

**UNIVERSIDAD DE COSTA RICA**

**SEDE DE OCCIDENTE**

**PRÁCTICA DIRIGIDA PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
LICENCIATURA EN LABORATORISTA QUÍMICO**

**MÉTODO PARA CUANTIFICAR V, Ni, Zn Y Fe EN MUESTRAS DE ASFALTO  
ORIGINAL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

**JOCSELINE MARÍA HIDALGO PORRAS**

**2017**

## **Dedicatoria**

Este trabajo está dedicado primeramente a mi esposo Diego Guerrero Oviedo, quien siempre ha estado a mi lado apoyándome de forma incondicional, y a mis hijos Jose Daniel Guerrero Hidalgo y Mariángel Guerrero Hidalgo, quienes han sentido la ausencia de su mamá en casa por el sacrificio de sacar una Licenciatura.

## **Agradecimientos**

Mi gratitud profunda es a Dios ante todo por darme la energía, la salud y la vida para llevar a cabo este proyecto.

A mi esposo Diego Guerrero Oviedo, porque fue mi guía, profesor y crítico en este trabajo, un apoyo incondicional.

A mis hijos Jose Daniel Guerrero Hidalgo y Mariángel Guerrero Hidalgo por aceptar y comprender el tiempo que no estuve con ellos mientras estuve ocupada en los estudios.

Al personal del Lanamme UCR, en especial a la Ing. Vivian Bonilla Mora que me dio instrucciones básicas para llevar a cabo este proyecto y fue una compañía en el laboratorio.

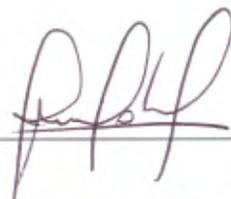
De igual forma a la Ing. Ellen Rodríguez, quien me permitió desarrollar esta investigación en esta entidad. Y al Bach. Jorge Salazar Delgado que de una u otra forma me brindó su ayuda para resolver algunos problemas técnicos presentados durante el desarrollo de este proyecto.

A los profesores de la carrera por la ayuda y la guía durante todo este tiempo donde me fui formando profesionalmente.

**PRÁCTICA DIRIGIDA PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
LICENCIATURA EN LABORATORISTA QUÍMICO**

**MÉTODO PARA CUANTIFICAR V, Ni, Zn Y Fe EN MUESTRAS DE ASFALTO  
ORIGINAL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA**

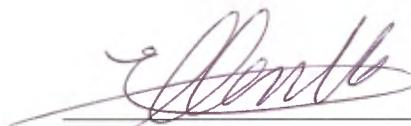
Máster John Diego Bolaños Alfaro  
Presidente del Tribunal



Máster Esteban Pérez López  
Miembro del Tribunal



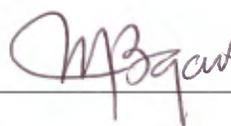
Lic. Ellen Rodríguez Castro  
Director/Asesor



M.Sc. Alejandra Baldi Sevilla  
Lector



Lic. Marvin Bogantes Jiménez  
Lector



Jocseline María Hidalgo Porras

## Índice de contenido

Resumen.....	xv
Nomenclatura.....	xvii
1. Justificación.....	21
1.1 Objetivos.....	25
1.1.1 Objetivo general.....	25
1.1.2 Objetivos específicos.....	25
2. Antecedentes.....	26
3. Marco teórico.....	32
3.1 El asfalto.....	32
3.1.1 La mezcla asfáltica.....	37
3.1.2 Ligantes asfálticos.....	37
3.1.3 Agregado.....	38
3.1.4 Usos del asfalto.....	39
3.1.5 Rendimiento en pavimento.....	39
3.1.6 Tipos de asfalto en Costa Rica.....	40
3.1.6.1 Asfalto AC-30.....	40
3.1.6.2 Uso de asfalto en Costa Rica.....	41

3.1.6.3 Precauciones de manejo del asfalto .....	42
3.1.7 Técnicas de análisis en asfaltos .....	43
3.1.7.1 Pruebas de caracterización del Asfalto AC-30 .....	43
3.2 Espectroscopia atómica.....	46
3.2.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAA) .....	46
3.2.2 Preparación de muestras para ser medidas en EAA .....	49
3.2.2.1 Técnicas de preparación de muestras para ser medidas en EAA.....	49
3.2.2.1.1 <i>Dilución</i> .....	50
3.2.2.1.2 <i>Digestión ácida</i> .....	51
3.2.2.1.3 <i>Descomposición húmeda</i> .....	53
3.2.2.1.4 <i>Digestión por microondas</i> .....	54
3.2.2.1.5 <i>Incineración o calcinación</i> .....	55
4. Marco metodológico.....	56
4.1 Procedimiento para el tratamiento de asfalto AC-30 para la cuantificación de metales en EAA en llama .....	57
4.1.1 Procedimiento de homogenización del asfalto AC-30.....	57
4.1.2 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por horno de microondas para la medición de metales en EAA .....	58

4.1.2.1 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por horno de microondas según fabricante del equipo .....	58
4.1.2.2 Procedimiento para digestión de asfalto AC.30 por multietapas en horno de microondas.....	59
4.1.3 Calcinación de muestras de asfalto AC-30.....	61
4.1.4 Disolución de muestra de asfalto AC-30 en solvente orgánico <i>mineral spirits</i> ...	62
4.1.4.1 Disolución de muestras de asfalto AC-30 pesadas directamente en balones aforados.....	62
4.1.4.2 Disolución de muestra de asfalto AC-30 pesada directamente en beakers y trasvasada cuantitativamente a balones aforados.....	63
4.2 Establecimiento de parámetros instrumentales en el equipo de AA para la detección de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 .....	63
4.3 Medición de la concentración de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por medio de absorción atómica en llama .....	68
4.4 Confiabilidad del método para la cuantificación de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA.....	72
4.4.1 Repetibilidad en las mediciones .....	72
4.4.1.1 <i>Desviación estándar (<math>\sigma</math>. S)</i> .....	73
4.4.1.2 <i>Coeficiente de Variación (CV) o Desviación estándar relativa (DER)</i> .....	73

4.4.2 Exactitud en las mediciones .....	74
4.4.3 Evaluación del sistema .....	75
5. Limitaciones y oportunidades.....	76
6. Resultados y discusión .....	78
6.1 Procedimiento para el tratamiento de asfalto AC-30 para la cuantificación de metales en EAA en llama .....	78
6.1.1 Procedimiento de homogenización de asfalto AC-30 .....	78
6.1.2 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por horno de microondas para la medición de metales en EAA .....	79
6.1.2.1 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por horno de microondas según fabricante del equipo .....	79
6.1.2.2 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por multietapas en horno de microondas.....	80
6.1.3 Calcinación de muestras de asfalto AC-30.....	82
6.1.4 Disolución de muestra de asfalto AC-30 en solvente orgánico <i>mineral spirits</i> ...	84
6.1.4.1 Disolución de muestras de asfalto AC-30 pesadas directamente en balones aforados.....	84
6.1.4.2 Disolución de muestra de asfalto AC-30 pesada directamente en beakers y trasvasada cuantitativamente a balones aforados.....	86

6.1.4.3	Parámetros para verificar una dilución adecuada de muestra de asfalto AC-30 en solvente de mineral spirits.....	87
6.1.4.3.1	<i>Conteo de partículas</i> .....	87
6.1.4.3.2	<i>Filtración</i> .....	89
6.1.4.3.3	<i>Apariencia visible</i> .....	89
6.2	Establecimiento de parámetros instrumentales en el equipo de AA para la detección de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 .....	93
6.3	Medición de la concentración de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por medio de absorción atómica en llama .....	97
6.4	Confiabilidad del método para la cuantificación de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA.....	104
6.4.1	Repetibilidad en las mediciones .....	104
6.4.2	Exactitud en las mediciones .....	106
6.4.3	Evaluación del sistema .....	110
7.	Conclusiones.....	112
8.	Recomendaciones .....	114
9.	Referencias bibliográficas .....	117
10.	Anexos .....	126

## Índice de Cuadros

Cuadro 1. Propiedades físicas y químicas del asfalto AC-30.....	45
Cuadro 2. Disolventes comúnmente usados como diluyentes en EAA.....	51
Cuadro 3. Rampa de temperatura en un horno de microondas para la digestión de asfalto AC-30.....	59
Cuadro 4. Procedimiento multietapas en horno de microondas para la digestión de muestras con alto contenido orgánico.....	60
Cuadro 5. Rampa de temperatura en mufla para digestión de muestras de asfalto AC-30. .	61
Cuadro 6. Condiciones del equipo de AA para medir V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30.....	65
Cuadro 7. Condiciones de la lámpara de cátodo hueco para medir V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA .....	66
Cuadro 8. Condiciones de la llama para medir V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA.....	68
Cuadro 9. Medición de cantidad y tamaño de partículas en una muestra de asfalto AC-30 diluida por medio de un contador de partículas. ....	88
Cuadro 10. Comparación de métodos para disolución de muestra de asfalto AC-30 para la determinación de metales por EAA.....	92
Cuadro 11. Alineación del quemador de titanio del equipo de AA para medición de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30.....	93

Cuadro 12. Máximas absorbancias y energías obtenidas durante la optimización de las condiciones instrumentales del equipo AA para la lectura de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30.....	96
Cuadro 13. Absorbancias de los estándares o patrones de la curva de calibración de Ni. ...	97
Cuadro 14. Cálculo de la ecuación $y = m x + b$ para la curva de calibración de Ni.....	98
Cuadro 15. Resultados de la $\sigma$ , S y del CV o DER obtenidos de la medición de la concentración de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA .....	105
Cuadro 16. Tabla de curva de calibración para medir Ni en muestras de asfalto AC-30..	138
Cuadro 17. Tabla de curva de calibración para medir V en muestras de asfalto AC-30....	138
Cuadro 18. Tabla de curva de calibración para medir Zn en muestras de asfalto AC-30. .	139
Cuadro 19. Tabla de curva de calibración para medir Fe en muestras de asfalto AC-30...	139
Cuadro 20. Determinación de la concentración de Ni en muestras de asfalto AC-30, desviación estándar ( $\sigma$ . S) y coeficiente de variación (CV) de sus mediciones. ....	140
Cuadro 21. Determinación de la concentración de V en muestras de asfalto AC-30, desviación estándar ( $\sigma$ . S) y coeficiente de variación (CV) de sus mediciones. ....	141
Cuadro 22. Determinación de la concentración de Zn en muestras de asfalto AC-30, desviación estándar ( $\sigma$ . S) y coeficiente de variación (CV) de sus mediciones. ....	142
Cuadro 23. Determinación de la concentración de Fe en muestras de asfalto AC-30, desviación estándar ( $\sigma$ . S) y coeficiente de variación (CV) de sus mediciones. ....	143
Cuadro 24. Porcentajes de recuperación en la determinación de Ni en muestras de asfalto AC-30.....	144

Cuadro 25. Porcentajes de recuperación en la determinación de V en muestras de asfalto AC-30.....	145
Cuadro 26. Porcentajes de recuperación en la determinación de Zn en muestras de asfalto AC-30.....	146
Cuadro 27. Porcentajes de recuperación en la determinación de Fe en muestras de asfalto AC-30.....	147
Cuadro 28. Resultado de evaluación del sistema con un patrón como muestra en la determinación del Ni en muestras de asfalto AC-30. ....	148
Cuadro 29. Resultado de evaluación del sistema con un patrón como muestra en la determinación del V en muestras de asfalto AC-30. ....	148
Cuadro 30. Resultado de evaluación del sistema con un patrón como muestra en la determinación del Zn en muestras de asfalto AC-30.....	149
Cuadro 31. Resultado de evaluación del sistema con un patrón como muestra en la determinación del Fe en muestras de asfalto AC-30. ....	149

## Índice de Figuras

Figura 1: Composición del asfalto. ....	32
Figura 2: Piridina contenida en asfaltos. ....	34
Figura 3: Porfirina contenida en asfaltos. ....	35
Figura 4: Horno para calentamiento de muestras de asfalto en el Lanamme UCR. ....	58
Figura 5: Espectrofotómetro de absorción atómica. ....	64
Figura 6: Carta de linealidad del haz de luz para EAA. ....	67
Figura 7: Patrones de calibración en <i>mineral spirits</i> y en matriz de asfalto AC-30 para la medición de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto por EAA ....	71
Figura 8: Punto hilo del asfalto AC-30 después de su calentamiento para la manipulación y pesaje. ....	79
Figura 9: Tubo y base de tubos de microondas destruidos por explosión con el procedimiento de CEM Service para la digestión de muestra de asfalto. ....	80
Figura 10: Papel filtro con partículas de muestra de asfalto AC-30 presentadas en el procedimiento A de digestión por multietapas por microondas. ....	81
Figura 11: Tubos de microondas destruidos por explosión en el procedimiento de multietapas para la digestión de muestras de asfalto AC-30. ....	82
Figura 12: Eliminación de vapores de la muestra de asfalto AC-30 por calentamiento con mechero Bunsen. ....	83
Figura 13: Muestreo de asfalto AC-30 en balones aforados. ....	85
Figura 14: Muestra de asfalto AC-30 diluida en <i>mineral spirits</i> . ....	86

Figura 15: Pastillas magnéticas y beakers manchados por una muestra de asfalto AC-30 diluida en <i>mineral spirits</i> . .....	87
Figura 16: Papel filtro de una muestra de asfalto diluida con <i>mineral spirits</i> . .....	89
Figura 17: Verificación visual de partículas de asfalto AC-30 en las paredes del balón aforado. ....	90
Figura 18: Partículas de asfalto AC-30 visibles, no disueltas en el solvente orgánico <i>mineral spirits</i> . ....	90
Figura 19: Curva de calibración a partir de patrones en solución matriz de asfalto AC-30 para medición de Ni en asfalto por EAA. ....	98
Figura 20: Curva de calibración a partir de patrones en solución matriz de asfalto AC-30 para medición de V en asfalto por EAA. ....	100
Figura 21: Curva de calibración a partir de patrones en <i>mineral spirits</i> para medición de Zn en asfalto AC-30 por EAA. ....	100
Figura 22: Curva de calibración a partir de patrones en <i>mineral spirits</i> para medición de Fe en asfalto AC-30 por EAA. ....	101
Figura 23: Resultados de coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) para la curva de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA. ....	102
Figura 24: Concentración promedio en ppm de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 diluidas en <i>mineral spirits</i> medidas por EAA. ....	103
Figura 25: Promedios del CV o DER obtenidos de la medición de la concentración de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA .....	106

Figura 26: Promedio de los porcentajes de recuperación al 80%, 100% y 120% de la concentración aproximada de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA .....108

Figura 27. Diferencia de los porcentajes de recuperación respecto al 100% en las mediciones de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por medio de EAA. ....109

Figura 28: Porcentaje de recuperación en un estándar de calibración tratado como muestra en las mediciones de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por medio de EAA. ..110

## Resumen

El propósito de este proyecto fue desarrollar un método para la cuantificación de metales (V, Ni, Zn y Fe) contenidos en muestras de asfalto original AC-30. Para ello fue necesario llevar a cabo procedimientos de tratamiento de muestra previos a su detección en espectroscopia de absorción atómica. Se realizaron pruebas de tratamiento de muestras mediante digestión ácida en horno de microondas, cuyos resultados fueron la explosión de los tubos de microondas y pérdida de muestra. El tratamiento por calcinación es una opción viable para metales que requieran cantidades de muestras pequeñas, ya que la eliminación de los vapores se complica con muestras cercanas a 1 g. La dilución con solvente orgánico es un método que permitió la dilución de muestras de asfalto hasta de 2 g sin pérdida de muestra.

La optimización del método de detección de cada metal se llevó a cabo buscando los parámetros instrumentales adecuados para cada metal, luego de optimizar el equipo con la mayor absorbancia posible para lograr la alineación tanto del quemador como de la lámpara de cátodo hueco y la lámpara de deuterio; además de la optimización de la llama y del flujo del nebulizador. Las concentraciones para la muestra de asfalto AC-30 en mg/kg de cada metal bajo la técnica de absorción atómica fueron para el Ni 70 ppm, V 330 ppm, Zn 24 ppm y para el Fe 10 ppm. Estos resultados presentaron una desviación estándar relativa inferior al 1% y porcentajes de recuperación de 99,17% para Ni, 100,30% V, 92,26% Zn y 97,72% Fe.

**Palabras clave:** Asfalto, porfirinas, absorción atómica, metales, espectroscopia.

## Abstract

The purpose of this project was to develop a method for metals quantification (V, Ni, Zn and Fe) contained in samples of original asphalt. In order to achieve these, it was necessary to perform some sample treatment procedures prior to its detection in atomic absorption spectroscopy. Sample treatment tests were performed by acid digestion in a microwave oven, which resulted in the explosion of microwave tubes and loss of sample. Calcination treatment is a viable option for metals that require small sample amounts since the removal of the vapors is complicated by samples of 1 g. Dilution with organic solvent is a method that allowed the dilution of asphalt samples up to 2 g without loss of sample.

The optimization of the detection method was achieved by searching for the appropriate instrumental parameters for each metal, then optimizing the absorbance of the sample by aligning of both, the burner and the hollow cathode lamp and the deuterium lamp; in addition to the optimization of the flame and the flow of the nebulizer. Concentrations for the sample of AC-30 in mg / kg of each metal under the atomic absorption technique were for Ni 70 ppm, V 330 ppm, Zn 24 ppm and for Fe 10 ppm. These results showed a relative standard deviation of less than 1% and recovery rates of 99.17% for Ni, 100.30% V, 92.26% Zn and 97.72% Fe.

**Key words:** Asphalt, porphyrins, atomic absorption, metals, spectroscopy.

## Nomenclatura

%	Porcentaje
°C / °F	Grados Celsius / Grados Fahrenheit
AA	Absorción atómica
AAA-1	Asfalto líquido con revestimiento anticorrosivo
AAFS	Espectroscopia de absorción atómica por llama
AASHTO	American Association of State Highway and Transportation Officials (Asociación Americana de Oficiales de Autopista Estatal y Transportación)
Abs	Absorbancia
Ag	Plata
Al	Aluminio
As	Arsénico
ASTM	American Society for Testing and Materials (Sociedad Americana para Pruebas y Materiales)
Au	Oro
B	Boro
Ba	Bario
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	Acetileno
Cd	Cadmio
cm	Centímetros
Cn	Concentración
CONAVI	Consejo Nacional de Vialidad
Cr	Cromo
cSt	Centistoke
Cu	Cobre
CV	Coefficiente de variación
D <sub>2</sub>	Deuterio
DER	Desviación estándar relativa

EAA	Espectroscopia de absorción atómica
Fe	Hierro
g	Gramos
GAM	Gran Área Metropolitana
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Peróxido de hidrógeno
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Ácido sulfúrico
HCl	Ácido clorhídrico
HClO <sub>4</sub>	Ácido perclórico
HF	Ácido fluorhídrico
Hg	Mercurio
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
ICP-MS	Plasma inductivamente acoplado con espectrometría de masas
ICP-OES	Espectrometría de emisión atómica con plasma inductivamente acoplado.
INAA	Análisis por activación neutrónica
km	Kilómetros
kPa	Kilo pascales
L	Litro
Lanamme	Laboratorio de materiales y modelos estructurales
LMS	Límite superior
LMI	Límite inferior
M	Molar
m <sup>3</sup>	Metros cúbicos
mA	Miliamperios
MAE	Microwave assisted extraction (Extracción asistida por microondas)
Mg	Magnesio
mg	Miligramo
MIBK	Metil isobutil cetona
min	Minutos
ml	Mililitro

mm	Milímetros
mm: ss	Minutos: segundos
mm <sup>2</sup>	Milímetros cuadrados
Mn	Manganeso
MOPT	Ministerio de Obras Públicas y Transportes
N	Nitrógeno
N <sub>2</sub> O	Óxido nitroso
ng	Nanogramos
Ni	Níquel
nm	Nanómetros
No	Número
NO <sub>x</sub>	Óxidos de nitrógeno
O	Oxígeno
-OH	Hidroxilo
Pa	Pascales
Pb	Plomo
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
psi	Libra por pulgada cuadrada
Pt	Platino
PTFE	Politerafluoroetileno
RECOPE	Refinería Costarricense de Petróleo.
rpm	Revoluciones por minuto
RSD	Desviación típica relativa
RTCA	Reglamento técnico centroamericano
S	Azufre
s	Segundos
Sb	Antimonio
SBR	Estireno-Butadieno-Caucho

SBS	Estireno-Butadieno-Estireno
Se	Selenio
SEM	Microscopio de barrido de electrones
Sn	Estaño
Sr	Estroncio
Te	Telurio
UAP	Ultra alta pureza
UCR	Universidad de Costa Rica
USA	Estados Unidos
V	Vanadio
Vol	Volumen
W	Watt. El vatio (watt), equivalente a 1 Joule/segundo
Zn	Zinc
μg	Microgramos
σ, S	Desviación estándar

## **1. Justificación**

En Costa Rica la red vial total abarca una longitud cercana a los 40 000 km, de la cual alrededor de 7600 km pertenecen a la red vial nacional; de ellos solo 5000 km están pavimentados, incluyendo 120 km que corresponden a la GAM. La red vial cantonal cubre 32000 km, donde las rutas pavimentadas se aproximan a los 5000 km. Del total de la red vial nacional pavimentada, solo 5268 km son evaluados en todo el territorio (Fondo de Preinversión del Ministerio de Planificación Nacional y Política, 2011) (Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, 2014).

Según se establece en el artículo 5 de la Ley No. 8114 sobre la Simplificación y Eficiencia Tributaria, el ente fiscalizador de la evaluación bienal del estado de la red vial nacional pavimentada en el país es el Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica (Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, 2009), que es un laboratorio nacional especializado en la investigación aplicada, la docencia y la transferencia tecnológica en el campo de la protección de la infraestructura civil, vial y líneas vitales. Esta es una entidad académica de investigación adscrita a la Escuela de Ingeniería Civil de la Universidad de Costa Rica (UCR), fundada en la década de los cincuenta (Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales, 2015).

El Lanamme UCR lleva a cabo diferentes ensayos físicos, químicos, de clasificación de asfaltos, de emulsiones asfálticas y asfaltos rebajados según el Reglamento Técnico

Centroamericano (RTCA 75.01.22047), con el fin de determinar la calidad de los materiales utilizados en los procesos de mantenimiento, rehabilitación o reconstrucción de carreteras en el país (Salazar-Delgado, 2011).

En el sexto informe de Evaluación de la Red Vial Nacional Pavimentada de Costa Rica, que corresponde a los años 2014 y 2015, el Lanamme UCR analizó que de los 5268 km que se evaluaron, las capacidades funcionales de 216 km están en buen estado, poco más de 1332 km se encuentran en condición regular y más de 3243 km presentan condiciones deficientes o muy deficientes (Rojas, 2015). Esto representa más del 60% de la red vial nacional en mal estado, lo que se traduce a altos costos y bajas velocidades de operación vehicular para los usuarios, altos niveles de congestión y de contaminación ambiental (Unidad de Gestión y Evaluación de la Red Vial Nacional, 2015).

Este laboratorio está en una búsqueda constante de mejorar las condiciones de uso del asfalto, para lo cual realiza estudios a este y a los materiales que se mezclan con el mismo, para mejorar sus propiedades.

El proceso que más afecta a un pavimento es la oxidación. Un pavimento oxidado puede ser demasiado suave, lo que provoca que se ahuelle o se deforme, o por el contrario, puede ser demasiado rígido o frágil y quedar sujeto a grietas, ya sea en virtud de la carga de tráfico o bajo estrés térmico (Robertson, Branthaver, Plancher, Duvall, Ensley *et al.*, 1991).

Los componentes del asfalto son muy variables incluso unos de otros, y su aplicación también es distinta, ya que la durabilidad de la vía depende de varios factores a considerar como la humedad ambiental, la carga y frecuencia vehicular, además de cambios drásticos de temperatura. El uso de aditivos y el proceso de mezclado son factores que

juegan un papel importante para el diseño de la vía (Salazar-Delgado, comunicación personal, 18/04/2016).

Entre los análisis que se realizan para determinar las condiciones del estado del pavimento, no se han incluido aún estudios para relacionar la concentración de los metales contenidos en el asfalto con el rendimiento del mismo en el pavimento, ni cómo esta variable afecta la oxidación del mismo. Es probable que el nivel de concentración de los metales en ppm pueda relacionarse con el rendimiento del asfalto en el pavimento, ya que algunos metales podrían actuar como catalíticos del proceso de oxidación en el asfalto.

Entre los proyectos de investigación que actualmente realiza el Lanamme UCR está cuantificar la concentración de los metales contenidos en muestras de asfalto que fueron detectados cualitativamente por análisis de Rayos X por fluorescencia en un SEM (Salazar-Delgado, comunicación personal, 25/4/2016). Es importante la determinación cuantitativa en ppm de V, Ni, Zn y Fe contenidos en muestras de asfalto original, ya que fueron los metales que presentaron mayor intensidad en los análisis de Rayos X. La medición de la concentración de estos metales se puede realizar mediante la espectroscopia de absorción atómica que es una de las técnicas de análisis más empleadas para la determinación de más de 60 elementos y que pueden ser determinados incluso en el rango de  $\mu\text{g}$  a  $\text{ng}$ . Además, es una técnica que es aplicada a una gran variedad de tipos de muestras como son aguas, muestras geológicas, orgánicas, metales y aleaciones, petróleo y sus subproductos. La espectroscopia de absorción atómica presenta ventajas como su especificidad, sensibilidad y facilidad de operación (Razmilic, 1994). En el Lanamme UCR este equipo está disponible

para ser utilizado en este proyecto ya que se usa únicamente para análisis de cementos, pero con poca frecuencia.

La cuantificación de V, Ni, Zn y Fe en muestras asfálticas podrían utilizarse en estudios posteriores para medir el efecto catalizador de los mismos en la oxidación del asfalto. Esto permitiría hacer mejoras en los ligantes asfálticos con el fin de aumentar la resistencia del asfalto original a los efectos perjudiciales del endurecimiento por envejecimiento oxidativo al mejorar su rendimiento, con ello se fortalecería la infraestructura civil y vial principalmente. De la misma forma se podría someter este método analítico a un proceso de pruebas adecuadas y documentadas que permitan dar cumplimiento a las especificaciones y atributos de calidad, lo cual demuestra que el método es apropiado para los propósitos requeridos (García y Melgar, 2011).

## **1.1 Objetivos**

### **1.1.1 Objetivo general**

Desarrollar un método por la técnica de espectroscopia de absorción atómica en llama para medir la concentración de V, Ni, Zn y Fe contenidos en muestras de asfalto original.

### **1.1.2 Objetivos específicos**

- Proponer un procedimiento para el tratamiento de muestras asfálticas para ser medidas en el equipo de absorción atómica en llama.
- Establecer los parámetros de alineación de la lámpara, posición del quemador y perfiles de la llama, para optimizar la respuesta del equipo.
- Medir la concentración de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por medio de absorción atómica en llama.

## 2. Antecedentes

El uso de técnicas analíticas para la cuantificación de metales contenidos en productos derivados del petróleo (aceites lubricantes, combustibles, etc.) ha sido muy común a lo largo del tiempo, sobre todo en la determinación de metales pesados. Las técnicas de análisis de cuantificación de metales se han utilizado en diversas matrices donde los metales están presentes y para diversos intereses, como se menciona a continuación.

