

# Estudio de la difusión de rejuvenecedor en betún por espectroscopia de infrarrojos

Además del impacto e interés ecológico y social, el reciclado de firmes es una operación de gran interés económico, y técnico. En los últimos años, debido al aumento tanto de la concienciación medioambiental como a la necesidad de optimizar los procesos productivos, se han diseñado distintos tipos de ligantes con rejuvenecedores con el fin de perfeccionar el reciclado de materiales envejecidos de los firmes devolviéndoles sus características originales perdidas.

En este trabajo se aborda el cálculo del coeficiente de difusión entre el rejuvenecedor y el betún mediante un método basado en la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR). El conocimiento de estos coeficientes permite evaluar, y en su caso, predecir el comportamiento de los rejuvenecedores en el betún.

**Palabras clave:** Reciclado de firmes, difusión, coeficiente, betún, rejuvenecedor, temperatura, espectroscopia, infrarrojo, ATR, FTIR, pavimento

Besides social and ecological interests, recycling asphalt pavements is an operation of great economic impact and technical interest. In the last years, due to increased environmental awareness and the need to optimize production processes, different types of binder rejuvenators have been designed in order to improve the performance of the recycled materials.

In this study, Fourier transform infrared spectroscopy by attenuated total reflectance (FTIR-ATR) has been applied to calculate the diffusion coefficient between bitumen and rejuvenator. The establishment of diffusion coefficients is crucial to better assess and predict the bitumen rejuvenation process.

**Keywords:** Recycling asphalt pavement, diffusion, coefficient, bitumen, rejuvenator, temperature, spectroscopy, infrared, ATR, FTIR, pavement

Verónica Contreras Ibáñez,  
contreras.ibanez.veronica@repsol.com  
Octavio Lucio Esperilla, olucioe@repsol.com  
Antonio Pérez Lepe, aperezlepe@repsol.com  
Luis Carlos Quintero Toscano, lcquintero@repsol.com

Dirección de Tecnología de Repsol

## 1. Introducción

Desde hace algunos años el reciclado y reutilización de materiales es uno de los aspectos que más interés despierta en ámbitos científicos debido a la creciente sensibilización social sobre la preservación del medio ambiente. Esta circunstancia ha hecho que cada vez sea más necesario el reciclado de los materiales envejecidos, entre ellos está el firme de carreteras que tiene un uso extensivo dentro de nuestra sociedad ac-

tual. Conscientes de la importancia económica, social y ambiental, Repsol ha desarrollado una gama de betunes con rejuvenecedores para optimizar la técnica de regeneración de capas de firme envejecidas.

El proceso por el cual se restaura la composición óptima del betún envejecido con betún con rejuvenecedor está influenciado fundamentalmente por los siguientes factores:

- Mezcla mecánica,
- Difusión y,
- Compatibilidad entre los distintos compuestos químicos del betún envejecido y del betún con rejuvenecedor.

La difusión puede ser definida como el mecanismo por el cual la materia es transportada por la materia. Los átomos de gases, líquidos y sólidos están en constante movimiento y se

## Estudio de la difusión de rejuvenecedor en betún por espectroscopia de infrarrojos

desplazan en el espacio tras un período de tiempo. En los gases, el movimiento de los átomos es relativamente veloz, tal efecto se puede apreciar por el rápido avance de los olores desprendidos al cocinar o el de las partículas de humo. En los líquidos, los átomos poseen un movimiento más lento, esto se pone en evidencia en el movimiento de las tintas que se disuelven en agua líquida. El transporte de masa en líquidos y sólidos se origina generalmente debido a una combinación de convección (movilización de fluido) y difusión. En los sólidos, estos movimientos atómicos quedan restringidos (no existe convección), debido a los enlaces que mantienen los átomos en las posiciones de equilibrio, por lo cual el único mecanismo de transporte de masa es la difusión. Sin embargo las vibraciones térmicas que tienen lugar en sólidos permiten que algunos átomos se muevan.

