

La Nanotecnología en las Carreteras, una Posibilidad Real: Experiencia en Costa Rica

Rafael Ernesto Villegas-Villegas¹, José Pablo Aguiar-Moya¹, José Vega-Baudrit², Fabricio Leiva-Villacorta¹, Luis Guillermo Loria-Salazar¹, Jorge Salazar-Delgado¹, Marilyn Porras-Gómez², Adriana Vargas-Nordebeck¹

¹Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales LanammeUCR, Universidad de Costa Rica.

²Laboratorio Nacional de Nanotecnología LANOTEC-CeNAT-CONARE, Costa Rica

Resumen

El alto costo de los combustibles hacen que estos subproductos de la refinación del crudo sean los más apetecidos por dicha industria, esto incide directamente en que los procesos de refinación sean cada vez más eficientes, degradando la calidad de los asfaltos. Por tanto, los modificadores de asfalto, tales como polímeros, son utilizados cada vez con mayor frecuencia para mejorar las propiedades del asfalto y su desempeño a lo largo de la vida útil del mismo, sobre todo buscando minimizar la incidencia de mecanismos como la deformación permanente, la fatiga, el agrietamiento térmico, la adhesividad y el daño por humedad.

No obstante, la composición química del polímero y por ende sus propiedades físicas inherentes, hacen que cada polímero tenga un efecto propio sobre el asfalto y formas de incorporación variables de acuerdo a la naturaleza de ambos.

En este sentido la nanotecnología da la posibilidad de modificar el comportamiento mecánico y reológico del asfalto, con el fin de poder mejorar y controlar la actuación del asfalto a las condiciones necesarias para su desempeño.

Por este motivo, el Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LanammeUCR) y el Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC) unen esfuerzos en pro de mejorar la calidad de los asfalto y materiales de construcción, impulsando estudios de alto nivel tecnológico, los cuales permiten obtener materiales con mejores propiedades.

En este trabajo, se emplean técnicas de caracterización superficial, morfológicas, reológicas y de termoanálisis, tales como Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis Termogravimétrico (TGA), además de análisis espectroscópicos como Infrarrojo FTIR, RAMAN y la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica AFM entre otros, los cuales proporcionan información física y química que permite inferir en el posible diseño de las condiciones del proceso de modificación, en base a parámetros cualitativamente evaluados. Todo lo anterior con la finalidad de asegurar un desempeño adecuado del asfalto, cuando el mismo es sujeto a las condiciones de demanda a las cuales estará sometido durante su vida de servicio.

Palabras Claves: Asfaltos modificados, Nanotubos de carbono, Nanosílíce, DSR, microscopía Raman, TGA, DSC, Iatroscan, AFM, FTIR.

Objetivo: Mostrar las ventajas asociadas al uso de nanopartículas en el comportamiento de un asfalto, mediante la aplicación de técnicas de caracterización avanzada de materiales.

1. Introducción

El término “nanotecnología” se empezó a conocer en el año 1959 por el físico cuántico Richard Feynman (Drexler, 2004). A partir de este momento se han desarrollado dos áreas de gran importancia para el desarrollo e implementación de dichas tecnologías: la nanociencia que se dedica al estudio de las propiedades de los objetos y fenómenos a escala nanométrica y la nanotecnología que trata de la manipulación “controlada” y la producción de materiales, instrumentos, estructuras y sistemas a dicha escala.

En relación a lo anterior, en Costa Rica se desarrollan alternativas que buscan el mejoramiento del liganteasfáltico con un verdadero entendimiento de la nanotecnología. Así el Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LanammeUCR) de la Universidad de Costa Rica ha tenido como consigna:

- Fortalecer el rol del LanammeUCR como centro de investigación y referencia tanto a nivel nacional como regional.
- Estudiar y evaluar las propiedades físicas, mecánicas y químicas de los diferentes materiales que están presentes en la infraestructura vial.
- Establecer especificaciones para los materiales congruentes con las condiciones nacionales (características climáticas, variación de materiales, técnicas constructivas y demanda de tráfico).
- Desarrollar y/o calibrar modelos de predicción de comportamiento de materiales, basados en el comportamiento mecánico o fundamental de los mismos, para las condiciones nacionales.
- Desarrollar una guía de diseño estructural de pavimentos que permita considerar las condiciones nacionales y que de esta forma se mejore la confiabilidad de los diseños generados a nivel nacional.

A modo similar, el Laboratorio Nacional de Nanotecnología (LANOTEC) tiene como propósito fundamental:

- Desarrollar investigación en el área de la Micro y Nanotecnología enfocado en nanoestructuras, microsensores y materiales avanzados.
- Servir de centro-laboratorio para la formación en nanotecnología en colaboración con instituciones y programas académicos.
- Establecer alianzas estratégicas con industrias de alta tecnología para el desarrollo de servicios y productos especializados que contribuyan con el sector productivo del país.

