

IAG72-01-2013
METODOLOGÍA INTEGRAL DE INCORPORACIÓN EFICAZ DE
MODIFICANTES EN MATRICES ASFÁLTICAS
ESTABILIDADE DE ARMAZENAMENTO DOS ASFALTOS
MODIFICADOS DE ACORDO COM A MODIFICAÇÃO EM SUAS
PROPRIEDADES REOLÓGICAS E A DISTRIBUIÇÃO DAS PARTÍCULAS
SEGUNDO MICROSCOPIA DE FORÇA ATÓMICA

Rafael Ernesto Villegas Villegas
LanammeUCR, Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica
rafael.villegas@ucr.ac.cr

José Pablo Aguiar Moya, Ph.D.
LanammeUCR, Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica
jose.aguiar@ucr.ac.cr

Luis Guillermo Loría Salazar, Ph.D.
LanammeUCR, Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica
luis.loriasalazar@ucr.ac.cr

Alejandro Navas Carro, M.Sc.
LanammeUCR, Universidad de Costa Rica
San José, Costa Rica
alejandro.navas@ucr.ac.cr

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, haciendo que la calidad de los asfaltos sean cada vez mas deficientes.

Los modificadores de asfalto son utilizados para mejorar las propiedades del asfalto y su desempeño a lo largo de la vida útil del mismo (mejoras en deformación permanente, fatiga, agrietamiento térmico, adhesividad y daño por humedad).

La composición química del polímero y 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.

Históricamente las técnicas de modificación en muchos de los casos, se hace de forma cualitativa basada ya sea en la experiencia del que modifica, o siguiendo indicaciones del fabricante, sin realizar un estudio previo de sus materiales de partida y de las condiciones del proceso de modificación, además de las variables que afecten a este.

El Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LanammeUCR) propone una metodología integral basada en técnicas de ciencias de materiales como Microscopia de Fuerza Atómica, Reología, Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC), Análisis Termo gravimétrico

(TGA), los cuales proporcionan información importante para el diseño de las condiciones del proceso de modificación, con base en parámetros cualitativos.

Esta metodología permitiría el control de calidad no solo de los materiales de partida (asfalto y modificante), el producto final (asfalto modificado) en un esquema de sencilla aplicación metodológica pero de alta eficacia en la aceptación o rechazo del asfalto modificado, según los parámetros de desempeño requeridos.

Resumo

O alto custo dos combustíveis fazem que estes subprodutos da refinação do petróleo seja mais desejado pela indústria, isso afeta diretamente os processos de refinação se tornando mais eficientes, fazendo que a qualidade dos asfaltos sejam cada vez mais deficientes.

Os modificadores de asfalto são utilizadas para melhorar as propriedades do asfalto e seu desempenho ao longo da vida útil (melhorias na deformação permanente, fadiga, craqueamento térmico, adesividade e dano por umidade).

A composição química do polímero e suas propriedades física inerentes, fazem que cada polímero tenha um efeito próprio sobre o asfalto e diferentes maneiras de incorporação de acordo com a natureza de ambos.

Historicamente as técnicas de modificação, em muitos casos, são feitas de uma maneira qualitativa baseada na experiência da pessoa que faz a modificação, ou seguindo as instruções do fabricante, sem fazer um estudo preliminar de suas matérias primas e as condições do processo de modificação, além das variáveis que lhe afetam.

O Laboratório Nacional de Materiais e Modelos Estruturais (LanammeUCR) propõe uma metodologia integral baseada em técnicas de ciências dos materiais e Microscopia de Força Atômica, Reologia, Calorimetria Diferencial de Varrimento (DSC), Termoanálises gravimétricas (TGA), os quais fornecem informação importante.

INTRODUCCIÓN

Durante los años 90, y como resultado del Programa Estratégico de Investigación en Autopistas (SHRP), el desarrollo de la metodología Superpave fue altamente novedoso en términos de caracterización de asfaltos puesto que se incorporó el concepto de desempeño del asfalto y el efecto de la temperatura en el mismo, algo que las metodologías previas de caracterización de asfaltos (ej. penetración, viscosidad) no consideraban directamente (McGennis et al., 1994; McGennis et al., 1995; West et al., 2010).

