

# Comparación de parámetros moleculares promedio indicativos de la estructura hidrocarbonada de betunes

C. OROZCO (\*); A. PÉREZ (\*); N. GONZÁLEZ (\*); F. CASTILLO (\*\*)

**RESUMEN** En este trabajo se estudian los valores de los parámetros promedios indicativos de la estructura hidrocarbonada, para las fracciones saturada, nafteno-aromática, aromático-polar y asfáltica en que se han subdividido tres betunes de destilación ordinaria. Los citados parámetros se han calculado a partir de datos espectroscópicos de IR/RMN-<sup>1</sup>H o RMN-<sup>1</sup>H/RMN-<sup>13</sup>C, utilizando distintas ecuaciones propuestas en la bibliografía. Se analizan también la concordancia o discrepancia de resultados y la mayor o menor fiabilidad de cada parámetro.

## COMPARISON OF AVERAGE MOLECULAR PARAMETERS INDICATIVE OF BITUMEN HYDROCARBON STRUCTURE

**ABSTRACT** This paper studies the values of the average molecular parameters indicative of the hydrocarbon structure for the saturated, naphthene-aromatic, polar-aromatic and asphaltic fractions into which three ordinary distillation bitumen have been subdivided. The mentioned parameters have been calculated from the spectroscopic data of IR/<sup>1</sup>H-NMR or <sup>1</sup>H-NMR/<sup>13</sup>C-NMR, using different equations suggested in the bibliography. The correlation or disagreement of the results is analysed, and the reality of each parameter.

**Palabras clave:** Betún; Parámetros moleculares; Espectroscopia IR y RMN.

## INTRODUCCIÓN

Como se ha comentado en trabajos anteriores (1), las propuestas realizadas por diversos autores para intentar establecer la estructura química de los diferentes componentes de los betunes han sido numerosas y no siempre concordantes. Todas ellas se basan en el cálculo de parámetros moleculares promedio indicativos de la estructura hidrocarbonada, pero existen diferencias derivadas fundamentalmente del uso de distintos tipos de espectroscopia cálculo de parámetros empleando datos de espectroscopia IR y RMN-<sup>1</sup>H o bien RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C, de las zonas de integración a distinguir en los espectros de RMN, y de la no coincidencia en las ecuaciones propuestas para la determinación de los diferentes parámetros.

Los autores que emplean espectros de RMN-<sup>1</sup>H e IR utilizan los datos espectrales de IR sólo para calcular las relaciones atómicas H/C en los carbonos alifáticos unidos a anillos aromáticos, en posiciones  $\alpha$  o distinta de  $\alpha$ . Sin embargo, dada la complejidad de los cálculos necesarios para estimar este parámetro con precisión, en la mayor parte de los casos optan por tomar para él un valor igual a 2, opción que hemos también escogido en este trabajo. La distinción de diferentes zonas de integración en los espectros de RMN es consecuencia del intento de establecer una diferenciación máxima entre diferentes tipos de hidrógenos o carbonos. Unos autores consideran interesante el intento, mientras

que otros prefieren obviarlo, y, en consecuencia, proponen ecuaciones diferentes para el cálculo de los parámetros.

Hemos calculado los parámetros para las fracciones saturada; nafteno-aromática, aromático-polar y asfáltica en que se han fraccionado tres betunes de destilación ordinaria, siguiendo las propuestas hechas por diversos autores, y analizamos las concordancias y diferencias derivadas de las mismas.

## EXPERIMENTAL

Los materiales empleados han sido tres betunes de destilación ordinaria de diferente penetración, denominados R (60/70), C (80/100) y CC (150/200) en función de la misma. Se han fraccionado en cuatro fracciones siguiendo el método Corbett (2). Se han determinado los pesos moleculares promedio de las mismas por cromatografía de alta resolución sobre geles permeables mediante un cromatógrafo de líquidos Hewlett-Packard, modelo HP 1090. Se ha realizado el análisis elemental con un microdeterminador Fisons modelo 1108, y se han registrado los espectros de IR en un espectrofotómetro Midac M FTIR modelo 1200, los espectros de RMN-<sup>1</sup>H en un espectrómetro R-24B de Hitachi-Perkin Elmer de 60 MHz y los de RMN-<sup>13</sup>C en dos espectrómetros Bruker de 80 MHz y 300 MHz. La integración de los espectros se ha realizado distinguiendo las zonas que a continuación se señalan:

### ESPECTROS DE RMN-<sup>1</sup>H

Se distinguen 4 zonas de integración:

$\delta = 0,50-1,05$  ppm  $H_t$ : protones de metilos terminales de cadenas alifáticas

(\*) E.U. Politécnica. Universidad de Burgos.

