre capa fina de Kieselgel G (Merck); usando la mezcla de desarrollo siguiente: 37,5 % de butanol terciario; 7,5 % de metanol; 30,0 % de cloroformo y 25,0 % de ácido fórmico; y ninhidrina o reactivo de Dragendorf para el revelado; las distintas sustancias adhesivas dieron manchas diferentes.

Se estableció durante el desarrollo de los compuestos "tipo", que los valores de R_f de los distintos grupos moleculares son independientes de la longitud razonablemente considerada de las cadenas alquílicas y tampoco dependen de la saturación o insaturación de las mismas, y son funciones sólo del grupo estructural a que pertenece la molécula.

A base de la conclusión anterior, los grupos estructurales pueden clasificarse según los valores de R_f observados. Los siguientes valores de R_f , controlados por compuestos "tipo", corresponden a los distintos grupos moleculares:

aminas usadas como materias primas (etilen-diamina, dietilen-triamina, propilen-diamina, etc.)	0,20 – 0,21
alkilaminas	0,45
dialkilaminas	0,83 – 0,85
amidas	0,38 – 0,45
diamidas	0,81 – 0,84
derivados de imidazolina	0,64 – 0,74

No se ha podido encontrar todavía el compuesto "tipo" de ciertas manchas menos intensas, así el grupo estructural de éstas queda desconocida. Esta condición no influye significativamente en los resultados analíticos, porque a base de las intensidades de las manchas identificadas se pudo determinar la gran mayoría de los componentes de las sustancias adhesivas.

El Instituto de Química Aplicada de la Universidad Técnica de Budapest siguió el mismo método durante los ensayos espectrales infrarrojos: se registraron los espectros infrarrojos de una serie de compuestos "tipo" y se determinaron las vibraciones específicas correspondientes a los distintos grupos estructurales. Luego se identificaron los varios grupos estructurales del desplazamiento de las cintas de aminas en el espectro infrarrojo de las sustancias adhesivas, así como a base de las frecuencias de absorción características.

Composición probable de las sustancias adhesivas ensayadas

Las composiciones probables de las sustancias adhesivas estudiadas se indican en la Tabla III.

La polarografía de corriente alterna revela cierta información adicional sobre la estructura de las distintas sustancias adhesivas:

1. En caso de la sustancia adhesiva C, la parte de polialkilamina es mayor que la dietilen-triamina.
2. En la función amida de las sustancias adhesivas G, J, K y L, el nitrógeno se enlaza con una cadena de carbono corta. En caso de sustancia G, un grupo hidroxílico puede identificarse en la misma cadena.
3. En el anillo de imidazolina de la sustancia adhesiva I se halla un grupo amino-etilo, probablemente en posición 1.

TABLA III
COMPOSICIONES PROBABLES DE ALGUNAS SUSTANCIAS
ADHESIVAS DE BASE AMINA

Sustancia	Amina	Alkilamina o polialkil- amina de cadena larga	Amina terciaria	Amida	Derivados de imidazolina
A		+			+
B	+	+		+	+
C	+	+		+	+
D		+			
E	+	+			
F	+	+		+	+
G	+	+	+	+	
H		+	+	+	
I				+	+
J				+	
K		+		+	
L				+	

Propiedad dispersiológica de las sustancias adhesivas

Efecto depresor de la tensión superficial de las sustancias adhesivas

Según los hallazgos del Instituto de la Química Orgánica Industrial, las sustancias adhesivas son agentes de actividad superficial que disminuyen ligeramente la tensión superficial de agua. Por ejemplo, la solución acuosa de la sustancia *F* tiene los siguientes valores: 72,41 dina.cm⁻¹ en concentración de 2 mg/l, 72,24 dina.cm⁻¹ en concentración de 20 mg/l y 71,52 dina.cm⁻¹ en concentración de 2 g/l. (solución coloidal). En estos sistemas, la concentración de las moléculas de la sustancia adhesiva es sólo un poco mayor en la interfase que en la parte interior de la fase acuosa.

Las concentraciones usadas en la práctica de la sustancia adhesiva *F* no alteran, o aumentan sólo en grado reducido, la tensión del bitumen con respecto al aire. Este fenómeno se explica por la suposición que en el límite entre el aire y bitumen se hallan los componentes apolares, mientras que las moléculas polares del bitumen y de la sustancia adhesiva se encuentran más bien en la parte interior de las gotas bituminosas, su efecto se conforma, por lo tanto, al de los agentes capilares inactivos, Tabla IV.

A pesar de que las sustancias adhesivas ensayadas no influyen significativamente en la tensión superficial del agua, ni en la de la parafina líquida, petróleo, agente fluidizante, y bitumen, respectivamente, con respecto al aire, modifican

TABLA IV
VALORES DE w_{adh} LOGRADOS POR LA ADICION
DE CIERTAS SUSTANCIAS ADHESIVAS

Sustancia adhesiva, %	Valor de w_{adh}			
	D	F	G	L
0	- 1,3	- 1,3	- 1,3	- 1,3
0,025	-	+ 34,0	-	-
0,100	+ 47,1	-	+ 24,6	+ 6,7
0,150	-	+ 51,0	-	-
0,200	+ 61,2	-	+ 38,4	+ 9,1
0,250	-	+ 92,0	-	-
0,500	+ 62,1	-	+ 50,6	-

considerablemente la tensión interfasial de las materias más hidrófilas que el bitumen.