Las metodologías utilizadas hasta previo a la introducción de Superpave daban una pequeña idea del comportamiento del asfalto. No obstante, el asfalto presenta un comportamiento viscoelástico y con las metodologías previas solo se puede medir consistencia o capacidad de fluir a condiciones puntuales de temperatura. En el caso de los asfaltos modificados, los métodos anteriores son aún más ineficientes pues no pueden considerar el comportamiento pseudoplástico del asfalto.

Sin embargo, 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 asfaltos y los modificantes de los mismos.

CARACTERIZACIÓN AVANZADA DE MATERIALES

Previo a modificar un asfalto, se debe identificar cuáles son las necesidades y la demanda que el mismo va a tener que atender. Posteriormente, hay que tener claro a modo general, cuales son las etapas necesarias para obtener un producto bien incorporado y con las características de desempeño optimas según el diseño. Es importante mencionar que la metodología de modificación de asfaltos utilizada en LanammeUCR consta de tres etapas: 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 del polímero en el asfalto y 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.

Con el fin de enfocarse en el diseño como eje central del proceso de modificación, se procede a desarrollar la metodología de incorporación y control de calidad de las materias primas y el producto terminado que incidan en un asfalto modificado de excelente desempeño. En las siguientes secciones, se detalla el proceso de caracterización de materiales propuesto para obtener una modificación exitosa.