(\*\*) Laboratorio Central de Estructuras y Materiales del CEDEX (Ministerio de Fomento).

| PARÁMETRO                                                                     | Brown y Lachner                                                                   | Kossey y col.                                                                     | Clutter y col.                                                                   | Qian y col.                                                                       |
|-------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| AROMATICIDAD                                                                  | $I_a$ Naf. 0,26 0,26 0,26<br>Arm. 0,36 0,36 0,36<br>Asf. 0,48 0,51 0,51           | $I_a$ Naf. 0,28 0,28 0,28<br>Arm. 0,36 0,36 0,36<br>Asf. 0,48 0,51 0,51           | $I_a$ Naf. 0,34 0,33 0,30<br>Arm. 0,40 0,42 0,41<br>Asf. 0,54 0,56 0,56          | $I_a$ Naf. 0,36 0,36 0,26<br>Arm. 0,36 0,36 0,38<br>Asf. 0,48 0,51 0,51           |
| % EN PESO DE CARBONOS AROMÁTICOS                                              |                                                                                   |                                                                                   | $C_a$ Naf. 26,12 27,57 24,94<br>Arm. 32,07 34,32 32,63<br>Asf. 43,89 45,86 46,78 |                                                                                   |
| Nº DE CARBONOS AROMÁTICOS                                                     |                                                                                   |                                                                                   | $\#C_a$ Naf. 6,40 6,36 7,21<br>Arm. 19,70 45,70 45,52<br>Asf. 32,18 49,33 46,02  | $C_a$ Naf. 5,23 5,55 6,38<br>Arm. 16,00 41,13 42,11<br>Asf. 28,67 44,64 42,86     |
| % EN PESO DE CARBONOS AROMÁTICOS NO PUENTE                                    |                                                                                   |                                                                                   | $C_1$ Naf. 23,89 20,55 14,82<br>Arm. 13,74 19,12 15,26<br>Asf. 17,30 19,08 19,99 |                                                                                   |
| * Nº CARBONOS PERIFÉRICOS EN ANILLOS AROMÁTICOS CONDENSADOS                   |                                                                                   |                                                                                   | $\#C_1$ Naf. 5,44 4,74 4,29<br>Arm. 8,44 25,35 21,28<br>Asf. 12,65 20,53 20,53   | $C_1$ Naf. 5,75 4,91 4,44<br>Arm. 8,78 26,39 22,08<br>Asf. 13,60 22,04 22,31      |
| GRADO O % DE SUSTITUCIÓN DE ANILLOS AROMÁTICOS                                | $\alpha$ Naf. 0,61 0,60 0,72<br>Arm. 0,72 0,64 0,71<br>Asf. 0,73 0,65 0,64        | $\alpha$ Naf. 0,61 0,60 0,72<br>Arm. 0,72 0,64 0,71<br>Asf. 0,73 0,65 0,64        | %AS Naf. 56,81 57,82 69,77<br>Arm. 69,49 58,24 64,19<br>Asf. 68,92 60,01 59,52   | $\alpha$ Naf. 0,59 0,59 0,71<br>Arm. 0,70 0,60 0,65<br>Asf. 0,71 0,63 0,63        |
| Nº DE SUSTITUYENTES ALQUIL O Nº CARBONOS AROMÁTICOS SUSTITUIDOS               |                                                                                   |                                                                                   | $R_a$ Naf. 3,09 2,74 2,99<br>Arm. 5,86 14,76 13,66<br>Asf. 8,74 12,32 12,32      | $\alpha$ Naf. 3,37 2,91 3,14<br>Arm. 6,18 15,80 14,38<br>Asf. 9,86 13,83 14,00    |
| Nº DE CARBONOS POR CADENA LATERAL                                             |                                                                                   |                                                                                   | $e$ Naf. 4,04 4,78 5,65<br>Arm. 5,05 4,19 4,75<br>Asf. 3,13 3,12 2,90            | $i$ Naf. 4,04 4,78 5,64<br>Arm. 5,10 4,19 4,75<br>Asf. 3,13 3,12 2,90             |
| RELACIÓN ATÓMICA H/C EN ANILLOS AROMÁTICOS "HETEROCÁMICAMENTE" NO SUSTITUIDOS | $H_{ar}/C_{ar}$ Naf. 1,14 0,90 0,74<br>Arm. 0,58 0,71 0,63<br>Asf. 0,51 0,52 0,54 | $H_{ar}/C_{ar}$ Naf. 1,14 0,90 0,74<br>Arm. 0,58 0,71 0,63<br>Asf. 0,51 0,52 0,54 |                                                                                  | $H_{ar}/C_{ar}$ Naf. 1,09 0,88 0,70<br>Arm. 0,49 0,64 0,52<br>Asf. 0,48 0,49 0,52 |
| ÍNDICE DE CONDENSACIÓN                                                        |                                                                                   |                                                                                   |                                                                                  |                                                                                   |
| Nº DE ANILLOS AROMÁTICOS                                                      |                                                                                   |                                                                                   | $R_a$ Naf. 1,48 1,81 2,46<br>Arm. 6,63 11,08 13,12<br>Asf. 10,74 15,40 14,75     | $R_a$ Naf. 0,75 1,32 1,95<br>Arm. 5,61 8,37 11,06<br>Asf. 8,43 12,30 11,28        |