De esta forma estas dos instituciones que se desempeñan en el campo del desarrollo científico, tecnológico y académico a nivel nacional, unen esfuerzos para realizar investigación y desarrollo en materiales y asfaltos que van desde la escala nanométrica, hasta pruebas que permiten caracterizar el desempeño de los materiales a escala natural (Figura 1). Esta unión potencia el desarrollo de nuevas metodologías de análisis, modificación de materiales existentes y la posibilidad de desarrollo de nuevos materiales tendientes a una mejora significativa en carretera.

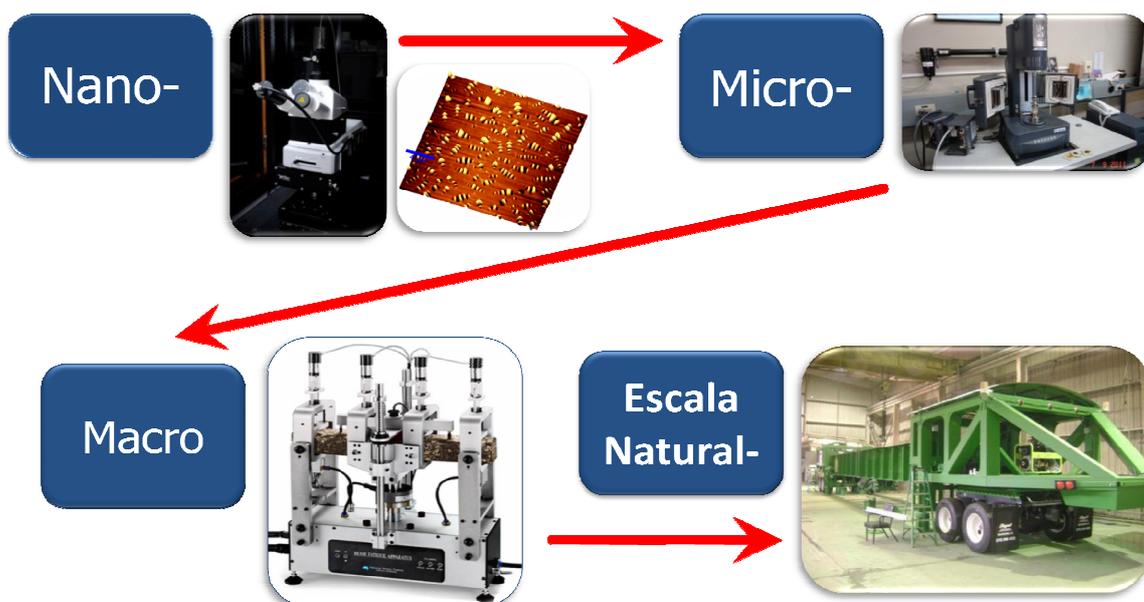


Figura 1. Escalas de análisis y caracterización desarrolladas por el LanammeUCR y LANOTEC.

2. Caracterización Avanzada de Materiales y Nanomateriales

El primer paso en el proceso de modificación asfáltica exitoso es el de tener claro, a modo general, cuales son las etapas necesarias para obtener un producto bien incorporado y con las características de desempeño óptimas según sean requeridas por el diseño. Por tanto, es importante tener en cuenta:

1. Caracterización físico-química de los materiales involucrados en la modificación y diseño del proceso.
2. Estudio y control de la cinética del proceso de incorporación en el asfalto.
3. Control de calidad del asfalto modificado basado en la caracterización físico-química del material y la evaluación de desempeño a las condiciones para las cuales fue diseñado.

Por tanto, con la finalidad de mejorar el desempeño del asfalto que se distribuye en Costa Rica (AC-30, que puede clasificarse adicionalmente como un PG64-22) en el rango de temperaturas altas e intermedias de operación, y dentro del marco de consideraciones mencionadas anteriormente, se evaluó el uso de nanotubos de carbono (NTC) y nanosílice en distintas concentraciones. Para el presente estudio se consideró el uso de dichos modificantes en una dosificación de 0,5% en masa total de asfalto. La nanosílice es un nanopolvo con un tamaño de partícula de 12nm, punto de fusión mayor a 1600°C. Por su parte, los NTCs de pared múltiple, poseen undiámetro promedio de 9,5 nm y tienen un 90% de pureza. Ambos materiales fueron proporcionados por LANOTEC.

Entre los análisis realizados para la verificar la calidad, la composición química, la variación en los parámetros termodinámicos y el desempeño de los materiales, se describen a continuación las técnicas de análisis que se han empleado para caracterizar los nanomateriales utilizados y los asfaltos modificados con dichos materiales, así como los resultados obtenidos con los mismos.

2.1 Análisis Termogravimétrico (TGA)

En general, la técnica es utilizada para determinar el comportamiento de un material cuando es sometido a cambios térmicos controlando cambios en su masa, de esta forma se puede obtener información de la descomposición del material y para predecir su estabilidad térmica. En el caso de los modificantes es importante conocer si su temperatura de degradación es mayor que la temperatura de modificación y mezclado en planta. Adicionalmente, para los modificantes provenientes de desechos industriales pone en evidencia posible contaminación por volatilización con otros productos. En la Figura 2 se muestra el equipo utilizado para realizar dicho análisis.



