

IAG89-01-2013
PROPIEDADES REOLÓGICAS Y SENSIBILIDAD AL ENVEJECIMIENTO
DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS DE IGUAL GRADO DE
DESEMPEÑO
PROPRIEDADES REOLÓGICAS E SENSIBILIDADE AO
ENVELHECIMENTO DE LIGANTES ASFÁLTICOS MODIFICADOS DE
MESMO GRAU DE DESEMPENHO

Matheus David Inocente Domingos
Escuela de Ingeniería de San Carlos, Universidad de San Paulo
San Carlos, Brasil
matheusdavid@sc.usp.br

Javier Yesid Mahecha Nuñez
Escuela de Ingeniería de San Carlos, Universidad de San Paulo
San Carlos, Brasil
jymahechan@gmail.com

Adalberto Leandro Faxina
Escuela de Ingeniería de San Carlos, Universidad de San Paulo
San Carlos, Brasil
alfaxina@sc.usp.br

Resumen

En este trabajo se investigaron las variaciones de la penetración, del punto de ablandamiento y de la viscosidad rotacional de ligantes asfálticos modificados de igual grado de desempeño antes y después del envejecimiento a corto plazo. Para evaluar estas variaciones se seleccionaron los siguientes parámetros de sensibilidad: (a) penetración retenida R_{PEN} ; (b) incremento del punto de ablandamiento $I_{R\&B}$; (c) pérdida de masa M_L ; y (d) índice de aumento de la viscosidad rotacional R_V . Fueron adicionados a un ligante asfáltico (CAP) de penetración 50/70 y grado de desempeño PG 64-xx los siguientes modificadores: copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), copolímero de estireno-butadieno-hule (SBR), caucho triturado, polietileno (PE), copolímero de etileno-acetato de vinilo (EVA), terpolímero reactivo de etileno-butilacrilato glicidilmetacrilato (Elvaloy[®]) y ácido polifosfórico (PPA). Todos los ligantes asfálticos tienen el mismo grado de desempeño en las temperaturas altas (PG 76-xx) y fueron envejecidos a corto plazo en el horno de película delgada rotativa (RTFO). La mayor ganancia de consistencia observada en las formulaciones con PPA está, de algún modo, relacionado a la presencia del ácido en la formulación. Esto es reforzado por los efectos del PPA en el CAP de base, i. e., aumentos significativos de la sensibilidad del material puro al envejecimiento.

Resumo

Este trabalho investigou as variações da penetração, do ponto de amolecimento e da viscosidade rotacional de ligantes asfálticos modificados de mesmo grau de desempenho, antes e depois do envelhecimento a curto prazo. Para analisar estas variações, foram selecionados os seguintes parâmetros de sensibilidade: (a) penetração retida R_{PEN} ; (b) incremento do ponto de amolecimento $I_{R\&B}$; (c) perda de massa M_L ; e (d) índice de aumento da viscosidade rotacional R_V . Foram adicionados os seguintes modificadores a um ligante asfáltico (CAP) de penetração 50/70: copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), borracha de estireno-butadieno (SBR), borracha moída de pneus, polietileno (PE), copolímero de etileno acetato de vinila (EVA), terpolímero reativo de etileno-butilacrilato glicidilmetacrilato (Elvaloy[®]) e ácido polifosfórico (PPA). Todas as formulações possuem o mesmo grau de desempenho em temperaturas altas (PG 76-xx) e foram envelhecidas a curto prazo na estufa de película delgada rotativa (RTFO). O maior aumento de consistência observado nas formulações com PPA está, de alguma forma, vinculado à presença do ácido na formulação. Esta conclusão é reforçada pelos efeitos do PPA no CAP de base, isto é, aumentos significativos da sensibilidade do material puro ao envelhecimento.

