

Procedimientos para la caracterización de ligantes asfálticos modificados

Los modificadores de betún son utilizados para mejorar las propiedades del ligante asfáltico y su desempeño a lo largo de la vida útil del mismo. Como finalidad de este estudio, se pretende mostrar la metodología utilizada en LanammeUCR para la modificación de un betún de uso común en Costa Rica modificado con SBS, un polímero comercial conocido y utilizado. El asfalto original corresponde a un AC-30 con grado de desempeño PG 64-22. Las propiedades del polímero se evaluaron mediante análisis físico-químico y calorimétrico, y el desempeño del asfalto modificado fue analizado mediante ensayos de reología, creep repetitivo y MSCR. Se encontró que el modificador reduce la deformación plástica en más del 70% después de 250 ciclos de creep repetitivo y es de uso apropiado para aplicaciones de tráfico pesado.

Palabras clave: Asfalto modificado, SBS, Raman, TGA, DSC, Iatroscan, reología, AFM, FTIR

Bitumen modifiers are intended for improving some of the bitumen's properties and its performance through its service life. As part of this paper, the methodology used by LanammeUCR is demonstrated on a binder of common application in Costa Rica, modified with SBS, a well known commercial polymer. The neat binder corresponds to an AC-30 with a PG grade of 64-22. The properties of the polymer were evaluated by means of physical-chemical and calorimetric tests, and the performance of the modified bitumen was analyzed by means of rheology, creep recovery, and MSCR. It was found that the modifier reduces the deformation by more than 70% after 250 loading cycles of repeated creep and is appropriate for use under heavy traffic loading.

Keywords: Modified binder, SBS, Raman, TGA, DSC, Iatroscan, rheology, AFM, FTIR.

Rafael Ernesto Villegas Villegas,
rafael.villegas@ucr.ac.cr
José Pablo Aguiar Moya, jose.aguiar@ucr.ac.cr
Luis Guillermo Loría Salazar, luis.loria@ucr.ac.cr
Alejandro Navas Carro, alejandro.navas@ucr.ac.cr

Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos
Estructurales (LanammeUCR)
Universidad de Costa Rica

1. Introducción

Durante los años 90, como resultado de SHRP, se dió un salto significativo en las metodologías de caracterización de ligantes asfálticos. Dicho estudio resultó en la metodología Superpave®, la cual fue altamente novedosa en términos de caracterización de ligantes asfálticos puesto que se incorporó el concepto de desempeño del ligante y el efecto de la tem-

peratura en el mismo, algo que las metodologías previas de caracterización de ligantes (ej. penetración, viscosidad) no consideraban directamente (McGennis et al., 1994; McGennis et al., 1995; West et al., 2010).

No obstante, en la actualidad, nuevos materiales y tecnologías son utilizados comúnmente: un ejemplo de esto son los ligantes modificados. Adicionalmente, la mejoría en las tecnologías disponibles para caracterizar materiales ha crecido considerablemente por lo que hoy por hoy existe una gran gama de equipos y ensayos que miden diversas propiedades químicas, físicas y visco-elásticas de los ligantes asfálticos y los modificantes de los mismos.

En este estudio se evaluó no solo las propiedades del betún, sino también las del SBS y las del ligante asfáltico modificado con el polímero. El SBS corresponde a estireno-butadieno-estireno, que es un material termoplástico, sólido a temperatura ambiente, donde el estireno provee la rigidez al

Procedimientos para la caracterización de ligantes asfálticos modificados

polímero pero con la consecuencia de que individualmente es quebradizo. El butadieno es el que provee elasticidad al SBS puesto que es capaz de disipar energía. Por tanto, la molécula del SBS tiene propiedades viscoelásticas mejoradas dada la combinación de ambos.