Figura 2. Equipos para Análisis Termogravimétrico (Fuente: LanammeUCR-LANOTEC)

El ensayo de termogravimetría se realizó tanto a los NTCs, como a la nanosílice. En la Figura 3, se observan los resultados de los termogramas. Básicamente, el TGA de la nanosílice presenta fluctuaciones asociadas a la pérdida de agua y a transiciones morfológicas, presentando así pérdidas mínimas en cuanto al contenido de

masa. En el caso de los NTC, presentan a una temperatura cercana a los 550 °C la pérdida inicial de degradación, alcanzado la máxima velocidad de degradación a unos 800 °C. Es importante considerar que las temperaturas de modificación algunas hasta 190 °C no afectarían la composición estructural del material.

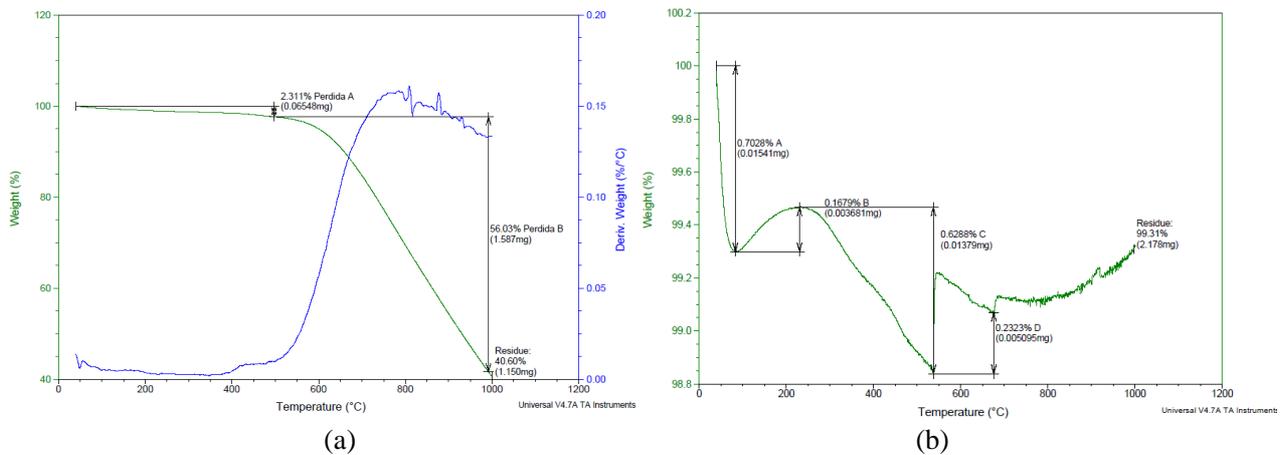


Figura 3. Análisis de TGA para (a) NTCs y (b) Nanosilice.

2.2 Barrido Calorimétrico por Escaneo Diferencial (DSC)

El análisis se usa comúnmente en la determinación de las transiciones térmicas de primer orden (fusión y cristalización) y de segundo orden (transición vítrea), las cuales son de especial interés en el caso de modificantes para asfaltos (Elseifi et al., 2010; Daly et al., 2010). Por tanto, la técnica ayuda a la identificación del material, permite definir con fundamentación adecuada la temperatura de incorporación del modificante en el asfalto y da información sobre la respuesta térmica del material.

En la Figura 4 se muestra el equipo utilizado para realizar dicho análisis y en la Figura 5 se muestran los termogramas para los NTCs y la nanosilice. En ambas curvas calorimétricas del DSC, lo único que se observan son transiciones asociadas a los movimientos de las matrices analizadas (enmarcadas en las figuras en rojo), producto de la absorción o liberación de energía durante el proceso térmico.



Figura 4. Equipo DSC(Fuente: LANOTEC)