INTRODUCCIÓN

La modificación de ligantes asfálticos es una técnica muy común entre los investigadores e ingenieros civiles del área de pavimentos utilizada para mejorar las propiedades reológicas del material original en condiciones críticas de temperatura y cargas de los vehículos. Otras técnicas como adaptaciones en el proceso de refinado y selección de un petróleo de calidad superior también pueden ser utilizadas para aumentar el desempeño del CAP, pero los grados de mejoría no son tan buenos como los obtenidos después del proceso de modificación (Becker et al, 2001; Kalantar et al, 2012). El ligante asfáltico, o cemento asfáltico de petróleo (CAP), es un material típicamente encontrado en obras de pavimentación y restauración de calles y carreteras y generalmente es obtenido por medio de la destilación fraccionada del petróleo. Los modificadores que pueden ser adicionados al CAP incluyen una variedad de polímeros (Polacco et al, 2004; Polacco et al, 2005; Zhang et al, 2009), ácido polifosfórico (Fee et al, 2010; Baldino et al, 2012), materiales reciclables como caucho triturado y algunos tipos de polietileno (Kalantar et al, 2012; Singh et al, 2013) y otros como fibras, rellenos, extensores y aceite de esquisto bituminoso.

Los polímeros son comúnmente adicionados al ligante asfáltico para aumentar la resistencia de la mezcla asfáltica a los principales mecanismos de ruptura: deformación plástica o permanente, agrietamiento por fatiga y grietas de origen térmica. Este tipo de material presenta un buen desempeño en locales como intersecciones y carreteras con tráfico intenso de camiones, en donde los niveles de esfuerzo son muy elevados y no podrían ser soportados por el material sin modificación. Algunos polímeros como el copolímero de estireno-butadieno-estireno (SBS), el copolímero de estireno-butadieno-hule (SBR), el copolímero de etileno acetato de vinilo (EVA), el polietileno (PE) y el terpolímero reactivo de etileno-butilacrilato glicidilmetacrilato (nombre comercial Elvaloy[®]) son muy utilizados en estudios y en obras de pavimentación.

Una vez que las composiciones químicas de los polímeros son diferentes, la compatibilidad entre el modificador y el ligante asfáltico de base es por consiguiente diferente. Por ejemplo, el PE presenta una baja compatibilidad con el ligante asfáltico debido a su naturaleza apolar (Polacco et al, 2005). Este grado de compatibilidad es mejorado cuando grupos funcionales son adicionados a la cadena polimérica, como es el caso del copolímero EVA. El terpolímero Elvaloy[®] es compuesto por

bloques de etileno, butilacrilato y glicidilmetacrilato y posee una gran reactividad con el CAP (Becker et al, 2001; Polacco et al, 2004). Los copolímeros SBS y SBR poseen los mismos bloques en la composición química (poliestireno y polibutadieno); sin embargo, el orden de estos bloques son diferentes para los materiales: aleatoria en el SBR y organizada en el SBS (King et al, 1999).

Además del polímero, caucho triturado y el ácido polifosfórico (PPA) también pueden ser encontrados en los procesos de modificación del CAP. La utilización de caucho triturado posee un atractivo ecológico y económico. El atractivo ecológico está en la reducción de la cantidad de llantas descartadas en el medio ambiente, al paso que el atractivo económico está en los precios más bajos que los encontrados en las modificaciones con materiales vírgenes. Estos precios también pueden ser reducidos cuando es utilizado el PPA en la modificación del CAP, pues la cantidad de polímero en la formulación es menor y además el PPA es un producto más barato. Aunque haya algunas dudas al respecto de la reacción química entre el CAP y el PPA y del desempeño del material modificado en campo, la posibilidad de modificación de ligantes asfálticos con PPA junto con otro modificador al mismo tiempo aumenta el interés por este ácido. El efecto de la adición de PPA al CAP de base puede ser claramente observado en las temperaturas altas del grado de desempeño PG, mientras los efectos en las temperaturas bajas del grado PG son inexistentes o casi imperceptibles. La intensidad de estos efectos son dependientes del tipo de ligante asfáltico de base, o sea, su origen y su composición química (Fee et al, 2010).