Esta paradoja de las tensiones superficiales se resuelve si se supone que las moléculas de la sustancia adhesiva migran en el bitumen dependiendo del hecho de que el bitumen entre en contacto con superficies hidrófobas o hidrófilas, respectivamente. Cuando el bitumen se pone en contacto con una superficie hidrófoba, las moléculas de la sustancia adhesiva se hallan en el interior de la fase bituminosa y en caso de superficies hidrófilas las moléculas se concentran en la interfase.

Lo más importante es naturalmente el comportamiento del bitumen con respecto a las rocas hidrófilas. Es evidente que el requerimiento primero y más importante es la humectación: el bitumen debe "mojar" la roca. La humectación depende de los ángulos de contacto y de las tensiones interfasiales.

Discusión de las relaciones entre el efecto que favorece la adhesión y la tensión interfasial

La base para analizar el problema de humectación es generalmente la ecuación de Young-Dupré:

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SB} + \gamma_{BL} \cos \theta$$

donde γ es la tensión interfasial, θ es el ángulo de contacto, S refiere a la roca, B al bitumen y L designa el aire. Para la humectación espontánea y completa, es necesario que la ecuación

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SL} - \gamma_{SB}}{\gamma_{BL}} = 1$$

sea válida. Para que el bitumen no sólo moje la roca sino también pegue bien a la misma es necesario, según Harkins, que la energía de adhesión

$$W_{adh} = \gamma_{BL} (\cos \theta + 1)$$

sea lo más grande posible.

De acuerdo con la experiencia, casi todos los bitúmenes diluidos y aceites bituminosos llenan los dos requisitos anteriormente dichos, aun cuando la adhesión al bitumen es insatisfactoria según la evaluación práctica. La contradicción se explica por los hechos siguientes:

1. La tensión interfasial entre la roca y el bitumen (γ_{SB}) no puede medirse, sino que se calcula de ecuaciones cuya validez es discutible.
2. Las moléculas polares del bitumen y las moléculas polares de la sustancia adhesiva se difunden en el bitumen, así la tensión interfasial del bitumen puede alterarse enfrente de la roca, dependiendo del hecho de que la fase tercera sea hidrófoba (aire) o hidrófila (agua).
3. Según Halberg¹, en caso del bitumen el ángulo de contacto tiene dos valores -evidentemente debido a las conclusiones anteriores- dependiendo del hecho que se trate de una fase progresiva ($\overline{\theta}$) o una fase regresiva ($\underline{\theta}$), respectivamente.
4. Según Stuke², simultáneamente con la fase líquida se forma una tensión cuarta de carácter tensor en la roca que no se encuentra en la ecuación de Young-Dupré. Debido a esto, en caso de un sistema de roca/bitumen la ecuación de Young-Dupré no refleja un equilibrio.
5. Según Bikerman³, los vectores de las tensiones interfaciales γ_{BL} , γ_{SL} y γ_{SB} no se encuentran en un punto, como se supone, del paralelogramo de fuerzas que forma la base de la ecuación de Young-Dupré, por lo tanto, la ecuación de Young-Dupré no es válida en caso de gotas bituminosas que se hallan sobre rocas.

Según la literatura, por el momento no existe una relación matemática que desarrolle correctamente la adhesión del bitumen a la roca, de las tensiones interfaciales y de los ángulos de contacto.

Nueva relación para calcular la energía de adhesión

Según la opinión del Instituto de la Química Orgánica Industrial, la adhesión del bitumen a la roca debe ser directamente proporcional al coseno de los dos ángulos de contacto ($\cos \overline{\theta}$ y $\cos \underline{\theta}$) e inversamente proporcional a γ_{BV} . Cuanto mayor es $\cos \overline{\theta}$ tanto más completa será la humectación, y cuanto mayor es el valor de $\cos \underline{\theta}$ después de sumergir el sistema en agua, tanto menor es la superficie de la roca en que el bitumen es desalojado por el agua. Cuanto menor es γ_{BV} tanto menor es la extensión del agua sobre el bitumen, es decir, tanto menor será la superficie de contacto y tanto menor será la fuerza que actúa contra γ_{SB} . Por esta razón, la energía de adhesión del bitumen a la roca es:

$$W_{adh} = \frac{K (\overline{\cos \theta} + \overline{\cos \theta})}{\gamma_{BV}}$$

Efecto de algunas sustancias adhesivas sobre la energía de adhesión

Los resultados de las investigaciones efectuadas en el Instituto de Química y Tecnología Dispersiológica de la Universidad de Ciencias "Eotvös Lóránd" proporcionaron los datos necesarios para hallar los valores de W_{adh} ¹⁴. Los resultados de los cálculos se presentan en la Tabla V.