Naf. = Fracción Nafténico-Aromática

Arm. = Fracción Aromático-Polar

Asf. = Fracción Asfáltica

Cada columna para cada uno de los parámetros corresponde a los betunes B 60/70, C 80/100 y CC 150/200 respectivamente.

\* En las tablas de Dickinson y Qian y col., este parámetro recibe el nombre "Nº de Carbonos aromáticos no puente".

**TABLA 3.** Parámetros promedio, indicativos de la Estructura aromática, calculados empleando datos de espectroscopia de IR y RMN- $^1H$ , según ecuaciones propuestas por diversos autores para las fracciones nafténico-aromática, aromático-polar y asfáltica de los tres betunes.

Estas diferencias y la posible inexactitud del valor obtenido para este parámetro, quizá provenga de que en todos los casos es preciso emplear, en las ecuaciones propuestas para su cálculo, datos obtenidos a su vez de forma indirecta que, si arrastran desviaciones, pueden llegar a distorsionar mucho los resultados. Así, Clutter y col. (7) cuando utilizan datos de RMN- $^1H$ , emplean en su cálculo el grado o % de sustitución de anillos aromáticos no puente (%AS), o bien, si se decantan por los datos obtenidos de RMN- $^1H$  y RMN- $^{13}C$ , deben recurrir al número de átomos de carbono por cadena lateral, al igual que hace Dickinson (8). Qian y col. (4) lo obtienen por diferencia entre anillos totales y aromáticos pero empleando el número de C periféricos en núcleos aromáticos para obtener el valor del número de anillos aromáticos.

En la bibliografía (11) se hace también referencia a la distorsión que puede introducirse en la medida de este parámetro en el caso de que las fracciones en las que se calcula

contengan nitrógeno y/o azufre. Para corregirla, Knight (11) introduce una serie de modificaciones en las ecuaciones, modificaciones que sin embargo no son consideradas por autores posteriores.

Todas estas observaciones nos inducen a pensar que el valor calculado para este parámetro, cualquiera que sea el método empleado, no es demasiado fiable, lo que se ve corroborado por apreciaciones como las de Seshadri y col. (9) que lo cuestionaban también por obtener en muchos casos valores que no parecían razonables.

• El número total de carbonos nafténicos, calculado por Seshadri y col. (9) y Qian y col. (4), parece ser un parámetro más interesante que el anterior. Sin embargo, debemos indicar que este parámetro no parece adecuado para el caso de fracciones saturadas, pues en éstas se acepta de forma generalizada, la existencia de cadenas ramificadas en mayor o menor grado, con lo que los car-