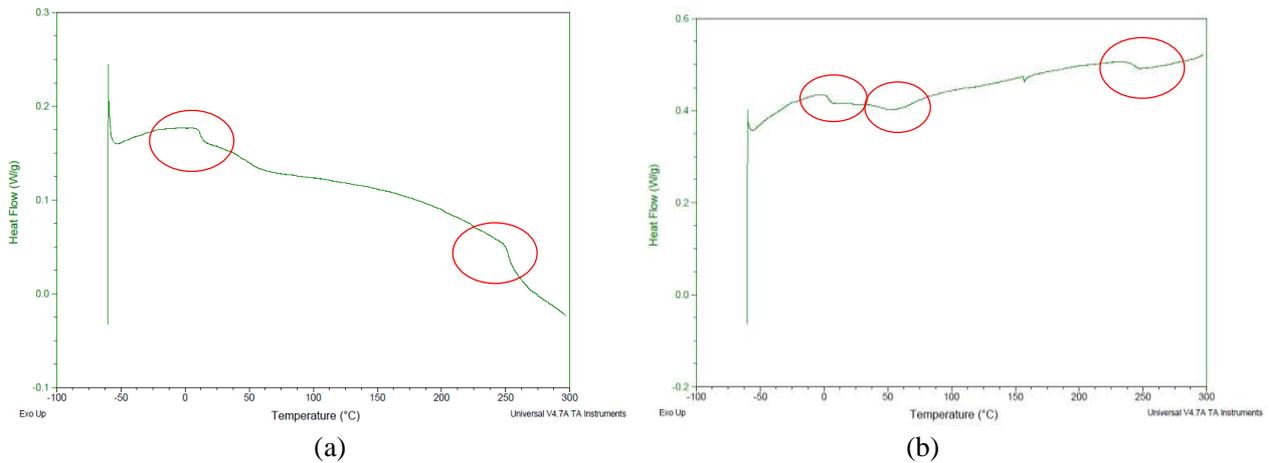


Figura 5. Análisis de DSC para (a) NTCs y (b) Nanosílice.

2.3 Análisis químico del modificante

El análisis químico es importante si el modificante es desconocido. Se necesita hacer un control de calidad del mismo por sospechas en su falta de efectividad, o si es necesario verificar la afinidad química del material modificador con el asfalto. En cualquiera de los casos es importante conocer la composición química no solo por su accionar en el desempeño del asfalto modificado, si no para corroborar que no sea tóxico ni contamine al ambiente.

El tipo de análisis químico depende no solo del material a analizar, sino también de las posibilidades del analista. De la experiencia obtenida en el análisis de modificantes para asfalto, la espectrometría FTIR y/o Raman es ventajosa, pues permite obtener la composición química de materiales y diferentes compuestos sin tener que realizar tratamiento de la muestra, la cual puede estar en estado sólido, líquido o gaseoso (Dresselhaus, 2005).

Análisis Infrarrojo con Espectroscopía Raman

En la Figura 6 se muestra el equipo utilizado para realizar dicho análisis y en la Figura 7 se muestran los espectros Raman para los NTCs y la nanosílice. Básicamente, en la figura se observa que el espectro Raman de los NTCs de multicapa presenta un pico a pico característico a 1200 cm^{-1} . Esta característica permite distinguir los NTCs multicapa, con los de pared simple o monocapa (Figura 8). En contraste, ambos presentan la denominada banda G a 1600 cm^{-1} , la cual está asociada al comportamiento como semiconductor del material.

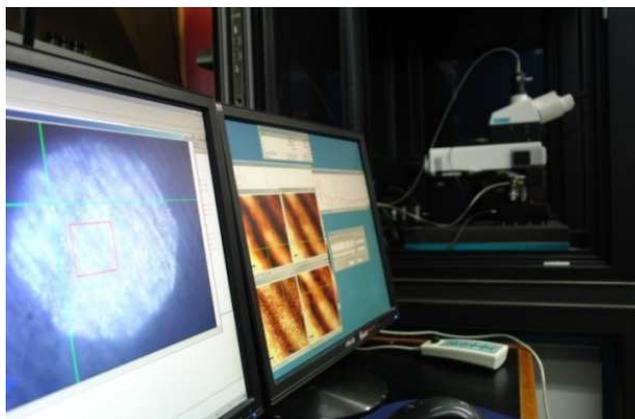


Figura 6. Espectrómetro Raman con Microscopio de Fuerza Atómica (Fuente: LanammeUCR)

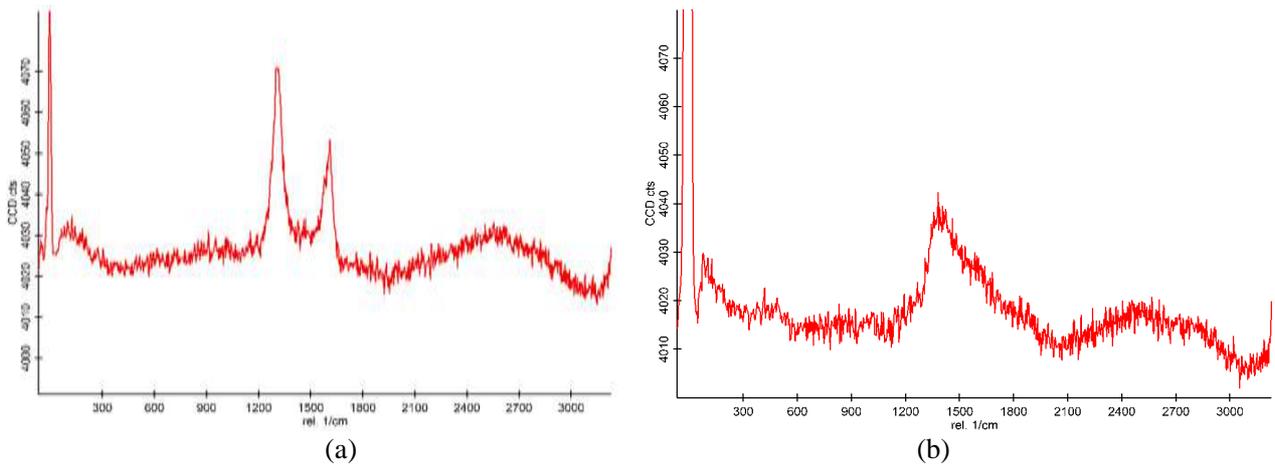


Figura 7. Espectrometría Raman para (a) NTCs y (b) Nanosilice.