Desde el punto de vista macroscópico la difusión es un proceso que es función del tiempo, es decir la cantidad de elemento transportado dentro de otro depende de este parámetro, por lo que muchas veces es necesario conocer a qué velocidad se produce la transferencia de masa. Normalmente ésta velocidad se expresa como flujo de difusión, definido como la masa o número de átomos que difunden perpendicularmente a través de la unidad de área de un sólido por unidad de tiempo.

Para que exista estado estacionario es necesario que el flujo de difusión ( $J$ ) no cambie con el tiempo. Donde las concentraciones o presiones de las sustancias que difunden se mantienen constantes. Al representar la concentración  $C$  frente a la posición dentro del sólido ( $x$ ), la gráfica resultante se denomina perfil de concentraciones, siendo la pendiente de ésta gráfica el gradiente de concentraciones. Luego la expresión matemática de la difusión en estado estacionario en una dirección es relativamente sencilla, ya que el flujo es proporcional al gradiente de concentración:

$$J = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

siendo la constante de proporcionalidad  $D$  lo que se denomina coeficiente de difusión y se expresa en  $m^2/s$ . Esta ecuación es conocida como primera ley de Fick.

La mayoría de las situaciones prácticas de difusión son en estado no estacionario. En una zona determinada del sólido, el flujo de difusión y el gradiente varían con el tiempo, gene-

rando acumulación o agotamiento de las sustancias que difunden. En estas condiciones se utiliza la ecuación de derivadas parciales que se denomina segunda ley de Fick:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial (D \cdot \frac{\partial c}{\partial x})}{\partial x}$$

El conocimiento y control de procesos y mecanismos de difusión entre betún y rejuvenecedor permitirá el desarrollo de nuevos modelos y ecuaciones que mejoran y optimizan las técnicas de reciclado con betún con rejuvenecedores tanto en su faceta preventiva como reparadora.

En este trabajo se ha empleado la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR) para el cálculo del coeficiente de difusión entre el rejuvenecedor y el betún, en función de la temperatura y tiempo de contacto.

La técnica de espectroscopia de infrarrojo permite la identificación de los grupos funcionales de una sustancia. Esto es debido a que cuando una molécula absorbe radiación infrarroja, la vibración intramolecular con frecuencia igual a la de la radiación, aumenta en intensidad, lo que genera señales con frecuencias que corresponden a la vibración de un enlace específico. La región infrarroja se divide en tres regiones denominadas infrarrojo cercano (NIR), infrarrojo medio (MIR) e infrarrojo lejano (FIR). El espectrómetro de IR con transformada de Fourier permite la obtención de espectros de forma rápida, precisa y con relaciones señal/ruido elevadas.

El ATR (Reflexión Total Atenuada) es una técnica de medida espectroscópica, la cual se produce cuando una radiación infrarroja entra en un cristal ATR transmisor y de alto índice de refracción. El cristal está diseñado para permitir una reflexión interna total que crea una onda evanescente sobre la superficie del cristal. Esta onda se extiende a la muestra que se mantiene en contacto íntimo con el cristal, registrándose el espectro de infrarrojo del material a analizar. La Espectroscopia de Infrarrojo es una de las técnicas espectroscópicas más versátiles y de mayor aplicación en la caracterización e identificación de materiales, análisis de productos farmacéuticos y de síntesis, análisis de contaminantes, ciencia forense, biomedicina, agricultura y alimentación entre otros.

El objetivo de este estudio ha sido estudiar la difusión de un rejuvenecedor en un betún, para ello se ha partido del ex-