El fenómeno del envejecimiento tiene inicio cuando el CAP es mezclado con los agregados en la planta y continúa después de la compactación de la mistura asfáltica. Este fenómeno es caracterizado por la oxidación del material de base y por la volatilización de las fracciones leves, o sea, las resinas y los oleos aromáticos (comúnmente llamados de maltenos). El resultado principal de este proceso es un aumento de la cantidad de asfaltenos en la composición química del CAP y, por consecuencia, en la obtención de un material más consistente y frágil. La degradación del polímero también puede ser observada durante el periodo de envejecimiento y ocurre simultáneamente a la oxidación del material de base (Ruan et al, 2003). Esta mayor consistencia puede favorecer la resistencia del material bituminoso a la presencia de deformación plástica en la mezcla asfáltica, pero puede ser dañosa cuando el mecanismo de ruptura considerado es el agrietamiento por fatiga. El envejecimiento que se ocurre durante la mezcla el CAP con los agregados en la planta y posterior a la compactación en el campo es llamado de “corto plazo”, al paso que el envejecimiento del CAP durante la vida útil de servicio del pavimento (5 a 10 años) es llamado “largo plazo”. El horno rotatorio de película delgada (RTFO – *rolling thin-film oven*) es empleado para la simulación del envejecimiento a corto plazo y la estufa presurizada (PAV – *pressurized aging vessel*) es empleada para simular el envejecimiento a largo plazo.

El objetivo principal de este trabajo es la investigación de los efectos del envejecimiento en distintos tipos de ligantes asfálticos modificados con polímeros, caucho triturado y ácido polifosfórico. Fueron calculados parámetros como la penetración retenida, el incremento del punto de ablandamiento y el índice de aumento de la viscosidad rotacional, analizados desde el menos sensible hasta el más sensible al envejecimiento.

MATERIALES Y MÉTODOS

Fueron seleccionados los siguientes modificadores para la preparación de las formulaciones: (a) el copolímero SBS del tipo TR-1101, con 31% de poliestireno en peso, adquirido de la compañía Kraton Performance Polymers Inc.; (b) el copolímero SBR del tipo Solprene[®] 1205, con 25% de estireno en peso (17,5% en bloques de poliestireno), adquirido de la empresa Dynasol Elastomers; (c) el copolímero EVA del tipo HM 728 y con 28% de vinil acetato en peso, adquirido de la empresa Braskem-Brasil; (d) el PE de baja densidad del tipo UB-160C (densidad de 0,918 g/cm³), adquirido de la compañía Quattor-Braskem; (e) el terpolímero Elvaloy[®] del tipo 4170, adquirido de la compañía DuPont[™]; (f) el PPA del tipo Innoval[®] E200, adquirido de la empresa Innophos Inc.; y (g) el caucho obtenido de la trituration de los neumáticos de llantas de automóviles y con partículas que pasan en la tamiz #30. El ligante asfáltico de base es clasificado como 50/70 (PG 64-xx) y fue adquirido de la refinería Replan, localizada en la ciudad de Paulínia, San Paulo, Brasil. Los contenidos de modificadores fueron obtenidos con el propósito de preparar formulaciones con la misma clasificación PG en las temperaturas altas, i. e., PG 76-xx. Esta clasificación fue determinada de acuerdo con los criterios establecidos en la Tabla 1 de la especificación AASHTO M320. La Tabla 1 abajo muestra los porcentajes de modificadores en peso para cada formulación y sus respectivas pérdidas de masa.

Tabla 1: Porcentajes de modificadores y pérdidas de masa para cada formulación

formulación	porcentajes en peso (%)			pérdida de masa (%)
	ligante asfáltico	modificador	PPA	
CAP 50/70	100,0	-	-	-0,109
CAP+PPA	98,8	-	1,2	-0,226
CAP+Elvaloy+PPA	98,4	1,3	0,3	-0,042
CAP+caucho	86,0	14,0	-	-0,240
CAP+caucho+PPA	88,5	11,0	0,5	-0,299
CAP+SBS	95,5	4,5	-	-0,117
CAP+SBS+PPA	96,5	3,0	0,5	-0,204
CAP+EVA	92,0	8,0	-	-0,204
CAP+EVA+PPA	96,6	3,0	0,4	-0,060
CAP+PE	94,0	6,0	-	-0,098
CAP+PE+PPA	96,5	3,0	0,5	-0,203
CAP+SBR	94,5	5,5	-	-0,082
CAP+SBR+PPA	96,0	3,5	0,5	-0,250