Algunos autores estudiaron que complejos de vanadio y níquel en porfirinas, que están naturalmente presentes en el petróleo, parecían ser inactivos en la promoción de la oxidación (Petersen, 2009). Sin embargo, otros autores estudiaron los efectos del vanadio contenido en las porfirinas e indicaron que este promovía la oxidación de asfalto, medida por la formación de cetona; pero que otros asfaltos no se oxidaban ya que podían contener  $Mn^{+2}$ , que son antioxidantes activos para hidrocarburos de petróleo. Estos científicos concluyen que la oxidación no es una simple función de la concentración de vanadio en porfirina, sino que además puede verse influenciada por la agregación molecular que implica la porfirina y por las diferencias en la estructura molecular de porfirina (Branthaver, Nazir, Petersen, Dorrence y Ryan, 1984).

En otro estudio, un asfalto se mezcló con un quelato de vanadio que es conocido por promover fuertemente la oxidación en asfaltos. Para disminuir la oxidación se neutralizó con la adición de cal que es conocida para inhibir el envejecimiento oxidativo de pavimento. La cal actúa por supresión de la actividad catalítica de compuestos de vanadio

de origen natural que se producen en casi todos los asfaltos (Johansson, Branthaver y Robertson, 1996).

En 1997 se determinó un método de digestión húmeda para el análisis de trazas de níquel y vanadio en el asfalto. La muestra se pesa y se mezcla con ácido nítrico y peróxido de hidrógeno durante 3 horas. Luego los iones de Ni y V solubles se separan por filtración, para luego medir las concentraciones de Ni y V por ICP-OES. El análisis completo que involucra la digestión, filtración y medición consume 4 horas y por lo tanto proporciona una medida rápida del asfalto envejecido. Se realizaron cálculos de la desviación estándar y del coeficiente de variación por el triplicado de cada uno de los ocho asfaltos analizados (Bishara, 1997).

Muchos de los asfaltos comerciales usados en la pavimentación no contienen cantidades importantes de sales de metales contaminantes que pueda presentar un problema de oxidación catalítica, sin embargo, algunos otros asfaltos contienen cantidades significativas de vanadio de origen natural, que puede ser un catalizador activo para la oxidación de hidrocarburos (Petersen, 2009). Las cantidades típicas de vanadio que se pueden encontrar en el asfalto va desde cero hasta aproximadamente 1300 ppm (Petersen, 2009).

Por otro lado, según menciona Petersen (2009), autores como Santucci señalan que se hicieron evaluaciones a los ditiocarbamatos de zinc en estudios de envejecimiento de laboratorio. Oliver también realizó pruebas de campo por 10 años a estos materiales como antioxidantes en las juntas de asfalto pulverizadas. Ambos estudios de laboratorio y de

campo mostraron que los ditiocarbamatos eran capaces de reducir sustancialmente el endurecimiento de asfalto.

En la literatura se pueden encontrar diferentes análisis de técnicas de espectrometría realizadas a derivados del petróleo o al crudo mismo. Así por ejemplo en el año 2012 se realizó un estudio de recuperación de vanadio y níquel en un crudo pesado por ICP-OES. Para el tratamiento de las muestras, estas se calcinaron y digirieron con ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) en recipientes de PTFE colocados en una carcasa de acero inoxidable tipo autoclave. En el procedimiento se adicionó una cantidad de los metales directamente a las alícuotas, donde el rendimiento fue de un 98% para V y 102% para Ni. Para la recuperación de asfaltenos y maltenos se obtuvieron valores entre 98% y 99%, se demuestra así que las pérdidas de los analitos fueron mínimas aplicando el procedimiento de adición. La precisión del método que fue expresada como desviación estándar relativa (DER), dio como resultado un dato que no superó el 3% (Campos, Rivas, Sánchez, Cáceres, Bravo *et al.*, 2012), lo que significa que los resultados son aceptables.

Los estudios de determinación de metales en el asfalto se han desarrollado para investigaciones enfocadas en medir el grado de contaminación que generan los metales que se desprenden de las vías o caminos de alto volumen de tráfico. Esto debido a que se han detectado elevadas concentraciones de metales, donde los usuarios de las vías y aquellos que viven en ambientes cercanos son los que están potencialmente expuestos (Mejía, Pinzón y González, 2013).

Un ejemplo de contaminación derivada por los metales contenidos en asfalto se llevó a cabo para identificar los niveles y fuentes de contaminación por metales pesados en

el polvo de los caminos de las zonas de tráfico alto en una ciudad industrial en Corea. Este estudio utilizó un tratamiento de muestras por digestión con agua regia y comparó las concentraciones de Cd, Cu, Pb, Zn y Ni por medio de la espectroscopia de absorción atómica. Los resultados indicaron que los niveles de contaminación de los metales pesados en el polvo del camino eran dependientes del volumen de tráfico, la dispersión atmosférica, las emisiones industriales, la frecuencia de uso del freno y los vehículos que vienen a una parada completa. Los estudios revelaron que el concreto de la carretera tenía más altos niveles de contaminación por metales pesados que el asfalto de la carretera (Duong y Lee, 2011).

En el año 2013 se realizó un estudio del comportamiento de la concentración de metales pesados asociados con el sedimento acumulado sobre superficies viales en dos lugares: Torrelavega-España y Soacha-Colombia. Se tomaron dos tipos de muestras: la aspirada directamente de la carretera y la recolectada tras un barrido en la misma. La concentración de metales (Pb, Zn, Cu, Cr, Cd y Ba) se determinó por medio de espectrometría de absorción atómica de llama y de ICP-MS. Los resultados de este estudio indicaron que las mayores concentraciones de elementos metálicos se presentaron en la ciudad de Torrelavega, en donde la concentración de Pb, Zn, Cu y Cd fueron en promedio 2.06, 4.35, 2.38 y 47.3 ppm respectivamente. Los investigadores señalan que estas elevadas concentraciones estuvieron asociadas con factores como: una mayor acumulación de grasa, aceite lubricante de motor sobre la superficie, al mayor uso del sistema de frenado, desgaste de las llantas y del pavimento asfáltico por las operaciones de aparcamiento (Mejías *et al.*, 2013).

En el año 2015 se aplicó una técnica instrumental de análisis por activación neutrónica (INAA) para determinar el contenido elemental en trazas contenidos en asfalto. Este método requiere la irradiación del material con neutrones que transforman los elementos en isótopos radiactivos. Se analizaron 13 betunes modificados. El vanadio, níquel y cobalto estaban presentes en todos los betunes, y el V y Ni fueron los más abundantes entre todos los elementos estudiados detectados en 11 muestras de betunes. El vanadio fue el metal con la concentración más alta, de 60 a 835 ppm. El siguiente elemento más abundante fue el níquel, presente en concentraciones de 25 a 135 ppm. El hierro está comúnmente presente en concentraciones inferiores a 50 ppm, pero hay tipos de betunes que tienen concentraciones de 250 ppm, como hay otros que no contienen ninguna cantidad detectable de hierro.

El zinc, por su parte, está presente en todo el betún, excepto en el tipo AAA-1. Su concentración varía de 1 a 15 ppm, pero en la mayoría de los casos es inferior a 2 ppm. El cromo estuvo presente en concentraciones de 0,3 a 3 ppm en 7 bitúmenes, pero hay otros que no presentaron Cr. El cobalto estuvo presente a bajas concentraciones (de 0.15 a 1 ppm). El contenido total de trazas de metales, especialmente la suma de los metales más abundantes (vanadio y níquel), se correlaciona bien con la cantidad de azufre y asfaltenos de los mismos bitúmenes (Nahar, Schmets, Scarpas, y Schmets, 2015).

En Costa Rica, el Lanamme UCR analizó diferentes tipos de aditivos como los polímeros tipo SBR (Estireno-Butadieno-Caucho) de consistencia líquida y los copolímeros tipo SBS (Estireno-Butadieno-Estireno) que son sólidos. Esto con el fin de mejorar sus condiciones físicas y químicas y evitar que una mezcla asfáltica se fisure, se deforme o que

existan desprendimientos. Se midieron sus propiedades reológicas, lo cual dio como resultado que el asfalto modificado con el SBS(A) es el que presenta mejores condiciones seguido por los polímeros SBS(B) y SBR(C). El asfalto sin modificar (AC-30) es el que presenta, de acuerdo con este parámetro, mayor susceptibilidad a deformarse (Arrieta, Delgado, y Villegas, 2011). Este tipo de asfalto AC-30 es precisamente el que se aplica para la construcción de carreras en nuestro país, puesto que solo se usa un tipo de asfalto, sin importar si la zona presenta altas o bajas temperaturas, si hay o no precipitaciones, o si tiene alto o bajo tránsito. La limitación de tener solo una calidad de esta mezcla empieza en la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE) que importa al país solo asfalto tipo AC-30. Según el criterio de varios expertos, es aquí donde empieza el problema de la calidad y estado de las carreteras del país, pues para cada zona se debe seleccionar un tipo de asfalto diferente, de lo contrario este puede fallar (Herrera, 2014).

### 3. Marco teórico

#### 3.1 El asfalto

Robertson *et al.* (1991) definieron el asfalto de petróleo como un residuo de destilación al vacío que se obtiene a partir de numerosas reservas de petróleo, es un fluido de alto punto de ebullición. El asfalto es un componente natural de la mayor parte de los petróleos, a este también le es llamado ligante (Cortés-Vargas, 2012), bitumen o betún (Nahar *et al.*, 2015).

El asfalto tiene complejas composiciones químicas y físicas que normalmente varían con la fuente del petróleo crudo y se considera como dispersiones de partículas (asfaltenos) en un fluido de alto punto de ebullición formado por aceite y resina (Speight, 2014). Es decir, el asfalto es un contenido de asfaltenos, resinas y aceites, como se ilustra en la Figura 1.

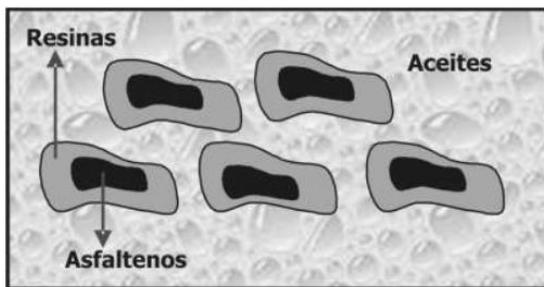


Figura 1: Composición del asfalto.

Fuente. Vásquez, I. (2010).

Los asfaltenos son estructuras complejas de compuestos aromáticos de color negro o marrón que contienen, además del carbón, otros elementos químicos tales como nitrógeno, azufre y oxígeno, en general, son compuestos polares de alto peso molecular (Repsol, 2016). Su composición se basa en aproximadamente un 84% de carbón, 10% de hidrógeno, 1% de oxígeno y 5% en trazas de elementos como azufre, níquel, vanadio y hierro (Mexicano, Hernández, Gutiérrez, y Rangel, s.f.).

Las grandes moléculas de asfaltenos están rodeadas por compuestos aromáticos polares y no polares, suspendidas en aceites saturados, donde los saturados y aromáticos se pueden considerar como los medios de dispersión de los aromáticos polares, y son los responsables del comportamiento viscoelástico del asfalto a temperatura ambiente (Cárdenas y Fonseca, 2009).

En el caso de los asfaltenos, estos cumplen varias funciones, como por ejemplo proporcionan la dureza al asfalto, no intervienen directamente en la adherencia con los materiales pétreos, su presencia es fundamental en las propiedades mecánicas del asfalto. Mientras tanto las resinas son compuestos polares fuertemente adhesivos (Repsol, 2016), ellas dan las características cementantes o aglutinantes. Los aceites dan la consistencia necesaria para hacerlos trabajables, son líquidos poco viscosos, color claro, no adherentes y muy estables, pero los aceites generan la deformación del asfalto, por lo que un asfalto con alto contenido de aceite se comporta como un fluido viscoso (Huaman-Guerrero, 2011).

La masa principal de asfalto es un hidrocarburo que presenta una estructura química primaria que incluye anillos aromáticos, anillos cíclicos (aromáticos nafténicos), alifáticos (alcanos), cuyas moléculas contienen heteroátomos (O, N, S) que forman asociación entre

moléculas (inducen polaridad) e influyen en forma significativa en el comportamiento mecánico del asfalto, y metales (V, Ni, Fe) que tienen influencia sobre el envejecimiento y la huella dactilar del asfalto (Cárdenas y Fonseca, 2009, Cortés-Vargas, 2012), es decir, su caracterización química. Así por ejemplo el nitrógeno, en forma de una piridina, se muestra en la Figura 2. En menor proporción se encuentran en los asfaltos metales como el vanadio, hasta 2000 ppm y níquel hasta 200 ppm (Cortés-Vargas, 2012), que pueden formar porfirinas.

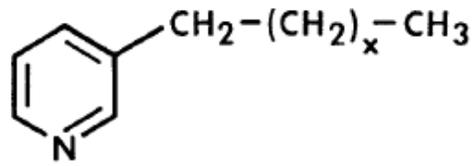


Figura 2: Piridina contenida en asfaltos.

Fuente. Robertson, R., Branthaver, J., Plancher, H., Duvall, J., Ensley, E., *et al.*, (1991).

El contenido de Ni y V se correlaciona fuertemente con el peso molecular del asfalto, y el índice de envejecimiento se correlaciona fuertemente con el contenido de Ni (Bishara, 1997). Las trazas de elementos y sus concentraciones juegan un papel importante en las propiedades químicas y físicas de los asfaltos, ya que la suma de los metales más abundantes (vanadio y níquel) se correlaciona con la cantidad de azufre y asfaltenos de los

mismos bitúmenes formando porfirinas (Nahar *et al.*, 2015). Un ejemplo se muestra por la Figura 3.

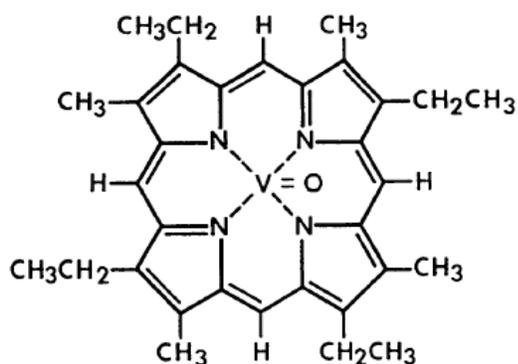


Figura 3: Porphirina contenida en asfaltos.

Fuente. Robertson, R., Branthaver, J., Plancher, H., Duvall, J., Ensley, E., *et al.*, (1991).

Además del V, Ni y Fe que están presentes a una concentración significativa en muchos bitúmenes, hay otros metales como magnesio, calcio, cromo, cobalto, zinc y molibdeno que están con frecuencia en cantidades más pequeñas que influyen en las interacciones moleculares dentro del material. La concentración de estos elementos y su asociación varían dependiendo de la fuente del betún. El conocimiento de estos elementos puede proporcionar información útil sobre el origen de la fuente de petróleo crudo o puede proporcionar una huella digital única del origen de un betún (Nahar *et al.*, 2015).

El asfalto es considerado un producto orgánico y natural, que está sujeto a oxidación química por reacción con el oxígeno atmosférico. Al estar compuesto por un número extremadamente grande de diversas moléculas químicamente orgánicas, los investigadores en química no han considerado seriamente los intentos de separar y determinar sus identidades moleculares individuales. Sin embargo, se han hecho avances considerables en el estudio de la composición de asfalto mediante la separación de los componentes y la caracterización basada en la reactividad y/o la polaridad de los distintos tipos moleculares presentes (Petersen, 2009). Al asfalto se le considera simplemente como un compuesto de dos fases, una polar y una no polar. Sus propiedades dependen de la compatibilidad y habilidad de los constituyentes para coexistir sin transformación de fase en el tiempo, también están influenciadas por el grado de aromaticidad (Cárdenas y Fonseca, 2009).

La polaridad es un importante contribuyente a las características de rendimiento, ya que materiales polares tienden a asociar fuertemente en una matriz. La matriz da carácter elástico al asfalto, mientras que fase continua no polar le da un componente viscoso. La fase no polar tiene la capacidad de disociar la estructura organizada, pero de nuevo, varía de un asfalto a otro. Cuando se eleva la temperatura, las asociaciones de moléculas disminuyen y el material se vuelve más disociado y por lo tanto menos viscoso. A medida que se reduce la temperatura ocurre lo contrario (Robertson *et al.*, 1991). Cárdenas y Fonseca (2009) consideran al asfalto un material viscoelástico porque exhibe características viscosas y elásticas simultáneamente, es decir que es un material de comportamiento intermedio entre el sólido de Hooke (elástico) y el líquido de Newton (viscoso).

### **3.1.1 La mezcla asfáltica**

La mezcla asfáltica para elaborar pavimento asfáltico es definida como un proceso que forma un material producto de la combinación y distribución de un ligante asfáltico, un agregado mineral y en algunos casos se utilizan modificantes o aditivos para el ligante o para el agregado. Las mezclas asfálticas se pueden clasificar en calientes o en frías (Chavarría, 2005), o también hay mezclas tibias (Baldi-Sevilla, comunicación personal, 30/5/2017). Su función es aglutinar los agregados de manera que haya impermeabilidad, trabazón en la estructura interna del agregado y durabilidad, es decir, resistencia al efecto por humedad y envejecimiento del ligante asfáltico (Chavarría, 2005).

Las modificaciones que se requieren en cada proyecto donde se utilizará la mezcla son logradas por medio de los aditivos que se le agregan a la misma, ya que estos aditivos pueden cambiar una o varias propiedades físico-mecánicas de la mezcla asfáltica (Chavarría, 2005).

### **3.1.2 Ligantes asfálticos**

Los ligantes asfálticos modificados son productos utilizados para superar las propiedades del asfalto original (Cárdenas y Fonseca, 2009). Los ligantes asfálticos poseen algunas cualidades como aglutinar las partículas en una masa cohesiva, son impermeables al agua, y restringen la permeabilidad del concreto asfáltico cuando ha sido apropiadamente densificado (Chavarría, 2005).

La función de los ligantes asfálticos es simplemente mejorar el desempeño del pavimento a largo plazo. Los modificadores afectan muchas propiedades de los ligantes; así

por ejemplo los modificadores intentan reducir la susceptibilidad a la temperatura, disminuir el endurecimiento por oxidación del cemento asfáltico y la susceptibilidad a la humedad de la mezcla asfáltica (Cárdenas y Fonseca, 2009).

### **3.1.3 Agregado**

El agregado, por su parte, forma un esqueleto pétreo que aporta resistencia y rigidez (Chavarría, 2005). Los agregados constituyen un factor determinante en la economía, durabilidad y estabilidad en las obras civiles, ya que ocupan un volumen muy importante. Por ejemplo, el volumen de los agregados en el concreto hidráulico es de un 65% a 85%, y en el pavimento asfáltico es del 92% al 96%. Los agregados naturales provienen de las rocas, las cuales ha pasado por un proceso de fragmentación natural, como la descomposición de las rocas por factores climáticos o atmosféricos, por abrasión o inclusive por procesos físico-mecánicos hechos por el hombre. Pero en estos casos conservan las propiedades físicas como densidad, porosidad, textura, resistencia al intemperismo y composición mineralógica de la roca madre (Gutiérrez, 2003).

Las fuentes de agregado que se utilizan en Costa Rica corresponden a material calizo. Los demás tipos de agregado son gravas de río de mineralogía compleja de diferentes ubicaciones geográficas de Costa Rica. Sin embargo, todas se pueden clasificar como materiales silíceos de formaciones ígneas que han sido sometidas a procesos sedimentarios (Moya, Delgado, Villegas, Salazar, Hajj *et al.*, s.f.).

### **3.1.4 Usos del asfalto**

El asfalto es utilizado como material de construcción bajo dos usos principales: en la pavimentación y para techos (en zonas frías), ya que sirve como componente de unión y de impermeabilización (Robertson *et al.*, 1991). En los trabajos de pavimentación, este material es muy usado en proyectos de infraestructura vial, esto principalmente debido a la facilidad de producción y colocación dentro de la estructura de un pavimento, además de que facilita las acciones de mantenimiento y rehabilitación (Chavarría, 2005).

Otros usos que tienen los asfaltos es que son usados como recubrimientos protectores para prevenir la corrosión de los metales; se utilizan en el revestimiento de canales de riego, embalses, presas y trabajos de protección, y como una base para el césped sintético (Gutiérrez, 2003).

### **3.1.5 Rendimiento en pavimento**

Un buen rendimiento del asfalto en el pavimento depende de sus propiedades en la mezcla (asfalto, ligantes y agregados), para cumplir funciones como resistencia al desplazamiento, a la fatiga, al deslizamiento, a la deformación plástica, impermeables, durables, grado adecuado de flexibilidad, con el fin de que aumente el desempeño, la durabilidad y la resistencia de la mezcla asfáltica (Cárdenas y Fonseca, 2009). Con ello se espera que la vida de servicio de un pavimento sea aceptable si su tiempo de fracaso supera los 10 años de servicio (Robertson *et al.*, 1991).

El envejecimiento afecta las propiedades mecánicas del asfalto, ya que se puede presentar por un lado un pavimento muy suave lo que provoca que se ahuelle y se deforme, o por otro lado un pavimento demasiado rígido y frágil, el cual está entonces sujeto a grietas, ya sea en virtud de la carga de tráfico o debido al bajo estrés térmico (Robertson *et al.*, 1991). Estos problemas normalmente se presentan como consecuencia de una inadecuada dosificación ligante-agregado, sus interacciones, el método y la temperatura de colocación, mezclado y compactación de la mezcla asfáltica (Cárdenas y Fonseca, 2009).

La oxidación de asfalto es uno de los efectos indeseables debido al deterioro de las propiedades físicas del asfalto, ya que provoca un endurecimiento del pavimento. Este endurecimiento por envejecimiento oxidativo contribuye significativamente a la fragilidad del pavimento, lo que conlleva a un agrietamiento del pavimento en forma excesiva (Speight, 2016).

El V y el Ni se correlacionan fuertemente con el peso molecular y con el envejecimiento del asfalto, lo cual origina cambios particularmente químicos en su estructura interna que ocurren a nivel molecular, y cambios físicos como la fisuración y estructura de poros (Cortés-Vargas, 2012).

### **3.1.6 Tipos de asfalto en Costa Rica**

#### ***3.1.6.1 Asfalto AC-30***

Actualmente el asfalto que abastece la Refinadora Costarricense de Petróleo (RECOPE) es el AC-30, ya que es el asfalto que más se ajusta a las necesidades de los clientes según acuerdo entre los constructores, CONAVI, MOPT y RECOPE. La

Refinadora Costarricense de Petróleo (2015) en su Manual de Productos define el asfalto como un material cementante sólido o semisólido generalmente negro, compuesto por hidrocarburos de alto peso molecular.

El asfalto tiene características de desempeño muy particulares que son muy utilizadas en construcciones y en ingeniería. Entre esas características se menciona que es fuerte, adhesivo, durable, altamente resistente a la reacción con ácidos, bases, sales y además provee una apropiada flexibilidad a sus mezclas con agregado mineral. Su comportamiento depende de la temperatura y el tiempo de aplicación de carga (Refinadora Costarricense de Petróleo, 2015).

El asfalto puede ser caracterizado de tres maneras según el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.01.22047: por grado de viscosidad, por grado de penetración y por grado de desempeño (La Gaceta, 2005). La caracterización del asfalto por medio de la determinación de viscosidad absoluta a 60°C es la que asigna el grado AC correspondiente al asfalto medido, ejemplo AC-30, y luego se continúa verificando con los demás ensayos especificados (Salazar-Delgado, 2011). Por otro lado, las especificaciones de calidad para un aglutinante asfáltico clasificado por desempeño según la norma ASTM 6373-99, se clasifica como PG64-22 (La Gaceta, 2005).

### ***3.1.6.2 Uso de asfalto en Costa Rica***

En nuestro país el principal uso del asfalto se da en la construcción y en conservación de las carreteras, también se usa en láminas para techo y adoquines. La recomendación que se aplica para seleccionar el tipo de asfalto es en función de las

características climáticas de la zona y las condiciones de operación de la vía a pavimentar (Refinadora Costarricense de Petróleo, 2015); sin embargo, en nuestro país eso no se lleva a cabo, ya que RECOPE solo importa un único tipo de asfalto, el AC-30 (Herrera, 2014).

### ***3.1.6.3 Precauciones de manejo del asfalto***

Como todo producto químico debe manejarse con varios cuidados, sobre todo cuando se calienta a temperaturas cercanas a 232°C (450°F), puesto que a pesar de que el asfalto es un producto estable, puede emitir vapores cuando se somete a temperaturas altas y estos pueden entrar en combustión. La recomendación es manejarlo con las medidas de seguridad necesarias para la manipulación de materiales a altas temperaturas (Refinadora Costarricense de Petróleo, 2015), ya que la temperatura en la que normalmente se manipula el asfalto es alrededor de los 134°C a los 140°C (Bonilla-Mora, comunicación personal, 25/04/2016).

Este producto puede degradarse o perder sus propiedades fisicoquímicas si es sometido a temperaturas por encima de la máxima temperatura de mezclado recomendada por periodos prolongados. Por esta razón, es indispensable mantener controles estrictos de las temperaturas durante el proceso y mantener los instrumentos de medición calibrados o verificados (Refinadora Costarricense de Petróleo, 2015).

### **3.1.7 Técnicas de análisis en asfaltos**

#### ***3.1.7.1 Pruebas de caracterización del Asfalto AC-30***

Los ensayos de control de calidad, de especificaciones y caracterización de productos de petróleo y asfalto están establecidos para Costa Rica y para Centroamérica en el Reglamento Técnico Centroamericano RTCA 75.01.22047, el cual está sustentado en las Normas ASTM o en su equivalente a las Normas AASHTO, según el Anexo A del reglamento (Salazar-Delgado, 2011).

Estas pruebas físico-químicas miden la calidad del asfalto, entre algunas mediciones están: viscosidad a diferentes temperaturas, penetración a 25°C, punto de inflamación con copa abierta, solubilidad en tricloroetileno, ductilidad a 25°C, entre otras más que se detallan en el Cuadro 1, donde se indica los parámetros de especificación y las normas bajo las que se rige cada ensayo. La cuantificación de metales no es un análisis de rutina ni de control de calidad, por lo que no se cuenta con el método para su determinación.

La caracterización química del asfalto ha sido desarrollada mediante diversos sistemas analíticos como fraccionamiento por precipitación, destilación, cromatografía, análisis químico y análisis de pesos moleculares, con el fin de encontrar composiciones en peso de los elementos que forman el material (Villamil, 2008). Sin embargo, las técnicas de análisis que más se han puesto en práctica se han centralizado en buscar información sobre los grupos químicos funcionales presentes en el asfalto mediante la espectrometría de infrarrojos. Se ha estudiado sobre todo los grupos que contienen heteroátomos, incluyendo aquellos grupos funcionales que contienen oxígeno formado en la oxidación, ya que estos grupos se asocian fuertemente con grupos funcionales polares, lo cual ocasiona que

cualquier influencia en ellos va a afectar las propiedades del asfalto (Robertson *et al.*, 1991) como su viscosidad, entre otros. A pesar de que se han realizado muchos estudios a la caracterización de las propiedades químicas del asfalto, su cuantificación no se ha completado (Petersen, 2009).