## COMPARACIÓN DE PARÁMETROS MOLECULARES PROMEDIO INDICATIVOS DE LA ESTRUCTURA HIDROCARBONADA DE BETUNES

| PARÁMETRO                                                      | Quiter y col.                                                                                      | Dickson                                                                                                                | Seshadri y col.                                                                                                    | Glan y col.                                                                                                    |
|----------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Nº DE H ALIFÁTICOS                                             |                                                                                                    | $N_{H_{alif}}$ Sol. 99,49 118,39 108,92<br>Naf. 27,29 27,87 35,38<br>Arm. 62,67 99,09 135,60<br>Asf. 61,79 86,35 79,82 |                                                                                                                    | $H_a$ Sol. 99,52 118,16 108,92<br>Naf. 27,29 27,36 36,27<br>Arm. 62,67 132,44 136,61<br>Asf. 61,79 86,16 81,27 |
| % EN PESO DE C ALIFÁTICOS                                      |                                                                                                    |                                                                                                                        | $C_{alif}$ Sol. 22,33 19,37 19,10<br>Naf. 35,04 15,35 13,75<br>Arm. 12,29 12,47 9,50<br>Asf. 11,71 11,42 11,76     |                                                                                                                |
| Nº DE C ALIFÁTICOS DE CADENA RECTA                             |                                                                                                    |                                                                                                                        | $N_{C_{alif}}$ Sol. 12,95 13,46 12,11<br>Naf. 3,42 3,54 3,97<br>Arm. 7,55 16,50 13,25<br>Asf. 8,58 12,28 11,77     | $C_r$ Sol. 12,93 13,18 12,11<br>Naf. 3,42 3,54 3,97<br>Arm. 7,49 16,53 13,25<br>Asf. 8,58 12,28 11,77          |
| Nº TOTAL DE C SATURADOS                                        |                                                                                                    | $N_{C_{sat}}$ Sol. 49,75 60,10 54,57<br>Naf. 12,64 13,33 15,50<br>Arm. 26,58 51,29 53,05<br>Asf. 27,17 40,35 36,74     | $N_{C_{sat}}$ Sol. 49,74 60,10 54,57<br>Naf. 12,64 13,34 15,56<br>Arm. 26,77 54,96 53,44<br>Asf. 27,17 40,35 37,40 | $C_s$ Sol. 49,74 58,85 54,57<br>Naf. 12,63 13,35 15,56<br>Arm. 26,58 54,96 53,44<br>Asf. 27,16 40,35 37,40     |
| RELACIÓN ATÓMICA H/C EN C ALIFÁTICOS EN LOS ANILLOS AROMÁTICOS |                                                                                                    | $\alpha$ Naf. 2,16 2,08 2,28<br>Arm. 2,35 2,41 2,53<br>Asf. 2,27 2,14 2,17                                             |                                                                                                                    |                                                                                                                |
| RELACIÓN EN PESO C/H DEL TOTAL DE GRUPOS ALQUILIO              | $I$ Sol. 8,00 6,10 6,01<br>Naf. 5,56 5,75 5,26<br>Arm. 5,05 4,98 4,69<br>Asf. 5,27 5,62 5,52       | $I$ Sol. 5,99 6,10 6,01<br>Naf. 5,56 5,75 5,25<br>Arm. 5,11 4,98 4,69<br>Asf. 5,38 5,62 5,52                           |                                                                                                                    | $I$ Sol. 5,99 5,87 6,01<br>Naf. 5,55 5,75 5,26<br>Arm. 5,10 4,98 4,69<br>Asf. 5,27 5,62 5,52                   |
| % EN PESO DE C NAFTÉNICOS                                      |                                                                                                    |                                                                                                                        | $C_n$ Sol. 63,56 67,10 66,95<br>Naf. 40,51 42,43 40,08<br>Arm. 31,30 29,98 28,81<br>Asf. 25,35 26,09 24,96         |                                                                                                                |
| % DE CARBONOS NAFTÉNICOS                                       |                                                                                                    |                                                                                                                        | $NC$ Sol. 74,21 77,73 78,11<br>Naf. 48,78 50,21 48,11<br>Arm. 38,67 35,68 36,40<br>Asf. 31,17 32,00 30,70          |                                                                                                                |
| Nº TOTAL DE C NAFTÉNICOS                                       |                                                                                                    |                                                                                                                        | $N_{C_n}$ Sol. 36,81 40,64 42,46<br>Naf. 9,32 9,79 11,59<br>Arm. 19,22 38,43 40,19<br>Asf. 18,58 28,07 25,63       | $C_n$ Sol. 36,81 40,66 42,46<br>Naf. 9,21 9,80 11,59<br>Arm. 19,08 38,43 40,19<br>Asf. 18,58 28,07 25,63       |
| Nº DE ANILLOS NAFTÉNICOS                                       | $R_n$ Sol. 2,47 3,53 0,92<br>Naf. 1,54 0,81 -0,82<br>Arm. -2,38 -4,70 -9,23<br>Asf. 0,61 3,75 3,21 | $R_n$ Sol. 2,47 3,53 0,92<br>Naf. 0,55 0,81 -0,81<br>Arm. -2,05 -4,38 -9,17<br>Asf. 0,60 3,75 3,15                     |                                                                                                                    | $R_n$ Sol. 2,47 2,22 0,92<br>Naf. 0,55 0,81 -0,82<br>Arm. 2,05 -4,38 -9,17<br>Asf. 0,60 3,75 3,15              |
| Nº DE ANILLOS NAFTÉNICOS POR SUSTITUYENTE ALQUILIO             | $r$ Sol. 0,59 0,70 0,56<br>Naf. 0,18 0,29 -0,30<br>Arm. -0,46 -0,36 -0,82<br>Asf. 0,07 0,29 0,25   |                                                                                                                        |                                                                                                                    |                                                                                                                |

Sol. = Fracción Saturada  
Naf. = Fracción Nafténico-Aromático  
Arm. = Fracción Aromático-Polar  
Asf. = Fracción Asfáltico

Cada columna para cada uno de los parámetros corresponde a los betunes R 60/70, C 80/100 y CC 150/200 respectivamente.