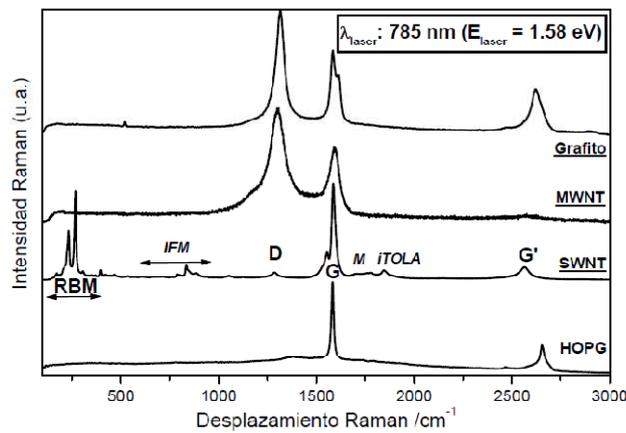


Figura 8. Espectro Raman de NTCs de pared única (SWNT) y de pared múltiple (MWNT), comparados con los espectros Raman de grafito (HOPG) y de grafitopolicristalino (Fuente: Domingo y Santoro, 2007).

Análisis Infrarrojo con Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

Este análisis permite determinar el espectro infrarrojo de un material, obteniendo información sobre la estructura molecular de la muestra. Típicamente, se compara la información obtenida con una base de datos de espectros de materiales similares para determinar la naturaleza de la muestra analizada, o preferiblemente, se realiza un análisis de bandas para interpretarlo por parte de personal con conocimiento adecuado en la interpretación de FTIR (Kuptsov, 1994).

En la Figura 9 se muestra el equipo utilizado para realizar dicho análisis y en la Figura 10 se muestran los espectros infrarrojos para los NTCs y la nanosilice. En el caso del espectro de la nanosilice, se observa la presencia de bandas entre $(1110-1000) \text{ cm}^{-1}$ debidas al enlace Si-O-Si, y otras bandas cercanas a 810 cm^{-1} debidas al Si-OH y Si-O-Si.



Figura 9. Espectrómetro FTIR (Fuente: LANOTEC)

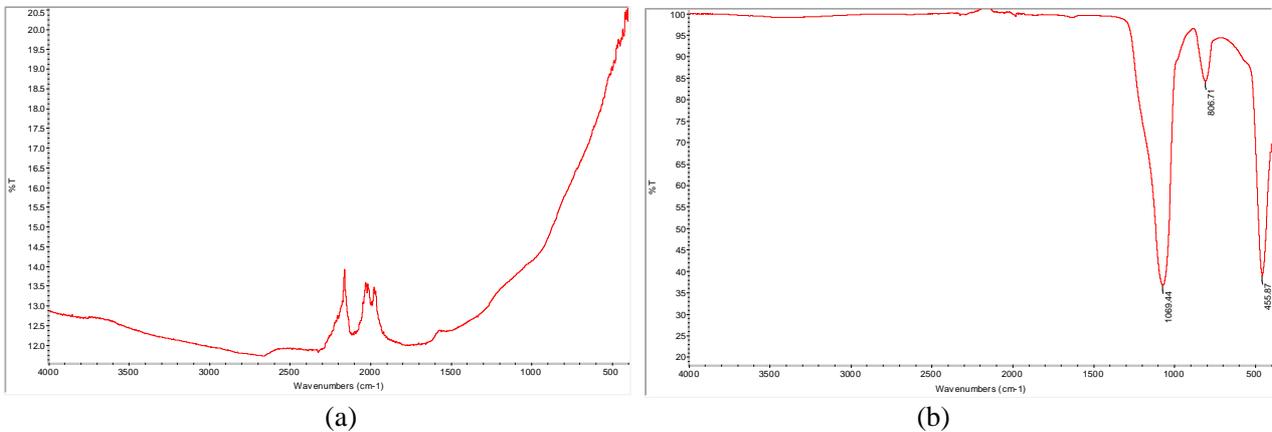


Figura 10. Espectrometría FTIR para (a) NTCs y (b) Nanosílice.

Una técnica complementaria a los análisis previos es el análisis FTIR degases, mediante el acoplado al TGA. Esta técnica permite identificar químicamente espectros infrarrojos de los gases emanados por el TGA en toda la cinética termogravimétrica del material, brindando información de los gases que se podrían emanar durante el proceso de modificación o de producción en planta.

2.4 Análisis Químico del Modificante

Cromatografía SARA mediante equipo Iatrosca

El análisis SARA permite determinar cuál es el porcentaje de los cuatro componentes del asfalto (Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos). El análisis cromatográfico además de mostrar el comportamiento del asfalto en base a su composición, referencia la afinidad o la poca miscibilidad entre el modificador y el asfalto referenciado al incremento o decrecimiento de alguna de las familias de compuestos de este (Corbett, 1970; Wei et al., 1996). El análisis SARA se realizó con el equipo mostrado en la Figura 11, pero se puede realizar por método no instrumental de columna.