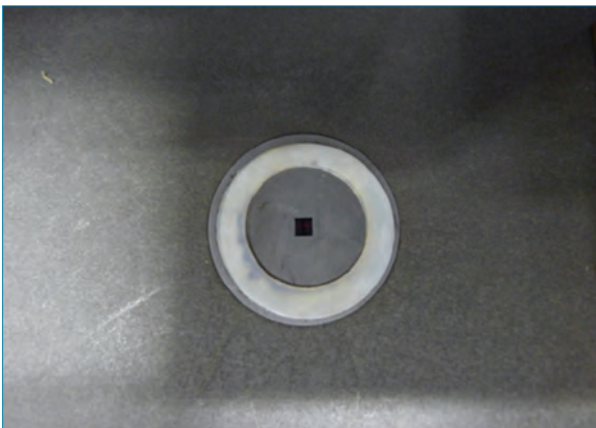
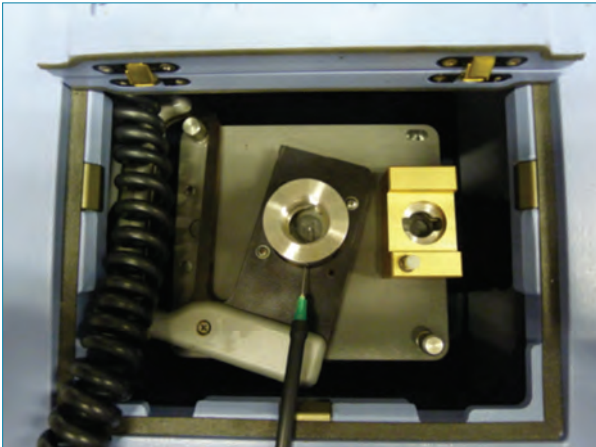


Figura 1. Detalle del equipo empleado de FTIR-ATR

perimento realizado por Robert Karlsson y Ulf Isacson "Application of FTIR-ATR to Characterization of Bitumen Rejuvenator Difusion".

En el experimento de Robert Karlsson y Ulf Isacson se utiliza un accesorio ATR horizontal con cristal de Seleniuro de Zinc (SeZn) de varios rebotes. El betún se coloca sobre el cristal de SeZn con galga de entre 500 a 200  $\mu\text{m}$  y sobre el betún se coloca un film de rejuvenecedor del mismo espesor con una nueva galga, manteniéndose a temperatura constante durante todo el proceso de difusión.

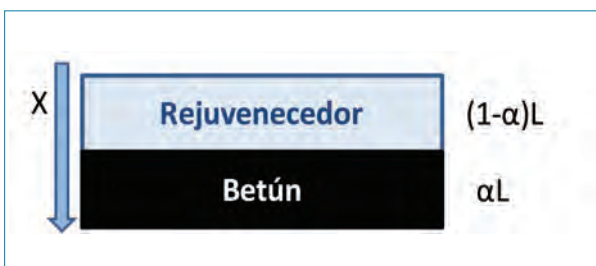


Figura 2. Esquema de la disposición de los materiales.

Para cada temperatura se calcula la constante de difusión en una gráfica de concentración (función de absorbancia de distintos picos del espectro IR obtenido frente al tiempo en segundos) considerando un sistema unidimensional que cumple la ley Fick resolviendo la siguiente ecuación en cada punto:

$$c(x,t) = (1-\alpha) \cdot c_0 - \frac{2c_0}{\pi} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\sin(\alpha n \pi)}{n} \cdot \cos\left[\frac{n \pi x}{L}\right] \cdot e^{-\left[\frac{n \pi}{L}\right]^2 D t}$$

Donde:

c: concentración en fracción molar:

c<sub>0</sub>: concentración inicial

α: fracción longitudinal

L: espesor

x: posición

t: tiempo

La temperatura ejerce una gran influencia en las constantes de difusión y por lo tanto en la velocidad a la que tiene lugar la difusión. Considerando que la influencia de la temperatura sigue una ecuación del tipo Arrhenius:

$$D(T) = D_0 e^{-\frac{k}{T}}$$

Si se toma logaritmo en la ecuación anterior:

$$\ln D(T) = \ln D_0 - k \cdot \frac{1}{T}$$

La expresión adquiere la forma de la ecuación de una recta:

$$y = mx + b$$

donde x es el logaritmo de la constante de difusión e y es el inverso de la temperatura en grados Kelvin (K).

## 2. Trabajo realizado

Se han realizado curvas de concentración del rejuvenecedor en el betún frente al tiempo a diferentes temperaturas y se ha estudiado la influencia de la temperatura en la constante de difusión.