Los ensayos tradicionales que fueron escogidos para analizar los efectos del envejecimiento a corto plazo en las formulaciones son: penetración a 25 °C (ASTM D5-06), punto de ablandamiento (ASTM D36-06) y viscosidad rotacional (ASTM D4402-06). Los ensayos de penetración fueron realizados en un penetrómetro universal de la marca Solotest y los resultados finales corresponden a la media de cuatro mediciones individuales. Los ensayos de punto de ablandamiento fueron realizados en un equipamiento automático de la marca ISL (*Instrumental Scientifique de Laboratoire*) y los resultados también corresponden a la media de cuatro mediciones individuales. Los ensayos de viscosidad rotacional fueron conducidos en un viscosímetro rotacional Brookfield y equipado con un controlador de temperatura Thermosel. Las temperaturas de estos ensayos de viscosidad son 135 °C (10 rpm), 150 °C (20 rpm) y 177 °C (50 rpm) y el *spindle* número 21 fue utilizado en todas las mediciones. Diez mediciones de viscosidad fueron obtenidas en cada temperatura y velocidad

rotacional y los resultados finales corresponden a la media de dos ensayos diferentes para un dado material. Estas velocidades fueron escogidas para mantener el porcentaje de torque entre 10 e 98% de la capacidad máxima del equipo, como está establecido en la especificación ASTM D4402-06.

El envejecimiento a corto plazo siguió los procedimientos establecidos en la especificación ASTM D2872-04. Cantidades de $35 \pm 0,5$ g de CAP fueron colocadas en recipientes estandarizados y estuvieron en un horno rotatorio a la temperatura de 163 °C por 85 min. Posteriormente, los recipientes fueron retirados del horno y las pérdidas de masa M_L fueron calculadas para todos los materiales. Los valores negativos de M_L mostrados en la Tabla 1 indican que la pérdida de las fracciones leves del CAP (volatilización) fue más intensa que el gaño de masa (oxidación) para todos los materiales modificados y el CAP puro. Es interesante comentar que, entre las cinco formulaciones con mayor pérdida de masa, cuatro – CAP+caucho+PPA, CAP+SBR+PPA, CAP+PPA y CAP+SBS+PPA – poseen PPA en la composición, mientras solamente dos de las seis formulaciones con menor pérdida de masa (CAP+EVA+PPA y CAP+Elvaloy+PPA) poseen este ácido en la composición. Esto puede ser considerado como un indicativo de que la presencia del PPA está relacionada con el aumento de la sensibilidad del CAP modificado al envejecimiento a corto plazo.

Además de la pérdida de masa, los siguientes parámetros fueron seleccionados para analizar los efectos del envejecimiento a corto plazo en las formulaciones: (a) penetración retenida R_{PEN} ; (b) incremento del punto de ablandamiento $I_{R\&B}$; y (c) índice de aumento de la viscosidad rotacional R_V . El valor de R_{PEN} es obtenido mediante la división de la penetración del material envejecido por la penetración del material virgen y entonces, es multiplicado por 100 para ser expresado en porcentaje. El valor de $I_{R\&B}$ es la diferencia entre los puntos de ablandamiento del material envejecido a y del material virgen. El valor de R_V es obtenido a través de la división de la viscosidad rotacional del ligante asfáltico envejecido por la viscosidad del ligante asfáltico virgen, para una misma temperatura de ensayo.