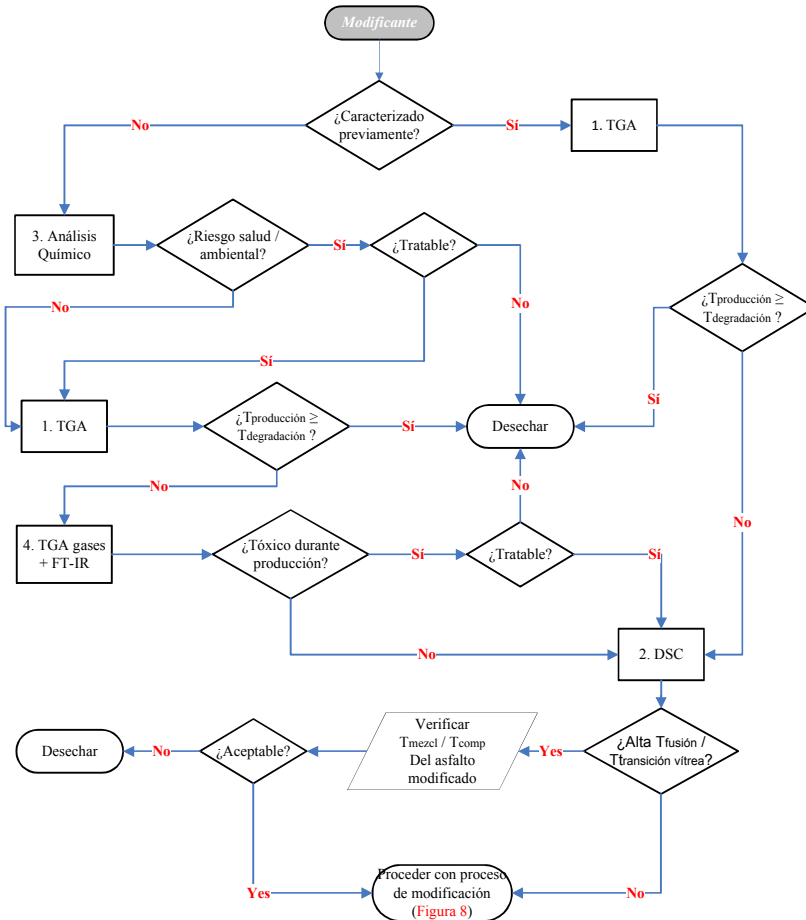
ASFALTO ORIGINAL

Aunque el control de calidad al asfalto original está bien desarrollado, se cree pertinente realizar las siguientes recomendaciones de cara a obtener éxito en la modificación: 1) se debe tener claro los requerimientos de PG del proyecto, con el fin de realizar una escogencia de un asfalto base de alta o baja viscosidad según lo que se quiera mejorar, ya sea deformación permanente a altas temperaturas de servicio ó fatiga a temperaturas bajas e intermedias. 2) Se recomienda caracterizar el asfalto por PG a tres temperaturas, ejemplo si es 64 medir a 58, 64 y 70, esto con el fin de hacer un cálculo de PG real a partir de la ecuación de la recta de mejor ajuste, pues el sistema de PG castiga con 6 grados centígrados el asfalto. Cuando se calcula el porcentaje de polímero a adicionar no es lo mismo saber que el asfalto es 64 (clasificación por normativa) que 69 (calculado real) como parámetro para la dosificación. Por último, 3) por seguridad se debe revisar el punto de inflamación del asfalto original.

CONTROL DE CALIDAD DEL MODIFICANTE

La Figura 1 presenta un resumen de los análisis que se deben realizar para caracterizar adecuadamente un aditivo y poder cuantificar la compatibilidad del mismo con el asfalto, así como la presencia de componentes dañinos que no deberían ser utilizados o que requieren tratamientos previos.

Figura 1: Análisis Recomendado de Polímeros



1. Análisis Termogravimétrico (TGA)

En general, la técnica es utilizada para determinar la descomposición del material y para predecir su estabilidad térmica. En el caso de los modificantes es importante saber si su temperatura de degradación es mayor que la temperatura de modificación y mezclado en planta, también para los modificantes provenientes de desechos industriales nos evidencia contaminación por volatilización con otros productos. En la Figura 2 se muestra el equipo utilizado para realizar dicho análisis y en la Figura 3 se presenta la información que es obtenida de este tipo de análisis. La Figura 3 corresponde al análisis de una bolsa de polietileno que ha sido utilizada en Costa Rica para recubrir los racimos de banano y que actualmente se está considerando como un posible modificante de asfaltos. La figura muestra que el material inicia su degradación a aproximadamente 150°C. Entre los 150°C y 325°C ocurre una pérdida del 6,6% en el material. Esta pérdida se ha asociado con químicos utilizados en las plantaciones de banano para asegurar la calidad del producto, pero que pueden tener un efecto tóxico por lo que deben tratarse previo a

la incorporación al asfalto. El material de polietileno se degrada completamente cerca de los 450°C.

Figura 2: Equipo para Análisis TGA



Figura 3: Análisis TGA en Polietileno

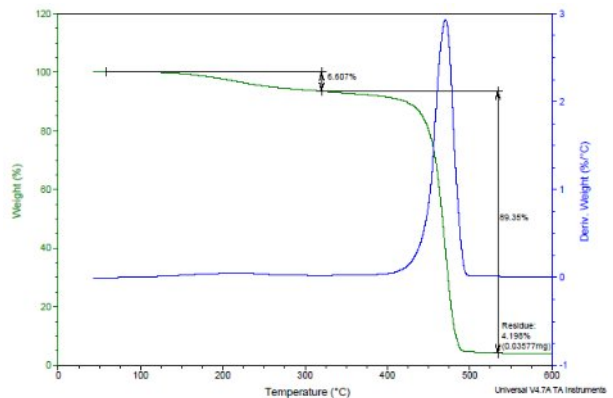
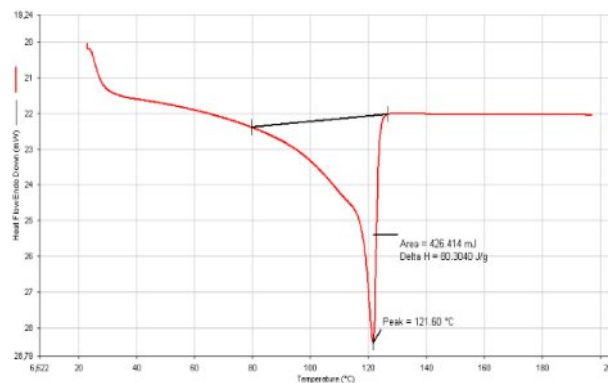


Figura 4: Análisis DSC de Polietileno



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), puesto que la técnica no solo ayuda a la identificación del material si no también, permite decidir la temperatura de incorporación del modificante en el asfalto. Para el caso del polietileno, la Figura 4 indica que la temperatura óptima de incorporación es de 121,6°C.