## Estudio de la difusión de rejuvenecedor en betún por espectroscopia de infrarrojos

Inicialmente se emplearon celdas ATR de SeZn frente a los prismas de diamante (2 mm de lado y un solo rebote) de mayor uso en la actualidad. Las celdas de SeZn suelen tener un tamaño más grande, por lo que en los primeros experimentos se obtuvo una difusión imperfecta con valores poco fiables y no repetitivos. Esta circunstancia hizo que la experimentación se llevara cabo con prisma de diamante finalmente.

De todos los experimentos realizados, se ha constatado no sólo que la temperatura es crucial para el buen término del mismo, sino que también se necesita que tanto el betún como el rejuvenecedor estén desde el principio del experimento a la temperatura del ensayo. Además se ha comprobado que la correcta extensión de película tanto del betún como del rejuvenecedor es decisivo, ya que la medida de la galga se encuentra dentro de la ecuación a resolver.

### 3. Resultados

Las curvas obtenidas de concentración, como función de la absorbancia y el espesor de la galga frente al tiempo pueden ser observadas en la Figura 3.

Se muestran las curvas obtenidas a las distintas temperaturas a las que se ha realizado el ensayo: 30 °C, 60 °C, 80 °C y 100 °C.

Se deberían tener medidas constantes y paralelas al eje x, hasta que el rejuvenecedor no comienza a medirse, sin embargo aparecen como una deriva positiva fruto del ajuste de las temperaturas de todo el sistema provocando una tendencia ascendente de ajuste de temperaturas y otra descendente de la llegada del rejuvenecedor a la célula, provocando que el inicio aparente en las curvas quede retrasado con respecto al inicio real.

Se ha calculado tanto la constante de difusión como el cociente entre la superficie del diamante y el tiempo que tarda en recorrerlo completamente. Los resultados obtenidos fueron los que aparecen reflejados en la tabla de la página siguiente.

Representando el logaritmo de la constante de la difusión frente al inverso de la temperatura en grados Kelvin (K), se confirma que la constante de difusión está influenciada por la temperatura, siendo mayor cuanto mayor sea la temperatura.