Cuadro 1. Propiedades físicas y químicas del asfalto AC-30

Propiedad	Promedio	Mínimo	Máximo	Límite de Especificación	Método
Densidad a 15°C	1032.57 kg/m <sup>3</sup>	1026.00 kg/m <sup>3</sup>	1039.00 kg/m <sup>3</sup>	Reportar	D-70
Punto de Inflamación	307.36 °C	235.00 °C	340.00 °C	Mínimo 232° C	D-92
Viscosidad cinemática a 135°C	475.33 mm <sup>2</sup> /s	426.00 mm <sup>2</sup> /s	538.00 mm <sup>2</sup> /s	Mínimo 350 mm <sup>2</sup> /s	D-2170
Viscosidad cinemática a 165°C	140.00 cSt	81.00 cSt	194.00 cSt	No aplica	D-2170
Viscosidad absoluta a 60 °C	322.30 Pa*s	284.00 Pa*s	366.00 Pa*s	(300 ± 60) Pa*s	D-2171
Penetración (a 25°C. carga 100g. 5s)	58.00 1/10 mm	50.00 1/10 mm	65.00 1/10 mm	Mínimo 50 1/10 mm	D-5
Solubilidad en Tricloroetileno	100.00 % peso	100.00 % peso	100.00 % peso	Mínimo 99.0%	D-2042
Efecto del calor y aire sobre material asfáltico (expresado como fracción de asfalto)	0.19	0.01	0.57	Reportar	D-1754
Viscosidad absoluta a 60°C post-pérdida	972.30 Pa*s	566.00 Pa*s	1346.00 Pa*s	Máximo 1500 Pa*s	D-2171
Ductilidad a 25°C post-pérdida por calentamiento	101.69 cm	64.00 cm	133.00 cm	Mínimo 40 cm	D-113
Suceptibilidad Térmica (VTS)	3.5 unidades	3.4 unidades	3.7 unidades	-	-
Relación de viscosidades absolutas	3 unidades	2 unidades	3 unidades	-	-

Fuente. Refinadora Costarricense de Petróleo (2015).

### **3.2 Espectroscopia atómica**

Los métodos espectroscópicos atómicos se utilizan para la determinación cualitativa y cuantitativa, utilizando métodos que pueden detectar cantidades de partes por millón (ppm) o partes por billón (ppb) y en algunos casos logran detectar las concentraciones aún más pequeñas a nivel de trazas. Estos métodos espectroscópicos atómicos tienen ventajas, entre ellas, son rápidos, convenientes y por lo general de alta selectividad. La determinación espectroscópica se da en especies atómicas, por lo que solo se puede realizar en un medio gaseoso donde los átomos individuales o iones elementales (tales como  $\text{Fe}^+$ ,  $\text{Mg}^+$  o  $\text{Al}^+$ ), están bien separados unos de otros. Esto para que no se den alteraciones en la determinación de la concentración de cada metal debido a interferencias (Skoog, Holler y Nieman, 2001).

Al ser necesario que las especies que se desean cuantificar deben estar en estado gaseoso en todos los procedimientos espectroscópicos atómicos, es que el primer paso en estas técnicas de análisis es la atomización, la cual es un proceso en el que se volatiliza la muestra y se descompone para producir átomos en fase gas e iones. Por esta razón la atomización es un paso crítico y de suma importancia en la espectroscopia atómica, puesto que la eficiencia y la reproducibilidad de la etapa de atomización pueden tener una gran influencia sobre la sensibilidad, precisión y exactitud del método (Skoog, West, Holler y Crouch, 2014).

#### **3.2.1 Espectroscopia de absorción atómica (EAA)**

La espectroscopia de absorción atómica en química analítica es una técnica para determinar la concentración de un elemento de metal particular dentro de una muestra

(Aurora Instrument, 2015). La EAA es la técnica que se ha escogido para la determinación de los metales en el asfalto, ya que es una técnica que se utiliza en gran medida para la cuantificación de casi todos los metales que contienen las muestras provenientes de petróleo (Pascual, Hechavarría, de Zayas, Ferrer, Dennes *et al.*, 2006) y que presenta ventajas como las menciona Razmilic (1994):

- Constituye una de las técnicas más empleadas para la determinación de más de 60 elementos.
- Pueden ser detectables incluso en el rango de  $\mu\text{g/ml}$ - $\text{ng/ml}$ .
- Es aplicada en una gran variedad de muestras, entre las que se pueden mencionar aguas, muestras geológicas muestras orgánicas, metales y aleaciones, petróleo y sus subproductos; y una amplia gama de muestras de industrias químicas y farmacéuticas.
- Presenta alta especificidad, sensibilidad y facilidad de operación.

Esta técnica también presenta como principal limitación el sistema quemador del nebulizador, que es un dispositivo de muestreo relativamente ineficiente. Solo una pequeña fracción de la muestra llega a la llama y la muestra atomizada pasa rápidamente a través de la trayectoria de la luz (Perkin Elmer, 2013).

Otras desventajas que presenta la técnica son:

- La absorción es un método de determinación unielemental, es decir se determina un metal a la vez (Rubinson y Rubinson, 2001).
- La muestra debe ser tratada previamente. La muestra debe estar en estado líquido para tener en la solución orgánica o acuosa, átomos gaseosos libres (Harvey, 2000).

- La variación en la concentración de átomos de analito libre como resultado de una tasa no uniforme de aspiración, nebulización, atomización y en los pulverizadores de la llama (Harvey, 2000).
- No se puede dejar sin vigilancia debido a que trabaja con gases inflamables (Perkin Elmer, 2013).
- Se pueden presentar interferencias en las mediciones que pueden ser espectrales, físicas, químicas o de ionización (Gallego, Garcinuño y Morcillo, 2013).

Esta técnica presenta también una serie de aspectos que se deben tomar en cuenta durante los análisis o que son requisitos para poder trabajar con la misma, lo cual por lo general implica más tiempo y mayor cuidado durante la realización de los análisis.

- Cuando un disolvente orgánico se analiza por espectrometría de absorción atómica de llama, contribuye eficazmente con combustible adicional a la llama, por lo que se recomienda un nebulizador ajustable para la aspiración de disolventes orgánicos.
- Se debe controlar la tasa de absorción dependiendo del disolvente, la cual debe estar alrededor de 1 o 2 ml/min (Agilent Technologies, 2015).
- Diferentes tipos de cabezales son utilizados dependiendo del tipo de llama a emplear. Para llama de acetileno/aire, se usa el quemador de 10 cm y el cabezal de 5 cm para llama de acetileno/óxido nitroso (Razmilic, 1994).
- Los gases que se utilizan son acetileno y óxido nitroso grado UAP y aire. La presión del cilindro de acetileno debe ser superior a 100 psi (700 kPa) para asegurar que la acetona no pueda penetrar en el instrumento (Agilent Technologies, 2015).
- Controlar las velocidades de combustión porque las llamas sólo son estables en ciertos intervalos de caudal.

- Controlar la afectación de las variaciones de las temperaturas de la llama (Skoog *et al.*, 2001), de acuerdo con el comportamiento de cada metal a medir.

### **3.2.2 Preparación de muestras para ser medidas en EAA**

Un requisito de la espectroscopia atómica es que la muestra esté en estado líquido, ya que esta sería la forma más fácil de manejarla. Pero también es normal que las muestras se encuentren en estado sólido, y si es así, el requisito normal es convertirla en forma líquida. La mayoría de matrices orgánicas e inorgánicas que se utilizan en análisis elemental requieren la disolución parcial o total de la muestra antes del análisis instrumental, y esto por lo general implica una preparación simple o más compleja de la muestra. Estos pasos son generalmente la parte más crítica de análisis, ya que son responsables de los errores más importantes (Ramadan, 2011) como no lograr una cantidad suficiente de átomos libres del metal de interés en la llama para la medición de la absorción debido a una incorrecta disociación de las moléculas del analito.

#### ***3.2.2.1 Técnicas de preparación de muestras para ser medidas en EAA***

Hay varias técnicas para la descomposición de muestras sólidas, ya que la descomposición implica la liberación del metal de interés a partir de una matriz de interferencia mediante el uso de un reactivo y/o calor. Sin embargo, hay que tener presente que también la utilización de reactivos o ácidos puede causar la contaminación o pérdida de los analitos (Ramadan, 2011).

### *3.2.2.1.1 Dilución*

Algunas muestras petroquímicas se pueden nebulizar directamente en una llama o se inyectan en un horno de grafito para el análisis. Sin embargo, muchas de ellas deben ser diluidas ya que son muestras o demasiado volátiles, demasiado viscosas o el contenido del elemento de interés es demasiado alto en la muestra. El grado de dilución y la elección de disolvente dependen de algunos factores como la naturaleza de la muestra, el nivel esperado del elemento de interés y la señal de fondo que aparece durante la atomización. La volatilidad del disolvente es un factor de mucha importancia en la selección de las condiciones de secado. Los sistemas de disolventes y de emulsión mixtos permiten el uso de sales inorgánicas para la preparación de estándares y las curvas de calibración. En el Cuadro 2 se enumeran disolventes orgánicos utilizados comúnmente en análisis de aceite/combustible (Aurora Instrument, 2015).

Cuadro 2. Disolventes comúnmente usados como diluyentes en EAA.

Solvente	Punto de ebullición (°C)	Gravedad específica
Keroseno	175-325	0.78
Tetralina	207	0.97
Shellsol T	186-214	0.75
Ciclohexanol	161	0.96
3-heptanona	148	0.82
m-xileno	139	0.80
Alcohol isoamílico	132	0.81
MIBK	118	0.79
Tolueno	112	0.86
2-metilo propan-1-ol	108	0.78
Isopropanol	83	0.78
Tetracloruro de carbono*	77	1.59
Tetrahidrofurano *	65	0.88
Cloroformo *	62	1.47

\* No es adecuado para EAA de llama.

Fuente. Aurora Instruments (2015).

#### 3.2.2.1.2 Digestión ácida

En la digestión ácida se deben utilizar ácidos minerales u oxidantes y una fuente de calor externa para descomponer la matriz de la muestra (Ramadan, 2011). Se puede dar por medio de digestión húmeda, asistida por microondas o calcinación. La elección del ácido o la combinación de los ácidos que se usarán en una digestión depende de la naturaleza de la matriz que va a ser descompuesta (Ramadan, 2011).

Los objetivos que se propone en una digestión ácida son convertir las muestras sólidas y líquidas en soluciones acuosas, destruir la materia orgánica en su totalidad, obtener el analito que se desea cuantificar en solución a concentraciones detectables, no

adicionar iones de interferencia, ajustar la viscosidad y sólidos de las muestras para un análisis óptimo (Benavidez, 2013).

La digestión puede usar ácidos oxidantes, no oxidantes o mezclas, según Valencia, Muñeton y Serna (2014). Entre los ácidos oxidantes que se pueden emplear se citan:

- Ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ). Tiene poder oxidante a una temperatura mayor de  $100^\circ\text{C}$  o concentraciones mayores de 2 M. No se debe usar solo con Au, Pt (no oxidados) o Al y Cr (pasivados).
- Peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Es altamente oxidante y se usa en mezclas con  $\text{HNO}_3$ .
- Ácido sulfúrico concentrado  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{c})$ . Se usa en muestras orgánicas e inorgánicas. No se usa con Ba, Sr, Pb (sales insolubles). Es prohibido usar en microondas salvo con vasos de cuarzo o muy diluido y bajo control estricto de temperatura.
- Ácido clorhídrico concentrado  $\text{HCl}(\text{c})$ . Es altamente oxidante. Es prohibido usar en microondas ya que es explosivo por descomposición. Se usa solo en muestras inorgánicas y en mezclas en cantidades menores al 20% vol/vol.

Entre los ácidos que se usan en digestión y son categorizados como no oxidantes se mencionan:

- Ácido fluorhídrico HF. Este ácido disuelve fácilmente todos los silicatos. No se debe usar con solventes volátiles con As, Sb, B, Se, Hg y Cr; debe ser eliminado después de la digestión.
- Ácido clorhídrico HCl. Se puede usar con muestras inorgánicas y algunos silicatos. No se debe usar con Ag, Hg y Pb (sales inorgánicas). Crea interferencias con As y V (Valencia *et al.*, 2014).

Las mezclas se pueden usar en diferentes proporciones como sigue:

- Agua regia  $\text{HNO}_3/\text{HCl}$  (1:3). Se usa en metales, aleaciones, aceros y metales preciosos.
- $\text{HNO}_3 / \text{H}_2\text{O}_2$  (4:1). Se utiliza en muestras orgánicas para obtener mayor poder oxidante.
- $\text{HNO}_3 / \text{HCl}$  (4:1). Se usa en muestras inorgánicas para atacar parcialmente a los silicatos (Varela *et al.*, 2014).
- $\text{HNO}_3 / \text{HF}$ . Se usa para la descomposición total de sílice que contiene matrices orgánicas (Ramadan, 2011).
- $\text{HNO}_3 / \text{HClO}_4$ . Para las muestras que no son altamente aromáticas y/o contienen una alta funcionalidad -OH (Ramadan, 2011).

Es importante mencionar que el ácido nítrico tiene mucha capacidad para reaccionar con los alcoholes y los anillos aromáticos que forman compuestos explosivos en la llama, por lo que se debe ser prudente al utilizar ácido nítrico solo o en combinación con otros reactivos en la descomposición de matrices orgánicas. En casos en que la muestra contenga una elevada funcionalidad -OH, lo recomendable es tratar previamente la muestra con ácido sulfúrico concentrado, que actuará como agente deshidratante. En el caso de muestras altamente aromáticas, el uso de ácido nítrico no se recomienda para la digestión (Ramadan, 2011).

#### 3.2.2.1.3 Descomposición húmeda

El método de digestión húmeda es el método que se conoce tradicionalmente. Este incluye descomposición por ácidos solos o mezcla de varios ácidos, llevado a cabo en vasos

de teflón sobre bloques de aluminio o en placas respectivamente calientes o clásicamente en vasos de precipitado sobre plantillas de calentamiento (Mendoza, Parra, Almao y Rodríguez, 2014). Este tipo de digestión se puede llevar a cabo en sistemas abiertos a presión atmosférica o en sistemas cerrados bajo presión. Para muestras con alto contenido de anillos aromáticos o altos grupos -OH es recomendable usar ácido nítrico seguido de ácido perclórico (Ramadan, 2011).

#### *3.2.2.1.4 Digestión por microondas*

Cuando se aplican sistemas cerrados es con el fin de emplear temperaturas mayores que aquellas correspondientes al punto de ebullición de los reactivos y originar presiones elevadas que aceleran el proceso. El empleo de este tipo de técnica de preparación de muestras asistida por microondas se ha vuelto muy popular en los laboratorios de análisis de todo el mundo, ya que la principal ventaja de la extracción asistida por microondas (MAE, por sus siglas en inglés) es su amplia aplicabilidad para las extracciones rápidas de analitos, incluyendo algunas sustancias térmicamente inestables, debido a que la radiación de microondas puede acelerar enormemente la extracción (Ramadan, 2011). Además de presentar un corto tiempo en este tipo de digestión, también permiten aplicaciones específicas en las que son necesarios reactivos de alta pureza y retirada de la matriz (Ayala, 2007).

MAE puede llevarse a cabo con un sistema de microondas abierto o cerrado. En un recipiente cerrado se logra regular la temperatura de extracción, ajustando la presión del recipiente (Ramadan, 2011). Este sistema cerrado presenta muchas ventajas en comparación con el sistema abierto, como por ejemplo la pérdida del analito por volatilización no existe, no hay contaminación de fuentes externas (Silva, 2012) y la

reducción de las cantidades de reactivos. Además hay otras ventajas como que no rompe enlaces químicos, es radiación no ionizante (no causa daños cromosómicos), permite digerir muestras de elementos volátiles al ser cerrado el vaso (Hg, As, Te, Sn, etc.), contribuye a la precisión en el análisis, pues se somete a condiciones semejantes y controladas a todas las muestras (Ayala, 2007).

#### *3.2.2.1.5 Incineración o calcinación*

Esta técnica se le llama también calcinación y se realiza generalmente mediante la colocación de la muestra en un recipiente abierto y la destrucción de la porción combustible (orgánica) de la muestra por la descomposición térmica, normalmente en presencia de un equipo de incineración, como un horno de mufla. Se utilizan altas temperaturas que van desde los 450°C a 550°C a presión atmosférica y posteriormente los residuos de cenizas se disuelven en un ácido apropiado. Las ventajas más importantes de la incineración son la capacidad para descomponer muestras de tamaños muy grandes y la disolución de la ceniza resultante en un pequeño volumen de ácido y la escasa necesidad de reactivos (Ramadan, 2011).

#### 4. Marco metodológico

Para la determinación de níquel, zinc y vanadio se utilizaron equipos y recursos suministrados por el Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales de la Universidad de Costa Rica (Lanamme UCR), ubicado en la Ciudad de la Investigación en San Pedro de Montes de Oca, San José. Además de los metales en estudio se procedió a medir la concentración de hierro (Fe), ya que es un metal que, según la literatura, puede estar presente en concentraciones significativas además de participar en reacciones redox (Salazar-Delgado, comunicación personal, 20/02/2017). Por ello la cuantificación de Fe en asfalto se incluyó en los resultados de este estudio.

Este proyecto de investigación fue financiado directamente por Lanamme UCR y forma parte de un macroproyecto de investigación clasificado que está en proceso, que aún no es de dominio público, llamado hasta ahora, de forma reducida, “Mecanismos de reacción involucrados en la oxidación de los materiales bituminosos”. Este incluye consideraciones de envejecimiento y oxidación a corto y largo plazo del asfalto, y uno de los apartados de este macroproyecto es considerar el comportamiento de los metales cargados, los cuales están presentes en las porfirinas de los asfaltos. La cuantificación de V, Ni, Zn y Fe proporciona información de la abundancia de cada metal existente en el asfalto AC-30; información que posteriormente se puede relacionar con posibles reacciones redox o catalizadores de la oxidación, y así sustentar si hay participación de estos metales en la oxidación de los materiales bituminosos (Salazar-Delgado, comunicación personal, 10/11/2016).

#### **4.1 Procedimiento para el tratamiento de asfalto AC-30 para la cuantificación de metales en EAA en llama**

Las muestras analizadas corresponden a muestras de asfalto original AC-30, proporcionadas por Lanamme UCR.

Se utilizó un solo tipo de asfalto, ya que RECOPE distribuye únicamente un tipo de asfalto que tiene un grado de desempeño PG64-22 y se clasifica como un asfalto AC-30. En este caso, estas muestras de asfalto son sometidas a un efecto térmico que se produce durante el transporte, almacenamiento y manejo del mismo, que puede provocar un envejecimiento ligero en el asfalto a corto plazo, esto es, un incremento de la componente elástica de bitumen por pérdida de material volátil de bajo peso molecular bituminoso (Salazar-Delgado, comunicación personal, 08/06/2017). Se utilizó una muestra de asfalto codificada por Lanamme UCR como M1697-16, que proviene de Moín en Limón y fue muestreado en Recope el 13 de julio del 2016 del tanque No 7S11.

Se aplicaron tres tipos de tratamientos: digestión ácida por microondas, calcinación y disolución con solventes orgánicos, para verificar el grado de solubilidad de la muestra.

##### **4.1.1 Procedimiento de homogenización del asfalto AC-30**

Independientemente de cualquier método utilizado, es necesario que la muestra pase de su estado viscoelástico a un estado más líquido para poder manipularla y homogenizarla, por lo que se siguió el procedimiento descrito en la ASTM D5/D5M (American Standard for Testing and Materials, 2013). En este caso, para lograr una viscosidad adecuada, la muestra de asfalto se calentó en un horno (Despatch, USA) a 135°C alrededor de 40 min, como se muestra en la Figura 4.



Figura 4: Horno para calentamiento de muestras de asfalto en el Lanamme UCR.

#### **4.1.2 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por horno de microondas para la medición de metales en EAA**

Para la digestión de la muestra de asfalto original AC-30, se recurrió a un procedimiento emitido originalmente por el fabricante del equipo y posteriormente se llevó a cabo otro procedimiento en el mismo horno microondas, pero usando varias etapas en el proceso.

##### ***4.1.2.1 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por horno de microondas según fabricante del equipo***

Se puso en ejecución un procedimiento que menciona el fabricante de equipos de análisis instrumentales CEM Service (2009). Este es un método aplicable a un equipo de horno de microondas XP1500Plus HP 500 Plus OmniXpress 55 ml/75 ml (Mars, USA) y tubos de microondas propios del equipo. Las condiciones utilizadas en el horno de microondas se describen en el Cuadro 3, donde se consideró 0.5 g de muestra de asfalto pesado en una balanza analítica (Ohaus, USA) y 10 ml de HNO<sub>3</sub>.

Cuadro 3. Rampa de temperatura en un horno de microondas para la digestión de asfalto

AC-30.

Rampa de Tiempo (mm:ss)	Presión (psi-límite)	Temperatura (°C)	Agitación	Tiempo de reposo (mm:ss)
15:00	800	200	Apagada	15:00

Fuente. Cem (2009).

#### ***4.1.2.2 Procedimiento para digestión de asfalto AC.30 por multietapas en horno de microondas***

Se aplicó también otro método por microondas que corresponde a un método de digestión para residuos derivados de combustibles y para muestras con alto contenido orgánico, donde se utilizó 0.5 g de muestra de asfalto con 8 ml de HNO<sub>3</sub>. Este procedimiento fue publicado por Petersen (1994) utilizando varias etapas programadas en el horno de microondas, sin sobrepasar los 180°C de temperatura ya que por seguridad no es recomendable trabajar el HNO<sub>3</sub> a muy altas temperaturas, puesto que este por sí solo tiene una alta presión de vapor a temperatura ambiente y al someterlo a altas temperaturas genera presiones muy elevadas. También tiende a descomponerse en óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y pierde su capacidad oxidante de la matriz que se desea digerir (Venegas-Padilla, comunicación personal, 31/10/2016).

Se realizaron varias modificaciones al procedimiento de Petersen (1994) a raíz de que el microondas utilizado en el Lanamme UCR solo trabaja con voltajes de 800W y 400W, por lo que previamente se debió calcular el valor nominal del voltaje. Se consideró 800W como el 100% de la potencia del microondas usado, pero al indicar el método de Petersen (1994) que se necesita una potencia de 504W y 252W, es necesario calcular el

porcentaje de potencial que se puede utilizar al aplicar una potencia de 800W bajo el siguiente cálculo simple:

$$\frac{\text{Potencia requerida} \times 100\%}{\text{potencia del equipo}} = \% \text{ en que se debe usar en el equipo (1)}$$

$$\frac{504 \times 100\%}{800} = 63\% \quad \frac{252 \times 100\%}{400} = 63\%$$

De esta manera, se aplicó una rampa de temperatura en un horno de microondas haciendo modificaciones en el % de potencia y temperatura, como se muestra en el Cuadro 4.

Cuadro 4. Procedimiento multietapas en horno de microondas para la digestión de muestras con alto contenido orgánico.

Etapas	Tiempo (min)	Salida de potencia (%)	Voltaje (W)	Límite de presión (psi)	Temperatura (°C)
1	2	63	800	140	160
2	10	63	400	140	160
3	10	0	400	140	160

Fuente. Modificado de Petersen (1994).

Posteriormente se aplicó de nuevo el procedimiento modificado de Petersen (1994) explicado en el Cuadro 4, pero se aumentó el tiempo de la primera etapa a 5 min y de la segunda y tercera etapa a 12 min cada una. También se incrementó la temperatura de cada etapa a 180°C y se aplicó un 63% de potencia en la etapa 3.

Como tercera prueba se aplicó las mismas condiciones del procedimiento anterior, pero se cambió la última etapa por un proceso de enfriamiento para bajar la presión que se genera en los tubos de microondas, llevando a 0% la potencia y 0W.

#### 4.1.3 Calcinación de muestras de asfalto AC-30

Para eliminar vapores orgánicos que pudieran estar afectando o estimulando las explosiones en el horno de microondas, se puso en ejecución otro método, que fue la calcinación de 1 a 2 g de muestra de asfalto para luego realizar una digestión húmeda a 150°C. Para este procedimiento se tomó como guía un estudio de recuperación de vanadio y níquel contenidos en petróleo crudo que se llevó a cabo en Venezuela por Campos *et al.* (2012). En este caso se puso a calentar en un mechero Bunsen la muestra por un tiempo de entre 45 min a 1 hora, hasta lograr distinguir visualmente que no salieran vapores de la muestra. La muestra se colocó en una mufla (Thermolyne, USA) bajo una rampa de temperatura como la que se muestra en el Cuadro 5, donde cada 20 min se aumentaron 100°C hasta llega a 450°C, solo que en la última etapa se aumentaron 50°C.

Cuadro 5. Rampa de temperatura en mufla para digestión de muestras de asfalto AC-30.

Tiempo (min)	Temperatura (°C)
20	100
20	200
20	300
20	400
20	450

Fuente: Campos *et al.* (2012).

#### **4.1.4 Disolución de muestra de asfalto AC-30 en solvente orgánico *mineral***

##### ***spirits***

Se utilizaron dos métodos para la dilución de muestras de asfalto en solvente orgánico.

##### **4.1.4.1 Disolución de muestras de asfalto AC-30 pesadas directamente en balones**

##### ***aforados***

Como último método de tratamiento de muestras de asfalto se procedió a disolverlas en un solvente orgánico como *mineral spirits* CAS N° 8052-41-3, también llamado espíritu mineral o acetato de 6-bromoheanol, en este caso se usó el distribuido por la marca Caterpillar (Anexo 1). Para lograr la disolución de una muestra de asfalto en *mineral spirits* se pesaron cantidades de muestra entre 0.25 g y 2.0 g de asfalto original AC-30 homogenizada previamente (agitadas manualmente con un agitador de vidrio) en balones aforados de 50 ml. Se debe tener el cuidado de no verter el asfalto en las paredes del balón, ya que si esto sucede se dificulta el proceso de disolución.

Un dato importante que se debe considerar es que la muestra se enfríe después de haber sido pesada inicialmente para obtener el dato exacto de su peso. Posteriormente se agregan cantidades pequeñas del solvente para ir disolviendo la muestra poco a poco. La muestra disolvió antes de llegar a la marca de aforo, el proceso duró alrededor de 1 a 1.5 horas y se utilizó un baño ultrasónico para ayudar a que la disolución se lograra con mayor rapidez, cuidando que la muestra no se calentara en el baño ultrasónico (Elma, Alemania) para que no se afecte el volumen previo al aforo.

#### ***4.1.4.2 Disolución de muestra de asfalto AC-30 pesada directamente en beakers y trasvasada cuantitativamente a balones aforados***

Otro procedimiento similar que se puede aplicar, y que facilita que el asfalto no se pegue en las paredes del balón aforado, es usando beakers de 100 ml y pesar el asfalto original AC-30 ya previamente homogenizado. Para lograr la disolución se agregaron aproximadamente 20 ml del solvente y se colocaron los beakers en un agitador magnético (Thomas Scientific, USA) a unos 60 rpm cuidando que la muestra no salpique. Una vez lograda la disolución se trasvasa cuantitativamente a un balón aforado de 50 ml y se termina el aforo con el disolvente *mineral spirits*.

#### **4.2 Establecimiento de parámetros instrumentales en el equipo de AA para la detección de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30**

Para montar el método se siguieron las instrucciones que indica el manual del equipo Agilent Technologies (2013) y las señaladas por Varian Australia (2000), las cuales fueron aplicadas en el Software Spectr AA Versión 5.1 PRO de Varian. El espectrofotómetro de absorción atómica utilizado es de marca Varian modelo AA240FS, serie EL08083339 (Australia, 2004), como se muestra en la Figura 5. Este es un equipo de doble haz que utiliza lámparas de cátodo hueco de cada elemento, y como corrección de fondo se utilizó la lámpara de deuterio (D<sub>2</sub>).



Figura 5: Espectrofotómetro de absorción atómica.

Una vez ingresadas las condiciones de trabajo de cada de metal al software del equipo de AA se procedió a buscar la mayor absorbancia en cada parámetro en el siguiente orden:

- Condiciones del equipo de AA
- Condiciones de la lámpara de cátodo hueco
- Condiciones del quemador
- Condiciones de la llama

Se utilizaron las condiciones o parámetros para el equipo espectrofotómetro de absorción atómica señalado en el Cuadro 6, basado en la concentración de V, Ni, Zn y Fe contenidos en la muestra de asfalto analizada y en la que se logró obtener la mayor absorbancia.