Las fracciones de Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos (SARA) del asfalto original es: Saturados 5,4%, Aromáticos 35,3%, Resinas 41,4% y Asfaltenos 17,9% (Índice de Estabilidad Coloidal (Saturados + Asfaltenos)/(Aromáticos + Resinas) = 0.3).



Figura 11. Equipo para Cromatografía Iatroscan (Fuente: LanammeUCR)

2.4 Grado de Desempeño (PG) Original y envejecido en RTFO

Esta información del material es de gran utilidad en el control de calidad de asfaltos e imprescindible en el diseño moderno de asfaltos modificados. Las mediciones de PG a altas temperaturas de servicio brindan información importante sobre el desempeño del ligante a la deformación permanente producto de las altas temperaturas del pavimento, las bajas velocidades del tránsito y las altas cargas vehiculares (McGennis et al., 1994; West et al. 2010).

Para simular las condiciones de envejecimiento en un pavimento real los asfaltos son envejecidos en laboratorio empleando el horno de película delgada rotacional (RTFO) que simula el endurecimiento por envejecimiento u oxidación que ocurre durante el proceso de mezclado en caliente y la colocación en carretera.

2.5 Creep Repetitivo y MSCR

La importancia de estos ensayos es que realizan mediciones dinámicas del material, tratando de evidenciar el comportamiento del mismo en servicio bajo condiciones probables de desempeño en carretera. El creep acumulado mide la deformación al final de 250 ciclos de carga a 100 Pa, por períodos de 1s y dejando que se recupere por 9s (según especificaciones NCHRP 459). A final de varios ciclos de carga, se mide la deformación permanente acumulada y se comparan las muestras. Los resultados del ensayo se muestran en la Figura 12.

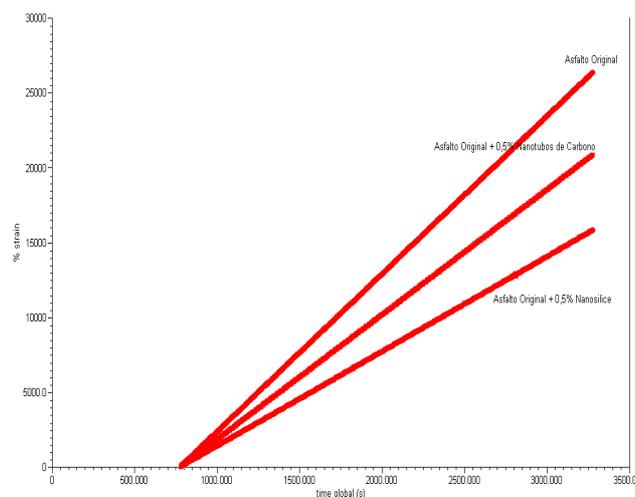


Figura 12. Creep repetitivo asfalto original y asfalto modificado con nanomateriales

Se observa que la adición de nanopartículas, generan un aumento en la resistencia a la deformación permanente del asfalto. Para los porcentajes de nanopartículas utilizados la nanosílice utilizada como modificante presenta un mejor desempeño (reducción en deformación acumulada del 60% vs reducción resultante del asfalto modificado con NTCs del 33%).

El Multi Stress CreepRecovery (MSCR), definido en ASTM - D7405, parte del mismo principio, pero se ha desarrollado con la intención de complementar el grado de desempeño PG y brindar un criterio adicional de clasificación del asfalto (Mooney, 2008). Los resultados de dicha clasificación se indican en la Tabla 1. En concordancia con el análisis de creep repetitivo, ambos modificantes resultan en una reducción de la deformación con respecto al asfalto original y por ende en un aumento del rango de aplicación del asfalto ante condiciones más severas de demanda de tráfico. De la misma forma, el asfalto modificado con nanosílice presenta el mejor comportamiento entre las combinaciones analizadas.

Tabla 1. MSCR asfalto original y asfalto modificado con nanomateriales

Material	Resultado	$J_{NR@3,2KPa}$	$\frac{(J_{NR@3,2KPa}-J_{NR@0,1KPa})}{J_{NR@0,1KPa}}$
AC-30	---	7,344	0,22
Asfalto Original + NTCs	~ Tráfico Estándar	4,264	0.41
Asfalto Original + Nanosílice	Tráfico Estándar	2,672	0,45
Condiciones de Tráfico		$J_{NR@3,2KPa}$	$\frac{(J_{NR@3,2KPa}-J_{NR@0,1KPa})}{J_{NR@0,1KPa}}$
Tráfico Estándar ($< 1 \times 10^7$ ESALs)		< 4	$< 0,75$
Tráfico Alto ($1 \times 10^7 - 3 \times 10^7$ ESALs)		< 2	$< 0,75$
Tráfico Muy Alto ($> 3 \times 10^7$ ESALs)		< 1	$< 0,75$

2.6 PAV

El equipo de envejecimiento a presión (PAV) se utiliza en el laboratorio para simular el severo envejecimiento que sufre el asfalto después de varios años de servicio en un pavimento, este equipo solo se utiliza para condicionar, el aporte cuantitativo lo da las mediciones reológicas de $G^*/\sin\delta$, mostrando la reacción del asfalto a la fractura ante temperaturas intermedias (Elseifi et al., 2010).

