

Modificación de ligantes asfálticos: Aspectos generales

Quim. Luis Diego Moreira Vargas,
Analista químico Ernesto Villegas Villegas
Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales,
Universidad de Costa Rica



En la actualidad existe una gran tendencia hacia la modificación de ligantes asfálticos debido al incremento que han sufrido las cargas de tránsito, que debe soportar una estructura de pavimento durante su vida de servicio en carretera, lo cual provoca en definitiva un deterioro acelerado de las capas de rodamiento. Como consecuente de lo anterior, surge la necesidad de iniciar en nuestro país la investigación e implementación de la tecnología necesaria para llevar a cabo la modificación efectiva de nuestros ligantes asfálticos, es decir, adecuar los procedimientos existentes a nuestra realidad nacional, tanto en el campo de la producción de materias primas, como en el análisis del tipo y volumen de la flota vehicular.

Primero que todo, para lograr comprender su comportamiento y su desempeño en la mezcla asfáltica (comportamiento reológico), así como su compatibilidad con los distintos modificantes, es necesario conocer y entender su composición química, la cual además afectará la susceptibilidad de la mezcla asfáltica al agua.

El ligante asfáltico es una mezcla compleja y heterogénea de compuestos orgánicos que inicialmente fue visto como un sistema coloidal [1,2] en que los compuestos de mayor peso molecular, que son de mayor polaridad (asfaltenos), se encuentran dispersos en los compuestos de menor peso molecular y no polares (saturados), gracias al efecto peptizante de compuestos intermedios en peso molecular y polaridad (aromáticos polares y nafténicos polares) (ver Figura 1). En este modelo, se asumen dos tipos de dispersiones [2,3], en la primera de ellas los asfaltenos se encuentran bien dispersos (tipo sol), lo cual provoca que el ligante presente características tales como: alta susceptibilidad térmica, altas ductilidades, etc; y en el segundo tipo de dispersión los asfaltenos no se encuentran bien dispersos (tipo gel) y forman "mallas" continuas, lo que provoca que el ligante se caracteriza por: baja susceptibilidad térmica, bajas ductilidades, etc. (ver Figura 2).

Este modelo, a pesar de mantenerse por mucho tiempo en uso, no explica de manera adecuada el comportamiento reológico del ligante. Debido a esto y al conocimiento de que la composición química de cualquier material determinará su comportamiento físico a nivel macro, surgió la necesidad de llevar a cabo un estudio más profundo a escala molecular. Este reto fue asumido por el proyecto SHRP 002A [3], el cual propone un nuevo modelo molecular que racionaliza de mejor manera los fenómenos observados en el comportamiento reológico del ligante asfáltico incluyendo el envejecimiento por oxidación, susceptibilidad al agua, etc. En este nuevo modelo, existen dos "fases", la primera de ellas, la "fase" disolvente se encuentra constituida por moléculas no polares, relativamente alifáticas que poseen poca cantidad de heteroátomos (S y O) y la segunda de ellas, denominada microestructura dispersa, cuyas unidades estructurales se encuentran formadas por asociaciones de moléculas más polares y aromáticas, que poseen grupos funcionales diversos que les permiten