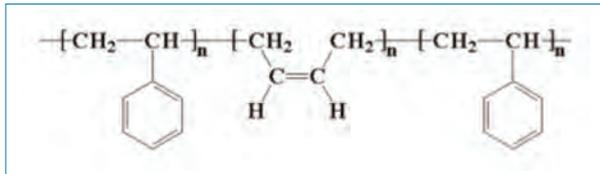


Figura 1. Molécula SBS.

La selección del polímero SBS responde a la consideración de que el material es de aplicación común a nivel mundial y por tanto, la demostración de la metodología propuesta con dicho material es de interés.

2. Caracterización Avanzada de Materiales

A continuación se resume y se explica la metodología necesaria y los ensayos que derivan de esta, los cuales no sólo deben ser capaces de medir las propiedades que se mencionaron anteriormente, si no que según el tipo de modificante utilizado, brinden información exhaustiva de la cinética de modificación, además de la calidad y el desempeño del betún modificado como producto final. Como parte de este estudio, cada uno de los análisis se empleó para evaluar el asfalto que típicamente se emplea en Costa Rica: AC-30 (producido por la Refinadora Costarricense de Petróleo, RECOPE), el cual fue modificado con 2,5% de SBS (estireno-butadieno-estireno) para mejorar sus propiedades.

2.1 Espectrometría Raman

La espectrometría Raman es la principal técnica utilizada en esta metodología para controlar que efectivamente el polímero que se está agregando al betún en el proceso de modificación tenga las características que el fabricante especifica en la ficha técnica del producto. La información de frecuencias que resulta del espectro Raman permite identificar que moléculas o grupos están presentes en un material, lo que ayuda a caracterizar y predecir el comportamiento del mismo.

La espectrometría Raman es una técnica complementaria al análisis de Espectrometría Infrarroja (FTIR), a pesar de tener ventajas teóricas sobre la anterior como por ejemplo facilidad de identificar sustancias que en el FTIR son difíciles de captar (Kuptsov et al., 1994). Además, 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. Los análisis se realizaron en un Espectrómetro Raman con Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) se muestra en la Figura 2 y las longitudes de ondas espectrales obtenidas en este equipo se presenta en la Figura 3.

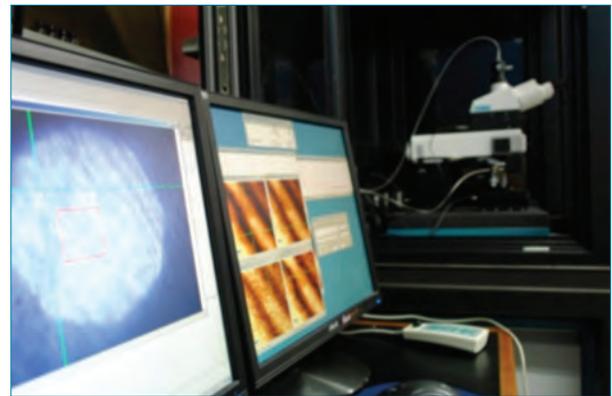


Figura 2. Espectrómetro Raman con Microscopio de Fuerza Atómica (Fuente: LanammeUCR).

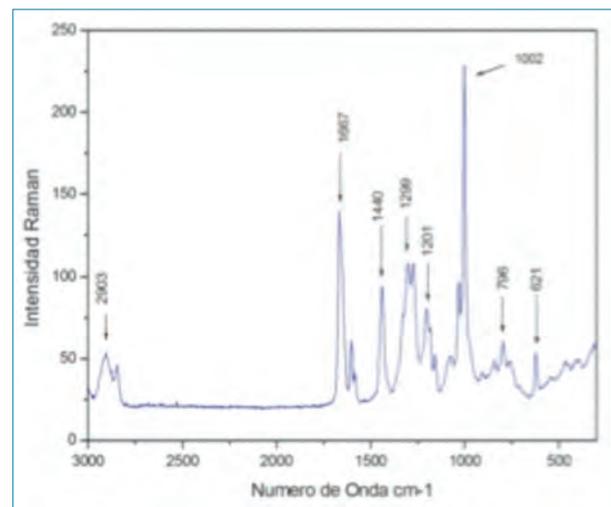


Figura 3. Espectro Raman del polímero SBS.