Cuadro 6. Condiciones del equipo de AA para medir V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto

AC-30.

Parámetro	Medición utilizada
Matriz	Asfalto- <i>Mineral Spirits</i>
Tipo de método	Llama
Modo de muestreo	Manual
Modo de instrumento	Absorbancia
Modo de medición	Integración
Modo de calibración	Concentración
Réplicas del estándar	3
Réplicas de la muestra	3
Tiempo de medición (s)	5
Tiempo de homogenización (s)	10
Calibración logarítmica	Lineal
Límite de coeficiente de correlación	0.995

Para todos los metales medidos (V, Ni, Zn y Fe) se utilizaron las mismas condiciones instrumentales en el equipo de absorción atómica, cambiando únicamente la cantidad de patrones. Esto ya que, para medir los patrones de recuperación, la curva de calibración debe cubrir dichas concentraciones que se ven afectadas por las absorbancias que se obtienen del blanco usado en el análisis, de manera que se usaron un mínimo de 5 disoluciones estándar con una concentración creciente y conocida del analito (Sierra, Pérez, Gómez y Morante, 2010). Así que para el V y Ni se usaron 5 patrones de calibración, mientras que para el Zn se usaron 7 y para el Fe se utilizaron 6. Para las curvas de calibración se estableció un límite de coeficiente de correlación de 0.995 como mínimo (Sierra *et al.*, 2010).

El Cuadro 7 muestra las condiciones óptimas de trabajo para la lámpara de cátodo hueco de cada uno de los metales a determinar. Siguiendo las recomendaciones de Agilent

Technologies (2015), para evitar interferencias en la cuantificación de V, Ni, Zn y Fe, además de prevenir la presencia de sólidos disueltos, se hizo necesario corregir la absorción utilizando el corrector de fondo ya que las especies no atómicas en la llama absorben fuertemente, como se dio en el caso de Zn específicamente. Para optimizar la alineación de la lámpara, se movió de forma manual y luego se verificó la posición del quemador para que no interfiera en el paso de luz radiante emitida por la lámpara de cátodo hueco. La alineación de la lámpara se alcanza con la mayor absorbancia. De igual forma se debe alinear la lámpara de deuterio utilizada como corrector de fondo. En este caso se buscó la mayor absorbancia obtenida en el equipo, donde haya una diferencia mínima entre la absorbancia de la lámpara de deuterio y la lograda en la lámpara de cátodo hueco para no introducir un error en la corrección que hará el equipo durante las lecturas de las muestras.

Cuadro 7. Condiciones de la lámpara de cátodo hueco para medir V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA

Parámetro	Medición utilizada			
	V	Ni	Zn	Fe
Elemento	V	Ni	Zn	Fe
Posición	4	1	2	1
Corriente (mA)	20.0	4.0	5.0	5.0
Longitud de onda (nm)	318.5	232.0	213.9	248.3
Anchura de la rejilla (nm)	0.2	0.2	1.0	0.2
Corrección de Background (D <sub>2</sub> )	Activada	Activada	Activada	Activada

Es importante mencionar que la posición de la lámpara ubicada en el instrumento como número 3 no se utilizó ya que presentó problemas de alineación. No se logró alinear las lámparas en esta posición, de manera que se reportó para que se no fuera utilizada.

Para establecer la altura del quemador, se movió el quemador de forma vertical hasta obtener la mayor absorbancia y de igual forma para buscar la posición horizontal, buscando siempre la mayor absorbancia. El quemador de 10 cm de Titanio se usó para para medir Ni, Zn y Fe, los cuales utilizan llama fría (aire-acetileno) y el quemador de 5 cm se usó para determinar V, el cual trabaja con llama caliente (óxido nitroso- acetileno).

Para lograr una posición adecuada del quemador, se utiliza la carta de linealidad del haz de luz, proporcionada por el fabricante de equipo como se muestra en la Figura 6, de tal manera que el haz de luz quede centrado en la cruz de la carta de alineación. Se realizó una medición en la posición vertical y tres mediciones en la posición horizontal. Las mediciones se realizaron con reglas metálicas milimétricas.

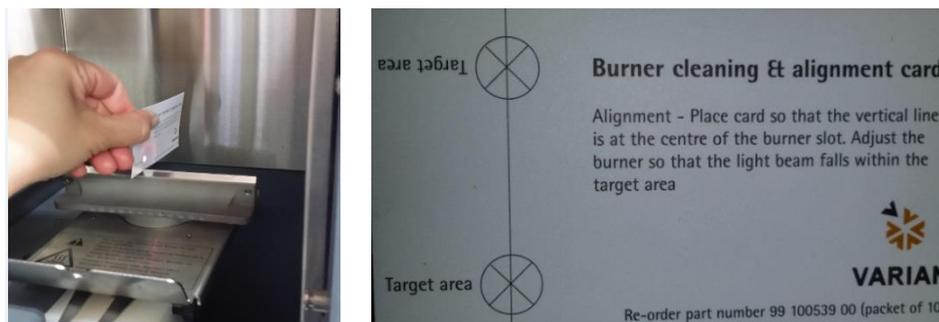


Figura 6: Carta de linealidad del haz de luz para EAA.

Para determinar las condiciones de trabajo de la llama para cada uno de los metales en estudio, se establecieron los parámetros que se detallan el Cuadro 8. Para regular la composición adecuada de los gases se va cambiando la presión de los gases que mantienen encendida la llama, de tal manera que se encuentre la relación adecuada combustible / oxidante hasta alcanzar la máxima absorbancia. Posteriormente mediante el regulador de la

bola de impacto se optimiza la nebulización encontrando la posición donde se obtenga la mayor absorbancia y por ende un flujo adecuado.

Cuadro 8. Condiciones de la llama para medir V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA

Parámetro	Medición utilizada			
	V	Ni	Zn	Fe
Elemento				
Tipo de llama	Acetileno - Óxido Nitroso	Aire - Acetileno	Aire - Acetileno	Aire - Acetileno
Flujo de aire (L/min)	11.00	13.50	13.50	13.50
Flujo de acetileno (L/min)	6.95	2.00	2.00	2.00
Presión de aire (psi)	40	50	50	50
Presión de acetileno (psi)	13	12	13	12
Largo de capilar (cm)	26	26	26	26
Flujo de capilar (s)	1.50	1.50	1.30	1.47

Una vez lograda la optimización de todos los parámetros instrumentales se procede con la elaboración de la curva de calibración y la medición de la concentración de cada metal contenido en la muestra de asfalto original AC-30.

#### **4.3 Medición de la concentración de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por medio de absorción atómica en llama**

Para la elaboración de la curva de calibración se utilizó un estándar multielemental, *V-23 Wear Metal Standard in hydrocarbon oil @ 900 µg/g de VHG Labs*. Las curvas de calibración se realizaron con patrones de concentración conocida, con un mínimo de 5 puntos, cuyas concentraciones se prepararon a partir de la concentración de trabajo del

elemento a determinar. Se prepararon patrones calculando que la concentración de la muestra quede aproximadamente en la mitad de la curva de calibración. Para construir la gráfica de absorbancia versus concentración, se midieron las absorbancias de las soluciones estándar empezando con un blanco y luego ordenadamente de menor a mayor concentración los estándares, cumpliendo en un rango lineal con la Ley de Lamber y Beer (Fonseca, 2015).

Al obtener la concentración aproximada de la muestra, se compara la absorbancia de un patrón con la obtenida por la muestra, mediante la fórmula:

$$\frac{Cn_m}{Cn_{st}} = \frac{Abs_m}{Abs_{st}} \quad (2)$$

donde

$Cn_m$  concentración de la muestra                       $Abs_m$  absorbancia de la muestra

$Cn_{st}$  concentración del estándar                       $Abs_{st}$  absorbancia del estándar

La selección del rango y del número de puntos experimentales se determinó de acuerdo con la cantidad de metal que se haya en la muestra de asfalto. Esta curva debe cubrir mínimo de un 80% a un 120% de la concentración de metal en la muestra de asfalto (Sierra *et al.*, 2010).

Una vez elaborada la curva de calibración en el equipo EAA, se verifica la linealidad de la curva, la cual se define como la capacidad del método analítico para obtener resultados directamente proporcionales a la concentración o a la cantidad del analito en un rango definido. Esta se determina mediante el tratamiento matemático de los resultados obtenidos en el análisis del analito a diferentes cantidades o concentraciones, que

son los datos obtenidos de cada patrón utilizado para generar la curva de calibración (Castillo y González, 1996) mediante las fórmulas siguientes:

$$y = m x + b \quad (3)$$

Donde:

$y$  = Resultado de la medida (absorbancia).

$x$  = Contenido de la sustancia correspondiente a  $y$  (concentración).

$m$  = Pendiente de la recta que nos muestra su sensibilidad bajo la fórmula:

$$n \sum x y - (\sum x) (\sum y) / (n \sum x^2 - (\sum x)^2) \quad (4)$$

$b$  = Es una constante, igual al valor de  $Y$  cuando  $X = 0$ . El valor de  $b$  es también la tendencia del método (Rubinson y Rubinson, 2001). Se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$(\sum y - m \sum x) / n \quad (5)$$

En el gráfico de la curva de calibración se establece, en el eje "x", la cantidad o la concentración del analito, y en el eje "y", la respuesta analítica que corresponde a la absorbancia para el método espectrofotométrico utilizado en este estudio (Castillo y González, 1996). Para esto se utilizó la aplicación Excel de Microsoft Office 2010, que cumple con las mismas fórmulas descritas anteriormente.

Las lecturas para cada uno de los metales determinados en muestras de asfalto original se hicieron por triplicado, donde cada muestra de asfalto fue pesada de manera directa en balones aforados de 50 ml y diluidos con solvente orgánico *mineral spirits*. Para cada metal se hicieron diferentes pruebas con pesos distintos hasta llegar a un peso adecuado de muestra considerando el límite de detección del instrumento. Así, por ejemplo, para la determinación de Ni, las muestras de asfalto pesadas inicialmente fueron de 0.5 g de muestra, pero dieron absorbancias muy bajas, de manera que se procedió a pesar

aproximadamente 1 g en 50 ml de solvente *mineral spirits*. En este caso se utilizaron patrones considerando la matriz de asfalto, como se pueden observar en la Figura 7.

Para la preparación de patrones se pesó en balanza analítica la cantidad del aceite del estándar de 900  $\mu\text{g/g}$  de *VHG Labs* de acuerdo con la concentración deseada de 0.5 a 2.5 ppm y se agregó una alícuota de 25 ml de solución matriz que se preparó previamente y luego se aforó con solvente *mineral spirits*. Para la preparación de la solución matriz se consideró la misma proporción de las muestras 1g en 50 ml de solvente *mineral spirits*, esto es 20 g de asfalto en 1 L de *mineral spirits*.



Figura 7: Patrones de calibración en *mineral spirits* y en matriz de asfalto AC-30 para la medición de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto por EAA

En el caso de la medición de V se utilizaron pesos de muestra de 1 g diluidas en balones de 50 ml con *mineral spirits*, bajo una curva de calibración con patrones de concentración que cubren un rango de 5 a 9 ppm, utilizando 25 ml de solución matriz de asfalto, la cual se preparó a partir de 20 g de asfalto en 1 L de *mineral spirits*.

Para el Zn se utilizó un peso de muestra de 0.25 g de asfalto ya que la absorptividad de este metal es muy alta, razón por la cual se debió pesar una menor cantidad de muestra; esta fue diluida en *mineral spirits* en un balón de 50 ml. Considerando la concentración

aproximada de Zn se utilizaron patrones de concentraciones de 0.1 a 0.8 ppm disueltos en *mineral spirits* solamente, ya que no se podía usar solución matriz puesto que las absorbancias de los patrones o estándares más altos superaban el valor de 1, se incumple así la Ley de Beer. Finalmente para la medición del último metal en muestras de asfalto correspondiente al Fe, se pesaron muestras de 1.5 g aproximadamente y se utilizaron patrones de calibración de concentraciones que abarcaron desde 0.05 a 0.5 ppm en balones de 50 ml, aforados con *mineral spirits* únicamente, sin hacer uso de solución matriz ya que la concentración del metal es muy baja, y si se utilizaba solución matriz en los patrones de la curva, existía la posibilidad de que la muestra quedara por debajo de la curva de calibración.

#### **4.4 Confiabilidad del método para la cuantificación de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA**

Para determinar la confiabilidad en los métodos desarrollados para la determinación de V, Ni, Zn y Fe en asfalto AC-30 se establecieron criterios como repetibilidad y exactitud en las mediciones, además de evaluación del sistema:

##### **4.4.1 Repetibilidad en las mediciones**

Refleja la precisión del método, ya que se desarrolló bajo las mismas condiciones: utilizando la misma muestra, analizada por el mismo analista, en el mismo laboratorio, con los mismos equipos y reactivos, y durante una misma sesión de trabajo en un período corto. Este parámetro permite evaluar la incertidumbre en la estimación de la media, es decir, el error aleatorio que corresponde con la dispersión de los datos alrededor de la media (Castillo y González, 1996).

Para establecer si el método se encuentra dentro de un parámetro aceptable se determinan las siguientes mediciones indicadas por Duffau, Rojas, Guerrero, Roa, Rodríguez *et al.* (2010):

#### 4.4.1.1 Desviación estándar ( $\sigma$ , $S$ )

Es el promedio de lejanía de los valores obtenidos (lecturas) respecto del promedio.

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - X)^2}{n-1}} \quad (6)$$

Siendo

$x_i$  = valor de una lectura.

$X$  = promedio de la totalidad de lecturas.

$n$  = número de lecturas.

#### 4.4.1.2 Coeficiente de Variación (CV) o Desviación estándar relativa (DER)

El coeficiente de variación puede ser expresado en porcentaje:

$$\% CV \text{ o } \%DER = \frac{S}{\bar{X}} \times 100 \quad (7)$$

Siendo

$S$  = desviación estándar de las absorbancias.

$X$  = promedio de la totalidad de las absorbancias.

De acuerdo con las teorías de Kolthoff y Hortwitz, se reportan tablas que establecen el coeficiente de variación máximo aceptable de un método analítico en función del porcentaje del analito en la muestra (Castillo y González, 1996). De esta manera, existen diferentes criterios de aceptación en procesos o ensayos analíticos, sin embargo, se puede generalizar que para evaluar la precisión del sistema o del método debe ser menor o igual al

2%, y en algunos casos puede ser igual o menor del 3%, donde la reproducibilidad puede ser 2 o 3 veces la repetibilidad (Roque, Guzmán y Mendieta, 2006). Para este estudio se establece como criterio de aceptación un coeficiente de variación máximo de 2%.

Para este estudio se trabajó de manera que, para cada metal, se pesaron 6 muestras y de cada muestra se realizaron 3 réplicas de medición (Sierra *et al.*, 2010). Con los resultados de estas 3 réplicas se determinaron los cálculos para obtener el resultado de la desviación estándar ( $\sigma$ , S) y del coeficiente de variación (CV) o desviación estándar relativa (DER).

#### **4.4.2 Exactitud en las mediciones**

Para verificar la exactitud del método se realizó la medición del porcentaje de recuperación, el cual se preparó mediante el enriquecimiento de muestras de la siguiente manera: 3 muestras al 80% de la concentración de trabajo, 3 muestras a la concentración de trabajo, es decir al 100% y 3 muestras al 120% de la concentración de trabajo (Sierra *et al.*, 2010). Se determina en todas las muestras el porcentaje de recuperación mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Recuperación} = \frac{\text{Dato experimental}}{\text{Dato teórico}} * 100 \quad (8)$$

La recuperación es la fracción de analito que se agrega a la muestra antes del análisis y tiene por objetivo determinar la eficiencia del método para detectar el analito agregado. Para determinar la exactitud se utilizó el método de adición de un estándar de concentración conocida, debido a que no se dispone de una muestra de referencia.

Para la preparación de los patrones de recuperación en la medición de Ni, V y Fe se pesó la cantidad de estándar multielemental, *V-23 Wear Metal Standard in hydrocarbon oil @ 900 µg/g de VHG Labs*, de acuerdo con lo que se requería, y seguidamente se agregó una alícuota de 25 ml de solución matriz a cada patrón de recuperación para finalmente aferrarlo a 50 ml con solvente *mineral spirits*. En el caso del Zn se siguió el mismo procedimiento, pero se usó una alícuota de 10 ml, debido a la alta absorbancia que presentan las muestras en la medición de este metal; si utiliza una mayor cantidad de solución matriz la curva de calibración tiende a presentar valores de absorbancia mayores a 1, lo cual provoca la caída de la curva de calibración.

Como criterio de aceptación, se consideró una recuperación satisfactoria entre 97% y 103%, es decir de un  $\pm 3\%$  (Vaca, 2013). Sin embargo, para metales que presentan alta absortividad se ha permitido hasta un 12% como un criterio aceptable (Vega y Vélez, 2011), ya que pueden presentar mayores interferencias.

#### **4.4.3 Evaluación del sistema**

Para evaluar el sistema se introdujo un patrón de calibración de concentración conocido como muestra para verificar su recuperación. En este caso se escogió el patrón que más se acercara a la concentración del metal que se midió en las muestras de asfalto AC-30. Para cada medición de cada metal se realizaron 3 lecturas de la misma muestra.

## 5. Limitaciones y oportunidades

Durante el trabajo realizado se presentaron algunas limitaciones, como por ejemplo en un inicio fue muy difícil manipular la muestra de asfalto, ya que al ser el asfalto un material viscoelástico, al calentarse se presenta siempre en "punto de hilo", lo que complica su muestreo y pesaje. En la mayoría de los casos, el asfalto se pegaba en las paredes de los balones y en muchas ocasiones inclusive se llegó a tapan el cuello del balón con el asfalto, lo cual imposibilitaba el pesaje deseado.

Una limitante significativa fue que el laboratorio no pudo comprar el patrón en base de hidrocarburos por su alto costo, por lo que se tuvo que adquirir por medio de recursos propios. De igual forma la lámpara de hierro fue prestada por otra institución.

Durante el uso del equipo de AA es necesario el uso de la campana de extracción que está ubicada encima del quemador del equipo EAA, pero la misma no produce una extracción adecuada, por lo que los vapores y olores de los solventes se quedan en el ambiente. Esto provoca que el aire, después de varias horas de trabajar, se vuelva ligeramente molesto por los olores.

Otra desventaja que presentó es que el equipo de AA es un equipo viejo, del año 2004, y no tiene un programa de mantenimiento por parte del distribuidor, tampoco tiene uso frecuente en el laboratorio, por lo que no cuenta con un mantenimiento interno. Es importante resaltar que el software del equipo de AA usado es limitado respecto a la información que brinda, por lo que los resultados de los análisis se deben sacar por aparte de forma manual para verificar su validez, por ejemplo, el equipo no da la ecuación de la curva ni el  $R^2$ . También es un software con muchas restricciones de uso, ya que no permite

cambios, por lo que para cualquier modificación que se requiera hacer se debe empezar el método desde el inicio. Esto atrasa las mediciones y el consumo de reactivos se incrementa.

A pesar de las dificultades encontradas, sí se logró aprovechar una serie de oportunidades, como fue la disponibilidad de los equipos, ya que en el Lanamme UCR los equipos (EAA, hornos, agitadores, muflas, microondas, capilla gases, etc.) siempre estuvieron con toda la disponibilidad para realizar los ensayos, por lo que nunca se presentó ningún atraso por este factor.

Otro factor que ayudó en el estudio fue la disponibilidad de muestras, ya que siempre se contó con la cantidad necesaria de muestra de asfalto para llevar a cabo todos los análisis requeridos. Una oportunidad a la cual se le sacó provecho fue que ya se contaba con la experiencia de trabajar con muestras orgánicas de aceites lubricantes, por lo que no fue difícil familiarizarse con el ambiente que se desarrolla en laboratorio de ligantes asfálticos, con el contacto de este tipo de muestras y reactivos.

## **6. Resultados y discusión**

Los resultados obtenidos de este proyecto de investigación se muestran en este apartado, donde se explican los resultados obtenidos de los diferentes tratamientos que se usaron para pasar la muestra de asfalto AC-30 a una muestra en estado líquido, lo cual era necesario para su ingreso al equipo de AA. Posteriormente se muestran los resultados obtenidos en las diferentes etapas de optimización del instrumento y finalmente la elaboración de las curvas de calibración y la medición de las concentraciones de V, Ni, Zn y Fe en asfalto AC-30. Un resumen del método de análisis llevado a cabo en este proyecto se detalla en el Anexo 2.

### **6.1 Procedimiento para el tratamiento de asfalto AC-30 para la cuantificación de metales en EAA en llama**

#### **6.1.1 Procedimiento de homogenización de asfalto AC-30**

La homogenización de la muestra de asfalto es un paso esencial en el tratamiento de la misma, de modo que pueda ser manipulada para ser pesada. No es recomendable dejar mucho tiempo la muestra en el horno, ya que la temperatura es un factor que influye en la pérdida de componentes volátiles y en una posible oxidación del asfalto (Bonilla-Mora, comunicación personal, 2016). Lo anterior se relaciona con el envejecimiento del asfalto, que son otras pruebas de rendimiento que realizan en el Lanamme UCR.

Al cumplir el periodo de calentamiento la muestra no se torna del todo líquida sino viscosa, lo que facilita su manipulación pero con una ligera dificultad, ya que siempre se presenta el “punto hilo”, como se muestra en la Figura 8.



Figura 8: Punto hilo del asfalto AC-30 después de su calentamiento para la manipulación y pesaje.

### **6.1.2 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por horno de microondas para la medición de metales en EAA**

#### ***6.1.2.1 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por horno de microondas según fabricante del equipo***

El primer procedimiento que se probó para el tratamiento de la muestra de asfalto fue el dictado por CEM Service (2009). A pesar de que fue muy poca la cantidad de muestra pesada y que fue un método recomendado por el mismo fabricante del horno de microondas, el resultado fue una explosión a los 3 min de iniciado el proceso, donde los tubos de microondas tuvieron un daño absoluto; incluso la base de los tubos resultó dañada, como se puede observar en la Figura 9. Esto debido a la gran cantidad de materia orgánica que contiene la muestra de asfalto (Petersen, 2009) en combinación con altas temperaturas y, sobre todo, a una muy alta presión. Debido a lo anterior este procedimiento quedó descartado para el tratamiento de muestras de asfalto por razones de seguridad, puesto que hubo que evacuar por algún tiempo el laboratorio ya que debido a la explosión se

dispersaron olores fuertes a ácido y porque se generan daños a los accesorios del microondas, lo cual encarece el proceso.

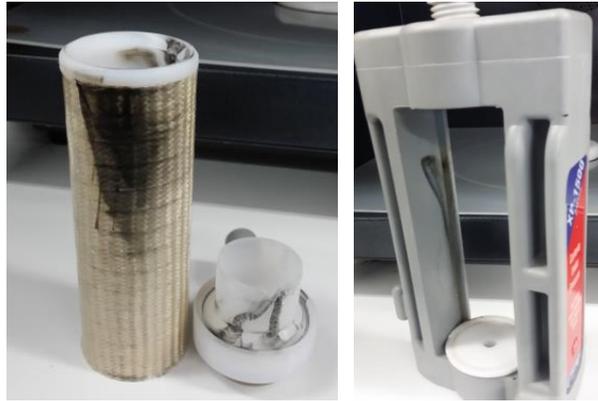


Figura 9: Tubo y base de tubos de microondas destruidos por explosión con el procedimiento de CEM Service para la digestión de muestra de asfalto

#### ***6.1.2.2 Procedimiento para digestión de asfalto AC-30 por multietapas en horno de microondas***

Posteriormente se aplicó un procedimiento de multietapas para la digestión de muestras orgánicas en horno de microondas, utilizando las condiciones señaladas en la metodología.

En esta primera ocasión las muestras se digirieron, pero se logró observar un precipitado en el tubo de microondas. Quedaron partículas visibles de la muestra después de su filtración, lo que indicó que la muestra de asfalto no había completado el proceso de digestión, como se muestra en la Figura 10.



Figura 10: Papel filtro con partículas de muestra de asfalto AC-30 presentadas en el procedimiento A de digestión por multietapas por microondas.

Debido a los resultados anteriores se volvió a modificar el procedimiento en tiempo, porcentaje de potencia y temperatura. En esta oportunidad las muestras se digirieron, pero al no haber una etapa de enfriamiento al final del procedimiento, la presión en los tubos de microondas fue muy alta; incluso después de 5 horas de dejar enfriar el tubo de microondas, no se había reducido la presión dentro del mismo. Por esto, al tratar de abrir el tubo se evidenció la pérdida de muestra por escape de presión.

Como del procedimiento anterior no se obtuvieron los resultados esperados, se aplicó un procedimiento más, muy parecido a los anteriores, pero aplicando una etapa de enfriamiento al final del procedimiento. En esta ocasión al cabo de 2 min de empezar a trabajar el horno de microondas en la primera etapa del proceso, se escuchó una explosión, donde igualmente se dañaron los tubos producto de la misma, como se muestra en la Figura 11. Este procedimiento se realizó tres veces y el resultado final fue el mismo.



Figura 11: Tubos de microondas destruidos por explosión en el procedimiento de multietapas para la digestión de muestras de asfalto AC-30.

Se decidió prescindir de las pruebas que se realizaron haciendo uso de un horno de microondas para llevar a cabo el proceso de digestión en muestras de asfalto, debido al riesgo que implica someter una muestra con alto contenido orgánico y sumamente heterogénea a altas temperaturas y presiones, ya que en la mayoría de las pruebas se presentaron explosiones, incluso a los pocos minutos de iniciada la digestión. No se pudo tan siquiera completar la primera etapa del procedimiento, pues implicaba un riesgo muy alto de seguridad para el personal que realiza los análisis y para los que laboran en el mismo laboratorio. Además, se encarece el proceso debido al daño en los accesorios del horno de microondas y la pérdida de muestra que se da en el momento de la explosión.

### **6.1.3 Calcinación de muestras de asfalto AC-30**

Se intentó poner a prueba un método descrito por Campos *et al.*, (2012) que corresponde a la calcinación de la muestra en una mufla bajo una rampa de temperatura. En

esta oportunidad se debe quemar la muestra en un mechero Bunsen, como se muestra en la Figura 12, durante el tiempo necesario para eliminar la mayor cantidad de vapores que se generan en la muestra para evitar explosiones dentro de la mufla.



Figura 12: Eliminación de vapores de la muestra de asfalto AC-30 por calentamiento con mechero Bunsen.

Las muestras se sometieron al quemador de Bunsen por alrededor de 45 minutos, pero aun así no se lograba eliminar la totalidad de los vapores, ya que la muestra continuaba humeando. En algunas ocasiones las muestras se tuvieron que someter al quemador o mechero Bunsen alrededor de 1 hora. Sin embargo, después de aplicar este procedimiento a 8 muestras, solo 2 muestras lograron ser quemadas en el mechero Bunsen, ya que en las demás los crisoles se reventaban durante el momento de calentamiento y provocaban pérdida de muestra y el deterioro del material. Cuando la cantidad de muestra superaba 1 g, los crisoles se reventaban con mayor rapidez. Además, no se puede omitir que existe riesgo de perder muestra por salpicaduras durante el calentamiento en el mechero Bunsen.