3. Análisis químico del modificante

El análisis químico es importante si el modificante es desconocido o se necesita hacer un control de calidad del mismo por sospechas en su falta de efectividad. En ambos 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 polímeros, la espectrometría 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 (Figura 5). Un ejemplo de análisis de espectroscopía Raman realizado en el polietileno se muestra en la Figura 6. Las mediciones se realizan en varias ubicaciones a lo largo de la muestra para capturar la variación en la composición química del material.

Figura 5: Espectrómetro Raman con AFM

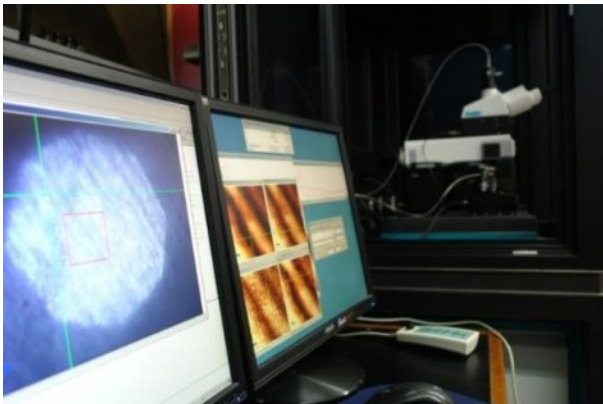


Figura 6: Espectro Raman del Polietileno

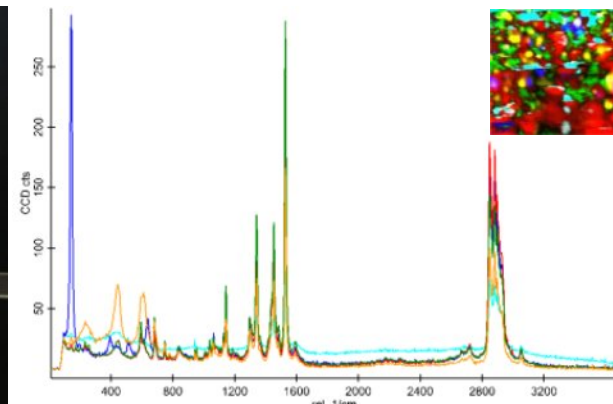
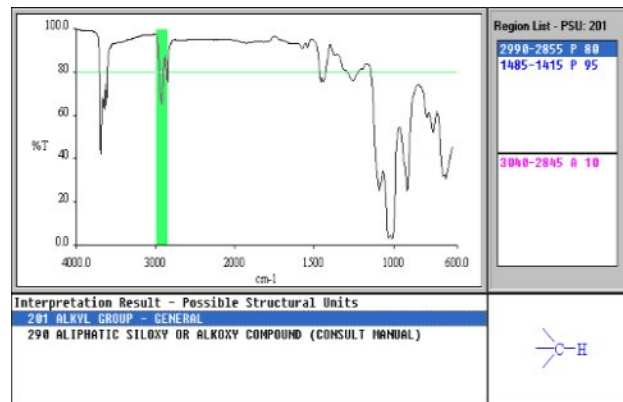