**TABLA 4.** Parámetros promedio, indicativos de la Estructura nafténico-saturada, empleando datos de espectroscopia de RMN- $^{13}C$  y RMN- $^1H$ , según ecuaciones propuestas por diversos autores para las fracciones saturada, nafténico-aromático, aromático-polar y asfáltico de los tres betunes.

bonos alifáticos de cadenas hidrocarbonadas con un número relativamente alto de carbonos en posiciones relativas  $\alpha$  o  $\beta$  respecto a los mismos, darían sus señas en la zona 25-50 ppm que es precisamente la empleada por los autores mencionados para calcular el número de carbonos nafténicos. En nuestro caso, esta observación parece ser cierta pues en los valores calculados no sería compatible el número de carbonos nafténicos que las fracciones saturadas parecen poseer, con la fórmula molecular que corres-

ponde a las mismas. Esta observación viene avalada por estudios como el de Suryanarayana y col. (12) que indican la conveniencia de recurrir a espectroscopia de IR para determinar si los grupos ( $CH_3$ ), pertenecen a cadenas abiertas o cerradas, especialmente en determinados tipos de fracciones. Por tanto, creemos que para el caso de las fracciones saturadas de los betunes estudiados, el número de carbonos nafténicos obtenido debe tomarse más bien como un indicativo de longitud y ramificación de las cadenas.