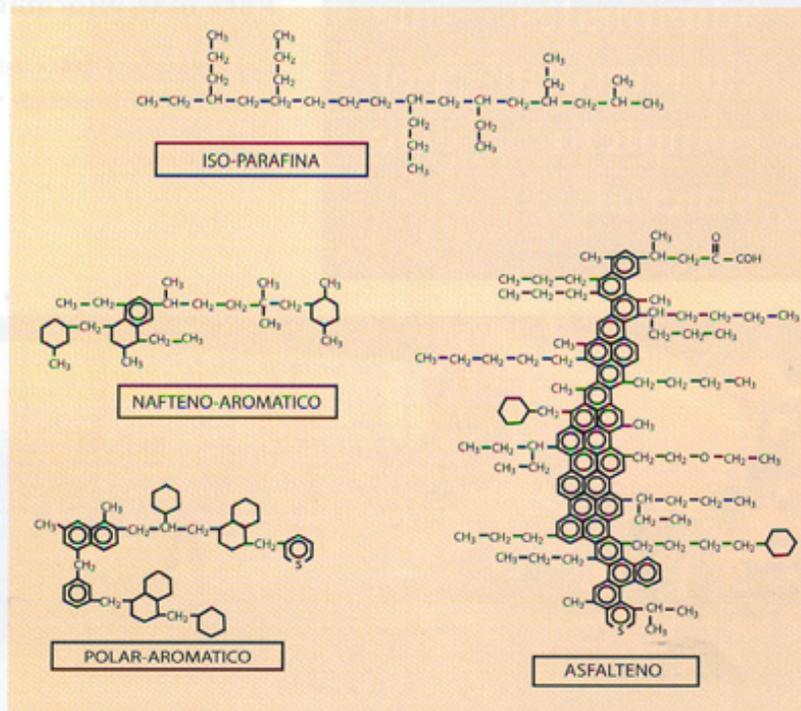


Figura 1. Tipos de compuestos presentes en ligantes asfálticos

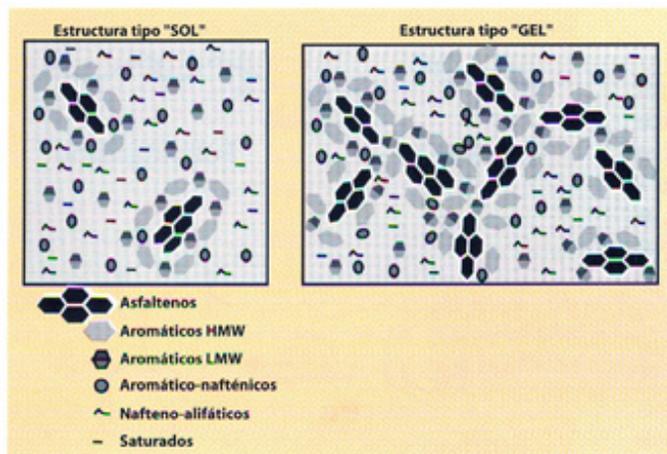


Figura 2. Tipos de estructuras presentes en ligantes asfálticos (2)

asociarse a través de enlaces de hidrógeno, interacciones dipolo-dipolo e interacciones π - π . Estas estructuras primarias pueden asociarse en "malladas" tridimensionales, que al igual que las microestructuras pueden romperse por efecto del calor y del esfuerzo cortante. Debido a lo anterior, el modelo describe de buena manera la propiedad viscoelástica que presenta el ligante asfáltico y por lo tanto puede explicar la existencia del módulo complejo, el cual a su vez se encuentra constituido por el módulo de almacenamiento (parte elástica) y el módulo de pérdida (parte viscosa), que nuevamente se encuentran íntimamente relacionados con la composición química del ligante y con el desempeño del ligante en el pavimento. A partir de este punto fue posible determinar parámetros que incluyen el concepto de disipación de energía, por lo que se posibilita racionalizar el porque no toda la energía aplicada al ligante es posible recuperarla, o sea, que no toda la energía es almacenada en el material para recuperarla mediante una respuesta elástica, sino que parte de ella es perdida por deformación parcial del mismo. Sobre la base de esto y con conocimiento de que dicha respuesta depende de la temperatura a la cual se encuentra el ligante asfáltico y del tiempo de aplicación de la carga sobre el mismo, se buscan valores límite para los parámetros de deformación $[G^* / \text{Sen}(\delta)]$ y fatiga $[G^* \text{Sen}(\delta)]$. Nuevamente, es posible observar como dichos parámetros poseen una buena correlación con la composición química del ligante asfáltico, de tal manera que a mayor porcentaje m/m de carbonos alifáticos flexibles menores serán los valores para dichos parámetros [4], por lo tanto dicha correlación también aplica al desempeño del ligante en la mezcla en servicio, (Figuras 3 y 4). En estas figuras, se puede observar que la correlación aplica para ligantes con la misma temperatura superior, no obstante, se debe mencionar que el ligante denominado AAK-1 posee un alto comportamiento paramagnético, que afecta la determinación del tiempo de relajación spin-spin de ^{13}C el cual fue determinado utilizando la técnica de RMN de CP/MAS/dd y que sirve para determinar la fracción de carbonos alifáticos flexibles