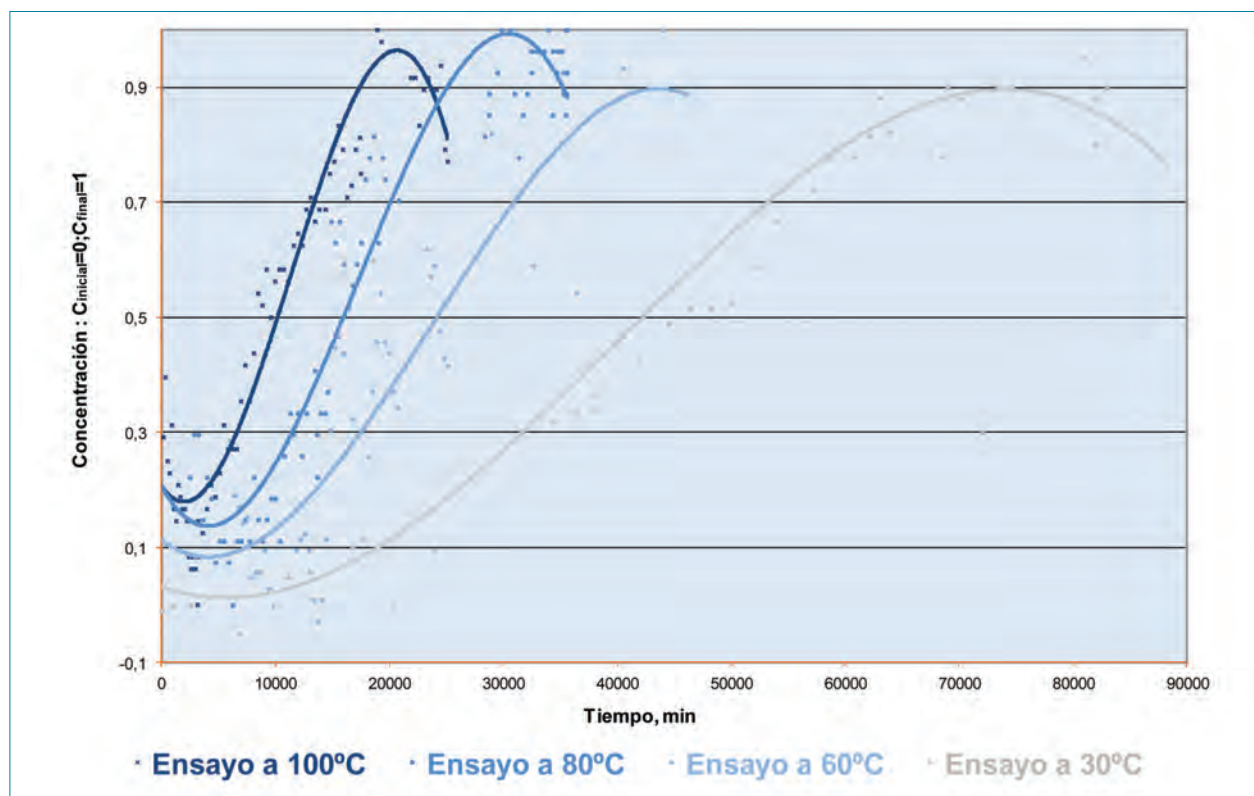


Figura 3. Difusión de Rejuvenecedor en betún por IR-ATR concentración frente a tiempo.

Tabla 1. Constante de difusión entre la superficie del diamante y el tiempo que tarda en recorrerlo.

Temperatura, °C	T (K)	1/T (1/K)	D (m <sup>2</sup> /s)	Ln (D)
30	303	0,00330033	7,00E-11	-23,383
60	333	0,003003	1,17E-10	-22,869
80	353	0,00283286	1,59E-10	-22,562
100	373	0,00268097	2,10E-10	-22,284

A continuación se muestra el gráfico obtenido (Gráfico 1), en el que además se encuentra representada la ecuación de la recta resultante:

Por tanto, se confirma que existe buena correlación entre la constante de difusión y la temperatura siendo posible el cálculo a partir de la ecuación de la recta de la línea de tendencia de las constantes de difusión a una temperatura dada.

#### 4. Conclusiones

1. Es posible medir la difusión del rejuvenecedor en el betún a temperatura ambiente. La temperatura ejerce una gran influencia en las constantes de difusión y por lo tanto, en la velocidad a la que tiene lugar la misma. La difu-

sión entre rejuvenecedor y betún es mayor cuanto mayor sea la temperatura.

2. Es posible el cálculo del coeficiente de difusión entre el rejuvenecedor y el betún mediante un método basado en la espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier con reflexión total atenuada (FTIR-ATR).
3. Debido a la influencia de la temperatura en la difusión, la experimentación requiere asegurar una temperatura constante durante todo el experimento, además de posibilitar un contacto uniforme y una temperatura inicial idéntica entre rejuvenecedor y betún desde el principio del ensayo.
4. El conocimiento y control de los procesos y mecanismos de difusión entre betún y rejuvenecedor permitirá el desarrollo de nuevos modelos y ecuaciones que mejoren y op-