#### **6.1.4 Disolución de muestra de asfalto AC-30 en solvente orgánico *mineral***

##### ***spirits***

El último tratamiento de muestra de asfalto que se ejecutó fue por medio de la dilución con un solvente orgánico; en este caso se utilizó *mineral spirits*, ya que se conoce que este solvente funciona para diluir muestras de aceite mineral y sintético y no es un solvente tan peligroso como otros solventes orgánicos que señala Aurora Instruments, 2015. Esta experiencia fue adquirida en Maquinaria y Tractores entre los años 1998 al 2006, donde se habían probado varios disolventes para la disolución de los aceites lubricantes, como xileno, combustible de jet, varsol; finalmente se probó con *mineral spirits*, que es un tipo de solvente que se utiliza para diluir pinturas u otros productos orgánicos o inclusive para lavar piezas de mayor cuidado en los componentes de motores. Las diferentes pruebas que se realizaron con diferentes pesos de muestras (de 0.25 a 2 g) dieron una dilución completa en todos los casos.

##### ***6.1.4.1 Disolución de muestras de asfalto AC-30 pesadas directamente en balones aforados***

En el caso de pesar la muestra de asfalto directamente en balones aforados, lo que presenta mayor dificultad es tratar de no pegar el hilo de asfalto en las paredes del balón, sobre todo después de la marca de aforo, ya que si no es más difícil tratar de diluir la muestra. Pero con práctica y con la temperatura y tiempo adecuado del calentamiento de la muestra de asfalto sí se logra pesar la muestra en el balón aforado sin tocar las paredes del mismo. La Figura 13 muestra un balón en el cual se tocaron las paredes con la muestra de asfalto, y otros balones donde no se dio este inconveniente.



Figura 13: Muestreo de asfalto AC-30 en balones aforados.

En ambos casos, ya sea si el asfalto toca o no las paredes del balón, es recomendable ir diluyendo de forma paulatina para ir disolviendo la muestra poco a poco, de manera que la muestra debe estar completamente diluida antes de la marca de aforo. Se utilizó el baño ultrasónico para ayudar a que se completara la dilución con mayor prontitud, cuidando que la muestra no se calentara ya que esto puede afectar el volumen previo al aforo. Cuando una muestra toca las paredes del balón durante su pesada, esta debe diluirse de manera que lo que quede en las paredes se vaya diluyendo primero. En la mayoría de las veces que la muestra toca las paredes del balón, y aún después de llegar a una dilución adecuada, el balón queda manchado, lo cual es preferible evitar para asegurar que no haya pérdida de muestra, caso que no ocurre cuando la muestra de asfalto no toca las paredes del balón, esta diferencia se puede observar en la Figura 14.



Figura 14: Muestra de asfalto AC-30 diluida en *mineral spirits*.

#### ***6.1.4.2 Disolución de muestra de asfalto AC-30 pesada directamente en beakers y trasvasada cuantitativamente a balones aforados***

Se trató de buscar una manera de diluir las muestras de asfalto para evitar el problema que se presentaba al muestrear el asfalto en balones aforados, ya que el mismo hace punto hilo y pega en las paredes del balón. Por ello se procedió a pesar las muestras de asfalto en beakers pequeños, pero aquí se presentaron varios problemas como son: cuando la muestra se coloca en el agitador magnético incluso a bajas revoluciones (60 rpm), en algunas ocasiones la muestra puede salpicar y provocar por ende pérdida de muestra. Además, tanto las pastillas magnéticas como el beaker quedan manchados, como se muestra en la Figura 15, lo cual pudiera traducirse en pérdida de muestra.

Ambos métodos usados para dilución tienen un tiempo de duración de alrededor de 1 hora a 1.5 horas por muestra. Para la cuantificación de metales en AA se usó el método de dilución, pesando las muestras de asfalto directamente en balones aforados de boquilla ancha, tratando de no pegar la muestra de asfalto en las paredes del balón ya que esto asegura que no haya pérdida de muestra por los factores antes mencionados.



Figura 15: Pastillas magnéticas y beakers manchados por una muestra de asfalto AC-30 diluida en *mineral spirits*.

#### ***6.1.4.3 Parámetros para verificar una dilución adecuada de muestra de asfalto AC-30 en solvente de mineral spirits***

Para verificar si la dilución era adecuada se consideraron varios parámetros, como conteo de partículas, filtración y apariencia visible.

##### ***6.1.4.3.1 Conteo de partículas***

Al escoger el método de dilución con solvente orgánico como el procedimiento más adecuado para el tratamiento de la muestra, se procedió a hacer una dilución de una muestra de 1.1531 g de asfalto que se diluyó en 50 ml de *mineral spirits*. De esta dilución se tomó una alícuota de 10 ml y se llevó a un aforo de 100 ml con *mineral spirits*, esto con el fin de aclarar la muestra para que pudiera pasar por la óptica de un contador de partículas (Pamas, Alemania) para medir la cantidad y el tamaño de partículas presentes en la muestra. Así, el factor de dilución en este caso es de FD: 10.

Los resultados que se obtuvieron en este análisis son los que se muestra en el Cuadro 9, donde se señala que la mayor cantidad de partículas son de tamaño muy pequeño, inferior incluso a 8  $\mu\text{m}$ . Lo anterior asegura que la muestra puede ser leída en el

equipo de absorción atómica sin ningún problema, ya que estos equipos logran medir partículas menores a 8  $\mu\text{m}$  y los equipos de plasma logran leer partículas menores a 3  $\mu\text{m}$ , (Paez-Alfonzo, Noria Latin America, comunicación personal, 25/11/16) (Trujillo, 2012). Con ello se triplica prácticamente su sensibilidad, de aquí que para análisis en ICP se pueden usar menores cantidades de muestra que para EAA.

Cuadro 9. Medición de cantidad y tamaño de partículas en una muestra de asfalto AC-30 diluida por medio de un contador de partículas.

Tamaño de partículas (um)	Cantidad de partículas contabilizadas	Cantidad de partículas corregidas con el FD
4	1151158	11511580
5	963889	9638890
6	772503	7725030
7	605537	6055370
8	467694	4676940
9	268422	2684220
10	158061	1580610
12	98549	985490
14	78654	786540
15	36337	363370
20	32099	320990
21	19873	198730
25	7648	76480
30	703	7030
38	68	680
50	15	150
70	_*	_*

\*No se registraron partículas mayores a 70  $\mu\text{m}$ .

#### 6.1.4.3.2 Filtración

Para verificar si no quedaron partículas grandes en la disolución, se hizo pasar una muestra ya preparada y diluida en un balón de 50 ml por un papel filtro de Whatman #42. Se notó que no quedan partículas visibles, lo que queda es la mancha de asfalto como se muestra en la Figura 16.



Figura 16: Papel filtro de una muestra de asfalto diluida con *mineral spirits*.

#### 6.1.4.3.3 Apariencia visible

Otra forma de comprobar que no hay partículas en la solución, y que es considerada la más accesible y la más fácil de llevar a cabo, es volcando el balón aforado y verificando que no haya partículas en las paredes o fondo del balón como se muestra en la Figura 17. Esto a diferencia de cómo se pueden notar las partículas de la muestra cuando no están bien disueltas en el solvente, como se aprecia en la Figura 18.



Figura 17: Verificación visual de partículas de asfalto AC-30 en las paredes del balón aforado.



Figura 18: Partículas de asfalto AC-30 visibles, no disueltas en el solvente orgánico *mineral spirits*.

En resumen, como se puede observar en el Cuadro 10, los métodos de tratamiento por digestión para muestras de asfalto con horno de microondas no son los adecuados por los riesgos que se pueden presentar en la seguridad de las personas y por los daños que causan a los accesorios utilizados durante los ensayos. Se suma que en la mayoría de los casos no se logra el fin que se busca, pues hay pérdida de muestra o esta no se logra digerir. El método de calcinación de la muestra de asfalto puede ser que sea más factible, pero considerando usar crisoles de mejor material, nuevos y que sean de una base más ancha, es

decir, que el crisol presente una mayor área de exposición al Bunsen donde se encuentra la muestra de asfalto y que no se requiera cantidades de muestra mayores a 1 g.

En lo que a este proyecto se refiere, fue muy apropiado usar el solvente de *mineral spirits* para la dilución de las muestras, ya que es un procedimiento de bajo costo donde no se presentan tantos riesgos de seguridad durante las pruebas de dilución. Además tiene la ventaja de que se pueden trabajar pesos de muestras en cantidades menores o iguales a 2 g, con lo que se obtiene una dilución adecuada.

Cuadro 10. Comparación de métodos para disolución de muestra de asfalto AC-30 para la determinación de metales por EAA.

Procedimiento utilizado	Equipos	Reactivos	Cantidad de muestra	Tiempo de duración	Nivel de riesgo	Estándares de calibración
Digestión de asfalto por horno de microondas por CEM Service, (2009).	Requiere muchos equipos, como horno microondas, capilla de extracción de ácidos, tubos de microondas, probeta de 10 ml, balanza analítica. Implica mayor costo económico.	HNO <sub>3</sub>	0.5 g	2 horas	Exposición a ácidos, explosión, daño en accesorios del microondas, pérdida de muestra	Patrones en base acuosa que son de menor costo
Digestión de asfalto por horno de microondas por métodos multietapas modificados de Petersen, (1994).	Requiere muchos equipos, como horno microondas, capilla de extracción de ácidos, tubos de microondas, probeta de 10 ml, balanza analítica. Implica mayor costo económico.	HNO <sub>3</sub>	0.5 g	2 horas	Exposición a ácidos, explosión, daño en accesorios del microondas, pérdida de muestra	Patrones en base acuosa que son de menor costo
Calcinación de muestras de asfalto modificado de Campos <i>et al.</i> , (2012).	Requiere los mismos equipos que la digestión ácida además de mufla, crisoles, mechero Bunsen, gas propano. Implica mayor costo económico que la digestión por microondas.	HNO <sub>3</sub>	0,5 g	De 4 a 5 horas	Exposición a ácidos, pérdida de muestra y deterioro de crisoles	Patrones en base acuosa que son de menor costo
Disolución de muestra de asfalto en solventes orgánicos ( <i>mineral spirits</i> )	Requiere menor cantidad de equipos como baño ultrasónico, balones aforados, balanza analítica. Implica menor costo económico.	<i>Mineral spirits</i>	0.25 a 2 g	De 1 a 1.5 horas	Exposición a solventes orgánicos	Patrones en base de hidrocarburos que son de mayor costo

## 6.2 Establecimiento de parámetros instrumentales en el equipo de AA para la detección de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30

Después de ingresar todos los parámetros del método para cada uno de los metales de interés en *software Spectr AA* del equipo de absorción atómica, los resultados en la alineación del quemador de titanio se muestran en el Cuadro 11. Hay que recordar que estos parámetros dependen de la posición donde se encuentre la lámpara de cátodo hueco de cada metal en el equipo. El tiempo de precalentamiento del quemador se consideró a 30 minutos para lograr que la temperatura del quemador y de la llama se estabilizara de manera completa.

Cuadro 11. Alineación del quemador de titanio del equipo de AA para medición de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30.

Parámetro	Medición utilizada			
	V	Ni	Zn	Fe
Elemento				
Tipo de quemador (cm)	5	10	10	10
Posición vertical (mm)	290	298	300	300
Posición horizontal inicial (mm)	89	88.5	88	89.5
Posición horizontal media (mm)	89	88.5	88	89
Posición horizontal final (mm)	89.5	89	88.5	89
Tiempo de precalentamiento (min)	30	30	30	30

En el Cuadro 12 se detallan las máximas energías finales obtenidas después de la optimización completa del método de cuantificación de V, Ni, Zn y Fe en el equipo mediante absorción atómica, además muestra las máximas absorbancias obtenidas en la lámpara de cátodo hueco de cada metal y en la lámpara de D<sub>2</sub> en cada etapa de

optimización. Para alcanzar las energías señaladas en cada etapa de optimización se buscó llegar a la mayor absorbancia en cada etapa de optimización del equipo de AA.

El valor de absorbancia máxima lograda entre la lámpara de cada metal y la lámpara de deuterio no puede variar en un valor mayor a 0.1, debido a que esto significaría que se introduciría mayor rango de error o de diferencia entre las lámparas. El parámetro llamado *Inst Zero* registra las absorbancias finales con las que trabajó el equipo AA en cada metal. Por otro lado las máximas energías logradas según las etapas de optimización también se reportan en el Cuadro 12; pero el porcentaje de energía con el cual trabajó el equipo finalmente es el indicado en el parámetro llamado *Inst Zero Prostead*, valor que depende de las absorbancias obtenidas en cada etapa de optimización y de la absorbancia que genere el blanco, que en este caso se ubica en la columna llamada “absorbancia del cero”, correspondiente al valor obtenido cuando el equipo lee el solvente o blanco que se usó en cada medición. Para este estudio se tomó como blanco el aire, ya que el valor del solvente usado se tomó para restarlo en las lecturas de las muestras y curvas de calibración, con excepción del Fe donde sí se tomó el valor del *mineral spirits* como blanco inicial para mejorar la curva de calibración.

En el caso del V se obtuvo un porcentaje de energía del 36% con una absorbancia de -0.0022, para el Ni se logró obtener una ganancia total de energía de un 63% con una absorbancia del aire de 0,0008, un 39% y -0.0001 Abs para Zn y 67% con una absorbancia de -0.0009 para Fe. Con estos datos se finalizó el proceso de optimización de las condiciones instrumentales del equipo de absorción atómica para cada metal. Los espacios en blanco son datos que el equipo no determina, ya que durante la optimización de cada etapa se determinan absorbancias y energía ganada, mientras que en la etapa final el equipo

optimiza de manera automática únicamente la energía ganada y da el resultado de la absorbancia obtenida de la lectura de cero.

Cuadro 12. Máximas absorbancias y energías obtenidas durante la optimización de las condiciones instrumentales del equipo AA para la lectura de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30.

Parámetro	Máxima absorbancia de Lámpara CH				Máxima absorbancia de Lámpara D <sub>2</sub>				Ganancia de energía (%)				Absorbancia del cero			
	V	Ni	Zn	Fe	V	Ni	Zn	Fe	V	Ni	Zn	Fe	V	Ni	Zn	Fe
Optimización con la lámpara encendida y quemador alineado	0,931	0,951	1,023	0,959	0,976	0,957	0,966	0,962	36	66	44	69	-	-	-	-
Optimización con la llama encendida	0,948	0,932	1,000	0,965	0,982	0,968	0,950	0,988	36	67	48	70	-	-	-	-
Optimización con el flujo regulado	0,947	0,944	1,065	0,990	0,972	0,971	0,980	0,963	36	68	49	71	-	-	-	-
Inst Zero	0,953	0,937	1,027	0,916	0,978	0,968	0,948	0,981	36	67	48	69	-	-	-	-
Inst Zero Prostream	-	-	-	-	-	-	-	-	36	63	39	67	-0,0022	0,0008	-0,0001	-0,0009

### 6.3 Medición de la concentración de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por medio de absorción atómica en llama

Se iniciaron las primeras mediciones con el Ni ya que este metal tiende a ser menos problemático en cuanto a interferencias se refiere. Para la medición de Ni se prepararon estándares o patrones de concentraciones en un rango de 0.5 a 2.5 ppm en solvente de *mineral spirits* con la matriz de asfalto, con el fin de medir su efecto en la medición de Ni. Estos estándares se muestran en el Cuadro 13, en el mismo se muestran las absorbancias obtenidas en cada uno de los estándares junto con la absorbancia corregida de forma manual, ya que el equipo no realiza de forma automática esta corrección. Los detalles de los cálculos para la preparación de estándares se pueden observar en el Anexo 3.

Cuadro 13. Absorbancias de los estándares o patrones de la curva de calibración de Ni.

Estándar	Cn (mg/L)	Abs	Abs corregida
0	0.0000	0.0726	0.0000
1	0.5058	0.1268	0.0542
2	1.0098	0.1754	0.1028
3	1.5066	0.2195	0.1469
4	2.0502	0.2657	0.1931
5	2.5074	0.3064	0.2338

La curva de calibración con la línea de tendencia se muestra en la Figura 19, estos cálculos fueron realizados en *Excel de Microsoft Office* versión 2010.

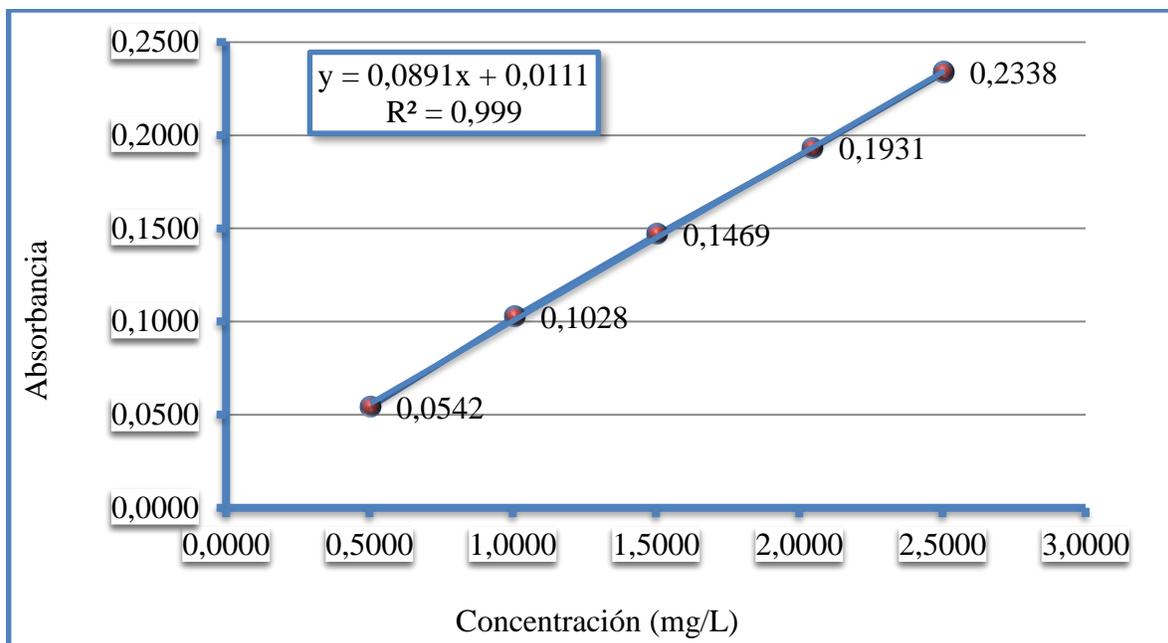


Figura 19: Curva de calibración a partir de patrones en solución matriz de asfalto AC-30 para medición de Ni en asfalto por EAA.

Para comprobar los cálculos de la ecuación (3) obtenidos del *Excel Microsoft Office* versión 2010, se realizaron de forma manual los cálculos de los valores de  $m$  (4) y  $b$  (5) indicados en el Cuadro 14, haciendo uso de las ecuaciones explicadas en la metodología.

Cuadro 14. Cálculo de la ecuación  $y = m x + b$  para la curva de calibración de Ni.

Código	X: Cn del estándar (mg/L)	Y: Abs corregida	XY	X <sup>2</sup>	m	b
1	0.5058	0.0542	0.0274	0.2558	0.0891	0.0111
2	1.0098	0.1028	0.1038	1.0197		
3	1.5066	0.1469	0.2213	2.2698		
4	2.0502	0.1931	0.3959	4.2033		
5	2.5074	0.2338	0.5862	6.2871		
Sumatorias	7.5798	0.7308	1.3347	14.0357		

Como se observa el valor del coeficiente de correlación al cuadrado  $R^2$  para la curva de calibración cumple bien la linealidad, ya que supera en valor de  $R^2 = 0.995$ , lo que resulta ser una curva muy adecuada para este método, con un valor de  $R^2 = 0.999$ .

Para conocer la ecuación que se usó para obtener la concentración final de cada muestra dependiendo del peso del asfalto, se despeja el valor de X en la ecuación de linealidad obtenida en la curva de calibración de Ni:  $y = 0.0891 x + 0.0111$ , de manera que la concentración calculada se obtiene a partir de la ecuación (3) cambiando los valores correspondientes:

$$\text{Concentración calculada (mg/50 ml)} \quad x = (y - 0.0111) / 0.0891$$

Por otro lado, en la Figura 20 se muestra la curva de calibración de V, en la Figura 21 que detalla la curva de calibración para el Zn y por último la Figura 22 muestra la curva de calibración del Fe. En cada curva de calibración se muestran las ecuaciones de la curva resultante de la linealidad obtenida de cada curva. Los detalles de las concentraciones exactas y las absorbancias obtenidas de las curvas de calibración de cada metal se indican en las tablas del Anexo 4.

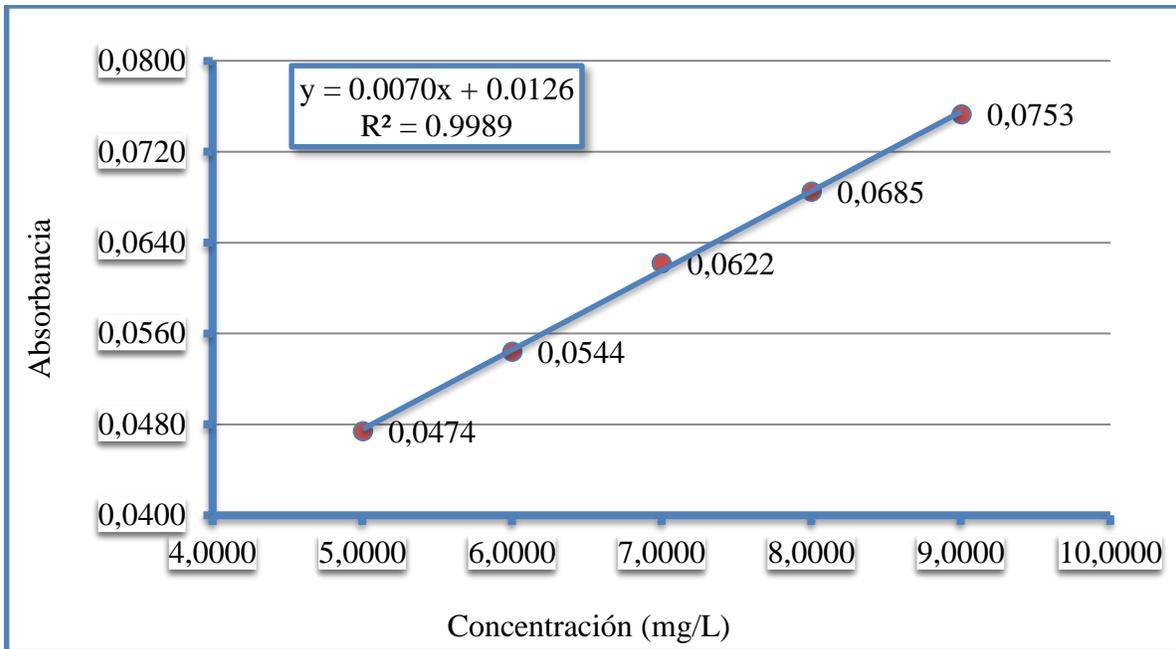


Figura 20: Curva de calibración a partir de patrones en solución matriz de asfalto AC-30 para medición de V en asfalto por EAA.

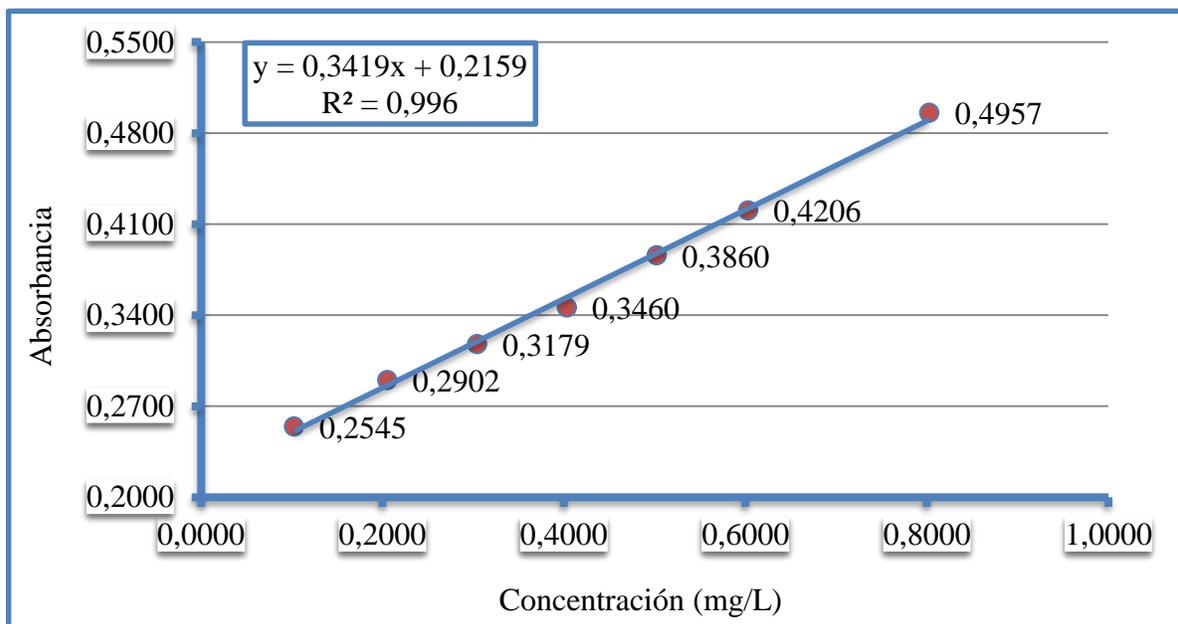


Figura 21: Curva de calibración a partir de patrones en *mineral spirits* para medición de Zn en asfalto AC-30 por EAA.

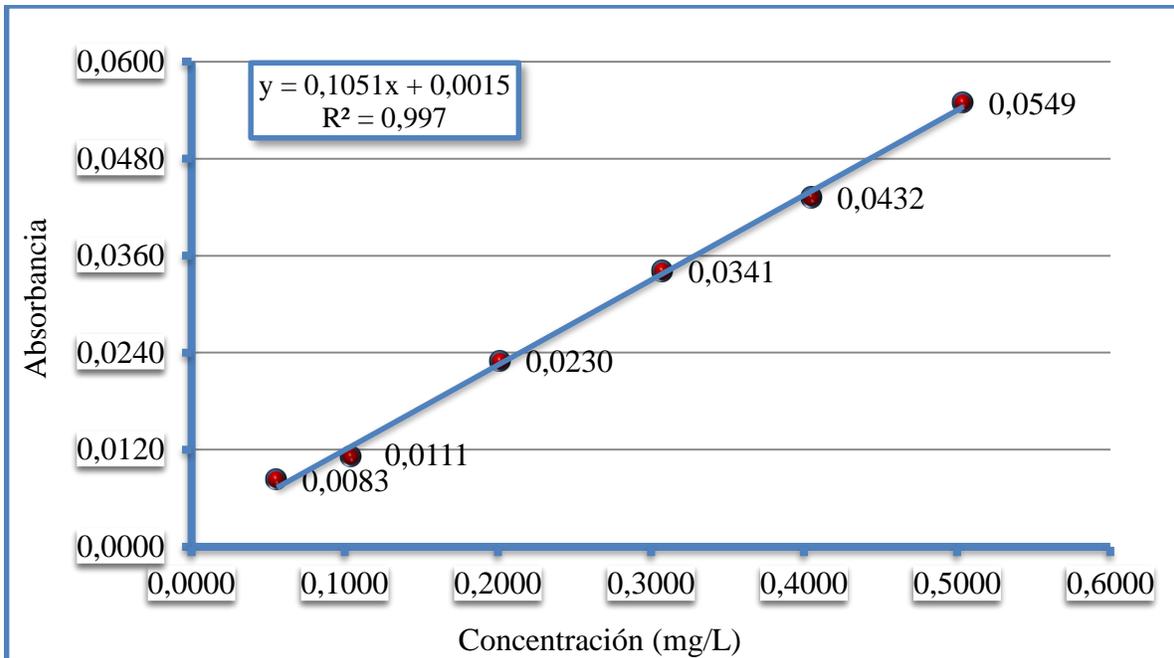


Figura 22: Curva de calibración a partir de patrones en *mineral spirits* para medición de Fe en asfalto AC-30 por EAA.