Figura 7: Análisis de Gases Generados Durante Degradación del Polietileno



4. Análisis de FT-IR Gases acoplado al TGA

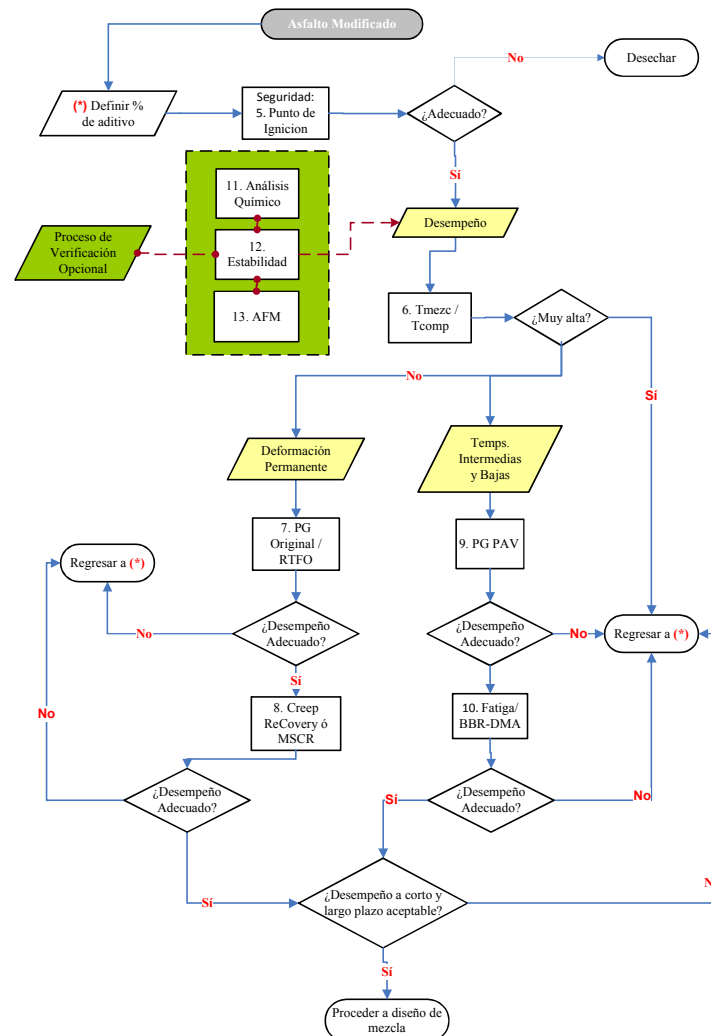
Esta técnica permite identificar químicamente los gases emanados por el TGA en toda la cinética termogravimétrica del material, brindando información de los gases que se podrían emanar durante el proceso de modificación o de producción en planta.

Como anteriormente se denotó en el análisis de TGA del polietileno, un 6,6% del material se desprendido antes de los 325°C. Mediante el análisis FT-IR de Gases se determinó que dicho porcentaje de material corresponde a emanaciones de gases clorados y sulfoclorados provenientes de pesticidas utilizados durante el proceso de fumigación de las plantaciones de banano, principalmente cloropirifós (Figura 7).

ASFALTO MODIFICADO

Como fue el caso con el modificador, el asfalto modificado también debe ser caracterizado para asegurar su correcto desempeño. La Figura 8 describe los mínimos ensayos que deberían realizarse en el asfalto modificado para determinar si el mismo es aplicable para las condiciones de diseño bajo las cuales se determinó la necesidad de utilizar dicho material.

Figura 8: Procedimiento de Caracterización del Asfalto Modificado



5. Punto de Ignición

La importancia de este análisis está dado en que es una medida de seguridad tanto en la producción del asfalto, como de la mezcla asfáltica. El omitir realizar esta prueba podría causar no sólo accidentes laborales graves si no también la pérdida material de la planta de producción.

6. Cálculo de Temperatura de Mezclado y Compactación

Es imprescindible realizar la medición de este parámetro antes de proceder con los demás análisis, puesto que aunque el veredicto final de calidad sea positivo, una inadecuada temperatura

de mezclado y compactación incidiría en problemas de mezclado en planta y compactación en carretera de la mezcla asfáltica.

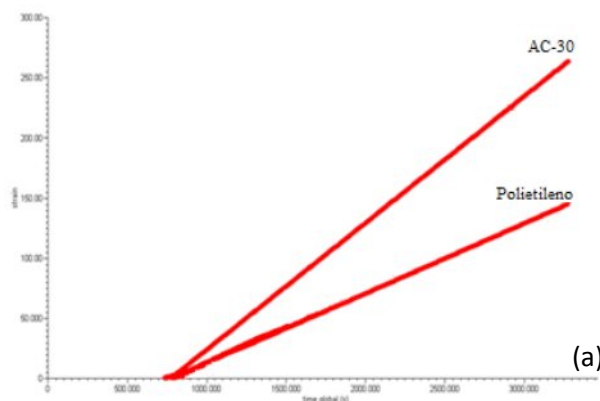
Debe notarse que los métodos tradicionales de estimación de las temperaturas de mezclado y compactación basados en los métodos de viscosidad deben utilizarse con cuidado (Stuart, 1999). Esto es el caso para la mayoría de los asfaltos modificados, en los cuales la viscosidad depende de la tasa de corte.