RESULTADOS Y DISCUSIONES

Ensayos de penetración y de punto de ablandamiento

La Tabla 2 presenta los resultados de los ensayos de penetración y de punto de ablandamiento en las muestras vírgenes y envejecidas a corto plazo. Reducciones en la penetración y aumentos en el punto de ablandamiento después de la adición de modificadores indican una mayor consistencia del ligante asfáltico de base, y esto puede ser observado para todos los materiales vírgenes. En general, el fenómeno de envejecimiento a corto plazo potenció el aumento de la consistencia del CAP puro al término del proceso de modificación, i. e., los materiales modificados poseen mayor consistencia (menor penetración y mayor punto de ablandamiento) que el material sin modificación después del ensayo en el RTFO. Aunque todos los materiales modificados tengan el mismo grado de desempeño en temperaturas altas (PG 76-xx), los efectos de la modificación del ligante asfáltico de base son muy distintos entre las formulaciones vírgenes y envejecidas a corto plazo. Esto significa que los grados de aumento de consistencia cambian significativamente de una formulación para otra, o sea, algunos modificadores aumentan la consistencia del CAP puro con mayor intensidad que otros. Este es el caso de las formulaciones con PE y con EVA, que en general son más consistentes que el material puro y las demás formulaciones en ambas condiciones.

Una comparación entre los resultados de penetración y de punto de ablandamiento de todas las formulaciones antes y después del envejecimiento a corto plazo permite observar una característica interesante a respecto de los materiales sin y con PPA. En un contexto general, la presencia del PPA y la reducción de la cantidad de modificador permitieron un mayor gain relativo de consistencia al ligante asfáltico modificado después del envejecimiento cuando comparado a la formulación correspondiente sin PPA, especialmente en el caso del punto de ablandamiento. Esto significa que, con algunas excepciones y en un contexto relativo, los materiales compuestos por un tipo de modificador y PPA se quedan más consistentes en la condición envejecida a corto plazo (menor penetración y mayor punto de ablandamiento) que los materiales correspondientes sin PPA. Sin embargo, esta conclusión no puede ser atribuida solamente al PPA porque las dos variables – cantidad de modificador y cantidad de PPA – cambian de una formulación para otra. Lo que se puede decir es que, de algún modo, la mayor ganancia relativa de consistencia observada en los materiales con PPA está relacionada con la presencia de este ácido en la formulación.

Tabla 2: Penetraciones y puntos de ablandamiento de las muestras vírgenes y envejecidas

formulación	penetración (10^{-1} mm)		punto de ablandamiento (°C)	
	virgen	Envejecido RTFO	virgen	envejecido RTFO
CAP 50/70	58,0	30,8	49,4	56,1
CAP+PPA	36,5	23,8	56,8	67,2
CAP+Elvaloy+PPA	52,0	31,8	63,6	70,9
CAP+caucho	48,0	29,0	57,9	65,2
CAP+caucho+PPA	42,3	26,0	56,0	65,3
CAP+SBS	44,5	26,0	60,8	64,8
CAP+SBS+PPA	36,3	26,0	58,9	65,7
CAP+EVA	46,3	25,5	64,8	69,3
CAP+EVA+PPA	35,8	24,3	60,9	70,3
CAP+PE	25,0	20,3	66,7	68,8
CAP+PE+PPA	31,8	23,0	60,4	67,2
CAP+SBR	39,0	37,0	63,3	65,7
CAP+SBR+PPA	47,0	31,3	57,3	66,0

La Tabla 3 muestra las penetraciones retenidas y los incrementos del punto de ablandamiento para todas las formulaciones. Los materiales modificados presentan valores mayores de R_{PEN} que el CAP de base y, en general, también poseen valores mayores o iguales para el parámetro $I_{R\&B}$. Esto significa que la adición de modificadores llevó a una reducción de la sensibilidad del material al envejecimiento a corto plazo desde el punto de vista de la penetración, pero el efecto es contrario (aumento de esta sensibilidad) para muchas formulaciones cuando la propiedad reológica es el punto de ablandamiento. Las menores sensibilidades al envejecimiento (menores valores de $I_{R\&B}$ y mayores de R_{PEN}) pueden ser observadas en el CAP+PE y el CAP+SBR y, después de la adición de PPA y de la reducción en la cantidad de modificador, la sensibilidad aumentó en un porcentaje mayor para el material con SBR que para el material con PE. Basándose en los resultados de R_{PEN} , es posible observar que muchas de las formulaciones con algún modificador y PPA (CAP+EVA+PPA, CAP+caucho+PPA y CAP+SBS+PPA) poseen menor sensibilidad al envejecimiento que las correspondientes sin PPA. Sin embargo, lo contrario ocurre cuando el

parámetro $I_{R\&B}$ es considerado en el análisis porque varias de las formulaciones con PPA y otro modificador (CAP+SBS+PPA, CAP+SBR+PPA, CAP+caucho+PPA y CAP+EVA+PPA) se muestran más sensibles al RTFO que las correspondientes sin PPA.