En el caso de la Figura 3, se pueden resaltar algunas bandas características que ayudan a identificar el polímero en las banda de los 621, 1000, 1200 y 2900 cm^{-1} , donde se ob-

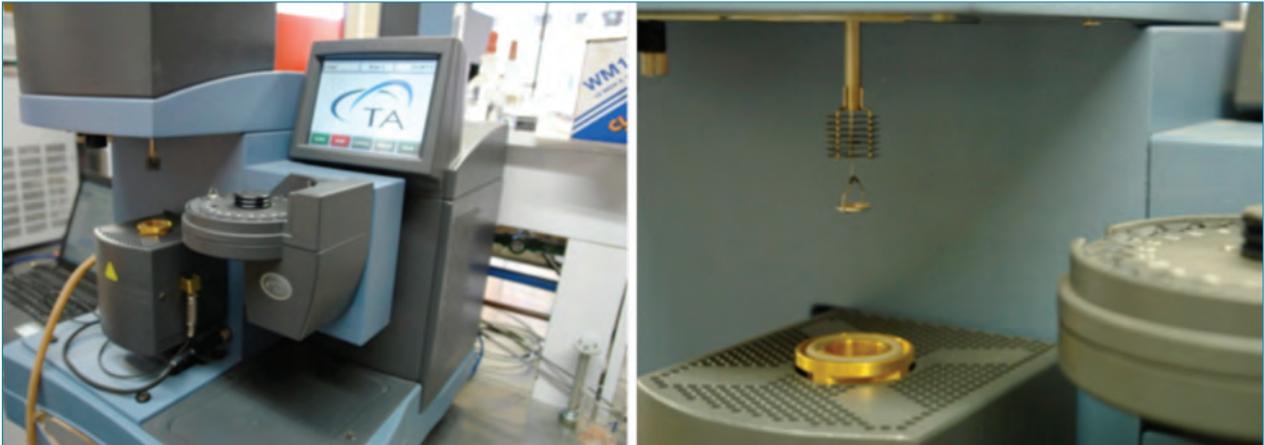


Figura 4. Equipo para Análisis Termogravimétrico (Fuente: LanammeUCR).

servan los carbonos del anillo aromático C-H intensidad alta del estireno y las bandas 1440 y 1667 cm^{-1} donde se observan los enlaces C=C del butadieno.

Finalmente, mediante la Espectrometría Raman o FTIR, se pueden generar bibliotecas de materiales asfálticos y modificantes, lo que puede permitir identificar presencia de modificantes en un asfalto sin conocimiento previo haberse agregado algún aditivo al ligante.

2.2 Análisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico (TGA) mide la cantidad (y tasa de cambio) en la pérdida de un material como función de temperatura, o tiempo, bajo condiciones controladas. En general, la técnica es utilizada para determinar la descomposición del material y para predecir su estabilidad térmica a altas temperaturas (aproximadamente 1000 $^{\circ}\text{C}$). Además, se puede utilizar para indicar la presencia de distintos componentes en una muestra (número de componentes y no la composición química como tal), oxidación cinética y descomposición cinética. En la Figura 4 se muestra el equipo utilizado para realizar dicho análisis.

En la Figura 5 se muestran los resultados del análisis TGA para el SBS. Se puede observar que hasta aproximadamente los 300 $^{\circ}\text{C}$ el material es estable a la descomposición. Esta temperatura está muy por encima de la temperatura a la cual el material se va a incorporar al asfalto y a trabajar en el proceso productivo de la mezcla. Por otro lado, se observa que a 488 $^{\circ}\text{C}$ se presenta la temperatura a la cual el material alcanza la máxima cinética de descomposición.