La Figura 23 presenta los resultados de linealidad de cada curva, es decir, los valores del coeficiente de correlación lineal donde se observa que, para todos los metales, el valor de este parámetro fue aceptable, al superar el valor límite establecido de un  $R^2 = 0.995$  y muy cercano a 1, donde un valor de 1 corresponde a un ajuste perfecto en una línea recta (Sierra *et al.*, 2010). Esto indica que el grado de relación entre la absorbancia y la concentración es intensa. El Ni fue el metal que mejor  $R^2$  presentó, mientras que el  $R^2$  más bajo fue el del Zn, sin embargo, los cuatro valores son aceptables para trabajar con una curva de calibración lineal en un equipo de absorción atómica.

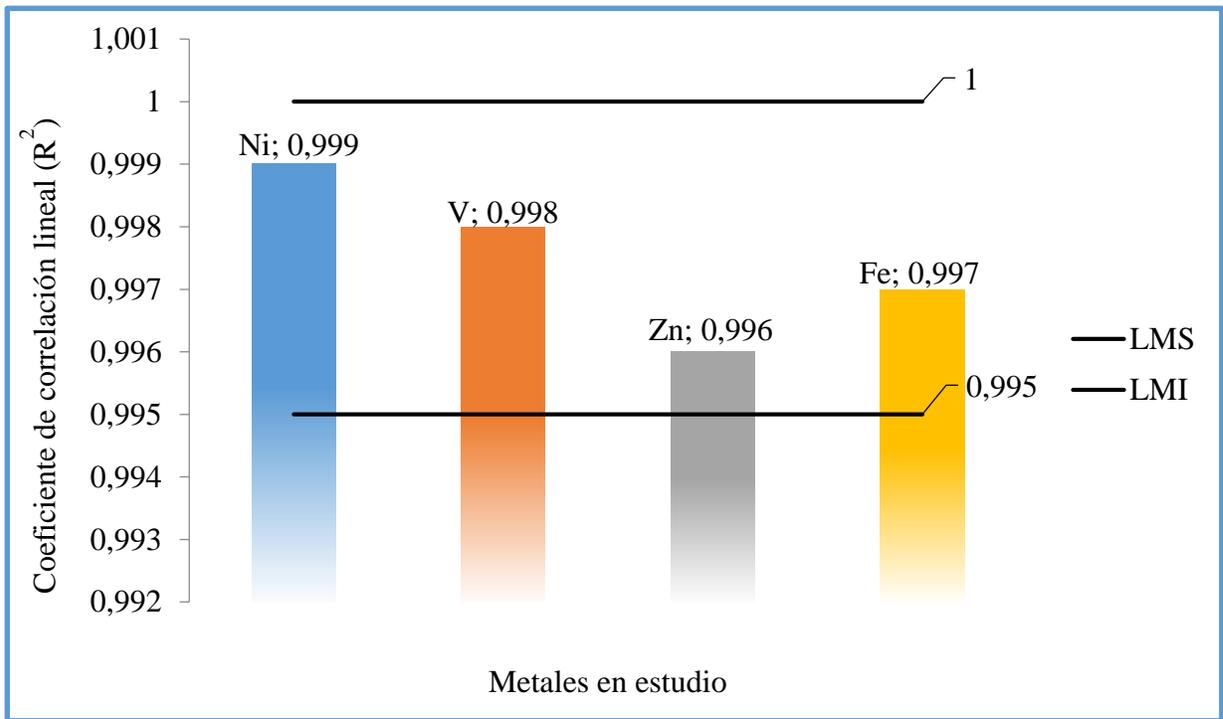


Figura 23: Resultados de coeficiente de correlación lineal ( $R^2$ ) para la curva de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA.

Una vez calibrado el equipo con la curva de calibración se procedió a la determinación de la concentración de cada metal. En la Figura 24 se muestra la concentración redondeada de acuerdo con el promedio obtenido de las 6 muestras que se midieron por triplicado para cada metal. Los cálculos de la determinación de la concentración de cada metal de acuerdo con los pesos exactos de las muestras se detallan en el Anexo 5.

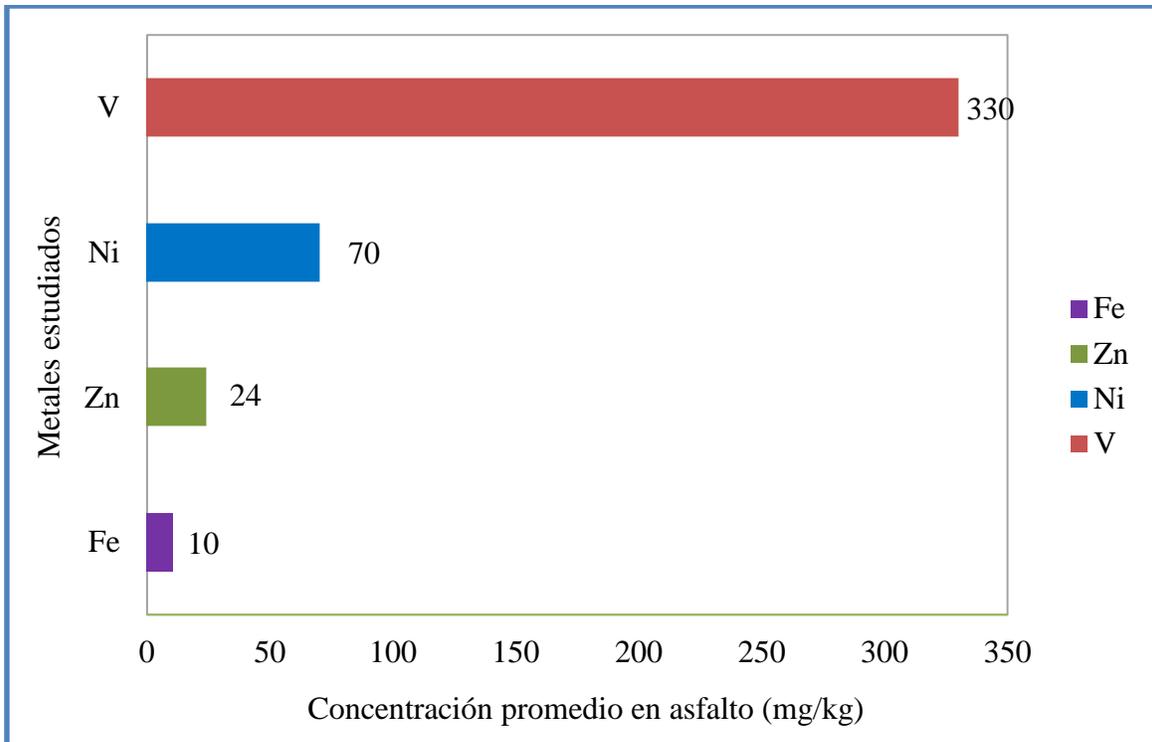


Figura 24: Concentración promedio en ppm de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 diluidas en *mineral spirits* medidas por EAA

Los metales que se encontraron en mayor proporción en la muestra de asfalto AC-30 son el V y Ni, mientras que los que presentan menor concentración son los de Zn y Fe.

El peso de muestra de asfalto tomado para la determinación de Zn fue el de menor cantidad (0.25 g) debido a que el metal es altamente absorbente, razón por la cual si se pesa mayor cantidad de muestra se detecta mayor absorbancia al punto que tiende a salirse de la curva de linealidad, por ende, se incumple la Ley de Beer. Mientras tanto la muestra pesada para medir Fe fue la de mayor peso (1.5 g) debido a que es muy baja su concentración, por lo que fue necesario pesar más muestra que la usada en Ni y V, donde 1 g de muestra fue suficiente para elaborar una curva de calibración adecuada para su detección. Para todos los casos, la dilución se dio de manera adecuada.

## **6.4 Confiabilidad del método para la cuantificación de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA**

### **6.4.1 Repetibilidad en las mediciones**

Para verificar la confiabilidad del método desarrollado para la determinación de cada metal se calculó la desviación estándar ( $\sigma$ , S) y el coeficiente de variación (CV) o desviación estándar relativa (DER), como se muestra en el Cuadro 15. Este cuadro indica los resultados obtenidos de las lecturas realizadas a las muestras de asfalto medidas para determinar Ni, V, Zn y Fe. Como se puede apreciar en el Cuadro 15, las 6 muestras de cada metal presentaron desviaciones estándar de valores bajos, lo que indica que los datos o las mediciones de una misma muestra son precisos y que presentan poca dispersión entre ellos.

Cuadro 15. Resultados de la  $\sigma$ , S y del CV o DER obtenidos de la medición de la concentración de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA

Metal	Peso de muestra (g)	Desviación estándar ( $\sigma$ , S)	CV o % DER
Ni	1.0752	0.0013	0.8615
	1.0721	0.0012	0.8219
	1.2249	0.0015	0.9553
	1.2455	0.0017	1.0494
	1.0154	0.0013	0.9359
	1.0585	0.0012	0.8191
V	1.0209	0.0003	0.4808
	1.0337	0.0002	0.3588
	1.0795	0.0002	0.3962
	1.0152	0.0002	0.2749
	1.0693	0.0002	0.3944
	1.0541	0.0001	0.2296
Zn	0.2892	0.0016	0.6051
	0.2530	0.0012	0.4795
	0.2446	0.0002	0.0973
	0.2775	0.0007	0.2618
	0.2524	0.0009	0.3303
	0.2600	0.0001	0.0490
Fe	1.5317	0.0002	0.6085
	1.5538	0.0001	0.2762
	1.5046	0.0002	0.6297
	1.5324	0.0002	0.6448
	1.6052	0.0002	0.4838
	1.5147	0.0001	0.3810

El cálculo del coeficiente de variación (CV) o desviación estándar relativa (DER) presentó valores menores a 1% en todos los metales, con excepción de una muestra en la medición de Ni cuyo % DER fue de 1.0494. En la Figura 25 se muestran los promedios de los resultados del % DER; estos resultados fueron mejores que los esperados a los

indicados como límite aceptable (2%). Los detalles de los cálculos de estos parámetros se pueden observar en el Anexo 5.

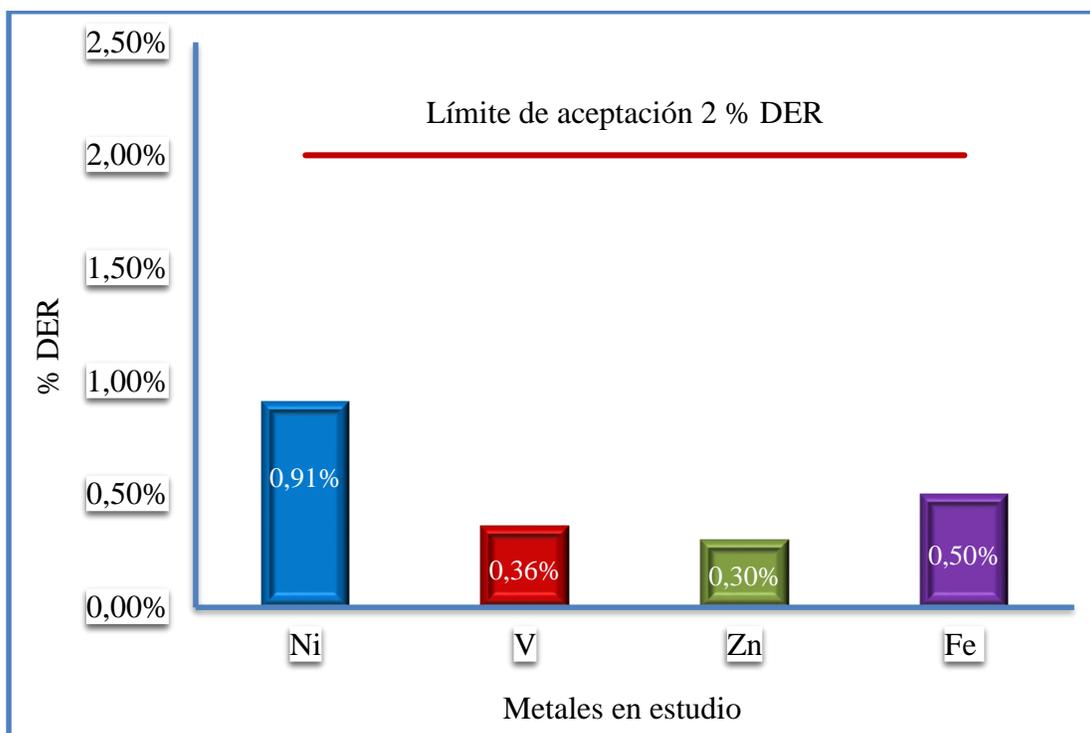


Figura 25: Promedios del CV o DER obtenidos de la medición de la concentración de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA

#### 6.4.2 Exactitud en las mediciones

Para determinar la eficiencia del método desarrollado para cada metal se calculó el % de recuperación a 12 muestras por cada metal, las cuales abarcaron el 80%, 100% y 120% de la concentración aproximada de la muestra de asfalto según el metal a determinar en el equipo AA; los resultados completos se pueden observar en el Anexo 6. La Figura 26 muestra los promedios de los resultados obtenidos por cada metal en las mediciones del porcentaje de recuperación. El color azul muestra los resultados obtenidos con los patrones

que se elaboraron al 80% de la concentración aproximada de la muestra, el color rojo indica los resultados que se obtuvieron de la recuperación en los patrones elaborados al 100% de la concentración de la muestra, es decir muy cerca de la concentración que presentó cada muestra en cada metal medido.

Por su parte, el color verde señala el 120% de la concentración aproximada que presentó la muestra de asfalto en la medición de cada metal. Como lo muestra la Figura 26, el Zn fue el metal que dio resultados con mayor variación, ya que incluso para el patrón de recuperación del 80% su recuperación fue de 90.91%, se pierde poco más del 9% de la medición de Zn en la muestra. De la misma manera se comportaron los resultados para el 100% y el 120% en el caso del Zn, mientras que para Ni, V y Fe los resultados mostraron una recuperación satisfactoria, donde el porcentaje de recuperación fue inferior al 3% estimado como límite de aceptación.

Los resultados que se dieron en el Zn y en el Fe que mostraron % de recuperación más bajos se pueden deber a la diferencia en la preparación de muestras y patrones de la curva de calibración, ya que para estos metales no se consideró la matriz de asfalto en los estándares de calibración de la curva. Esto señala que, al ser diferente la tensión superficial de la muestra de asfalto para medir Zn y Fe a los patrones o estándares que solo se prepararon con *mineral spirits*, se presentan interferencias de matriz que pueden ocurrir en el proceso de nebulización, ya que si la muestra y el estándar no son introducidos al sistema de la misma forma, la absorbancia de los átomos no puede correlacionarse entre los dos y producen interferencias de matriz o bien se pueden dar dispersión de la radiación por partículas de la matriz en la muestra que disminuyen la intensidad del haz transmitido, que dan lugar a errores analíticos (Skoog *et al.*, 2001). El Zn incluso fue el que presentó el % de recuperación más bajo en comparación con los resultados obtenidos para Fe, Ni y V.

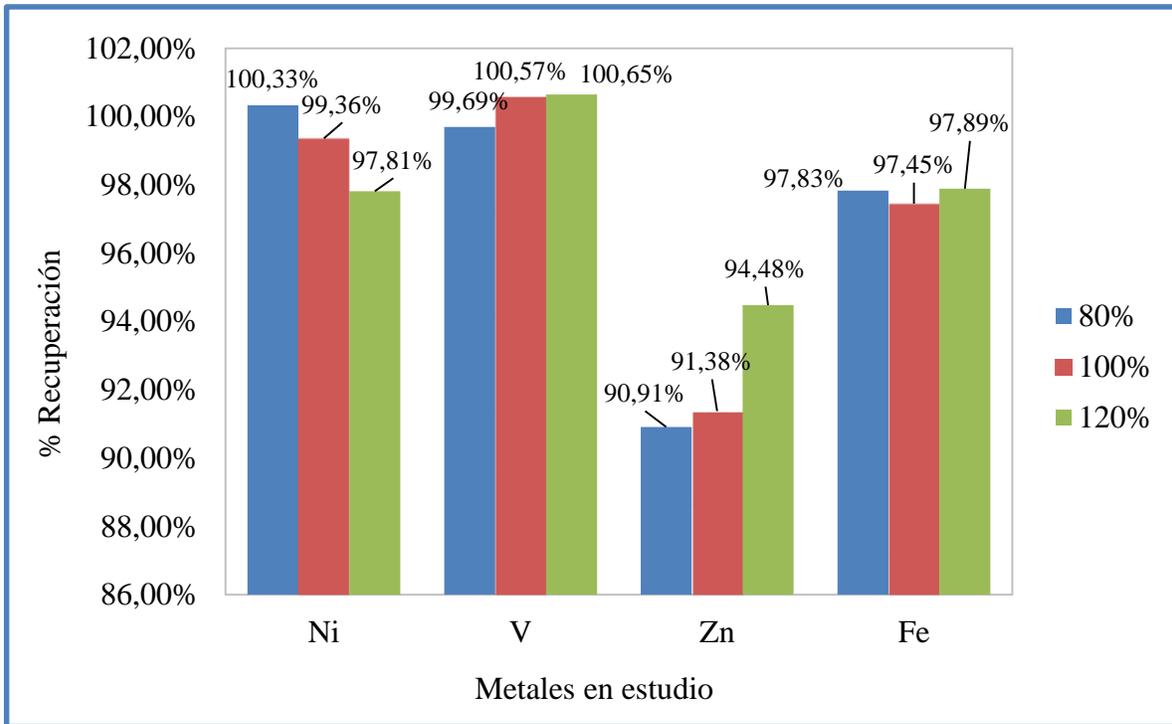


Figura 26: Promedio de los porcentajes de recuperación al 80%, 100% y 120% de la concentración aproximada de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por EAA

El metal que dio mejores resultados fue el V con un promedio de 100.30% de recuperación, como se puede observar en la Figura 27, donde supera el valor exacto del 100% por 0.3%; esto es indicativo de que la matriz, no aporta ningún tipo de señal que interfiera con la medición. Para los metales de Ni y Fe estuvieron con 0.8% y 2.3% por debajo del 100% respectivamente, ambos son resultados aceptables. El Zn por su parte resultó con una recuperación de un 7.7% inferior al 100%, lo cual se sale del criterio de aceptación ya que lo que se espera es que el comportamiento de las muestras y del patrón enriquecido estén lo más cercano posible al punto en que se lleva a cabo la medición del analito.

A pesar de que este metal dio una recuperación que se salió del criterio de aceptación del 3%, sí estuvo dentro del 12% que se estima para metales fuertemente absorbentes, por lo que es un dato aceptable por el laboratorio de ligantes asfálticos del Lanamme. Esto ya que su variación se debe a posibles interferencias de matriz que pueden darse en el proceso de nebulización al no tener las mismas características de tensión superficial la muestra y el estándar, o por dispersión de luz de las partículas de la matriz.

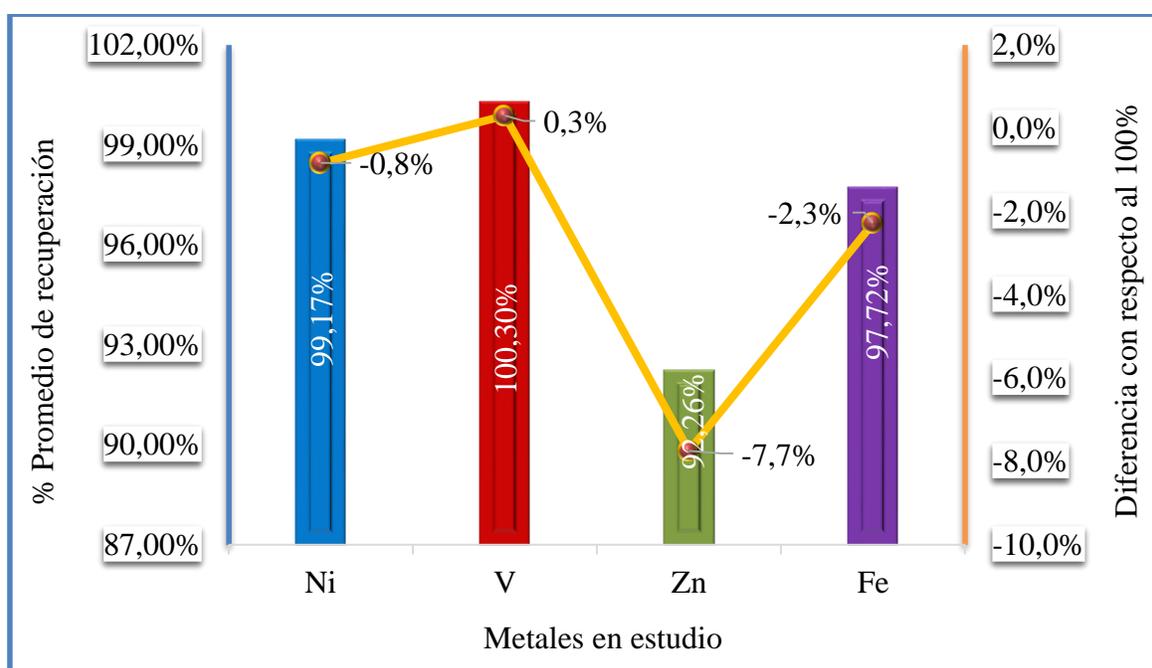


Figura 27. Diferencia de los porcentajes de recuperación respecto al 100% en las mediciones de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por medio de EAA.

Estos resultados confirman que el método para la determinación de Ni, V, Zn y Fe por medio de espectroscopia de absorción atómica es un método eficaz y confiable para determinar la concentración de estos metales en muestras de asfalto.

### 6.4.3 Evaluación del sistema

Los resultados obtenidos de las lecturas de un estándar usado como muestra para medir su recuperación fueron satisfactorios en todos los metales, como lo muestra la Figura 28.

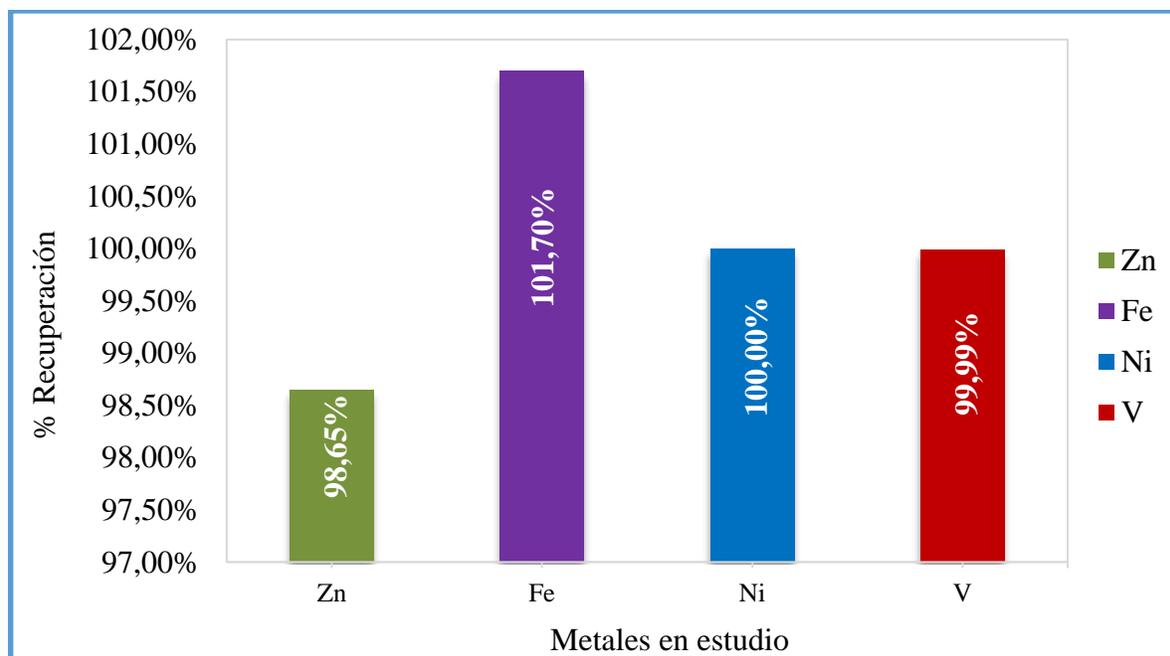


Figura 28: Porcentaje de recuperación en un estándar de calibración tratado como muestra en las mediciones de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por medio de EAA.

En este caso, todos los porcentajes de recuperación fueron aceptables, muy cercanos al resultado esperado de un límite aceptable de 3%, tanto para el límite inferior como superior. Respecto al Ni y V, el patrón de calibración usado sí se preparó con solución matriz, mientras que los patrones de Zn y de Fe solo se prepararon con *mineral spirits*. De acuerdo con los resultados, se evidencia que la matriz de muestra de asfalto no afecta las mediciones en el equipo de absorción atómica, pero sí se puede ver afectada la medición de

la concentración de una muestra por un rango inadecuado en la curva de calibración que pueda verse influenciado por las absorbancias que emiten la solución matriz, como es el caso del Zn y el Fe. Por esta razón para estos metales no es recomendable usar solución matriz en los patrones que se utilizan para elaborar la curva. Los detalles de estos resultados obtenidos en la evolución del sistema se pueden revisar en el Anexo 7. Como se puede observar en el la Figura 28, los metales que presentaron una mayor desviación al límite establecido como criterio de aceptación fueron el Zn y el Fe, que a pesar de que sí se encuentran dentro de este criterio de aceptación, su variación es mayor que la presentada en Ni y V, donde se usó la solución matriz de asfalto en los patrones usados en la curva de calibración.

## 7. Conclusiones

- Para el tratamiento de muestras de asfalto AC-30 se encontró que el mejor método es por medio de disolución con solvente orgánico (*mineral spirits*), ya que permite el procesamiento hasta de 2 g de muestra, es más rápido y no requiere el uso de mayor cantidad de equipos y reactivos como los métodos de digestión ácida y calcinación.
- Los métodos de digestión por microondas no son métodos apropiados ni seguros para el tratamiento de muestras de asfalto ya que implican alto riesgo de explosión, pérdida de muestra y deterioro de los materiales como los tubos y bases de tubos de microondas y potencial daño al equipo. Todo esto genera un gasto económico significativo.
- Para llevar a cabo el tratamiento de muestras de asfalto por medio de la calcinación para posterior digestión, se requiere cantidades de muestra inferiores a 0,5 g de asfalto, y crisoles en muy buen estado y de preferencia de boca ancha para que haya mayor superficie de muestra expuesta al calor del Bunsen, con el fin de que los vapores de la muestra sean eliminados. Sin embargo, no se debe omitir que existe el riesgo de pérdida de muestra por reventadura de los crisoles y por la salpicadura de la muestra durante el calentamiento en el mechero Bunsen, sumado a que las cenizas son sensibles a cualquier corriente de aire que facilita la pérdida de la misma.
- La optimización de parámetros instrumentales en el equipo de AA puede presentar variaciones en las absorbancias y energías adquiridas si se cambian las condiciones indicadas en la optimización de la alineación de la lámpara de cátodo hueco y la

lámpara de deuterio. De igual manera pueden variar las condiciones si se cambian los parámetros de alineación del quemado y los datos obtenidos en la regulación de la temperatura de la llama y del flujo usado en los métodos. Sin embargo, el cambio de condiciones no implica que el método no va a ser lineal ni reproducible, sino que puede dar condiciones aceptables para trabajar la determinación de metales mediante EAA.