TABLA V
TENSION SUPERFICIAL DE LOS BITUMENES DILUIDOS
QUE CONTIENEN SUSTANCIA ADHESIVA F

Sustancia adhesiva %	Tensión superficial, dina cm ⁻¹ en caso de dilución			
	66,7% + 33,3%		83,3% + 16,7%	
	a 40°C	a 60°C	a 40°C	a 60°C
0	28,7	31,2	31,9	34,7
0,025	31,0	32,7	36,3	35,2
0,100	30,7	31,4	36,0	34,8
0,250	30,7	31,2	35,9	34,8

La hipótesis del Instituto de Química Orgánica Industrial parece ser confirmada por el hecho de que las cifras calculadas a base de los valores de W_{adh} se hallan en conformidad con los valores de adhesión determinados según la experiencia práctica.

Se ve de los datos de la Tabla V que el valor de W_{adh} depende de la composición de la roca, del grado de dilución del bitumen, de la composición y concentración de la sustancia adhesiva, y de la temperatura. La adhesión del bitumen a la roca se describe, por lo tanto, por una función de distintas variables.

Reacción de las sustancias adhesivas con las rocas

La investigación del mecanismo de acción de las sustancias adhesivas hizo conveniente estudiar el carácter de combinación de las moléculas de la sustancia adhesiva que se encuentran en la zona interfásica de roca/bitumen. El problema consistió en establecer si las sustancias adhesivas forman sólo la conocida cuña orientada en la interfase, o forman además valencias de mayor energía, principalmente con las rocas propensas a combinarse.

Según la literatura, los compuestos con nitrógeno cuaternario (entre ellos las sustancias adhesivas) forman un enlace electrovalente con las rocas¹⁵. No se encontró ningún dato sobre la combinación de compuestos con nitrógeno primario,

secundario y terciario. Por esta razón, el Instituto de la Química Orgánica Industrial realizó experimentos a partir del hecho de que los compuestos con nitrógeno primario y secundario forman complejos con los iones metálicos. En las superficies que contienen iones metálicos puede suponerse, por lo tanto, que los compuestos con nitrógeno primario y secundario forman complejos con los iones metálicos. Si las moléculas de la sustancia adhesiva contienen sólo un grupo complejante, el complejo formado tiene sólo una estabilidad moderada. Las moléculas de las sustancias adhesivas que disponen de más de un grupo complejante ya pueden formar quelatos cuya estabilidad es grande.

El Instituto de la Química Orgánica Industrial logró demostrar la formación del enlace quelato en caso del producto con marca registrada de Evazin. En el primer paso, se sumergió una pieza de cuarcita en la solución acuosa del negro de eriocromo *T*. La superficie de la cuarcita se convirtió en azulada indicando que el negro de eriocromo *T* formó un enlace quelato. La cuarcita así tratada no cambió ni su color, ni su propiedad hidrófila, cuando luego se sumergió en la solución acuosa diluida de Evazin. Se demostró por este experimento, que el negro de eriocromo *T* forma un enlace complejo con los iones metálicos que se hallan en la superficie de la cuarcita, y por esta razón el Evazin ya es incapaz de combinarse en la superficie de la cuarcita.

Cuando se realizó la prueba inversa, es decir, la cuarcita se sumergió primeramente en la solución acuosa diluida de Evazin y luego se secó, la superficie originalmente hidrófila se convirtió en hidrófoba indicando que los grupos iónicos se hallaron ya combinados, más aun, que las moléculas de cadena hidrófoba formaron una cuña orientada en la superficie. Cuando la cuarcita sumergida en la solución de Evazin y secada se puso luego en la solución acuosa del negro de eriocromo *T*, la superficie de la cuarcita no se coloró en absoluto, o se formó sólo un color rojizo ligero, que es el color del negro de eriocromo *T* no complejo. El segundo experimento demostró que el Evazin ocupó los lugares de eriocromo *T* para formar valencia compleja.

Después de haber obtenido los resultados mencionados, el problema consistió sólo en aclarar cómo inhibe el Evazin la formación del complejo del negro de eriocromo *T*.

El Instituto de la Química Aplicada de la Universidad Técnica preparó los complejos del Evazin, y de unos de sus componentes, con Mg, Cu y Ni, y determinó también el factor de estabilidad de ciertos complejos metálicos. Esta prueba se considera como evidencia del hecho que el Evazin se combina con los iones metálicos de la superficie de roca en forma del compuesto complejo.

El efecto adhesivo permanente de ciertas sustancias adhesivas se atribuye a la formación de una capa orientada en la interfase de roca/bitumen, la que forma un enlace complejo fuerte con una de las fases, es decir con la roca, mientras que las cadenas hidrófobas se hallan en la otra fase, o sea, en el bitumen.

La formación del enlace complejo explica también el hecho que el bitumen hidrófobo mezclado con sustancias adhesivas adecuadas es capaz de desalojar al

agua de la superficie hidrófila de la roca: debido a la formación del enlace complejo se libera una energía mayor que la representada por las valencias secundarias entre el agua y la roca.

Es posible que las sustancias adhesivas *A*, *B* e *I* -que contienen también un derivado de 1-aminoetil-imidazolina- sean también capaces de formar enlaces complejos. Esta suposición queda abonada por su efecto adhesivo relativamente bueno, obtenido según el método 3 (ensayo bajo la superficie de agua). El efecto adhesivo de las sustancias adhesivas *D* y *E*, ensayado debajo del agua, es también bueno pero -probablemente debido al hecho que sólo dos grupos de amina por molécula pueden combinarse con el átomo central- es menor que el de las 1-aminoetil-imidazolinias o de los derivados de dietilen-triamina, respectivamente. El efecto adhesivo de todas las sustancias adhesivas restantes -determinado según la clasificación por puntos del Instituto Científico de la Construcción de Carreteras- es por lo menos un punto menor que el de los derivados de N-alkil-propilendiamina.