COMPARACIÓN DE PARÁMETROS MOLECULARES PROMEDIO INDICATIVOS DE LA ESTRUCTURA HIDROCARBONADA DE BETUNES

| PARÁMETRO                                            | Quiter y col.                                                                             | Dickinson                                                                                              | Seshadri y col.                                                                                        | Qian y col.                                                                                          |
|------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| AROMATICIDAD                                         | I <sub>a</sub> Nof. 0,33 0,32 0,36<br>Arm. 0,46 0,49 0,52<br>Asf. 0,54 0,54 0,55          | C <sub>16</sub> Nof. 0,33 0,32 0,36<br>Arm. 0,46 0,49 0,52<br>Asf. 0,54 0,54 0,55                      | arC Nof. 0,33 0,32 0,36<br>Arm. 0,46 0,49 0,52<br>Asf. 0,54 0,54 0,55                                  | C <sub>16</sub> * Nof. 0,33 0,32 0,36<br>Arm. 0,46 0,49 0,52<br>Asf. 0,54 0,54 0,55                  |
| % EN PESO DE C AROMÁTICOS                            | C <sub>1</sub> Nof. 27,44 26,59 29,58<br>Arm. 37,02 39,51 40,84<br>Asf. 44,19 44,03 44,89 | C <sub>1</sub> Nof. 27,44 26,59 29,58<br>Arm. 37,02 39,51 40,84<br>Asf. 44,19 44,03 44,89              | C <sub>1</sub> Nof. 27,44 26,59 29,58<br>Arm. 37,01 39,51 40,84<br>Asf. 44,18 44,03 44,89              | C <sub>1</sub> % Nof. 27,44 26,59 29,58<br>Arm. 37,01 39,51 40,84<br>Asf. 44,18 44,03 44,89          |
| Nº DE CARBONOS AROMÁTICOS                            | #C <sub>1</sub> Nof. 6,24 6,14 8,55<br>Arm. 22,74 52,39 56,98<br>Asf. 32,40 47,37 46,09   | N <sub>1</sub> C <sub>16</sub> Nof. 6,24 6,14 8,55<br>Arm. 22,73 52,39 56,97<br>Asf. 31,93 47,37 46,08 | N <sub>1</sub> C <sub>16</sub> Nof. 6,14 6,13 8,55<br>Arm. 22,89 52,38 56,97<br>Asf. 32,49 47,36 46,08 | C <sub>16</sub> Nof. 6,24 6,13 8,55<br>Arm. 22,73 52,38 56,98<br>Asf. 32,92 47,37 46,08              |
| % EN PESO DE C AROMÁTICOS SUSTITUIDOS                | C <sub>2</sub> Nof. 13,74 12,08 9,53<br>Arm. 8,48 9,89 8,07<br>Asf. 11,82 12,04 12,55     | C <sub>2</sub> Nof. 13,74 12,08 9,49<br>Arm. 8,48 9,23 8,06<br>Asf. 11,82 12,04 12,32                  | C <sub>2</sub> Nof. 14,05 12,08 9,53<br>Arm. 8,48 9,89 8,06<br>Asf. 11,82 12,04 12,55                  | C <sub>2</sub> % Nof. 13,74 12,09 9,49<br>Arm. 8,48 9,23 8,07<br>Asf. 11,82 12,04 12,32              |
| % EN PESO DE C AROMÁTICOS NO SUSTITUIDOS             | C <sub>3</sub> Nof. 10,32 8,67 4,48<br>Arm. 4,24 7,98 5,46<br>Asf. 5,38 7,63 8,09         | C <sub>3</sub> Nof. 10,32 8,67 4,48<br>Arm. 4,24 7,98 5,46<br>Asf. 5,38 7,63 8,09                      | C <sub>3</sub> Nof. 13,41 12,74 14,33<br>Arm. 22,16 21,05 21,85<br>Asf. 24,21 24,46 25,78              | C <sub>3</sub> % Nof. 10,32 8,67 4,48<br>Arm. 4,24 7,98 5,46<br>Asf. 5,38 7,63 8,09                  |
| Nº DE C AROMÁTICOS NO SUSTITUIDOS                    |                                                                                           |                                                                                                        | N <sub>1</sub> C <sub>16</sub> Nof. 3,05 2,94 4,14<br>Arm. 13,61 27,91 30,47<br>Asf. 17,75 26,31 26,47 |                                                                                                      |
| % EN PESO DE C AROMÁTICOS NO PUENTE                  | C <sub>4</sub> Nof. 24,06 20,75 14,01<br>Arm. 12,72 17,88 13,53<br>Asf. 17,20 19,67 20,44 | C <sub>4</sub> Nof. 24,06 20,75 13,97<br>Arm. 12,72 17,22 13,52<br>Asf. 17,20 19,67 20,42              |                                                                                                        | C <sub>4</sub> % Nof. 24,06 12,31 13,97<br>Arm. 12,72 17,21 13,53<br>Asf. 17,20 19,67 20,41          |
| * Nº C PERIFÉRICOS EN ANILIOS AROMÁTICOS CONDENSADOS | #C <sub>1</sub> Nof. 5,47 4,79 4,03<br>Arm. 7,81 23,70 18,87<br>Asf. 12,62 21,16 21,19    | N <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Nof. 5,47 4,79 4,04<br>Arm. 7,81 22,82 18,87<br>Asf. 12,61 21,16 20,96   |                                                                                                        | C <sub>1</sub> Nof. 5,47 4,79 4,04<br>Arm. 7,80 22,82 18,87<br>Asf. 12,61 21,16 20,96                |
| % EN PESO DE C AROMÁTICOS CUATERNARIOS               |                                                                                           |                                                                                                        | C <sub>5</sub> Nof. 14,03 13,83 15,25<br>Arm. 15,12 18,46 18,99<br>Asf. 19,97 19,57 19,11              |                                                                                                      |
| Nº DE C AROMÁTICOS CUATERNARIOS                      |                                                                                           |                                                                                                        | N <sub>1</sub> C <sub>5</sub> Nof. 3,19 3,19 4,41<br>Arm. 9,29 24,47 26,30<br>Asf. 14,65 21,05 19,62   |                                                                                                      |
| GRADO O % DE SUSTITUCIÓN DE ANILIOS AROMÁTICOS       | %AS Nof. 57,11 58,23 68,03<br>Arm. 66,67 53,63 59,62<br>Asf. 68,74 61,21 60,80            | AS Nof. 57,10 58,23 67,94<br>Arm. 66,67 53,63 59,62<br>Asf. 68,73 61,21 60,36                          |                                                                                                        | AS% Nof. 57,10 58,23 67,94<br>Arm. 66,67 53,63 59,62<br>Asf. 68,73 61,21 60,36                       |
| Nº DE SUST. ALGUNO O Nº C AROMÁTICOS SUSTITUIDOS     | R <sub>1</sub> Nof. 3,13 2,79 2,76<br>Arm. 5,21 13,12 11,25<br>Asf. 8,67 12,95 12,88      | R <sub>1</sub> Nof. 3,12 2,79 2,74<br>Arm. 5,21 12,24 11,17<br>Asf. 8,67 12,95 12,65                   | N <sub>1</sub> C <sub>16</sub> Nof. 3,26 2,79 2,76<br>Arm. 5,21 13,12 11,25<br>Asf. 8,67 12,95 12,88   | n Nof. 3,12 2,79 2,74<br>Arm. 5,20 12,24 11,17<br>Asf. 8,67 12,95 12,65                              |
| Nº DE C POR CADENA LATERAL                           | n Nof. 4,04 4,78 5,65<br>Arm. 5,10 4,19 4,75<br>Asf. 3,13 3,12 2,90                       | n Nof. 4,04 4,78 5,65<br>Arm. 5,10 4,19 4,75<br>Asf. 3,13 3,11 2,90                                    | n Nof. 4,04 4,78 5,65<br>Arm. 5,10 4,19 4,75<br>Asf. 3,13 3,12 2,90                                    | l Nof. 4,04 4,78 5,65<br>Arm. 5,10 4,19 4,69<br>Asf. 3,13 3,12 2,90                                  |
| ÍNDICE DE CONDENSACIÓN                               |                                                                                           |                                                                                                        |                                                                                                        | C <sub>16</sub> /C <sub>1</sub> Nof. 0,87 0,78 0,47<br>Arm. 0,34 0,43 0,33<br>Asf. 12,69 11,05 10,16 |
| Nº DE C AROMÁTICOS CUATERNARIOS INTERNOS             |                                                                                           | Y Nof. 1,29 2,56 6,47<br>Arm. 13,11 12,74 25,23<br>Asf. 12,69 11,05 10,16                              |                                                                                                        | C <sub>16</sub> Nof. 1,29 2,56 6,47<br>Arm. 13,11 12,74 25,23<br>Asf. 12,69 11,05 10,16              |
| Nº DE ANILIOS AROMÁTICOS                             | R <sub>2</sub> Nof. 1,38 1,67 3,25<br>Arm. 8,46 15,34 20,05<br>Asf. 10,89 14,11 13,45     | R <sub>2</sub> Nof. 1,38 1,67 3,26<br>Arm. 8,46 15,78 20,05<br>Asf. 10,66 14,11 13,56                  | R <sub>2</sub> Nof. 0,96 1,20 1,85<br>Arm. 3,04 6,68 8,62<br>Asf. 3,99 5,05 4,37                       | R <sub>2</sub> Nof. 1,38 1,67 3,26<br>Arm. 8,46 15,78 20,05<br>Asf. 10,65 14,11 13,56                |