- La técnica de espectrometría de absorción atómica para medir V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto resultó ser un método preciso, ya que los resultados presentan una concordancia aceptable entre las réplicas de la muestra en estudio. Además, su DER dio resultados inferiores al 1%, lo que indica que las lecturas de la misma muestra no presentaron resultados con errores aleatorios significativos. Es decir, no hubo dispersión importante entre los resultados.
- La técnica de espectrometría de absorción atómica para medir V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto presentó en la determinación del porcentaje de recuperación resultados aceptables para todos los metales en estudio, no superando el 3% permitido para V, Ni y Fe y el 12% para Zn.
- Las concentraciones de V y Ni fueron las más altas en el asfalto AC-30, lo cual concuerda con los datos investigados en la literatura, que indican que estos dos metales son los más abundantes en los asfaltos.

## 8. Recomendaciones

- La dilución de muestras de asfalto se puede realizar en balones aforados o en beakers para luego ser trasvasados a un balón aforado, sin embargo, este último método presenta la desventaja de que puede haber pérdida de muestra por salpique durante la dilución, o porque la muestra pueda quedar adherida en los accesorios. Por lo tanto, el método de tratamiento de muestras de asfalto más recomendable es por medio de dilución con solvente orgánico mineral spirits pesando la muestra directamente en balones aforados, cuidando no verter asfalto en las paredes del balón.
- En necesario vigilar el equipo de AA durante su operación y revisar de manera constante el nebulizador y el capilar, ya que se pueden obstruir por contaminantes de la misma muestra o del solvente, lo que afecta la absorbancia en las mediciones.
- Durante el uso de la llama caliente (óxido nitroso / acetileno) es necesario estar vigilante del quemador, ya que debido a la alta temperatura es más propenso a generar carbón encima del quemador, el cual debe ser removido con una varilla de metal o similar antes de tomar las lecturas de absorbancia de las muestras, si no las mediciones podrían dar falsos positivos.
- Se recomienda el uso de 4 cifras significativas para realizar todos los cálculos de la ecuación de linealidad, coeficiente de correlación lineal y la concentración final del metal en la muestra de asfalto, ya que el equipo de AA lee las absorbancias con 4 cifras significativas, pero algunas versiones de Microsoft Office trabajan con 3 cifras significativas, lo cual puede afectar el cálculo de la concentración final de cada metal.

- El equipo de absorción atómica es un modelo 2004, por lo que se recomienda programar un presupuesto para mantenimientos del mismo por parte de proveedor. Se recomienda dos mantenimientos anuales. Además, es conveniente dar mantenimiento básico como limpieza de partes externas y de los quemadores.
- Es necesario realizar una actualización del software debido a que el software actual presentan muchas limitantes que lo hacen poco versátil. Adicionalmente este software no cumple con funciones necesarias para la elaboración de la curva de calibración, como dar el resultado del coeficiente de correlación lineal, por lo que muchos procedimientos se deben hacer aparte y de forma manual, lo cual puede atrasar el trabajo diario cuando se realicen estos análisis.
- Se recomienda revisar la campana de extracción ya que no tiene fuerza, por lo que los vapores no son extraídos de la manera correcta y quedan con mayor facilidad en el laboratorio, lo cual puede ser molesto para las personas debido a los olores que se pueden generar durante el análisis.
- El equipo de absorción atómica de la Lanamme UCR presenta condiciones adecuadas para trabajar, sin embargo, presenta algunos problemas y limitaciones como es que la posición número 3 de las lámparas de cátodo hueco que no funciona, ya que no permitió la alineación de ninguna de las lámparas usadas en el análisis. Se recomienda la reparación de la posición 3 de las lámparas o su no uso.
- Si se requiere mayor porcentaje de recuperación en las mediciones de Zn y Fe es recomendable acudir a proveedores locales para ver las últimas actualizaciones de equipos que faciliten el tratamiento de muestras difíciles.

- La validación de métodos es una de las medidas universalmente reconocidas como parte necesaria de todo sistema completo de garantía de calidad en la química analítica que se apoya en parámetros estadísticos del procedimiento. Por esta razón, si este método de cuantificación de metales en muestras de asfalto se realiza de forma rutinaria en el Laboratorio de Ligantes de Lanamme, es recomendable someter este método analítico a un proceso de pruebas adecuadas y documentadas, que permitan dar cumplimiento a las especificaciones y atributos de calidad, es decir, realizar un proceso de validación del método a cada uno de los métodos desarrollados para la cuantificación de V, Ni, Zn y Fe determinados mediante absorción atómica en llama, ya que cada uno utiliza un método distinto de detección.

## 9. Referencias bibliográficas

- Agilent Technologies Inc. (2013). *Agilent 240/280 Series AA (including Zeeman)*. 13ra ed. Malasia: Autor.
- Agilent Technologies Inc. (2015). *Flame Atomic Absorption Spectrometry. Analytical Methods*. 13th Ed. Australia Autor.
- American Standard for Testing and Materials. ASTM D5/D5M. (2013). *Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*. 4 páginas. Estados Unidos.
- Arrieta, F., Delgado, J. y Villegas, E. (2011). Caracterización de asfaltos modificados con diferentes aditivos. *Journal of Tropical Engineering*, 20(1-2), 81-92.
- Aurora Instruments Ltd. (2015). *Elemental Analysis Overview*. Canadá. Recuperado de <http://www.aurorabiomed.com/elemental-analysis/>. Consultado el 25 marzo 2016.
- Aurora Instruments Ltd. (2015). *Preparation of Petrochemical Samples for Atomic Absorption Spectrometric Analysis*. Canadá. Autor.
- Ayala, H. (2007). *Técnica de digestión total de hidrocarburos para análisis de metales pesados. Técnico superior universitario en tecnología ambiental*. Universidad Tecnológica De Querétaro.
- Benavides, A.7 (2013). *Problemática y alternativas tecnológicas para la remoción de arsénico en la obtención de agua potable*. Recuperado de <http://arsenico.cimav.edu.mx/2013/wp-content/uploads/2013/03/Tema-5-1-Muestreo-Preparacion-ABM.pdf>.

- Bishara, S. (1997). New, simple, rapid, and precise method for trace analysis of nickel and vanadium in petroleum asphalt. *Transportation Research Record: Journal of the Transportation Research Board*, (1586), 40-49.
- Branthaver, J., Nazir, M., Petersen, J., Dorrence, S. y Ryan, M. (1984). The effect of metallo porhyrins on asphalt oxidation. II. The effect of vanadylchelates found in petroleum. *Liquid Fuels Technology*, 2(1), 67-89.
- Campos, G., Rivas, E., Sánchez, L., Cáceres, A., Bravo, B., Chávez, G. y Acevedo, S. (2012). Estudio de recuperación de vanadio y níquel en un crudo pesado y en su fracción de asfaltenos y máltenos por ICP-OES. *Ciencia*, 20(1). 52-59.
- Cárdenas, J. y Fonseca, E. (2009). Modelación del comportamiento reológico de asfalto convencional y modificado con polímero reciclado, estudiada desde la relación viscosidad-temperatura. *Revista EIA*, 12(2), 125-137.
- Castillo, B., y González, R. (1996). Protocolo de validación de métodos analíticos para la cuantificación de fármacos. *Revista Cubana de Farmacia*, 30(1).
- Cem. (2009). *Oils and Plastics. Asphalt-Mars. Matthews- Carolina del Norte CEM Corporation*. Recuperado de <http://www.cem.com/search.php?q=asphaltyr=0ys=Searchyin=yex=yep=ybe=yadv=0>. Consultado el 14 Abril 2016.
- Chavarría, P. (2005). *Desarrollo de modelos de agrietamiento por fatiga para el concreto asfáltico en Costa Rica*. Licenciatura en Ingeniería Civil. Universidad de Costa Rica.

- Cortés-Vargas, H. A. (2012). *Análisis del proceso de oxidación del asfalto colombiano 80/100 en inmersión bajo agua periodo 12-21 meses*. Magister en Ingeniería Civil. Pontificia Universidad Javeriana.
- Duffau, B., Rojas, F., Guerrero, I., Roa, L., Rodríguez, L. y Soto, M. (2010). *Validación de métodos y determinación de la incertidumbre de la medición. Aspectos generales sobre la validación de métodos*. Santiago de Chile Departamento de salud ambiental. Instituto de Salud Pública.
- Duong, T., y Lee, B. (2011). Determining contamination level of heavy metals in road dust from busy traffic areas with different characteristics. *Journal of Environmental Management*, 92 (3), 554-562.
- Fondo de Preinversión del Ministerio de Planificación Nacional y Política. (2011). *Económica Plan Nacional de Transportes de Costa Rica 2011-2035*. San José. MOPT-INECO.
- Fonseca, E. (2015). *Aplicación de un método espectrofotométrico de absorción atómica para el análisis de hierro, calcio, magnesio, potasio, y sodio en cemento portland*. Licenciado en Ciencias Químicas, con mención en Química Analítica. Pontificia Universidad Católica del Ecuador.
- Gallego, A.; Garcinuño, R. y Morcillo, M. (2013). *Experimentación en química analítica*. Madrid Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- García, D. y Melgar G. (2011). *Validación del método espectrofotométrico (3500-fe D) de la fenantrolina para determinación de hierro total en agua potable*. Tesis de Licenciatura en Química y Farmacia. Universidad de El Salvador.

- Gutiérrez, L. (2003). *El concreto y otros materiales para la construcción* (pp. 9-29). DOI. S.B.N 958-9322-82-4
- Harvey, D. (2000). *Atomic Absorption Spectroscopy*. En *Modern Analytical Chemistry* (pp. 412-422). USA McGraw-Hill Higher Education.
- Herrera, L. (2014, noviembre 03). Carreteras Ticas Ligadas a Solo un Tipo de Asfalto. *La Nación*. Recuperado de [http://www.nacion.com/nacional/infraestructura/Carreteras-ticas-ligadas-tipo-asfalto\\_0\\_1449055131.html](http://www.nacion.com/nacional/infraestructura/Carreteras-ticas-ligadas-tipo-asfalto_0_1449055131.html). Consultado el 25 marzo 2016.
- Huaman-Guerrero, N. (2011). *La deformación permanente en las mezclas asfálticas y el consecuente deterioro de los pavimentos asfálticos en el Perú*. Maestro en ciencias con mención en ingeniería de transportes. Universidad Nacional de Ingeniería.
- Johansson, L., Branthaver, J., y Robertson, R. (1996). The influence of metal-containing compounds on enhancement and inhibition of asphalt oxidation. *Fuel Science and Technology International*, 14(8), 1143-1159.
- La Gaceta. (2005, diciembre 20). Costa Rica RTCA 75.01.22047, Ley 8489 Productos de Petróleo Asfaltos Especificaciones. *La Gaceta N°245*. Recuperado de <http://faolex.fao.org/docs/pdf/cos77489.pdf>. Consultado el 06 abril 2016.
- Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales. (2009). *Informe de Evaluación de La Red Vial Nacional Pavimentada de Costa Rica Año 2008*. Proyecto de Evaluación Periódica de La Red Vial. San José. Universidad de Costa Rica.

Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales. (2014). *Informe de Asesoría Técnica Propuesta para la Creación de Una Capa Cartográfica de la Red Vial Cantonal de Costa Rica, Conformada por los Códigos de los Caminos Municipales*. Programa de Infraestructura del Transporte. San José. Universidad de Costa Rica.

Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales. (2015). *¿Qué es el Lanamme UCR?*. Ciudad de la Investigación, Finca 2. Universidad de Costa Rica.

Mejía, C., Pinzón, E. y González, J (2013). *Influencia del tráfico en la acumulación de metales pesados sobre vías urbanas Torrelavega (España)-Soacha (Colombia)*. Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia, (67), 146-157. Recuperado de <http://www.scielo.org.co/pdf/rfiua/n67/n67a13.pdf>. Consultado 19 abril 2016.

Mendoza, B., Parra, L., Almas, L. y Rodríguez, V. (2014). Evaluación de dos métodos de digestión ácida en el análisis de tejido foliar de caña (*Saccharum officinarum* L.) *Ciencia y Tecnología*, 7(2), 9.

Mexicano, J., Hernández, G., Gutiérrez, P., y Rangel, A. (s.f.). *Efecto de la composición química del asfalto en el proceso de modificación con elastómeros SBS*.

Moya, J., Delgado, J. Villegas, R., Salazar, L., Hajj, E. y Carro, A. (s.f.). *Evaluación de adhesión de mezclas asfálticas en Costa Rica mediante ensayos BBS y de ángulo de contacto*. Recuperado de <http://www.lanamme.ucr.ac.cr/banco-de-informacion-digital-on-line/07-02-13/2013/evaluacion%20de%20adhesion%20de%20mezclas%20asfalticas%20en%20costa%20rica%20mediante%20ensayos%20bbs%20y%20de%20angulo%20de%20contacto.pdf>. Consultado 08 Junio 2016.

- Nahar, S., Schmets, A., Scarpas, A. y Schmets, A. (2015). Determining Trace Elements in Bitumen by Neutron Activation Analysis. *In Transportation Research Board 4th Annual Meeting* (No. 15-0321).
- Pascual, J., Hechavarría, J., de Zayas, M., Ferrer, O., Dennes, E. y Álvarez, O. (2006). Determinación de vanadio por espectrometría de absorción atómica en fuel oils. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, 37(1), 8-10. DOI ISSN 1015-8553
- Perkin Elmer. (2013). Atomic spectroscopy - A guide to selecting the appropriate technique and system. USA: Autor. Recuperado de [https://www.PerkinElmer.com/CMSResources/Images/44-74482BRO\\_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf](https://www.PerkinElmer.com/CMSResources/Images/44-74482BRO_WorldLeaderAAICPMSICPMS.pdf). Consultado el 26 marzo del 2016.
- Petersen, J. (2009). A review of the fundamentals of asphalt oxidation. Chemical, physicochemical, physical property, and durability relationships. *Transportation Research Board E-Circular*, (E-C140), 3-17. Obtenido desde base de datos World Cat (Número de acceso ISSN 0097-8515).
- Petersen, A. (1994). Microwave digestion technique for trace element analysis of industrial furnace feed streams. *World cement*, 25(4), 80-4.
- Ramadan, N. (2011). Sample preparation for flame atomic absorption spectroscopy anerview. *Rasāyan*. 4(1), 49-55.doi ISSN 0974-1496
- Razmilic, B. (1994). Espectroscopia de absorción atómica. En Control de calidad de insumos y dietas acuícolas. *México Merck Química Chilena*. Recuperado de <http://www.fao.org/docrep/field/003/ab482s/AB482S04.htm>. Consultado el 26 marzo 2106.

- Refinadora Costarricense de Petróleo. (2015). *Manual de productos*. Recuperado de [https://www.recope.go.cr/wp-content/uploads/2015/08/Manual\\_Productos\\_RECOPE\\_2015.pdf](https://www.recope.go.cr/wp-content/uploads/2015/08/Manual_Productos_RECOPE_2015.pdf). Consultado el 25 marzo 2016.
- Repsol. (2016). *Fisicoquímica del asfalto*. Recuperado de [http://www.repsol.com/pe\\_es/productos\\_y\\_servicios/productos/peasfaltos/fisicoquimica/composicion/](http://www.repsol.com/pe_es/productos_y_servicios/productos/peasfaltos/fisicoquimica/composicion/). Consultado el 03 abril 2016.
- Robertson, R., Branthaver, J., Plancher, H., Duvall, J., Ensley, E., Harnsberger, P. y Petersen, J. (1991). *Chemical properties of asphalts and their relationship to pavement performance (No. SHRP-A/UWP-91-510)*. Washington, DC Strategic Highway Research Program, National Research Council.
- Rojas, E. (2015). *Red vial pasó evaluación del Lanamme con nota deficiente UCR*. San José UCR. Obtenido desde <http://www.ucr.ac.cr/noticias/2015/07/01/red-vial-paso-evaluacion-del-lanamme-con-nota-deficiente.html>. Consultado el 15 abril 2016.
- Roque, C., Guzmán, S. y Mendieta, J. (2006). *Procedimiento general para desarrollo y validación de métodos y manipulación de ítems de ensayo, según la norma 17025:2005, sección 5.4 y 5.8*. Monografía de postgrado de gestión de calidad. Academia de policía “Walter Mendoza Martínez Instituto de Estudios Superiores. Obtenido desde <http://www.controlmetrologico.com/docs/guiavalidacionmetodosanaliticos.pdf>
- Rubinson, K y Rubinson, J. (2001). *Análisis Instrumental*. Madrid, Pearson Educación.

- Salazar-Delgado, J. (2011). Guía para la realización de ensayos y clasificación de asfaltos, emulsiones asfálticas y asfaltos rebajados según el Reglamento Técnico Centroamericano (RTCA 75.01. 22 047). *Métodos y Materiales*, 1(1),25-29. Recuperado de base de datos Portal de Revisas Académicas-UCR (Número de acceso ISSN 2215-4558).
- Sierra, I., Pérez, D., Gómez, S. y Morante, S. (2010). *Análisis instrumental. Algunas herramientas de enseñanza-aprendizaje adaptadas al espacio europeo de educación superior*. Netbiblo. S.L. España.
- Silva, P. (2012). Digestión en horno de microondas para determinación de contenido de hierro y zinc totales en alimentos. *Tecnología en Marcha*, 25 (3), 96-100.
- Skoog, D.; Holler, F y Nieman, T. (2001). *Principios de Análisis Instrumental*. España McGraw-Hill.5ta Ed.
- Skoog, D.; West, D.; Holler, F y Crouch, S. (2014). *Fundamentals of Analytical Chemistry*. USA Brooks/Cole. Belmont, CA.9th ed.
- Speight, J. (2014). *The chemistry and technology of petroleum*. USA CRC press.
- Speight, J. (2016). *Asphalt. Materials Science and Technology*. USA Butterworth-Heinemann.
- Trujillo, G. (2012). *Interpretación de análisis de aceites. Guía de diagnóstico para la toma de decisiones sustentadas*. México. Noria Latin America.
- Unidad de Gestión y Evaluación de la Red Vial Nacional. 2015. Evaluación de la Red Vial Nacional Pavimentada de Costa Rica Años 2014-201. Lanamme. INF-PITRA-001-2015. San José, Costa Rica.

- Vaca, R. (2013). *Validación del método analítico para la determinación de arsénico, mercurio y selenio por espectroscopia de absorción atómica con un sistema de generación de hidruros, en lixiviados con fines de acreditación en el laboratorio de Química Ambiental del OSP. Químico de alimentos. Universidad Central del Ecuador.*
- Valencia, J. Muñeton, L y Serna, D. (2014). *Digestión ácida*. Prezi. Recuperado de <https://prezi.com/t1jq45eoxtvq/digestion-acida/>. Consultado el 25 abril 2016.
- Varian Australia Pty. (2000). Atomic Spectroscopy y Publications. [CD]. Versión 1.0.
- Vásquez, I. (2010). *Ventajas y desventajas del uso de polímeros en los asfaltos*. Ingeniero Civil. Universidad Veracruzana.
- Vega, A y Vélez, P. (2011). *Validación del método de determinación de cobre y zinc por espectroscopia de absorción atómica de llama en agua cruda y tratada para el laboratorio de análisis de aguas y alimentos de la Universidad Tecnológica de Pereira*. Tecnólogo en Química. Universidad Tecnológica de Pereira.
- Villamil, R (2008). *El asfalto natural como material de construcción de carreteras. Especialista en Ingeniería de Pavimentos*. Universidad Católica de Colombia.

## 10. Anexos

### Anexo 1: MSDS de *mineral spirits* Caterpillar

10042 - CAT MINERAL SPIRITS

REVISION DATE:

# MATERIAL SAFETY DATA SHEET

## CAT MINERAL SPIRITS

### 1. CHEMICAL PRODUCT AND COMPANY IDENTIFICATION

TRADE NAME	CAT MINERAL SPIRITS
PART No.	4C6796, 4C6797
PRODUCT USE	Solvent Cleaner
SUPPLIER	Chemtool Incorporated P.O. Box 538 8200 Ridgefield Road Crystal Lake, IL 60039-0538 USA Tel: (815) 459-1250 Fax: (815) 459-1955
EMERGENCY TELEPHONE	Rocky Mountain Poison Center Denver, Colorado (800) 458-5924 U.S. and Canada. (303) 893-1322 Outside U.S.

### 2. COMPOSITION, INFORMATION ON INGREDIENTS

INGREDIENT NAME	CAS No.	WEIGHT
*STODDARD SOLVENT	8052-41-3	70-100 %

\* This chemical(s) is hazardous according to OSHA/WHIMIS criteria

#### COMPOSITION COMMENTS

Refer to section eight for exposure limits on ingredients.  
Chemical ingredients not regulated by OSHA or SARA are treated confidentially.

### 3. HAZARDS IDENTIFICATION

#### EMERGENCY OVERVIEW

#### ACUTE EFFECTS

**HEALTH HAZARDS, GENERAL** Harmful if swallowed. Irritating to eyes, respiratory system, and skin. See Section 11 for complete health hazard information.

#### CHRONIC EFFECTS

**SENSITIZATION** No known information.

**CARCINOGENICITY** IARC: Not listed as a Group 1, 2A, or 2B agent. NTP: Not listed. OSHA: Not regulated.

**TERATOGENICITY** No known information.

#### HEALTH WARNINGS

INHALATION. Can irritate airways and lungs. SKIN CONTACT. Irritating. Repeated or prolonged contact can result in drying of the skin. EYE CONTACT. Irritating.  
 INGESTION. Can cause stomach ache and vomiting. Can cause internal injury.

#### OTHER INFORMATION

ROUTE OF ENTRY Skin and/or eye contact. Ingestion. Inhalation. Skin absorption.

#### 4. FIRST AID MEASURES

INHALATION Remove victim immediately from source of exposure. Get medical attention if any discomfort continues. For breathing difficulties oxygen may be necessary. If breathing stops, provide artificial respiration.

EYES Important! Immediately rinse with water for at least 15 minutes. Get medical attention if any discomfort continues.

SKIN Immediately remove contaminated clothing. Wash skin thoroughly with soap and water. Get medical attention if irritation persists after washing.

INGESTION DO NOT induce vomiting. Get medical attention immediately.

#### 5. FIRE FIGHTING MEASURES

FLASH POINT (°C) 41 TCC (Tag closed cup).

FLAMMABILITY LIMIT - LOWER(%) 0.7

FLAMMABILITY LIMIT - UPPER(%) 5.0

EXTINGUISHING MEDIA Use: Dry chemicals, sand, dolomite etc. Foam. Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>).

SPECIAL FIRE FIGHTING PROCEDURES Use water to keep fire exposed containers cool and disperse vapors. Water spray may be used to flush spills away from exposures and dilute spills to non-flammable mixtures. Avoid water in straight hose stream; will scatter and spread fire. Keep run-off water out of sewers and water sources. Dike for water control. Use special protective clothing. Regular protection may not be safe. Prevent inhalation of fumes and gases.

UNUSUAL FIRE & EXPLOSION HAZARDS Volume and pressure increases strongly when heated. Risk of container explosion in fire.

HAZARDOUS COMBUSTION PRODUCTS Acrid smoke/fumes. Oxides of: Carbon.

PROTECTIVE MEASURES IN CASE OF FIRE Self-contained breathing equipment and chemical resistant clothing recommended.

#### 6. ACCIDENTAL RELEASE MEASURES

PERSONAL PRECAUTIONS Minimize skin contact. Avoid breathing vapors. Wear an appropriate respirator if exposure exceeds recommended guidelines. Remove sources of ignition.

PRECAUTIONS TO PROTECT THE ENVIRONMENT Keep product out of sewers and watercourses by diking or impounding. Advise authorities if product has entered or may enter sewers, watercourses or extensive land areas. Assure conformity with applicable government regulations.

SPILL CLEAN-UP PROCEDURES Carefully collect spilled material in closed containers and leave for disposal

according to local regulations. Provide good ventilation. Use appropriate protective clothing. Rinse area with water. Do not let washing down water contaminate ponds or waterways.

---

## 7. HANDLING AND STORAGE

---

<b>HANDLING PRECAUTIONS</b>	Avoid spilling, skin and eye contact. Keep away from heat, sparks and open flame. Ventilate well, avoid breathing vapors. Use approved respirator if air contamination is above accepted level. Containers to be kept tightly closed. Eye wash and emergency shower must be available at the work place.
<b>STORAGE PRECAUTIONS</b>	Keep away from heat, sparks and open flame. Store separated from: Acids. Oxidizing materials.
<b>STORAGE CRITERIA</b>	Flammable liquid storage.

---

## 8. EXPOSURE CONTROLS, PERSONAL PROTECTION

---

COMPONENT	STD	TWA	STEL	TWA	STEL
STODDARD SOLVENT	OSHA	100 ppm			
	ACGIH	100 ppm			

### PROTECTIVE EQUIPMENT



<b>ENGINEERING CONTROLS</b>	Use engineering controls to reduce air contamination to permissible exposure level.
<b>VENTILATION</b>	No specific ventilation requirements noted, but forced ventilation may still be required if air contamination exceeds acceptable level.
<b>RESPIRATORS</b>	No specific recommendation made, but respiratory protection may still be required under exceptional circumstances when excessive air contamination exists.
<b>PROTECTIVE GLOVES</b>	For prolonged or repeated skin contact use suitable protective gloves.
<b>EYE PROTECTION</b>	Wear splash-proof eye goggles to prevent any possibility of eye contact.
<b>PROTECTIVE CLOTHING</b>	Wear appropriate clothing to prevent repeated or prolonged skin contact.
<b>HYGIENIC WORK PRACTICES</b>	Wash at the end of each work shift and before eating, smoking and using the toilet.

---

## 9. PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES

---

<b>APPEARANCE/PHYSICAL STATE</b>	Clear. Liquid.
<b>COLOR</b>	Colorless.

---

<b>ODOR</b>	Odorless or no characteristic odor.		
<b>SOLUBILITY DESCRIPTION</b>	Insoluble in water.		
<b>DENSITY</b>	0.758	<b>Temperature (°C)</b>	16
<b>VAPOR DENSITY (air=1)</b>	4.9		
<b>VAPOR PRESSURE</b>	2.0 mmHg	<b>Temperature (°C)</b>	20
<b>pH-VALUE, CONC. SOLUTION</b>	N/A		

---

## 10. STABILITY AND REACTIVITY

---

<b>STABILITY</b>	Normally stable.
<b>CONDITIONS TO AVOID</b>	Avoid heat, flames and other sources of ignition.
<b>HAZARDOUS POLYMERIZATION</b>	Will not polymerize.
<b>HAZARDOUS DECOMPOSITION PRODUCTS</b>	Oxides of: Carbon.