Revestimiento de rocas con bitumen debajo del agua

El producto húngaro Evazin no sólo cumple sino sobrepasa los requisitos de la norma y de las especificaciones del Instituto Científico de la Construcción de Carreteras: añadido al bitumen no sólo impide el desalojamiento del bitumen por el agua de la superficie de roca, sino que el bitumen así preparado desaloja el agua adsorbida sobre la roca. De esta manera, la sustancia asegura que el bitumen preparado con este aditivo revista bien la roca aun debajo del agua.

Se puede lograr una adhesión subacuosa de mayor o menor grado usando también otras sustancias adhesivas, pero ésta es siempre menor que la del Evazin y, con la excepción de dos casos, el efecto obtenido es inferior al límite mínimo que se considera satisfactorio.

En la Figura 1 se ilustra el caso en que se le añade agua a áridos de cuarcita y luego se aplica una capa del bitumen con 20% del diluyente sobre la superficie del agua. El bitumen flota en la superficie del agua y no demuestra tendencia a adherirse a la roca, ni aun cuando el sistema se calienta a 70°C y se agita intensamente por un período prolongado a esta temperatura. Después de terminar la agitación y remover el bitumen que flota, se ve que los áridos quedan completamente limpios y no se adhirió bitumen a ellos, Figura 2. Cuando se pone en contacto con el agua una espátula o una varilla con trazas de Evazin, el bitumen extendido en la superficie se aglomera en gotas y ocupa sólo una fracción de la superficie anterior, Figura 3. Si se añade 0,1%, o más, de Evazin al bitumen, este último se adsorbe en la superficie de la roca debajo del agua y produce una capa continua en la superficie de los ripios, Figura 4. Si el sistema se agita intensamente por un período adecuado, se puede lograr que todo el bitumen se transfiera de la superficie del agua a la roca, y el agua queda límpida y libre del bitumen, Figura 5.

El revestimiento bajo agua es, naturalmente, función de la concentración de la sustancia adhesiva aplicada. En la Tabla VI se presenta el grado de revestimiento

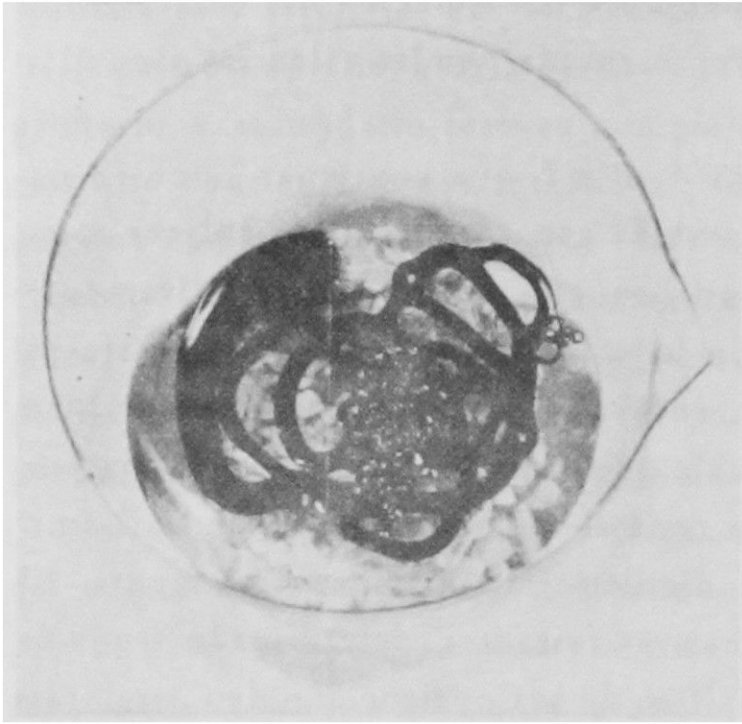


Fig. 1. Bitumen de Nagylengyel diluído vertido sobre el agua.