Nof. = Fracción Nafteo-Aromática

Arm. = Fracción Aromático-Polar

Asf. = Fracción Asfaltenica

Cada columna para cada uno de los parámetros corresponde a los betunes R 60/70, C 80/100 y CC 150/200

\* En los trabajos de Dickinson y Qian y col. este parámetro recibe el nombre de "Nº de Carbonos aromáticos no puente".

**TABLA 5.** Parámetros promedio, indicativos de la Estructura aromática, calculados empleando datos de espectroscopia de RMN-<sup>13</sup>C y RMN-<sup>1</sup>H, según ecuaciones propuestas por diversos autores para las fracciones nafteo-aromática, aromático-polar y asfaltenas de los tres betunes.



## PARÁMETROS REFERENTES A LA ESTRUCTURA AROMÁTICA

- La aromaticidad es un parámetro que proponen calcular todos los autores. Los valores obtenidos según sean las técnicas empleadas no coinciden. Siempre se obtienen valores más elevados si se emplea espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H/RMN-<sup>13</sup>C, desviándose en un 10-25% aproximadamente respecto a los deducidos utilizando IR/RMN-<sup>1</sup>H. Esta diferencia es lógica puesto que cuando se calcula empleando únicamente datos de espectroscopia de patrón hay que recurrir a ecuaciones en las que se introducen los parámetros  $x$  e  $y$ , que como hemos comentado anteriormente, muchos autores toman siempre iguales a 2, lo que puede introducir un margen de error. Al emplear datos de RMN-<sup>13</sup>C no existe este problema pues los valores se deducen directamente de la integración del espectro correspondiente.
- El número de C aromáticos coincide siempre si se utiliza espectroscopia de RMN-<sup>13</sup>C, lo que es lógico pues se obtiene directamente de la integración del correspondiente espectro. Con los datos de RMN-<sup>1</sup>H sólo Qian y col. (5) y Clutter y col. (7) proponen calcularlos, siendo los valores obtenidos por estos últimos mucho más cercanos a los derivados de RMN-<sup>13</sup>C. En cuanto a la distinción entre carbonos aromáticos sustituidos y no sustituidos, hay que hacer notar que todos los autores recurren a datos de RMN-<sup>1</sup>H, salvo Seshadri y col. (9), que intentan diferenciar en la zona de carbonos aromáticos del espectro de RMN-<sup>13</sup>C los átomos de C no sustituidos, indicando que son aquellos cuya señal aparece entre 100 y 125 ppm. Como podemos apreciar en la tabla 5, el hecho de hacer una u otra hipótesis conduce a resultados francamente diferentes, lo que puede llevarnos a cuestionar su conveniencia.
- El grado o % de sustitución de anillos aromáticos da valores muy semejantes cualesquiera que sean las ecuaciones empleadas, si bien en general los datos obtenidos son algo más elevados al emplear espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H. Los porcentajes de sustitución son elevados, superiores al 50%, cualquiera que sea la fracción estudiada.
- Los valores calculados para el número de anillos aromáticos discrepan mucho de unos autores a otros, al igual que ocurría con el número de anillos nafténicos. Entre los calculados por técnicas de RMN-<sup>1</sup>H y RMN-<sup>13</sup>C destacan especialmente los de Seshadri y col. (9) por ser muy inferiores a los obtenidos por los otros autores. Cuando se emplea sólo espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H los valores son también muy bajos, dándose el caso de que propuestas de los mismos autores como las de Qian y col. (4,5), conducen a valores muy distintos según empleen o no RMN-<sup>13</sup>C. Por tanto, al igual que indicábamos al comentar el número de anillos nafténicos, consideramos que este parámetro puede ser cuestionable.