---

## 11. TOXICOLOGICAL INFORMATION

---

<b>TOXICOLOGICAL INFORMATION</b>	No experimental toxicological data on the preparation as such is available.
<b>COMPONENT</b>	<b>STODDARD SOLVENT</b>
<b>TOXIC DOSE - LD 50</b>	28000.00 mg/kg (oral rat)

---

## 12. ECOLOGICAL INFORMATION

---

<b>ECOLOGICAL INFORMATION</b>	No data on possible environmental effects have been found.
-------------------------------	--

---

## 13. DISPOSAL CONSIDERATIONS

---

<b>DISPOSAL METHODS</b>	Spilled material, unused contents and empty containers must be disposed of in accordance with local, state and federal regulations.
-------------------------	---

---

## 14. TRANSPORT INFORMATION

---

<b>CLASSIFICATION COMMENT</b>	US DOT - Product is only regulated for transport in quantities of 119 gallons or more.
<b>DOT PROPER SHIPPING NAME</b>	Petroleum distillates, n.o.s.
<b>DOT HAZARD CLASS</b>	3

---

IDENTIFICATION No. UN1268  
 PACKING GROUP III  
 LABEL FOR TRANSPORT



TDGR SHIPPING NAME Petroleum distillates, n.o.s.  
 TDGR CLASS 3.3  
 TDGR PACKING GROUP III  
 UN No. SEA UN1268  
 IMDG CLASS 3  
 IMDG PACK GR. III  
 EmS No. 3-07  
 MFAG TABLE No. 311  
 SEA TRANSPORT NOTES Petroleum distillates, n.o.s.  
 UN No., AIR UN1268  
 ICAO CLASS 3  
 AIR PACK GR. III  
 AIR TRANSPORT NOTES Petroleum distillates, n.o.s.

## 15. REGULATORY INFORMATION

### US FEDERAL REGULATIONS

COMPONENT	SARA 302	CERCLA	SARA 313
STODDARD SOLVENT	No	No	No

### CLEAN AIR ACT

### US STATE REGULATIONS

**REGULATORY STATUS (Canada)** This Material Safety Data Sheet has been prepared in compliance with the Controlled Product Regulations.  
 WHMIS: B2

WORKPLACE HAZARDOUS MATERIALS INFORMATION SYSTEM - WHMIS

COMPONENT	INVENTORIES							
	CAN	US	EU	AUS	JAP	KOR	CHN	PHLP
STODDARD SOLVENT	DSL	Yes	EINECS	Yes	Yes	Yes		Yes

---

## 16. OTHER INFORMATION

---

<b>HEALTH</b>	Irritation, minor residual injury (1) - HMIS/NFPA
<b>FLAMMABILITY</b>	Burns only if heated moderately (2) - HMIS/NFPA
<b>REACTIVITY</b>	Normally Stable (0) - HMIS/NFPA
<b>NPCA HMIS PERS. PROTECT. INDEX</b>	C - Safety Eyewear, Gloves and Apron
<b>PREPARED BY</b>	Max Zerla
<b>DATE</b>	January 30, 2004
<b>PRINTING DATE:</b>	2004-09-10
<b>DISCLAIMER</b>	While the information and recommendations set forth herein are believed to be accurate as of the date thereof, Chemtool Incorporated makes no warranty with respect thereto and disclaims all liability from reliance therein.

Anexo 2: Método para cuantificar V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto original por espectroscopia de absorción atómica.

## **Materiales y Métodos**

Este método se divide en 2 partes: I Dilución de muestra de asfalto. II Medición de concentración de metales en el equipo de AA. Para la parte I lo que cambian son los pesos del asfalto dependiendo del metal a determinar. Para la parte II lo que cambia es el rango de curva de calibración dependiente de la concentración aproximada en la que esté el metal presente en el asfalto.

### **I Parte. Dilución de muestra de asfalto**

#### ***Reactivos***

*Mineral spirits* CAS N° 8052-41-3 marca Caterpillar.

#### ***Materiales y equipos***

Balón aforado de 50 ml

Beakers de 250 ml

Agitador de vidrio

Balanza analítica

Horno industrial

Baño ultrasónico

#### ***Procedimiento***

1. Se coloca el asfalto en un beaker de 250 ml sin llenar el beaker completamente, se calienta en un horno a 134°C por alrededor de 40 min.

2. Se agita el asfalto contenido en el breaker con un agitador de vidrio para homogenizarlo.
3. Se pesa en balanza analítica un balón aforado de 50 ml y se anota el peso. Se tara la balanza analítica y se deposita dentro del balón aproximadamente entre 0.2500 g (si se desea medir Zn), 1.000 g (si se desea medir V y Ni) o 1.500 g (para medir Fe). Asegúrese de no pegar el hilo de asfalto en las paredes del balón, ni que quede asfalto sobre la marca de aforo. Dejar enfriar el asfalto por al menos 1 hora. Luego se pesa nuevamente el balón con el asfalto y se determina el peso exacto de la muestra pesada por diferencia del peso del balón obtenido inicialmente.
4. Se agrega aproximadamente 20 ml de *mineral spirits* al balón y se coloca en un baño ultrasónico por unos 20 minutos. Se debe cuidar que la muestra no se caliente. Si es así deje enfriar completamente antes de aforar. Una vez disuelta la muestra de asfalto agregue *mineral spirits* hasta la marca de aforo. Tape el balón aforado y agite vigorosamente.
5. Se verifica si la dilución se dio de manera correcta revisando de manera visual si en el balón quedan partículas visibles de asfalto.

## **II Parte. Medición de concentración de metales en el equipo de AA**

### ***Reactivos***

Muestra de asfalto previamente diluida en *mineral spirits*.

Estándar de metales: V, Ni, Zn y Fe en base de hidrocarburos.

*Mineral spirits*.

### ***Materiales y equipos***

Balones aforados de 50 ml

Pipeta o jeringa de 1 ml

Equipo de absorción atómica

## Balanza analítica

### ***Procedimiento***

1. Se enciende el espectrofotómetro de AA y la campana de extracción, luego se enciende la computadora. Esto para que se establezca de manera correcta la comunicación con el instrumento. Se abre el ícono del software Spectr AA Versión 5.1 PRO de Varian.
2. Se siguen las instrucciones que indica el manual del equipo Agilent Technologies (2013) y las señaladas por Varian Australia (2000). Éstos señalan las condiciones en que se debe ejecutar el software Spectr AA y explica cada una de las aplicaciones del mismo.
3. Se escoge el metal a determinar en el software Spectr AA: V, Ni, Zn o Fe. Una vez señalado el metal en el instrumento, el equipo acondiciona los parámetros instrumentales de acuerdo con el metal seleccionado.
4. Se optimizar las siguientes etapas buscando siempre alcanzar la máxima absorbancia en todos los casos. Se sigue el siguiente orden:

- 4.1 Condiciones del equipo de AA: Estas condiciones son establecidas por el equipo AA de forma automática y son las mismas para V, Ni, Zn y Fe. La operación del equipo es manual y se recomienda usar 3 réplicas tanto para muestras como para los estándares de calibración. Para las curvas de calibración se debe establecer un límite de coeficiente de correlación ( $R^2$ ) de 0.995 como mínimo, el cual indica el ajuste en una línea recta. Entre más se acerque a un valor de 1 indica que el ajuste es más perfecto. El  $R^2$  se obtiene como resultado de la ecuación de linealidad ( $y= m x + b$ ) de la curva preparada por los patrones usados en la curva de calibración.

4.2 Condiciones de la lámpara de cátodo hueco: Se optimiza la alineación de la lámpara, moviendo de forma manual los tornillos tanto de la lámpara de cátodo hueco como la de deuterio hasta lograr la máxima absorbancia.

4.3 Condiciones del quemador: La posición del quemador se verifica con la cartilla de alineación que trae el equipo. Esta cartilla tiene dibujada una cruz dentro de un círculo; el haz de luz de la lámpara debe pasar por el centro de la cruz de la cartilla para lograr su ajuste. El equipo tiene 2 perillas: una para mover el quemador de manera horizontal y otra de manera vertical.

4.4 Condiciones de la llama: Se debe encontrar la relación adecuada combustible / oxidante mediante la regulación de los gases, hasta alcanzar la máxima absorbancia. Posteriormente mediante el regulador de la bola de impacto se optimiza la nebulización encontrando la posición donde se obtenga la mayor absorbancia y por ende un flujo adecuado.

5. Se elabora una curva de calibración con un mínimo de 5 puntos, donde la concentración aproximada del metal pueda quedar en la mitad de la curva. Para determinar la concentración aproximada se puede generar una curva de calibración estimada entre 0.5 y 5 ppm. Dependiente de la absorbancia obtenida de la muestra de asfalto se calculan los estándares de calibración de la curva con la que se va a trabajar.

6. Los patrones deben prepararse a partir de un estándar de concentración conocida y diluirlos en *mineral spirits*. En el caso de V y Ni se puede usar una matriz de asfalto para los patrones para lograr una matriz lo más parecida posible a las muestras y evitar interferencias. En el caso de Zn y Fe no es recomendable usar la matriz de asfalto en los patrones o estándares de calibración ya que las absorbancias son muy altas y la curva se sale de la Ley de Beer.

7. Verificar la linealidad de la curva mediante el coeficiente de correlación lineal, el cual debe ser  $\geq 0.995$  y determinar la ecuación de la curva  $y = m x + b$ , lo cual se puede realizar en Excel de Microsoft Office.
8. Ingresar la muestra de asfalto diluida en el capilar del nebulizador del equipo y proceder con la lectura de la absorbancia del metal deseado.
9. Sustituir el valor de absorbancia por “y” en la ecuación de la curva para despejar “x” que corresponde a la concentración real del metal contenido en las muestras de asfalto.

Anexo 3: Cálculos para la preparación de estándares de calibración y patrones de recuperación para la curva de calibración en la medición de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por espectroscopia de absorción atómica.

Cn del estándar deseado x Volumen del balón aforado deseado

$$C_n \times V$$

$$1 \text{ mg/L} \times 0.05 \text{ L} = 0.05 \text{ mg}$$

Pasar de mg a g

$$0.05 \text{ mg} \times \frac{1 \text{ g}}{1000 \text{ mg}} = 0.00005 \text{ g}$$

Pasar de mg a  $\mu\text{g}$

$$0.00005 \text{ g} \times \frac{1 \mu\text{g}}{0.000001 \text{ g}} = 50 \mu\text{g}$$

Cuánto pesar del estándar de 900 ppm

$$\begin{array}{l} 900 \mu\text{g} \longrightarrow 1 \text{ g} \\ 50 \mu\text{g} \longrightarrow x \text{ g} \end{array} = 0.0555556 \text{ g}$$

Comprobación

0.05556 g aproximadamente

$$\begin{array}{l} 900 \mu\text{g} \longrightarrow 1 \text{ g} \\ x \mu\text{g} \longrightarrow 0.0559 \text{ g} \end{array} = 50.31 \mu\text{g}$$

Concentración Real

Pasar de  $\mu\text{g}$  a g

$$50.31 \mu\text{g} \times \frac{1 \text{ mg}}{1000 \mu\text{g}} = 0.05031 \text{ mg}$$

$$\text{ppm} = \frac{\text{mg}}{\text{L}} = \frac{0.0503 \text{ mg}}{0.05 \text{ L}} = 1.0062 \text{ ppm}$$

Anexo 4: Concentraciones y absorbancias de los patrones de calibración de V, Ni, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30 por espectroscopia de absorción atómica.

Cuadro 16. Tabla de curva de calibración para medir Ni en muestras de asfalto AC-30

Estándar	Cn (mg/L)	Abs	Abs corregida
Blanco	0.0000	0.0726	0.0000
1	0.5058	0.1268	0.1268
2	1.0098	0.1754	0.1754
3	1.5066	0.2195	0.2195
4	2.0502	0.2657	0.2657
5	2.5074	0.3064	0.3064

Cuadro 17. Tabla de curva de calibración para medir V en muestras de asfalto AC-30.

Estándar	Cn (mg/L)	Abs	Abs Corregida
Blanco	0.0000	0.0255	0.0255
1	5.0040	0.0729	0.0729
2	6.0030	0.0799	0.0799
3	7.0020	0.0877	0.0877
4	8.0046	0.0940	0.0940
5	9.0054	0.1008	0.1008

Cuadro 18. Tabla de curva de calibración para medir Zn en muestras de asfalto AC-30.

Estándar	Cn (mg/L)	Abs	Abs corregida
Blanco	0.0000	-0.0450	-0.0450
1	0.1026	0.2095	0.2095
2	0.2052	0.2452	0.2452
3	0.3042	0.2729	0.2729
4	0.4032	0.3010	0.3010
5	0.5022	0.3410	0.3410
6	0.6030	0.3756	0.3756
7	0.8028	0.4507	0.4507

Cuadro 19. Tabla de curva de calibración para medir Fe en muestras de asfalto AC-30.

Estándar	Cn (mg/L)	Abs	Abs corregida
Blanco	0.0000	-0.0022	-0.0022
1	0.0558	0.0061	0.0061
2	0.1044	0.0089	0.0089
3	0.2016	0.0208	0.0208
4	0.3078	0.0319	0.0319
5	0.4050	0.0410	0.0410
6	0.5040	0.0527	0.0527

Anexo 5: Cálculo de la concentración de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30, desviación estándar ( $\sigma$ . S) y coeficiente de variación (CV) de sus mediciones.

Cuadro 20. Determinación de la concentración de Ni en muestras de asfalto AC-30, desviación estándar ( $\sigma$ . S) y coeficiente de variación (CV) de sus mediciones.

Peso de muestra (g)	Código de muestra	Abs	Abs corregida	Desviación estándar ( $\sigma$ . S)	CV o % RSD	Cn calculada $x=(y - 0.0111)/0.0891$ (mg/50ml)	Ni en la muestra (mg)	Cn en ppm (mg/Kg)
	Blanco	-0.0300	0.0000					
1.0752	M1a	0.1176	0.1476			1.5320	0.0766	71.2419
	M1b	0.1155	0.1455	0.0013	0.8615	1.5084	0.0754	70.1459
	M1c	0.1146	0.1446			1.4983	0.0749	69.6762
1.0721	M2a	0.1154	0.1454			1.5073	0.0754	70.2964
	M2b	0.1130	0.1430	0.0012	0.8219	1.4804	0.0740	69.0402
	M2c	0.1128	0.1428			1.4781	0.0739	68.9355
1.2249	M3a	0.1337	0.1637			1.7127	0.0856	69.9111
	M3b	0.1309	0.1609	0.0015	0.9553	1.6813	0.0841	68.6283
	M3c	0.1301	0.1601			1.6723	0.0836	68.2618
1.2455	M4a	0.1333	0.1633			1.7082	0.0854	68.5746
	M4b	0.1360	0.1660	0.0017	1.0494	1.7385	0.0869	69.7911
	M4c	0.1375	0.1675			1.7553	0.0878	70.4669
1.0154	M5a	0.1084	0.1384			1.4287	0.0714	70.3531
	M5b	0.1063	0.1363	0.0013	0.9359	1.4052	0.0703	69.1926
	M5c	0.1094	0.1394			1.4400	0.0720	70.9058
1.0585	M6a	0.1127	0.1427			1.4770	0.0738	69.7682
	M6b	0.1117	0.1417	0.0012	0.8191	1.4658	0.0733	69.2380
	M6c	0.1099	0.1399			1.4456	0.0723	68.2837
Promedios						1.5519	0.0776	69.5951

Cuadro 21. Determinación de la concentración de V en muestras de asfalto AC-30, desviación estándar ( $\sigma$ . S) y coeficiente de variación (CV) de sus mediciones.

Peso de muestra (g)	Código de muestra	Abs	Abs corregida	Desviación estándar ( $\sigma$ . S)	CV o % RSD	Cn calculada $x=(y - 0.0126)/0.0070$ (mg/50ml)	V en la muestra (mg)	Cn en ppm (mg/Kg)
	Blanco	-0.0010	-0.0010					
1.0209	M1a	0.0590	0.0600			6.7714	0.3386	331.6401
	M1b	0.0586	0.0596	0.0003	0.4808	6.7143	0.3357	328.8415
	M1c	0.0583	0.0593			6.6714	0.3336	326.7425
1.0337	M2a	0.0589	0.0599			6.7571	0.3379	326.8425
	M2b	0.0594	0.0604	0.0002	0.3588	6.8286	0.3414	330.2975
	M2c	0.0593	0.0603			6.8143	0.3407	329.6065
1.0795	M3a	0.0619	0.0629			7.1857	0.3593	332.8260
	M3b	0.0623	0.0633	0.0002	0.3962	7.2429	0.3621	335.4728
	M3c	0.0617	0.0627			7.1571	0.3579	331.5027
1.0152	M4a	0.0582	0.0592			6.6571	0.3329	327.8735
	M4b	0.0584	0.0594	0.0002	0.2749	6.6857	0.3343	329.2806
	M4c	0.0586	0.0596			6.7143	0.3357	330.6878
1.0693	M5a	0.0611	0.0621			7.0714	0.3536	330.6569
	M5b	0.0608	0.0618	0.0002	0.3944	7.0286	0.3514	328.6529
	M5c	0.0614	0.0624			7.1143	0.3557	332.6609
1.0541	M6a	0.0605	0.0615			6.9857	0.3493	331.3592
	M6b	0.0605	0.0615	0.0001	0.2296	6.9857	0.3493	331.3592
	M6c	0.0608	0.0618			7.0286	0.3514	333.3921
Promedios						6.9119	0.3456	330.5386

Cuadro 22. Determinación de la concentración de Zn en muestras de asfalto AC-30, desviación estándar ( $\sigma$ . S) y coeficiente de variación (CV) de sus mediciones.

Peso de muestra (g)	Código de muestra	Abs	Abs corregida	Desviación estándar ( $\sigma$ . S)	CV o % RSD	Cn calculada $x=(y - 0.2159)/0.3419)$ (mg/50ml)	Zn en la muestra (mg)	Cn en ppm (mg/Kg)
	Blanco	-0.0438	0.0000					
0.2892	M1a	0.2185	0.2623			0.1357	0.0068	23.4634
	M1b	0.2180	0.2618	0.0016	0.6051	0.1342	0.0067	23.2105
	M1c	0.2216	0.2654			0.1448	0.0072	25.0310
0.2530	M2a	0.2138	0.2576			0.1220	0.0061	24.1039
	M2b	0.2125	0.2563	0.0012	0.4795	0.1182	0.0059	23.3524
	M2c	0.2108	0.2546			0.1132	0.0057	22.3698
0.2446	M3a	0.2130	0.2568			0.1196	0.0060	24.4533
	M3b	0.2124	0.2562	0.0002	0.0973	0.1179	0.0059	24.0946
	M3c	0.2126	0.2564			0.1185	0.0059	24.2142
0.2775	M4a	0.2156	0.2594			0.1272	0.0064	22.9244
	M4b	0.2152	0.2590	0.0007	0.2618	0.1261	0.0063	22.7136
	M4c	0.2168	0.2606			0.1307	0.0065	23.5568
0.2524	M5a	0.2148	0.2586			0.1249	0.0062	24.7406
	M5b	0.2150	0.2588	0.0009	0.3303	0.1255	0.0063	24.8564
	M5c	0.2131	0.2569			0.1199	0.0060	23.7556
0.2600	M6a	0.2106	0.2544			0.1126	0.0056	22.3071
	M6b	0.2109	0.2547	0.0001	0.0490	0.1135	0.0057	22.4809
	M6c	0.2108	0.2546			0.1132	0.0057	22.4229
Promedios						0.1252	0.0063	23.5584

Cuadro 23. Determinación de la concentración de Fe en muestras de asfalto AC-30, desviación estándar ( $\sigma$ . S) y coeficiente de variación (CV) de sus mediciones.

Peso de muestra (g)	Código de muestra	Abs	Abs corregida	Desviación estándar ( $\sigma$ . S)	CV o %RSD	Cn calculada $x=(y - 0.0015)/0.1051$ (mg/50 ml)	Fe en la muestra (mg)	Cn en ppm (mg/Kg)
	Blanco	0.0011	0.0000					
1.5317	M1a	0.0346	0.0335			0.3045	0.0152	9.9390
	M1b	0.0351	0.0340	0.0002	0.6085	0.3092	0.0155	10.0943
	M1c	0.0349	0.0338			0.3073	0.0154	10.0322
1.5538	M2a	0.0351	0.0340			0.3092	0.0155	9.9507
	M2b	0.0353	0.0342	0.0001	0.2762	0.3111	0.0156	10.0120
	M2c	0.0353	0.0342			0.3111	0.0156	10.0120
1.5046	M3a	0.0340	0.0329			0.2988	0.0149	9.9283
	M3b	0.0337	0.0326	0.0002	0.6297	0.2959	0.0148	9.8335
	M3c	0.0335	0.0324			0.2940	0.0147	9.7702
1.5324	M4a	0.0345	0.0334			0.3035	0.0152	9.9034
	M4b	0.0344	0.0333	0.0002	0.6448	0.3026	0.0151	9.8724
	M4c	0.0349	0.0338			0.3073	0.0154	10.0276
1.6052	M5a	0.0363	0.0352			0.3206	0.0160	9.9878
	M5b	0.0360	0.0349	0.0002	0.4838	0.3178	0.0159	9.8988
	M5c	0.0364	0.0353			0.3216	0.0161	10.0174
1.5147	M6a	0.0340	0.0329			0.2988	0.0149	9.8621
	M6b	0.0338	0.0327	0.0001	0.3810	0.2969	0.0148	9.7993
	M6c	0.0337	0.0326			0.2959	0.0148	9.7679
Promedios						0.3059	0.0153	9.9283

Anexo 6: Porcentajes de recuperación en la determinación de Ni, V, Zn y Fe en muestras de asfalto AC-30.

Cuadro 24. Porcentajes de recuperación en la determinación de Ni en muestras de asfalto AC-30.

Estándar	Cn esperada (mg /L)	Abs	Abs corregida	Cn calculada $x=(y - 0.0111)/0.0891$ (mg/50ml)	% Recuperación	Promedio % Recuperación
Blanco o cero		0.0598	0.0000			
80% a	1.0494	0.1634	0.1036	1.0382	98.93	
80% b	1.0494	0.1650	0.1052	1.0561	100.64	100.33
80% c	1.0512	0.1659	0.1061	1.0662	101.43	
Blanco o cero		0.0579	0.0000			
100% a	1.3032	0.1816	0.1237	1.2637	96.97	
100% b	1.3068	0.1883	0.1304	1.3389	102.46	99.36
100% c	1.3050	0.1837	0.1258	1.2873	98.65	
Blanco o cero		0.0521	0.0000			
120% a	1.5624	0.1990	0.1469	1.5241	97.55	
120% b	1.5642	0.1998	0.1477	1.5331	98.01	97.81
120% c	1.5642	0.1996	0.1475	1.5309	97.87	

Cuadro 25. Porcentajes de recuperación en la determinación de V en muestras de asfalto AC-30.

Código de patrón	Cn esperada (mg /L)	Abs	Abs corregida	Cn calculada $x=(y - 0.0126)/0.0070$ (mg/50ml)	% Recuperación	Promedio % Recuperación
Blanco o cero		0.0233	0.0000			
80% a	5.6016	0.0745	0.0512	5.5143	98.44	
80% b	5.6034	0.0751	0.0518	5.6000	99.94	99.69
80% c	5.6034	0.0754	0.0521	5.6429	100.70	
Blanco o cero		0.0233				
100% a	7.0020	0.0848	0.0615	6.9857	99.77	
100% b	7.0038	0.0857	0.0624	7.1143	101.58	100.57
100% c	7.0038	0.0851	0.0618	7.0286	100.35	
Blanco o cero		0.0233				
120% a	8.4024	0.0943	0.0710	8.3429	99.29	
120% b	8.4024	0.0952	0.0719	8.4714	100.82	100.65
120% c	8.4024	0.0958	0.0725	8.5571	101.84	

Cuadro 26. Porcentajes de recuperación en la determinación de Zn en muestras de asfalto AC-30.

Código de patrón	Cn esperada (mg /L)	Abs	Abs corregida	Cn calculada $x=(y - 0.2159)/0.3419)$ (mg/50ml)	% Recuperación	Promedio % Recuperación
Blanco o cero		0.1078	0.0000			
80% a	0.1134	0.3596	0.2518	0.1050	92.59	90.91
80% b	0.1116	0.357	0.2492	0.0974	87.27	
80% c	0.1134	0.3597	0.2519	0.1053	92.85	
Blanco o cero		0.1078	0.0000			
100% a	0.1404	0.3674	0.2596	0.1278	91.04	91.38
100% b	0.1404	0.3687	0.2609	0.1316	93.74	
100% c	0.1404	0.3666	0.2588	0.1255	89.37	
Blanco o cero		0.1078	0.0000			
120% a	0.1674	0.3768	0.2690	0.1553	92.78	94.48
120% b	0.1692	0.3786	0.2708	0.1606	94.90	
120% c	0.1692	0.3791	0.2713	0.1620	95.77	

Cuadro 27. Porcentajes de recuperación en la determinación de Fe en muestras de asfalto AC-30.

Código de patrón	Cn esperada (mg /L)	Abs	Abs corregida	Cn calculada $x=(y - 0.0015)/0.1051$ (mg/50ml)	% Recuperación	Promedio % Recuperación
Blanco o cero		0.0011	0.0000			
80% a	0.2448	0.0275	0.0264	0.2369	96.78	
80% b	0.2466	0.0287	0.0276	0.2483	100.70	97.83
80% c	0.2448	0.0273	0.0262	0.2350	96.00	
Blanco o cero		0.0011				
100% a	0.3042	0.0339	0.0328	0.2978	97.90	
100% b	0.3024	0.0335	0.0324	0.2940	97.22	97.45
100% c	0.3024	0.0335	0.0324	0.2940	97.22	
Blanco o cero		0.0011				
120% a	0.3654	0.0404	0.0393	0.3597	98.43	
120% b	0.3636	0.0399	0.0388	0.3549	97.61	97.89
120% c	0.3654	0.0401	0.0390	0.3568	97.65	

Anexo 7: Resultado de evaluación del sistema con un patrón como muestra.

Cuadro 28. Resultado de evaluación del sistema con un patrón como muestra en la determinación del Ni en muestras de asfalto AC-30.

Código de muestra	Abs	Abs corregida	Cn calculada $x=(y - 0.0111)/0.0891$ (mg/L)	Cn esperada (mg /L)	% Recuperación	Promedio % Recuperación
Blanco	0.0609	0.0000				
Mcontrol a	0.2009	0.1400	1.4467		96.02	
Mcontrol b	0.2102	0.1493	1.5511	1.5066	102.95	100.00
Mcontrol c	0.2076	0.1467	1.5219		101.01	

Cuadro 29. Resultado de evaluación del sistema con un patrón como muestra en la determinación del V en muestras de asfalto AC-30.

Código de muestra	Abs	Abs corregida	Cn calculada $x=(y - 0.0126)/0.0070$ (mg/L)	Cn esperada (mg /L)	% Recuperación	Promedio % Recuperación
Blanco	0.0233	0.0000				
Mcontrol a	0.0856	0.0623	7.1000		101.40	
Mcontrol b	0.0852	0.0619	7.0429	7.0020	100.58	99.99
Mcontrol c	0.0858	0.0625	7.1286		101.81	

Cuadro 30. Resultado de evaluación del sistema con un patrón como muestra en la determinación del Zn en muestras de asfalto AC-30.

Código de muestra	Abs	Abs corregida	Cn calculada $x=(y - 0.2159)/0.3419$ (mg/L)	Cn esperada (mg /L)	% Recuperación	Promedio % Recuperación
Blanco	-0.0438	0.0000				
Mcontrol a	0.2751	0.3189	0.3013		99.03	
Mcontrol b	0.2740	0.3178	0.2980	0.3042	97.98	98.65
Mcontrol c	0.2750	0.3188	0.3010		98.94	

Cuadro 31. Resultado de evaluación del sistema con un patrón como muestra en la determinación del Fe en muestras de asfalto AC-30.

Código de muestra	Abs	Abs corregida	Cn calculada $x=(y - 0.0015)/0.1051$ (mg/L)	Cn esperada (mg /L)	% Recuperación	Promedio % Recuperación
Blanco	-0.0022	0.0000				
Mcontrol a	0.0317	0.0339	0.3083		100.16	
Mcontrol b	0.0323	0.0345	0.3140	0.3078	102.01	101.70
Mcontrol c	0.0326	0.0348	0.3168		102.94	