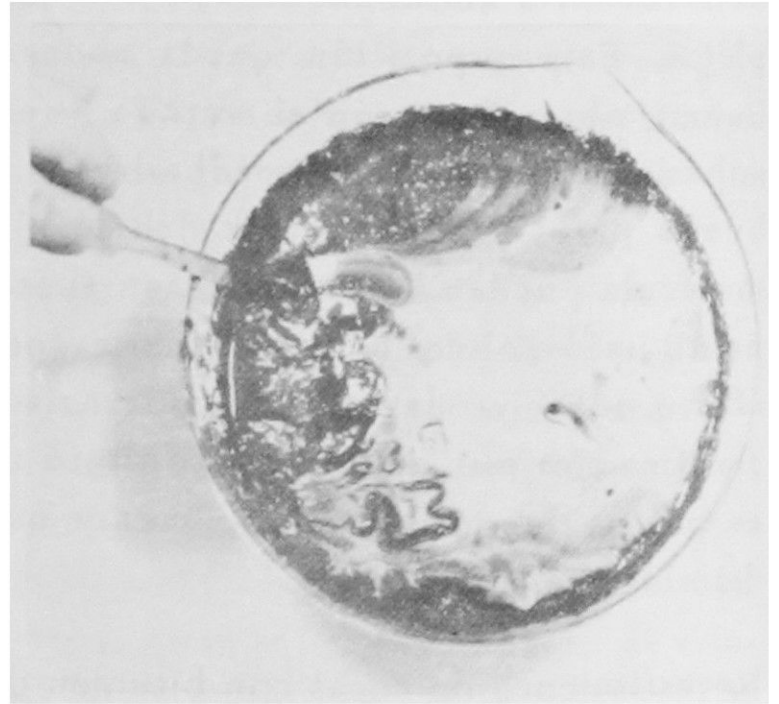


Fig. 2. Igual que Figura 1, después de 10 minutos de agitación. El bitumen se separó para mostrar los áridos.

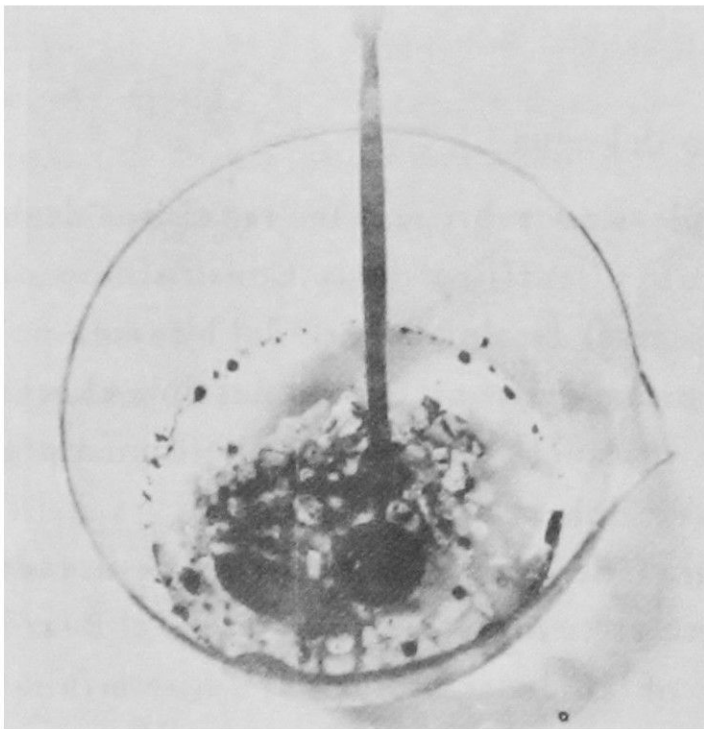


Fig. 3. Bitumen de Nagylengyel diluído y vertido sobre el agua con una pequeña cantidad de Evazin.

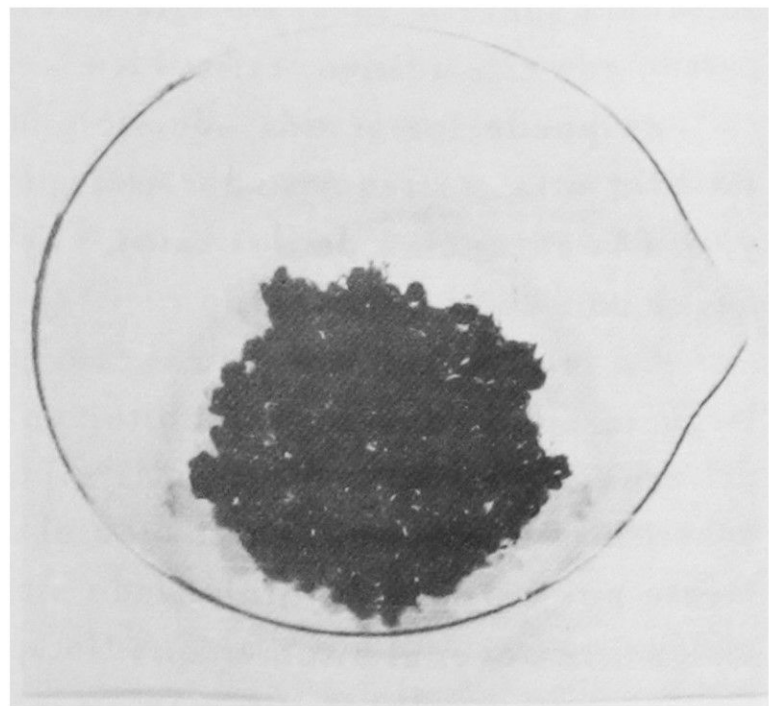


Fig. 4. Áridos de cuarcita sumergidos en agua, después de agitación por 5 minutos con bitumen de Nagylengyel diluído y mezclado con el aditivo Evazin.



Fig. 5. Agua límpida decantada de los áridos de cuarcita agitados debajo del agua con bitumen de Nagylengyel diluído y mezclado con Evazin.