presentes, por lo tanto, este valor no es representativo, lo cual permite su exclusión y de esta manera obtener valores de correlación para todos los ligantes (no importa su temperatura superior de desempeño) de 0,901 para la Figura 3 y de 0,894 para la Figura 4.

En este punto cabe mencionar que los parámetros para deformación y fatiga se encuentran en la actualidad en revisión y están surgiendo nuevos parámetros que correlacionan de la mejor manera el concepto de disipación de energía con el desempeño del ligante asfáltico en la mezcla asfáltica en servicio y que además es posible aplicarlos a ligantes asfálticos modificados[5]. De igual manera, los mismos proveerán una mejor correlación con la composición química del ligante asfáltico ya sea virgen o modificado.

Hasta este punto, ya tenemos una idea de cómo la composición del ligante afecta su comportamiento reológico, no obstante, aún es necesario hacer mención de ¿qué es un polímero y como afecta su

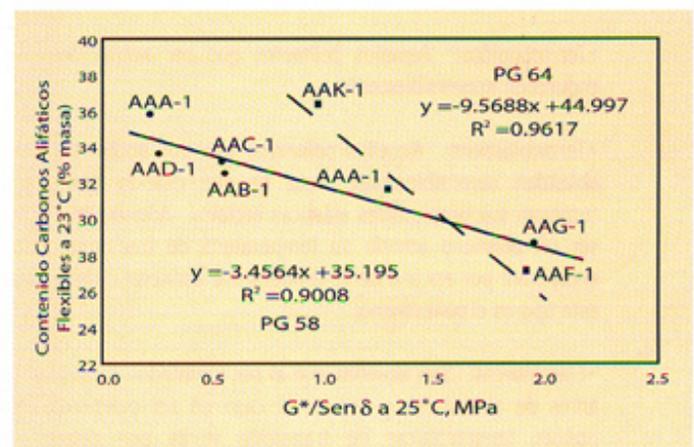


Figura 3. Correlación entre carbonos alifáticos flexibles y $G^*/\text{sen} \delta$ (4)

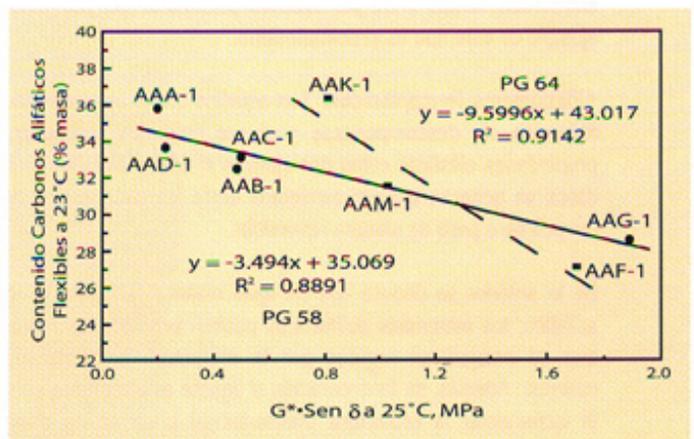


Figura 4. Correlación entre carbonos alifáticos flexibles y $G^* \cdot \text{sen} \delta$ (4)

estructura las propiedades reológicas del ligante modificado?