2.3 Barrido Calorimétrico por Escaneo Diferencial (DSC)

El análisis DSC es una técnica que mide la diferencia de calor requerida para incrementar la temperatura de una muestra de algún material y la de un material de referencia, como función de la temperatura. Por tanto, el análisis mide energía directamente y permite la determinación precisa de la capacidad calorífica de un material. De tal forma, 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).

La Figura 6 muestra el equipo que se utilizó para realizar dicho análisis y la Figura 7 muestra los resultados de dicho análisis. De la Figura se puede observar que el polímero SBS no presenta un punto de fusión, puesto que es un

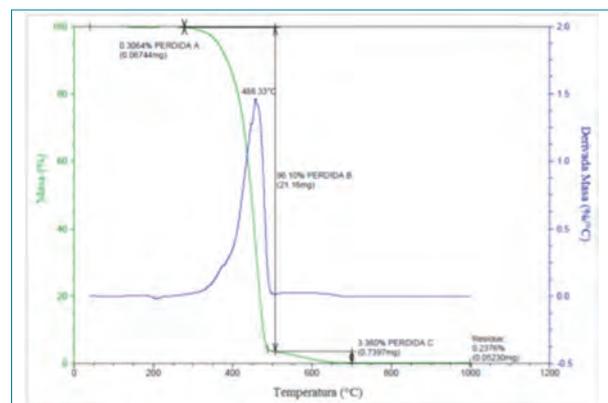


Figura 5. Análisis TGA de polímero SBS.

Procedimientos para la caracterización de ligantes asfálticos modificados



Figura 6. Equipo para Barrido Calorimétrico por Escaneo Diferencial.

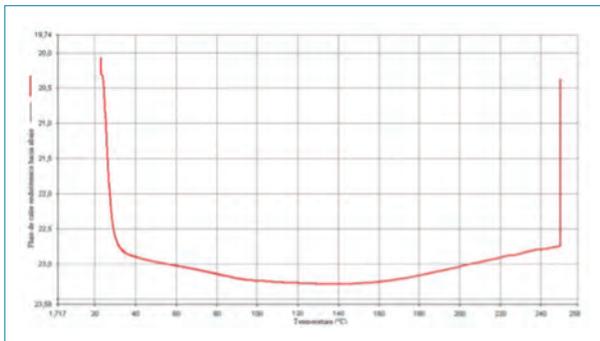


Figura 7. Análisis DSC de polímero SBS.

polímero amorfo. Esto se debe a que presenta un porcentaje de desorden en su estructura. Este material termoplástico presenta una transición vítrea (T_g por sus siglas en inglés) entre los 130 °C y 150 °C, lo que indica la temperatura a la cual el material es trabajable (un polímero es trabajable por encima de su T_g).

2.4 Cromatografía latroscan

El equipo de cromatografía latroscan, permite realizar análisis SARA (Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos). El análisis SARA permite determinar cuál es el porcentaje de los cuatro componentes del asfalto. Esto es de gran importancia pues los distintos componentes determinan el comportamiento del asfalto: los Asfaltenos actúan como espesante, la fluidez se obtiene de los Saturados y los Aromáticos, las Resinas proveen la ductilidad al asfalto. Los Saturados y los Aromáticos, en conjunto con los Asfaltenos, facilitan el flujo del asfalto (Corbett, 1970). El análisis SARA se realizó con el equipo mostrado en la Figura 8.

Los resultados de cromatografía latroscan indicaron que el asfalto AC-30 de RECOPE está compuesto por: Saturados 5,4%, Aromáticos 35,3%, Resinas 41,4% y Asfaltenos 17,9%.

2.5 Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) es un método de muy alta resolución, el cual permite medir en el orden de nanómetros, lo cual es varios órdenes de magnitud superior (aproximadamente 1.000) a los microscopios de difracción



Figura 8. Equipo para Cromatografía latroscan (Fuente: LanammeUCR).