TABLA VI
ADHESION DEL BITUMEN HB2 DE NAGYLENGYEL
DILUIDO A ARIDOS ACIDOS

Concentracion de Evazin, %	Superficie revestida en%, después de agitación debajo del agua	
	en cuarcita	en basalto
0	10	0
0,05	90	70
0,10	98	75
0,20	100	80
0,30	100	86
0,50	100	92
1,00	100	100
2,00	100	100



bajo agua en función de la concentración de Evazin. Se ve que en caso de cuarcita se puede lograr un revestimiento de 100% por la adición de sólo 0,2% de Evazin.

CALIFICACION PRACTICA DE LAS SUSTANCIAS ADHESIVAS

Parámetros de calidad de las sustancias adhesivas

Igual que en el caso de las sustancias aditivas en general, los parámetros de calidad de las sustancias adhesivas no se determinan directamente, sino que se califican por sus resultados.

En la práctica, el efecto de las sustancias adhesivas no se juzga ni por la tensión interfasial, ni por el ángulo de contacto, ni por la magnitud de la energía de adhesión, lo que se hace es ensayar el bitumen y la roca en condiciones normalizadas similares a las que existen durante la construcción de carreteras, y el grado de la adhesión se evalúa directamente. Los métodos más frecuentes se describen a continuación.

Determinación del grado de la adhesión

Método de ensayo 1. La norma DIN 1995 puede considerarse como el ensayo fundamental. 100 g de áridos de tamaño 5/10 se lavan, se desecan y se calientan a 40°C. Se le añaden 5 g del bitumen diluido -eventualmente mezclado con una sustancia adhesiva- después de calentarlo a 70°C. El sistema se agita intensamente y se deja en reposo al aire por un período de tres horas, luego se pone en agua destilada a 20°C por 24 horas. Durante este período el agua puede penetrar a través de la película bituminosa hasta la superficie de la roca, dando lugar al efecto de reducción en la adhesión si es que existe.

El ensayo según la norma DIN 1995 fue satisfactorio en casos de la cera montañosa, de los ácidos grasos y de los jabones metálicos. Sin embargo, este ensayo se considera anticuado, porque no es suficientemente selectivo y casi no hay sustancia adhesiva de base amina que no llene los requisitos exigidos por este ensayo.

Método de ensayo 2. Puesto que el método anterior no es suficientemente estricto para reflejar las ventajas derivadas de la aplicación de las sustancias adhesivas modernas, el Instituto Científico de la Construcción de Carreteras elaboró métodos más estrictos que el normalizado. En uno de los métodos se evalúa la carga mecánica, mientras que el otro se usa para ensayar el efecto del calor.

Variación a. Después de terminar el ensayo normalizado, los áridos junto con el agua destilada sobrenadante, a 20°C, se transfieren a un frasco de vidrio con pared ancha y se agitan por 15 minutos en una máquina agitadora. Durante esta operación, el bitumen mal adherido se despega de la superficie de los áridos. El agua y el bitumen despegado se eliminan y los áridos cubiertos con bitumen se dejan en reposo por 5 días sumergidos en agua.

Variación b. El bitumen con aditivo pero sin diluyente se envejece en capa de 3,8 mm de espesor, calentándolo a 163°C por 5 horas; después de enfriarlo, el bitumen se diluye y el efecto adhesivo se ensaya según el método 1.

Método 3. Según el método del Instituto de la Química Orgánica Industrial, la agitación se realiza debajo del agua y se evalúa el grado de desalojamiento del agua por el bitumen con aditivo, de la superficie de la roca. El ensayo se efectúa poniendo 100 g de los áridos, descritos en método 1, en una cápsula de porcelana con un diámetro de 18 cm y añadiendo 300 ml de agua a 80°C. Se le añaden 6 g del bitumen con aditivo y diluyente, calentado a 70°C, y el sistema se agita con una espátula de 2 cm de ancho por 5 minutos para que el bitumen se ponga en contacto directo con los ripios. Después de terminar la agitación, los ripios revestidos se dejan en reposo por 24 horas debajo del agua enfriada a temperatura ambiente. Luego se decanta el agua y el bitumen eventualmente despegado y los ripios se lavan 3 veces con 100 ml de agua rechazando siempre el bitumen despegado durante cada lavado.

Después de cada método de ensayo, se estima la superficie revestida por bitumen y el resultado se expresa directamente en porcentaje según la prescripción de la norma DIN 1995. Se aplica la evaluación por puntos, según la experiencia del Instituto Científico de la Construcción de Carreteras:

Revestimiento de 100 %	4 puntos
Superficie revestida, entre 90 y 99 %	3 puntos
Superficie revestida, entre 75 y 90 %	2 puntos
Superficie revestida, entre 50 y 75 %	1 punto
Superficie revestida, menos de 50 %	0 punto

Evaluación de las sustancias adhesivas

La evaluación de las sustancias adhesivas puede efectuarse por varios métodos, después de haber estimado la superficie revestida.

El Instituto Científico de la Construcción de Carreteras expresa la eficacia de las sustancias adhesivas por el término medio de los puntos obtenidos con la sustancia adhesiva en concentraciones de 0,05%; 0,1%; 0,2%; 0,5%; 1% y 2%. En la Tabla VII se ilustra la evaluación de ciertas sustancias adhesivas, a base del método anteriormente mencionado.