7. PG Original / RTFO

De gran utilización 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 asfalto a la deformación permanente producto de las altas temperaturas del pavimento, las bajas velocidades del tránsito y las altas cargas vehiculares.

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.

Figura 9: (a) Creep Recovery y (b) MSCR para Asfalto Original y Modificado



Tráfico	$J_{NR@3.2KPa}$	$(J_{NR@3.2KPa} - J_{NR@0.1KPa}) / J_{NR@0.1KPa}$
$< 1 \times 10^7$ ESALs (Tráfico Estándar)	< 4	$< 0,75$
$1 \times 10^7 - 3 \times 10^7$ ESALs (Tráfico Alto)	< 2	$< 0,75$
$> 3 \times 10^7$ ESALs (Tráfico Muy Alto)	< 1	$< 0,75$
Asfalto Original y Modificado con Polietileno		
AC-30	7.344	0.22
Polietileno	3.180	0.26

(b)

8. Creep Recovery o 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 recovery mide la deformación al final de los ciclos programados cargando la muestra por 1s y dejando que la misma se recupere por 9s. Al final de los ciclos de carga se mide la deformación permanente acumulada y se comparan las muestras. El MSCR parte del mismo principio pero es capaz de predecir para que tipo de transito es factible el desempeño del asfalto y actualmente se ha introducido a la metodología de clasificación por grado de desempeño PG (AASHTO, 2011).

Los resultados del creep recovery y el MSCR para asfalto original y asfalto modificado con polietileno se muestran en la Figura 9.

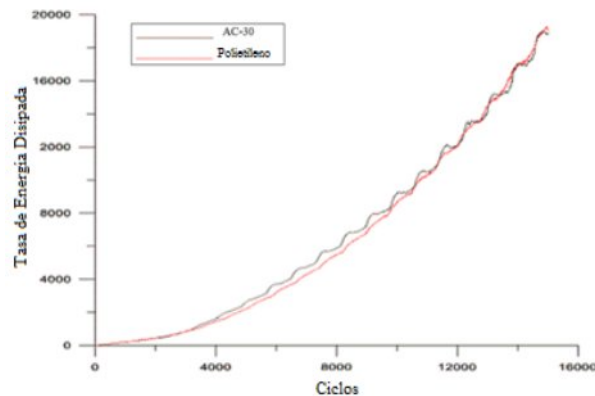
9. PG PAV

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 a temperaturas intermedias y bajas.

10. Resistencia a Fatiga y Agrietamiento Térmico

El ensayo para fatiga en asfaltos basado con el reómetro dinámico de cortante (DSR), según NCHRP 459 (Bahia et al., 2001), brinda información sobre la respuesta del asfalto a cargas cíclicas repetidas a temperaturas intermedias y bajas de servicio. La resistencia a la fatiga puede ser medida mediante el número de ciclos a la falla (donde falla se define como una función del módulo de cortante $|G^*|$), o con base en el concepto de energía disipada. El ensayo se realiza a una frecuencia angular de 10 rad/s, bajo deformación controlada (10%). Una comparación de la energía disipada entre el asfalto original y el modificado con polietileno se muestra en la Figura 10.

Figura 10: Energía Disipada en Asfalto Original y Modificado



El análisis de fatiga también puede ser complementado con los resultados del Reómetro de Viga (BBR), el cual puede ser utilizado para caracterizar el módulo del material a bajas temperaturas de servicio, donde el asfalto se comporta como un sólido elástico. El BBR también se utiliza para determinar la temperatura baja del grado PG. De ser posible, análisis con el Analizador Mecánico Dinámico (DMA) del asfalto modificado puede ser usado para evaluar el comportamiento fundamental visco-elástico del asfalto y para realizar ensayos de fatiga en especímenes cilíndricos o rectangulares, bajo modos de carga de deformación o esfuerzo controlado (Kim et al., 2004).