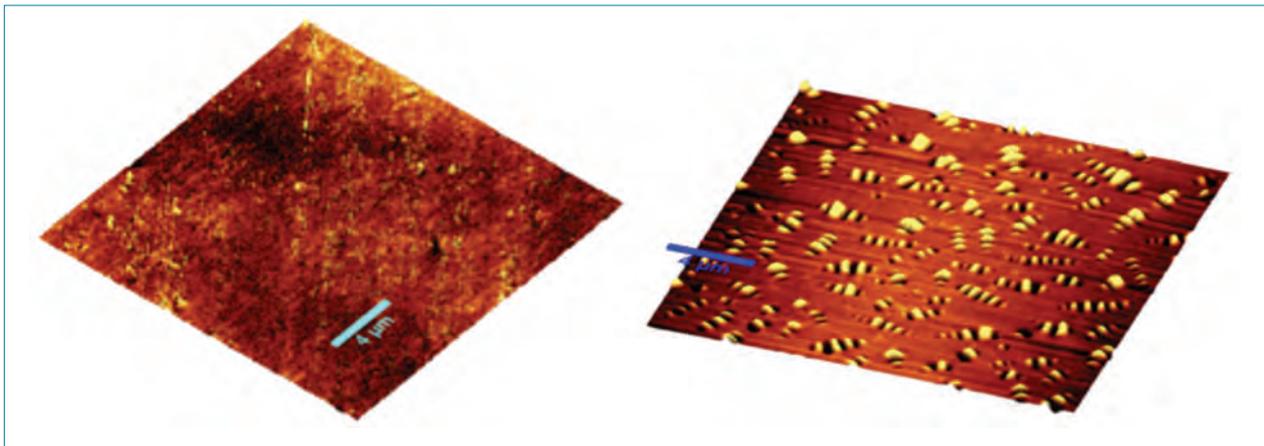


Figura 9. Topografía AFM para (a) asfalto AC-30 y (b) asfalto AC-30 con SBS.

Tabla 1. Análisis reológico de los asfaltos.

G*/senδ ≥ 1,0 kPa, Asfalto sin envejecer			
Temperatura de Ensayo	64 °C	70 °C	76 °C
AC-30	1,78	0,89	0,47
AC-30 + SBS	5,39	2,72	1,44
G*/senδ ≥ 2,2 kPa, Asfalto envejecido en RTFO			
Temperatura de Ensayo	64 °C	70 °C	76 °C
AC-30	5,97	2,94	1,47
AC-30 + SBS	18,80	10,02	5,24
G*·senδ ≤ 5,0 MPa, Asfalto envejecido en RTFO+PAV			MPa
Temperatura de Ensayo	Temp. Intermedia (°C)		
AC-30	22		4,14
AC-30 + SBS	25		4,06

óptica. El AFM consiste en un cantiléver con una punta o sonda afilada que es usada para escanear la superficie de algún material de muestra, ya sea por el método de contacto o no contacto.

El equipo que se utilizó para realizar el análisis AFM es el mismo que se presentó en la Figura 2. La Figura 9 muestra información sobre la topografía y la rugosidad de muestras del asfalto AC-30 sin modificar y modificado con SBS. Se observa que el SBS se dispersa uniformemente sobre la matriz asfáltica.

2.6 Reómetro Dinámico de Cortante (DSR)

El DSR se utiliza generalmente para realizar caracterización de asfaltos según la metodología Superpave® en asfaltos en estado original, envejecidos a corto plazo (RTFO) y a largo plazo (PAV). Se determinó que la viscosidad del asfalto sin modificar es de 2.854 Pa y la del asfalto modificado con SBS es de 8.054 Pa (medidas ambas a 60 °C).