TABLA VII

EFICACIA DE CIERTAS SUSTANCIAS ADHESIVAS DE BASE AMINA. METODO DE EVALUACION DEL INSTITUTO CIENTIFICO DE LA CONSTRUCCION DE CARRETERAS

a) Bitumen de Nagylengyel, árido de cuarcita

Sustancia adhesiva	Ensayos según el método			
	2a	2b	3	Promedio
A	3,90	3,90	3,10	3,66
B	4,00	3,00	3,10	3,36
C	3,90	3,30	2,10	3,10
D	4,00	4,00	2,90	3,66
E	3,30	3,60	2,90	3,26
F	3,90	4,00	3,80	3,90
G	2,00	3,40	1,60	2,33
H	3,50	2,80	1,40	2,56
I	3,80	4,00	3,00	3,60
J	2,50	1,80	1,25	1,85
K	2,50	1,50	2,20	2,06
L	0,90	0,60	0,70	0,73

b) Bitumen de Nagylengyel, árido de caliza

Sustancia adhesiva	Ensayos según el método			
	2a	2b	3	Promedio
A	3,90	3,70	2,90	3,50
B	3,80	3,00	3,30	3,36
C	3,10	3,10	2,10	2,76
D	3,10	3,30	3,10	3,15
E	3,10	3,00	2,70	2,95
F	3,70	3,40	3,30	3,47
G	2,20	1,60	1,00	1,60
H	0,80	1,00	0,60	0,80
I	2,20	2,00	1,70	1,95
J	0	0	0	0
K	0	0	0	0
L	2,10	1,30	2,00	1,80

El Instituto de la Química Orgánica Industrial caracteriza la eficacia de una sustancia adhesiva por el porcentaje mínimo que resulta en un revestimiento de 100%. Al contrario del método del Instituto Científico de la Construcción de Carreteras, aquí las cifras menores significan una mayor eficacia y los valores mayores corresponden a una menor eficacia. La Tabla VIII ilustra la evaluación de las sustancias adhesivas ensayadas según el método del Instituto de la Química Orgánica Industrial.

TABLA VIII

EFICACIA DE CIERTAS SUSTANCIAS ADHESIVAS DE BASE AMINA.
METODO DE EVALUACION DEL INSTITUTO DE QUIMICA ORGANICA INDUSTRIAL
Bitumen de Nagylengyel, árido de cuarcita

Sustancia adhesiva	Ensayo según el método				Evaluación resumida
	1	2a	2b	3	
A	0,2	0,2	0,2	0,3	0,3
B	0,3	0,5	0,5	1,0	1,0
C	0,2	0,5	0,3	1,0	1,0
D	0,05	0,1	0,2	0,2	0,2
E	0,3	0,5	0,3	0,5	0,5
F	0,1	0,1	0,2	0,2	0,2
G	0,5	1,0	0,5	—	—
H	0,5	1,0	1,5	—	—
I	0,2	0,2	0,3	0,2	0,3
J	—	—	—	—	—
K	—	—	—	—	—
L	2,0	2,0	—	—	—

El método usado por el Soyuz DORNII (Instituto de Investigación de la Construcción de Carreteras de la Unión Soviética) caracteriza la eficacia de las sustancias adhesivas por la cantidad del azul de metileno adsorbida por la superficie disponible de la roca.

Analizando los datos de las Tablas VII y VIII se puede sacar una conclusión importante: ninguna de las sustancias adhesivas produce efectos máximos con respecto a todos los requisitos. Es probable que tal sustancia no se encuentre tampoco en el futuro debido a que los requisitos son en ciertos casos contradictorios entre sí. La solución del problema debe buscarse, por lo tanto, en la especialización.

RELACION ENTRE LA ESTRUCTURA Y LA EFICACIA

Relación entre la estructura y la eficacia de las sustancias adhesivas

Considerando los datos de la Tabla VII y los resultados analíticos se ve que existe una correlación entre los grupos estructurales y la eficacia de las sustancias adhesivas afines, y se puede concluir que los agentes del tipo alquil-propilendiamina y 2-alkil-imidazolina dan resultados similares y buenos, mientras que la eficacia de las amidas y de las polialkil-poliaminas alquilizadas en terciarias es significativamente inferior a la de los agentes anteriores. Debido al número reducido de las muestras, sólo podemos decir en forma condicional que parece existir entre la estructura y la actividad la correlación anotada en la Tabla IX.

TABLA IX

CORRELACION ENTRE LA ESTRUCTURA Y LA EFICACIA DE CIERTAS SUSTANCIAS ADHESIVAS

Estructura	Revestimiento según el método de DIN, %	Grado de eficacia
2-Alkil-imidazolinás	90	1-2
N-Alkil-propilendiaminas	90	1-2
Amidas de ácidos	70	3
Polialkil-poliaminas alquilizadas en terciarias	50	4

Sinergismo y antagonismo

Al mezclar compuestos pertenecientes a distintos grupos estructurales, pueden producirse efectos sinérgicos que favorecen la adhesión, pero en otros casos los componentes pueden ser antagónicos.