2.7 Fatiga

El ensayo por fatiga permite conocer de forma dinámica en comportamiento del material a la ruptura a bajas temperaturas, pudiendo ser analizada la muestra por medición directa de fatiga en un ciclo de carga o por energía disipada. El ensayo se realizó a 22 °C usando una frecuencia angular de 10 rad/s, bajo deformación controlada (10%), según las recomendaciones establecidas en NCHRP 459 (la temperatura seleccionada corresponde a un PG base para todos los asfaltos evaluados, para el cual todos cumplen con la especificación). Los resultados del ensayo se indican en la Figura 13.

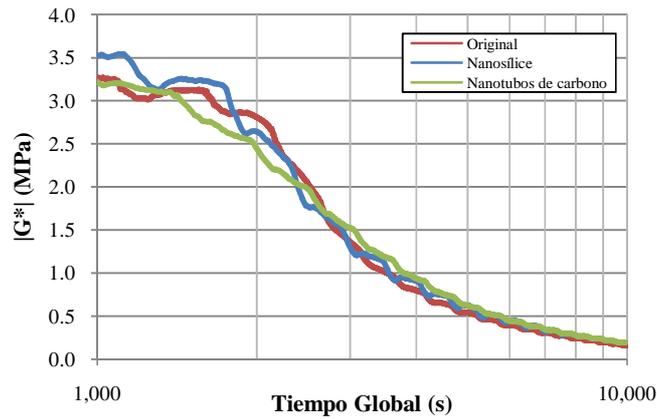
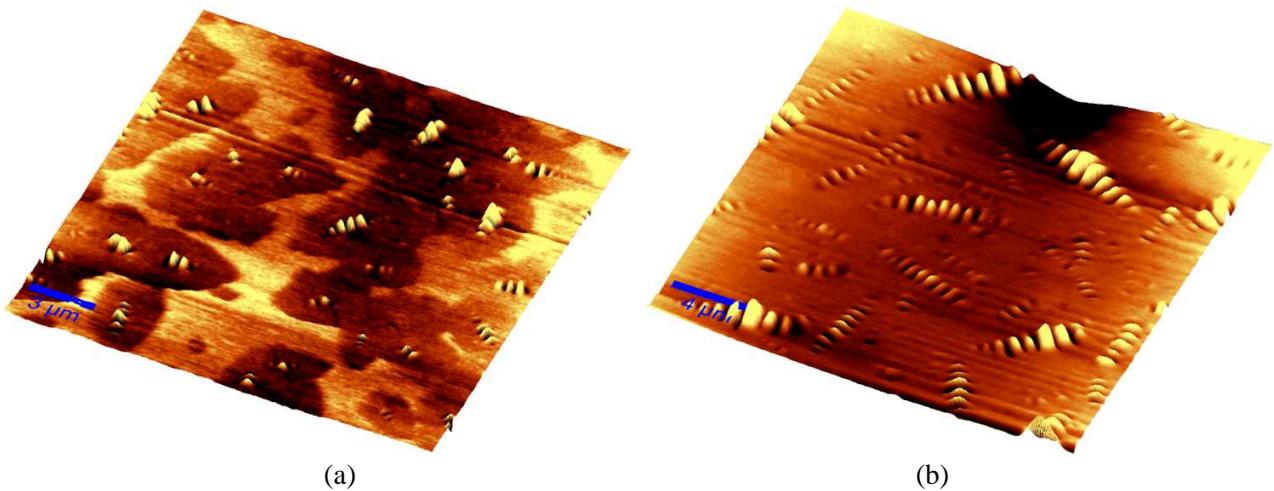


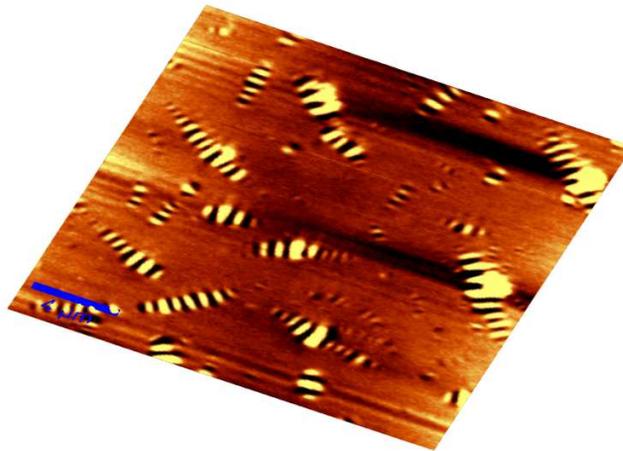
Figura 13. Medición de fatiga de asfalto original y modificado con nano materiales

En el ensayo de fatiga, ambos materiales modificantes no desmejoran el comportamiento a temperaturas intermedias del asfalto original. Es más, se observa que el asfalto modificado con NTCs presenta una leve reducción en la tasa de pérdida de módulo de rigidez conforme se incrementa la cantidad de repeticiones de carga.