La Tabla 1 muestra los indicadores de desempeño definidos por Superpave® para ambos asfaltos según la norma

Procedimientos para la caracterización de ligantes asfálticos modificados

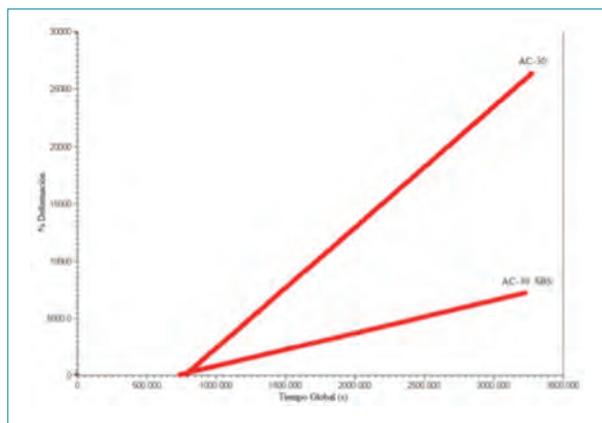


Figura 10. Comparación de creep repetitivo para asfalto sin modificar y modificado con SBS.

AASHTO T315 / ASTM D7175. Los ensayos se realizaron en un reómetro AR-G2 de TA-Instruments. De la tabla, es claro que la incorporación de un 2,5% de SBS al asfalto incrementa la viscosidad y el grado PG.

Sin embargo, la clasificación del asfalto según su grado de penetración, o por viscosidad, brinda información limitada de la respuesta del material bajo condiciones muy específicas y no necesariamente representativas de las condiciones a las que se someterá en campo. Esto es aún más crítico en el caso de asfaltos modificados. De tal forma, es importante realizar ensayos adicionales que permitan caracterizar desde un punto de vista reológico el desempeño esperado del material.

Por tanto, el desempeño del asfalto modificado también se evaluó por medio del ensayo de creep repetitivo (Reporte NCHRP 459, Apéndice 4). Los resultados de dicho análisis se muestran en la Figura 10 e indican que la capacidad de resis-

tir la deformación plástica se incrementa considerablemente al adicionar el SBS.

Adicionalmente, se realizó el ensayo de Multiple Stress Creep Recovery o MSCR (según su denominación en inglés). El ensayo se realizó según la norma AASHTO TP70 y AASHTO MP19. Este ensayo se realiza bajo condiciones de envejecimiento en el RTFO. Los resultados de dicho análisis se presentan en la Tabla 2 e indican que al adicionar el polímero se pasa de un asfalto que no clasifica según el método (muy bajo volumen vehicular), a un asfalto capaz de soportar tráfico pesado (Mooney, 2008). Estas conclusiones se basan en el parámetro de “compliance” no recuperable que corresponde a $1/G \cdot NR$ que cuantifica la relación entre la deformación a cortante no recuperable (permanente) y el esfuerzo cortante aplicado, la cual se ha demostrado que tiene muy alta correlación con el ahuellamiento en campo.

2.7 Espectrometría Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

La FTIR es el método de espectrometría infrarroja más comúnmente aplicado. El principio de FTIR consiste en pasar radiación infrarroja (con longitud de onda conocida) por una muestra de algún material. El resultado de someter la muestra a radiación infrarroja, es que alguna de la energía es absorbida por la muestra mientras que otra parte es transmitida. Por tanto, el espectro resultante representa la absorción y transmisión molecular de la muestra y puede ser considerada como una huella digital de la misma (Wei et al., 1996). La importancia de esto radica en que ningún par de estructuras

Tabla 2. Especificaciones y análisis de resultados según MSCR

Condición	JNR@3.2kPa	$(JNR@3.2kPa - JNR@0.1kPa) / JNR@0.1kPa$
Tránsito estándar ($< 1 \times 10^7$ ESALs)	< 4	< 0,75
Tránsito alto ($1 \times 10^7 - 3 \times 10^7$ ESALs)	< 2	< 0,75
Tránsito muy alto ($> 3 \times 10^7$ ESALs)	< 1	< 0,75
Asfaltos evaluados en este estudio		
AC-30	7,344	0,22
AC-30 + SBS	1,575	0,26

moleculares únicas pueden producir el mismo espectro, por lo que la técnica se puede utilizar para caracterizar e identificar distintos tipos de ligantes asfálticos y modificantes de los mismos.