Un polímero es una macromolécula que se encuentra formada por una serie de monómeros [6,7,8] (unidades químicas más simples que al ser unidas forman el polímero), las cuales pueden ser iguales, en cuyo caso el polímero resultante se denomina homopolímero y poseerá una única temperatura de transición vítrea; dos ejemplos de este tipo de polímeros son el polibutadieno y el poliestireno (ver Figura 5). En el caso en que los monómeros son diferentes, se genera un copolímero el cual poseerá varias temperaturas de transición vítrea [9] (siempre y cuando el tamaño de los bloques de monómeros sean lo suficientemente grandes para mantener su identidad), ejemplo de este tipo de polímeros son el Estireno-Butadieno-Estireno (SBS por su nombre en inglés) que puede observarse en las Figuras 6a y 6b y el Etilen-glicidil-Acrilato (EGA) [10] (utilizado en la manufactura del Elvaloy®AM).

Además de esta clasificación (homopolímero y copolímero), estos pueden ser clasificados en los siguientes términos:

- **Termorrígidos:** Aquellos polímeros que por acción del calor se endurecen irreversiblemente.

- **Termoplásticos:** Aquellos polímeros que por acción del calor se ablandan reversiblemente, esto es que cuando son enfriados recobran sus propiedades elásticas iniciales. Además en el caso de ser un polímero amorfo su temperatura de transición vítrea se encontrará por encima de la temperatura ambiente. Un ejemplo de este tipo es el poliestireno.

- **Elastómeros:** Son aquellos que al ser calentados se descomponen antes de ablandarse y que en el caso de ser polímeros amorfos poseen temperaturas de transición vítrea por debajo de la temperatura ambiente. Además presentan propiedades elásticas que recuerdan al caucho. Cabe mencionar que esta propiedad está íntimamente ligada a la capacidad del polímero a formar entrecruzamientos entre las cadenas principales del polímero. Un ejemplo de este tipo es el polibutadieno.

- **Elastómeros Termoplásticos:** Son aquellos que al ser calentados se ablandan sin descomponerse y al ser enfriados recuperan sus propiedades elásticas como por ejemplo el SBS y el EVA. En estos casos se generan entrecruzamientos entre las cadenas principales del polímero pero de manera reversible.

De lo anterior se deduce que de igual manera que para el ligante asfáltico, los materiales poliméricos poseen propiedades reológicas que se encuentran regidas por la estructura molecular de los mismos. Además, su incorporación al ligante asfáltico tiene como fin el incrementar la estructura tridimensional presente en el ligante asfáltico y por lo tanto incrementar el módulo de almacenamiento del mismo. [11] (ver Figuras 7a y 7b).