2.8 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El análisis se utiliza para obtener información sobre la topografía, la rugosidad, la dispersión y la adherencia de muestras de asfalto modificado. Se observa que los NTCs y la nanosilicose dispersan uniformemente sobre la matriz asfáltica. Los resultados del análisis AFM en los asfaltos modificados se presentan en la Figura 14. Las imágenes indican uniformidad en la incorporación del modificador y un cambio en las fases que presenta el asfalto original y los asfaltos modificados con nanopartículas.





(c)

Figura 14. Análisis AFM de (a) asfalto original, (b) asfalto con NTCs y (c) asfalto con nanosílice.

3. Conclusiones

Las nuevas técnicas instrumentales proveen una herramienta muy poderosa para la caracterización físico-química de los materiales, identificando las propiedades de los materiales de partida a toda escala de tamaños. De igual manera permiten evidenciar los cambios ocurridos en el asfalto modificado con nanomateriales, cuya interpretación ayuda a clarificar si existe una mejora significativa en las propiedades requeridas del material.

Adicionalmente, los análisis térmicos (TGA y DSC) ayudan a comparar cuales son los modificantes que se pueden comportar mejor durante su incorporación al asfalto, los cambios en la propiedades térmicas del material y proveen información de cuál será su desempeño en servicio.

A pesar que las cantidades de nanopartículas utilizadas en el análisis son limitadas, se evidencia claramente un cambio en el comportamiento de los materiales modificados con nanomateriales. Por tanto, en este momento se está trabajando en ampliar la investigación a rangos más amplios de contenidos de modificante con el fin de identificar cantidades óptimas de cada uno de los mismo y determinar cuál es la mejoría en el asfalto original que se puede esperar bajo estas condiciones.

Todos estos estudios nos permiten realizar ingeniería de materiales en el asfalto puesto que teóricamente se puede llegar a modificar el mismo hasta alcanzar propiedades deseadas, mediante la funcionalización de nanomateriales que permitan alcanzar dichos objetivos. No obstante, para poder realizar dicha tarea, es fundamental conocer en detalle las características y el comportamiento del asfalto y sus modificantes para poder entonces producir los cambios en la estructura del modificante y poder cambiar las propiedades del asfalto según sean los requisitos de desempeño del proyecto.

4. Referencias

Corbett, L.W. Relationship between composition and physical properties of asphalt. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 39, pp. 481-491. 1970.

Daly, W.H.; Negulescu, I.I.; Glover, I. A Comparative Analysis Of Modified Binders: Original Asphalts And Materials Extracted From Existing Pavements. Federal Highway Administration Report No. FHWA/LA.10/462. Baton Rouge, LA, 2010.

Dresselhaus, M.S.; Dresselhaus, G.; Saito, R.; Jorio, R. Raman spectroscopy of carbon nanotubes. Elsevier Physics Reports, 2005.

- Drexler, E. Nanotechnology: From Feynman to Funding. Bulletin of Science Technology Society, Vol. 24, No. 1, pp. 21-27, Febrero 2004.
- Domingo, C.; Santoro, G. Espectroscopía Raman de nanotubos de carbono. Óptica Pura y Aplicada, Vol. 40, No. 2, pp. 175-186, 2007.
- Elseifi, M.; Mohammad, L.N.; Glover, I.; Negulescu, I.I.; Daly, W.H.; Abadie, C. Relationship between Molecular Compositions and Rheological Properties of Neat Asphalt Binder at Low and Intermediate Temperatures. Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 22, No. 12, pp. 1288-1294, Diciembre 2010.
- Kuptsov, A.H. (1994). Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy in Forensic Science. Journal of Forensic Sciences, JFSCA, Vol. 39, No. 2, pp. 305-318, Marzo 1994.
- McGennis, R.B.; Shuler, S.; Bahia, H.U. Background of SUPERPAVE Asphalt Binder Test Methods. Federal Highway Administration Report No. FHWA-SA-94-069. Washington, D.C., 1994.
- McGennis, R.B.; Anderson, R.M.; Kennedy, T.W.; Solaimanian, M. Background of SUPERPAVE Asphalt Mixture Design and Analysis. Federal Highway Administration Report No. FHWA-SA-95-003. Washington, D.C., 1995.
- Mooney, K. Current Status for Multiple Stress Creep Recovery. North East Asphalt User / Producer Group Annual Meeting. Atlantic City, NJ, 2008.
- Wei, J.B.; Shull, J.C.; Lee, Y.J.; Hawley, M.C. Characterization of Asphalt Binders Based on Chemical and Physical Properties. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, Vol. 3, No. 1, pp. 33-58, 1996.