Proceso de Verificación Opcional

Estas pruebas aportan una información importante no sólo para la toma de decisiones en la aceptación del producto final, sino que también del comportamiento del modificador y su influencia positiva o negativa en el asfalto modificado. En esta metodología estos análisis son

denotadas como opcionales porque no siempre se cuenta con los equipos para realizarlas y porque en muchos de los laboratorios de control de calidad de asfaltos no se aplican.

11. Análisis Químico

El análisis SARA permite determinar cuál es el porcentaje de los cuatro componentes del asfalto (Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos). El análisis de cromatografía 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. El análisis SARA se puede realizar mediante el método ASTM D4124 method (ASTM, 2009), o utilizando un equipo para Cromatografía Iatroscan.

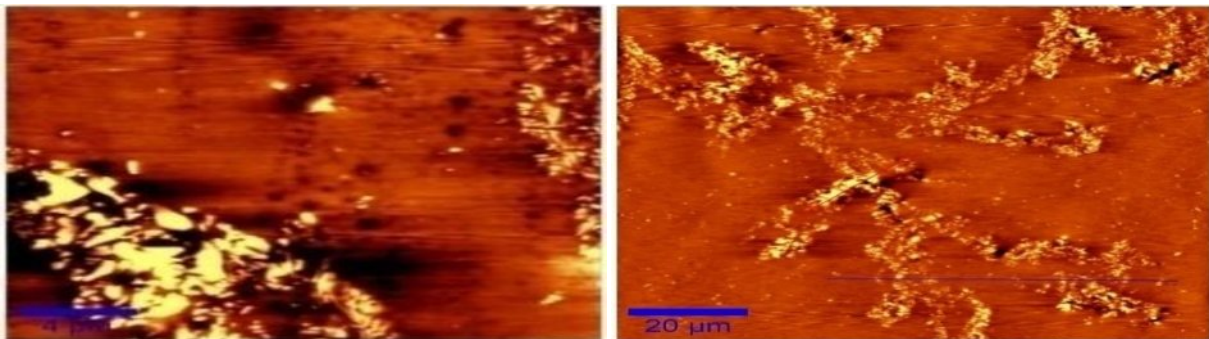
12. Estabilidad al Almacenamiento

Puesto que la solubilidad del asfalto y el modificador tienden a ser diferentes, es de esperarse que ocurra separación de fases cuando el asfalto modificado es almacenado a altas temperaturas (Fu et al., 2006). Esto ocurre puesto que el modificador dispersado tiende a flotar o hundirse al fondo del tanque bajo condiciones estáticas. Por tanto, la estabilidad del asfalto modificado debe ser caracterizada para asegurar que el mismo mantenga sus propiedades.

13. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

El análisis se utiliza obtener información sobre la topografía, la rugosidad, la dispersión y la adherencia de muestras de asfalto modificado. Un ejemplo de la técnica es el polietileno incorporado al asfalto, capturado a escala nanométrica (Figura 9).

Figura 9: Topografía AFM para Asfalto Modificado



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 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.

REFERENCIAS

- AASHTO. Standard Method of Test for Multiple Stress Creep Recovery (MSCR) Test of Asphalt Binder Using a Dynamic Shear Rheometer (DSR). Designación AASHTO: TP70-09. AASHTO, Washington, D.C., 31st edition, 2011.
- ASTM International. Standard Test Method for Separation of Asphalt into Four Fractions. ASTM Designation: D4124-09. West Conshohocken, PA, 2009
- Bahia, H. U., Hanson, D. I., Zeng, M., Zhai, H., Khatri, M. A., Anderson, R. M. Characterization of Modified Asphalt Binders in Superpave Mix Design. Transportation Research Board NHCPR Report 459. Washington, D.C., 2001.
- 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.
- 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.
- Fu, H., Xie, L., Dou, D., Li, L., Yu, M., Yao, S. Storage stability and compatibility of asphalt binder modified by SBS graft copolymer. Construction and Building Materials Journal, Vol. 21, pp. 1528-1533, Setiembre 2006.
- Kim, Y. R., Little, D. N., Lytton, R. L. Effect of Moisture Damage on Material Properties and Fatigue Resistance of Asphalt Mixtures. Transportation Research Record, Vol. 1891, pp. 48-54. Washington, D.C., 2004.
- 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.
- 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 NHCPR Report 648. Washington, D.C., 2010.