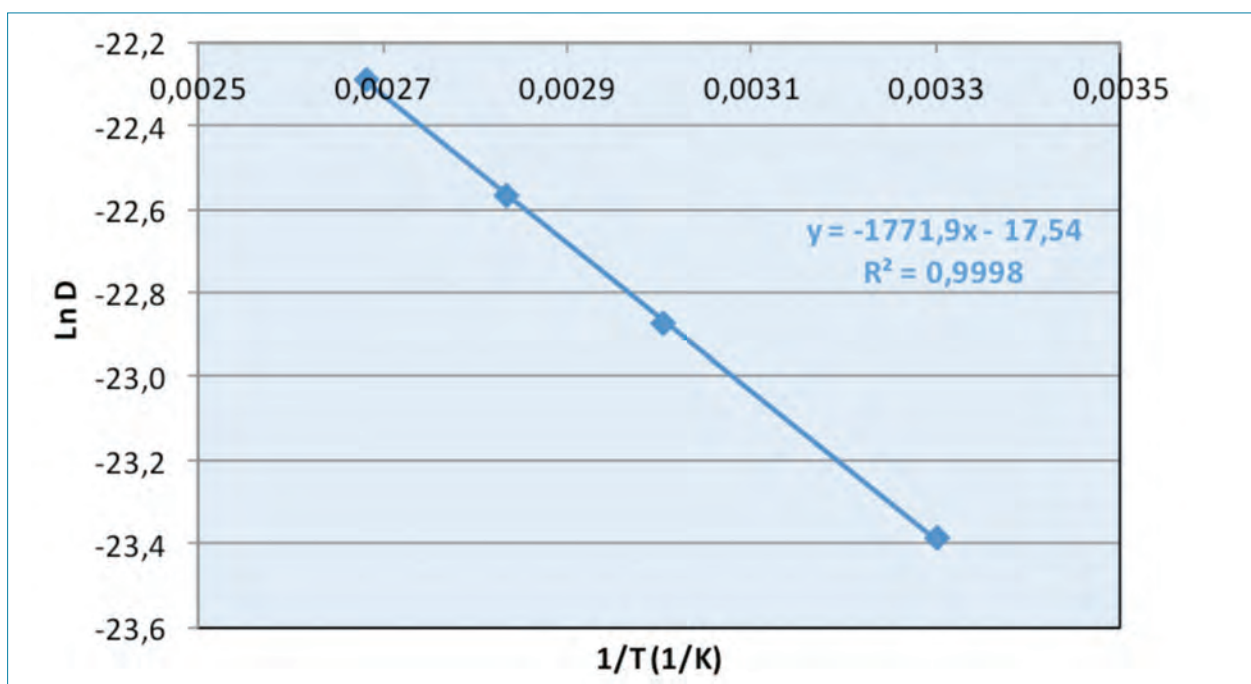


Gráfico 1. Influencia de la temperatura en la constante de difusión.

## Estudio de la difusión de rejuvenecedor en betún por espectroscopia de infrarrojos

timicen las técnicas de reciclado con betún con rejuvenecedores tanto en su faceta preventiva como reparadora.

5. El trabajo presentado desarrolla una herramienta analítico-matemática que permite estudiar y modelizar el diferente comportamiento de cada par betún/rejuvenecedor de una manera sencilla y práctica. La temperatura es un parámetro crítico en la difusión del par estudiado, aunque no el único en los fenómenos de difusión. El estudio de difusión requiere trabajar a varias temperaturas para poder extrapolar resultados cuando el betún se encuentre en su lugar de aplicación. Por tanto no puede definirse una temperatura genérica óptima para cada tipo de aplicación ya que depende del par implicado en cada una de ellas.

### 5. Referencias bibliográficas

- Isacson, U., Karlsson, R., 2003. Application of FTIR-ATR to Characterization of Bitumen Rejuvenator Diffusion. *Journal of Materials in Civil Engineering* March/April 2003:157-165.
- Huang, W., Lee, C., Milla, O., 2010. Morphology and Mobility Studies On Municipal Solid Waste Incineration Baghouse Ashes. *Journal of Environmental Engineering and Management*, 20(2): 127-131.
- Ekblad, J., Isacson, U. Karlsson, R., 2007 Rheological characterisation of bitumen diffusion. *Journal of Materials Science*, vol. 42: 101-108.
- SMITH, W.F., 1999, *Fundamentos de la Ciencia e Ingeniería de Materiales*. Mc GRAW-HILL / INTERAMERICANA DE ESPAÑA, S.A.
- Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, 2011 *Espectroscopia de IR/ATR*.
- Nishikida, K. Nishio, E., Hannah, R.W., 1995. *Selected Applications of modern FTIR techniques*, Gordon and Breach, New York.