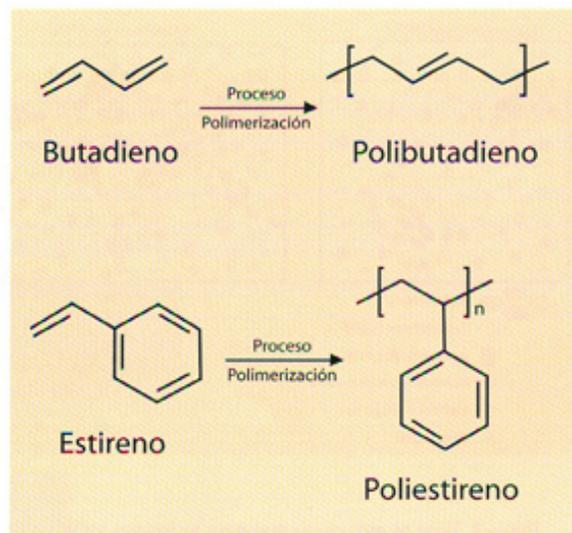


Figura 5. Estructuras moleculares de dos homopolímeros

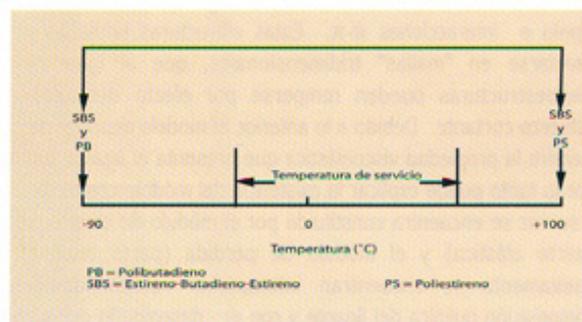


Figura 6a. Temperatura de transición vítrea y temperatura de servicio

Para tomar la decisión de modificar un ligante asfáltico se puede utilizar lo que se llama la regla del 90, esto es sumar los valores absolutos de la temperatura mínima y máxima para el grado de desempeño deseado y verificar que la suma de estas sea superior a este valor o si el ligante que se encuentra a la venta no posee la temperatura superior adecuada (que es el caso de nuestro país), entonces la modificación del mismo se hace prácticamente inobjetable. Una vez tomada esta decisión, deben someterse los diferentes posibles polímeros a una evaluación tanto a nivel de laboratorio (en cuanto a desempeño) como en el ámbito económico. En el presente artículo nos concentraremos en la evaluación al nivel de laboratorio ya que una vez dilucidado el comportamiento de los distintos polímeros la evaluación económica se torna menos complicada.

La incorporación del polímero al ligante se debe llevar a cabo a la mayor velocidad y a la menor temperatura posible, esto con el fin de no envejecer demasiado el ligante asfáltico y lograr

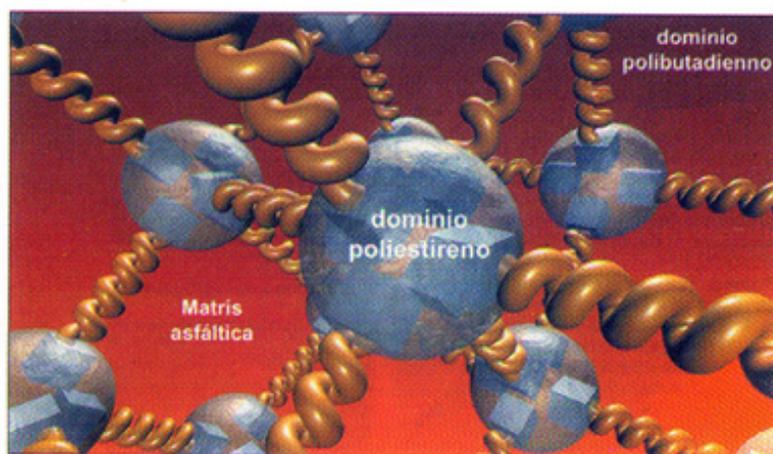


Figura 6b. Vista tridimensional de SBS dentro de la matriz asfáltica (9)

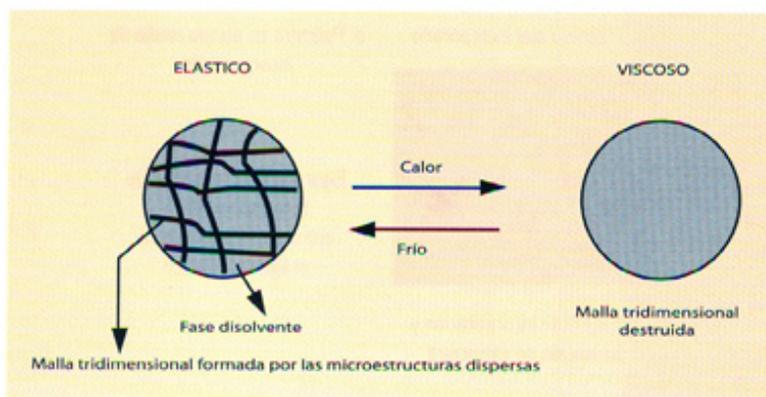


Figura 7a. Efecto de la temperatura sobre la estructura del ligante asfáltico (11)