El sinergismo se presenta sólo raras veces. Entre las sustancias adhesivas ensayadas se observa un efecto sinérgico intenso en caso del agente *F*, porque éste resulta ser considerablemente más eficaz de lo que puede esperarse de la suma compensada de los efectos de sus componentes. Por encima del mejor valor de su grupo (90% según la evaluación por DIN), la sustancia *F* produce un revestimiento de 99%.

Efectos antagónicos se observaron en varios casos, primordialmente con las sustancias adhesivas que son mezclas de los compuestos pertenecientes a los grupos estructurales 1 y 3. En estos casos, el valor estimado de grupo, de 70% y 80% respectivamente, se reduce a 45%. Se observó un efecto antagónico con las sustan-

cias adhesivas B y E debido a las impurezas presentes.

CALCULOS ECONOMICOS

Puesto que la economía es un aspecto importante durante el uso, se hicieron también cálculos económicos en relación con la evaluación. Los resultados de nuestros cálculos no demostraron conformidad con la eficacia, hecho que justifica la publicación de los mismos.

Se consideró como condición mínima que en los cálculos económicos deben tomarse en cuenta sólo las sustancias adhesivas que son capaces de revestir completamente tanto la cuarcita como la caliza, efectuando el ensayo según la norma DIN 1995. Las sustancias adhesivas que no llenaron este prerrequisito fueron descartadas en los cálculos.

Se estudió además el costo de la sustancia adhesiva que debe ser añadida a una tonelada de bitumen para obtener un revestimiento de 100%. Los resultados relativos se encuentran en la Tabla X.

TABLA X

DATOS ECONOMICOS DE ALGUNAS SUSTANCIAS ADHESIVAS DE BASE AMINA

Sustancia adhesiva	Concentración recomendada por la fábrica %	Concentración necesaria según ensayos, %		Concentración práctica, %	Precio \$/t	Precio por tonelada del bitumen
		cuarcita	caliza			
B	0,5 - 1,5	0,5	1,5	1,5	995,-	14,92
C	0,5 - 1,5	0,5	1,5	1,5	670,-	10,05
D	0,5 - 1,0	0,05	0,3	0,3	636,-	1,90
E	1,0 - 1,5	0,3	1,5	1,5	882,-	12,33
F	0,1 - 0,3	0,1	0,2	0,2	750,-	1,40
I		0,2	2,0	2,0	1110,-	22,20
L		2,0	2,0	2,0	467,-	9,34

Se ve de los datos de la Tabla X que las amidas son las más económicas (aunque su eficacia no es óptima), las N-alkil-propilendiaminas son poco más costosas y el uso de las 2-alkil-imidazolininas es el más caro.

El sinergismo se demuestra favorable también en los aspectos económicos: la sustancia adhesiva F -a pesar de que pertenece al grupo de 2-alkil-imidazolininas- es más económico, debido al efecto sinérgico de sus componentes, que cualquiera de las otras sustancias adhesivas.

REFERENCIAS

1. HALBERG S. *Statens Väginstytut Meddelande*, N° 78, 7 (1950).
2. STUKE, B. Conferencia 4° Congreso Internacional sobre los Agentes de Actividad Superficial, Bruselas (1964).
3. BIKERMAN, J.J. *MIT Research Report*, N° R 64-3 (1964).
4. KOLBANOVSZKAJA, A.Sz. *Dokl. Akad. Nauk SzSzsR* 143, N° 5, 1159 (1962); 165, N° 2, 376 (1965).
5. DBP. 925.277.
6. DBP. 1.063.515.
7. USP. 2.886.458.
8. MNSZ. 150.822.
9. ARMOUR HESS CHEMICALS LTD. Armeens, Duomeens, Armacs, Duomacs (1968); Leeds.
10. TORÑQUIST, J. Conferencia 4° Congreso Internacional sobre los Agentes de Actividad Superficial, Bruselas (1964).
11. WALDMANN, E., y CHWALA, A. *Ber.* 74, 1763 (1941).
12. BAILLES, F., y PAQUOT, Ch. Conferencia 5° Congreso Internacional sobre los Agentes de Actividad Superficial, Barcelona (1968).
13. PORUBSZKY, I.; DOBOZY, O.K.; SIMON, M.; CSIZMADIA, M. y SZEBENYI, E. Conferencia 5° Congreso Internacional sobre los Agentes de Actividad Superficial, Barcelona (1968).
14. WOLFRAM, E., y TAR, I. *Efecto de las sustancias adhesivas sobre la adhesión de los bitúmenes a las rocas*. Instituto de Química y Tecnología Dispersiológica de la Universidad de Ciencias "Eötvös Lóránd" (1969).
15. GAESTEL, Ch. Conferencia 4° Congreso Internacional sobre los Agentes de Actividad Superficial, Bruselas (1964).
16. DOBOZY, O. Edición de SZVKI, N° 15, 20 (1967).

ADHESION OF BITUMEN TO SOME ROCKS

SUMMARY:

Some aspects of the adhesion of bitumen to different types of rocks are analysed, emphasizing the effect upon it of water presence in the interphase bitumen-rock.

Different classes of organic additions are compared regarding the degree of improvement they impart to adhesion. The testing methods and the criteria to evaluate the efficiency of the additions are described.