- El índice de condensación ( $C_p/C_a$ ), tal como está definido, indicará un menor grado de condensación cuanto mayor sea. Siempre se obtienen valores más altos cuando se emplea espectroscopia de RMN-<sup>1</sup>H, pero en cualquier caso, independientemente del método empleado, se observa que la fracción nafteno-aromática tiene índices de condensación superiores a las fracciones de aromático-polares y asfaltenos. Algunos autores, cuando no tienen acceso a espectroscopia de RMN-<sup>13</sup>C emplean la relación atómica H/C en anillos aromáticos "hipotéticamente" no sustituidos ( $H_{ar}/C_{ar}$ ) (3,6); en estos casos los valores obtenidos son más altos, pero siguen la misma secuencia.

Como vemos, la comparación de los datos obtenidos permite comprobar que para un mismo parámetro se obtienen valores distintos dependiendo de las ecuaciones empleadas. Dadas estas desviaciones nos atrevemos a afirmar que ninguna de las ecuaciones propuestas puede establecer con toda certeza valores absolutos de los diferentes parámetros, sin embargo, todas ellas permiten hacer comparaciones entre distintos betunes o entre las diferentes fracciones de un mismo betún.

## AGRADECIMIENTOS

Expresamos nuestro agradecimiento a la Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT) por la financiación concedida al Proyecto de Investigación (MAT 90-0041-C02-01), del cual forma parte el presente trabajo.

## BIBLIOGRAFÍA

- (1) GONZÁLEZ M. N.; HERNÁNDEZ M. D.; OROZCO C.; PÉREZ A.; CASTILLO F., *Ingeniería Civil*, 93, 89, (1994).
- (2) NORMA ASTM D 4124.
- (3) BROWN J. K.; LADNER W. R., *Fuel*, 30, 87, (1960).
- (4) QIAN S. A.; ZHANG P. Z.; LI B. L., *Fuel*, 64, 1085, (1985).
- (5) QIAN S. A.; LI CH. L.; ZHANG P. Z., *Fuel*, 63, 268, (1984).
- (6) RAMSEY J. W.; McDONALD F. R.; PETERSEN J. C., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 6, 231, (1967).
- (7) CLUTTER D. R.; PETRAKIS L.; STENGER R. L.; JENSEN R. K., *Anal. Chem.*, 44, n° 8, 1395, (1972).
- (8) DICKINSON E. M., *Fuel*, 59, 290, (1980).
- (9) SESHADRI K. S.; ALBAUGH E. W.; BACHA J. D., *Fuel*, 61, 336, (1982).
- (10) HERNÁNDEZ M. D.; GONZÁLEZ N.; OROZCO C.; PÉREZ A.; CASTILLO F., *Ingeniería Civil*, 101, 59, (1996).
- (11) KNIGHT S. A., *Chem. Ind.*, 11, 1920, (1967).
- (12) SURYANARAYANA I.; RAO K. V., and Col., *Fuel*, 69, 1546, (1990).

## Premio Acueducto de Segovia

*Obra Civil y Medioambiente  
1ª Convocatoria, 1998*

El premio Acueducto de Segovia pretende reconocer las obras de ingeniería civil mejor integradas en su entorno y más respetuosas, en su concepción y realización, con el medioambiente.

Podrán optar a este Premio Nacional todas las obras civiles construidas y finalizadas en España entre el 1 de enero de 1993 y el 31 de diciembre de 1997.



COLEGIO DE INGENIEROS DE CAMINOS,  
CANALES Y PUERTOS

**Bases:** En la sede del Colegio  
Almagro, 42  
28010 Madrid  
Tlf.: (91) 308 19 88  
Fax: (91) 308 39 32  
<http://caminos.recol.es>

**Plazo entrega de  
las candidaturas:**

Hasta las 13:00 horas  
del 15 de Abril de 1998