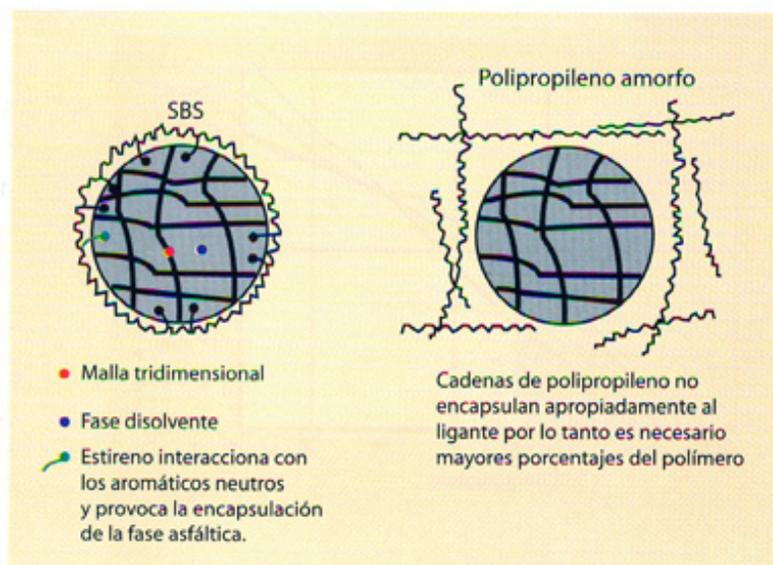


Figura 7b. Efecto del tipo de polímero sobre la estructura polimérica final en un ligante modificado (11)

la estructura polimérica adecuada que genere las propiedades viscoelásticas deseadas. Estas dos variables se pueden evaluar en el laboratorio realizando para la primera diferentes cinéticas de incorporación del polímero a distintas temperaturas (un ejemplo de esto puede observarse en la Figura 8) y utilizando la técnica de microfotografía por fluorescencia para la segunda variable.(ver Figura 9).

Una vez determinadas tanto la concentración del polímero a utilizar para lograr las propiedades reológicas deseadas, como la temperatura a la cual se llevará a cabo la incorporación del mismo, la primera prueba que se debe llevar a cabo es determinar la presencia de partículas mayores a las 75 micras evaluando su solubilidad en n-octano, debido a que si estas exceden el 2% en volumen provocarán una variación en la geometría de la muestra utilizada en el DSR y generarán mediciones erráticas y sin validez, de tal modo que si esto sucede lo más recomendable es evaluar la modificación del ligante asfáltico realizando pruebas sobre muestras de mezcla asfáltica preparada con el mismo.

Dicho valor estará íntimamente relacionado con la compatibilidad entre el polímero y el ligante asfáltico, es decir, con la capacidad del ligante en "disolver" al polímero lo cual provocará la existencia de un valor limite de "solubilidad" que no debería sobrepasarse debido a que valores de concentración de polímero superiores a este producirán la aglomeración y por lo tanto la "precipitación" del mismo, que impediría, como se dijo anteriormente, su apropiada evaluación con el DSR.

Otra prueba que es conveniente llevar a cabo es la de estabilidad al almacenamiento, con la cual es posible determinar si se separa el polímero del ligante. El resultado de la prueba indicaría el tipo de agitación requerida en la planta de mezcla asfáltica para asegurar la alimentación continua de un ligante modificado con propiedades homogéneas en el proceso de producción.

En esta etapa de laboratorio, ya es posible iniciar los análisis reológicos necesarios que nos permitan elucidar las diferencias existentes (producto de la utilización de distintos polímeros) en las propiedades de los distintos ligantes modificados obtenidos. Como se comentó al inicio, durante varios años se creyó que la determinación del grado de desempeño de un ligante asfáltico, ya fuera modificado o no, era suficiente para predecir su comportamiento durante su vida de servicio, no obstante la experiencia demostró que esto no es cierto y se encontró que ligantes asfálticos con el mismo PG respondían de manera distinta una vez ya colocados y en servicio [12,13].