Adicionalmente, FTIR permite no solo identificar, sino que verificar la calidad de la muestra puesto que el espectro resultante se compara contra espectros de muestras con propiedades definidas y conocidas. El equipo se muestra en la Figura 11 y el espectro FTIR de un ligante asfáltico, y del ligante asfáltico modificado con SBS se presenta en la Figura 12.

De la Figura 12, se observa que al adicionar el SBS se da una reducción en la intensidad baja del grupo CH del anillo aromático del estireno (2850 cm^{-1}) y un incremento en la intensidad de los enlaces C=C (bandas de 1440 , 1667 y 2050 cm^{-1}). Dicho incremento en los enlaces C=C corresponden al cambio más importante del espectro.



Figura 11. Equipo para Espectrometría Infrarroja.

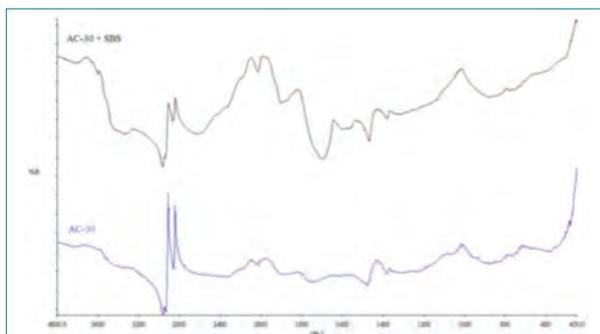


Figura 12. Espectro Infrarrojo (FTIR) para ligante asfáltico con SBS.

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 (en este caso SBS y asfalto). De igual manera permite evidenciar los cambios ocurridos en el asfalto modificado con el polímero y su 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 polímeros que se pueden comportar mejor durante su incorporación al asfalto, y proveen información de cuál será su desempeño en servicio.

En el caso de el presente estudio, se observó que el SBS incrementó el grado PG en $12\text{ }^{\circ}\text{C}$, y desde el punto de vista de resistencia al ahuellamiento, elevó las posibilidades de uso del asfalto sin modificar, de aplicaciones únicamente para caminos de bajo volumen (con pocos vehículos pesados), al de un asfalto capaz de soportar tráfico pesado y altos volúmenes de tránsito. Como objetivo del estudio se quería verificar que la capacidad del asfalto a resistir deformación permanente se incrementaría al adicionar un polímero SBS. No obstante, es importante para diversos proyectos, verificar la resistencia del asfalto a la fatiga, aunque dadas las propiedades del polímero (elastómero), se espera que dicho asfalto modificado también presente un incremento en su resistencia a la flexo-tracción.

En general, la principal característica que se busca del asfalto modificado, es su desempeño y su trabajabilidad a las condiciones de diseño. La metodología de análisis utilizada va en función no solo de un mejor proceso productivo de los asfaltos modificados, si no que da una explicación exhaustiva a los parámetros reológicos obtenidos, los cuales permiten predecir cómo se comportará el asfalto modificado bajo sus distintas condiciones de servicio en campo.

Este desarrollo empleado busca disminuir el uso de técnicas y ensayos empíricos con las cuales los asfaltos modificados se han caracterizado históricamente, tratando de cuantificar y evidenciar el comportamiento de los materiales de forma reproducible, con base en las propiedades intrínsecas de los mismos.

4. Referencias

- McGennis, R.B.; Shuler, S.; Bahia, H.U. Background of SUPERPAVE Asphalt Binder Test Methods. Federal High-

Procedimientos para la caracterización de ligantes asfálticos modificados

- way 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.
 - West, R.C.; Watson, D.E.; Turner, P.A.; Casola, J.R. Mixing and Compaction Temperatures of Asphalt Binders in Hot-Mix Asphalt. Transportation Research Board NCHRP Report 648. Washington, D.C., 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.
 - 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.
 - 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.
 - 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.
 - 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.