Una manera para diferenciar el comportamiento de los distintos ligantes asfálticos -fueran modificados o no- que se utilizó por bastante tiempo fue el comparar el valor de la $\tan(\delta)$ [7,13,14,15] a distintas temperaturas, esto ya que dicho valor es equivalente a la relación existente entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento, (ver Figura 10), y por lo tanto su valor dependerá de la estructura a nivel molecular del ligante asfáltico ya sea modificado o no. Obviamente, dicha estructura dependerá del polímero utilizado en el caso de ligantes modificados y de ahí la utilidad de este valor para discernir entre varios ligantes modificados. No obstante, este parámetro tiene la desventaja de que se lleva a cabo a una única frecuencia de carga, lo cual lo limita debido a que tanto el módulo de pérdida como el módulo de almacenamiento de un material dependen de la frecuencia de carga utilizada [13,15,16,17].

$$\tan(\delta) = \frac{\text{Módulo de pérdida}}{\text{Módulo de almacenamiento}} \quad [1]$$

Lo anterior, generó el desarrollo de nuevas pruebas de laboratorio de tipo cíclico mediante las cuales es posible evaluar tanto la resistencia al ahuecamiento como a la fatiga y de esta manera diferenciar - a pesar de que posean el mismo PG - cuál ligante asfáltico tendrá el mejor comportamiento durante su vida de servicio. (ver Figura 11).

Es hasta en este momento cuando la evaluación técnica logra elucidar cual es el mejor ligante -tanto técnica como económicamente- para ser utilizado en la fabricación de la mezcla asfáltica que será sometida a las distintas pruebas de desempeño que de igual manera debe cumplir para garantizar el tiempo de vida útil estimado para cada proyecto.



Figura 9. Determinación de la formación de la estructura polimérica en el ligante asfáltico

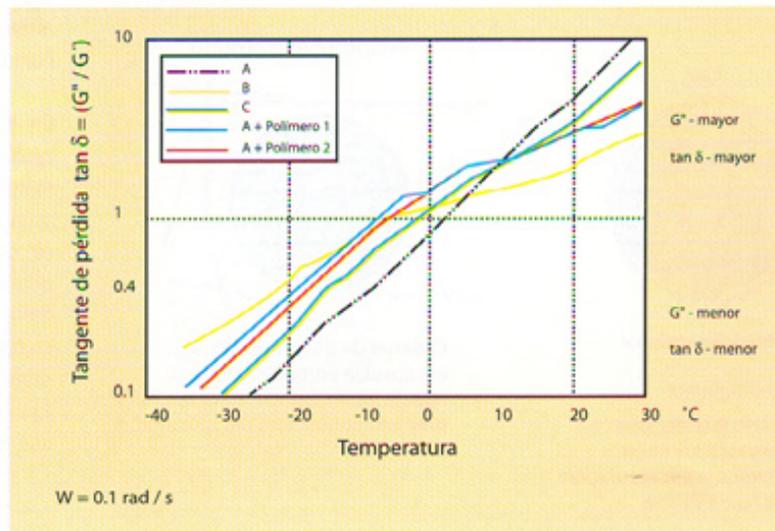
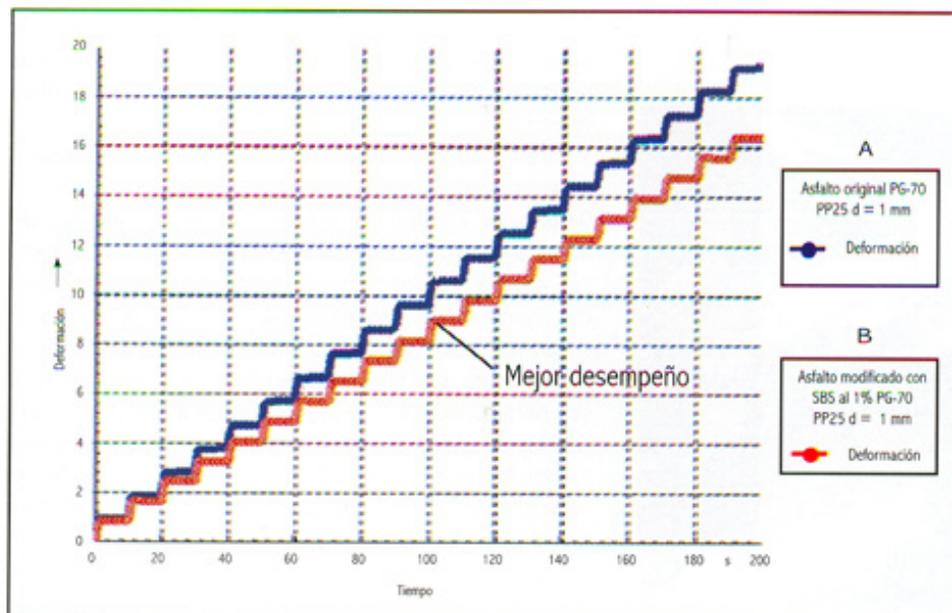


Figura 10. Dependencia de la tangente del ángulo de fase con la temperatura para muestras envejecidas en RTFOT

Referencias:

1. Shell Bitumen. "The Shell Bitumen Handbook". U.K. 1990.
2. Banderi, Alberto, et al. "Ligantes Bituminosos para Mezclas Recicladadas en Caliente". Carreteras. 119 : 45. (2002).
3. SHRP - A - 367. Binder Characterization and Evaluation. Vol. I, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994).
4. Netzel, Daniel; Miknis, Francis; et al. Molecular Motions and Rheological Properties of Asphalts: An NMR Study, en Asphalt Science and Technology. 1997.
5. NCHRP Report 459. Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design, Transportation Research Board, National Research Council, Washington, D.C. (2001).
6. Castellán, G. Fisicoquímica. 2da edición, Addison-Wesley Iberoamericana, Delaware, pp 964-993, 1987.
7. Santana, Humberto et al. Os Asfaltos-Polímeros e o Dimensionamiento de Pavimentos Asfálticos, en Trabajos Técnicos. 10° Encontro de Asfalto. 1990.
8. Usmani, A. Polymer Science and Technology, en Asphalt Science and Technology. 1997.
9. Shell International Bitumen. "Shell Bitumen Review 66". England. 1992.
10. Witczak, M.N. Laboratory characterization of Elvaloy(R) Modified Asphalt Mixtures. Vol I, 1995.
11. Usmani, Arthur. Polymer Network Formation in Asphalt modification, en Asphalt Science and Technology, 1997.
12. Curso sobre Reología de Asfaltos impartido por el Dr. Abel Gaspar Rosas. Octubre, 2002.
13. Lu, Xiaohu, et al. Rheological Modification of Road Bitumens with Thermoplastic Polymers. Polymer testing, 20: 77-86. (2001).
14. Herrington, Phillip, et al. Rheological Modification of Bitumen with Maleic Anhydride and Dicarboxylic Acids, Fuel, 78: 101-110 (2000).
15. Mastrofini, D. The Application of Rheology to the Evaluation of Bitumen Ageing, Fuel, 79: 1005-1015 (2000).
16. Partal, P, et al. Rheological Characterization of Synthetic Binders and Unmodified Bitumens, Fuel, 78: 1-10 (2000).
17. Chebil, S, et al. Use of Softwood Bark Charcoal as a Modifier for Road Bitumen, Fuel, 79: 671-683 (2000).
18. Ferry, J. Viscoelastic Properties of Polymers. John Wiley & Sons, Inc, New York, 1961.
19. Salathe, J. E. et al. Pesquisa do IPR sobre Asfaltos Modificados com Polimeros, en Trabajos Técnicos. 10° Encontro de Asfalto. 1990.
20. SHRP-A-368. Binder Characterization and Evaluation, Vol. 2: Chemistry, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1993).



21. SHRP-A-369. Binder Characterization and Evaluation, Vol. 3: Physical Characterization, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994).

22. SHRP-A-370. Binder Characterization and Evaluation, Vol. 4: Test Methods, Strategic Highway Research Program, National Research Council, Washington, D.C. (1994).