Tabla 3: Penetraciones retenidas e incrementos del punto de ablandamiento

formulación	penetración retenida (%)	incremento del punto de ablandamiento (°C)
CAP 50/70	53,0	6,8
CAP+PPA	65,1	10,4
CAP+Elvaloy+PPA	61,1	7,2
CAP+caucho	60,4	7,4
CAP+caucho+PPA	61,5	9,3
CAP+SBS	58,4	4,0
CAP+SBS+PPA	71,7	6,8
CAP+EVA	55,1	4,5
CAP+EVA+PPA	67,8	9,4
CAP+PE	81,0	2,1
CAP+PE+PPA	72,4	6,7
CAP+SBR	94,9	2,5
CAP+SBR+PPA	66,5	8,7

Ensayos de viscosidad rotacional

La Tabla 4 presenta las viscosidades rotacionales (en Pa.s) de los materiales modificados y del CAP puro en las cinco temperaturas de ensayo y en las dos condiciones de envejecimiento. Como es observado en los resultados de penetración y de punto de ablandamiento, las mayores viscosidades encontradas en las formulaciones con uno o más modificadores indican una mayor consistencia de estos materiales frente al CAP puro. Esta consistencia es mayor (viscosidad rotacional mayor) cuando el ligante asfáltico es sometido al proceso de envejecimiento en el RTFO, especialmente en el caso de las formulaciones con caucho triturado, caucho+PPA, EVA y EVA+PPA. Estos cuatro materiales también presentan viscosidades elevadas en la condición virgen, siendo mayores para el CAP+EVA y menores para el CAP+EVA+PPA. En un contexto general, el CAP de base 50/70 y las formulaciones con PPA, SBR y SBR+PPA poseen las menores viscosidades rotacionales en las dos condiciones de envejecimiento.

Los resultados mostrados en la Tabla 4 indican que, considerando las cinco temperaturas de ensayo, el CAP+EVA y el CAP+caucho son las formulaciones con mayores viscosidades rotacionales entre los materiales vírgenes, seguidos por el CAP+caucho+PPA, el CAP+PE, el CAP+EVA+PPA, el CAP+Elvaloy+PPA, el CAP+SBS, el CAP+SBS+PPA, el CAP+PE+PPA, el CAP+SBR, el CAP+PPA y finalmente por el CAP puro. Cuando los materiales envejecidos a corto plazo son considerados en el análisis, es posible observar que el CAP+caucho+PPA posee las mayores viscosidades rotacionales en un contexto amplio, seguido por el CAP+caucho, el CAP+EVA, el CAP+Elvaloy+PPA, el CAP+EVA+PPA, el CAP+SBS+PPA, el CAP+PE, el CAP+PE+PPA, el CAP+SBR+PPA, el CAP+SBS, el CAP+SBR, el CAP+PPA y finalmente por el CAP puro. Como es destacado, dos de las cinco formulaciones con las mayores viscosidades rotacionales en la condición virgen poseen PPA en la composición (CAP+caucho+PPA y CAP+EVA+PPA) y, después del envejecimiento, este número aumenta a tres formulaciones (CAP+caucho+PPA,

CAP+EVA+PPA y CAP+Elvaloy+PPA). Otra observación es que los dos materiales con las menores viscosidades rotacionales son los mismos en ambas las condiciones de envejecimiento, i. e., el CAP puro y el CAP+PPA.

Tabla 4: Viscosidades rotacionales de los materiales vírgenes y envejecidos a corto plazo

formulación	135 °C (en Pa.s)		150 °C (en Pa.s)		177 °C (en Pa.s)	
	virgen	envejecido	virgen	envejecido	virgen	envejecido
CAP 50/70	0,36	0,59	0,18	0,27	0,07	0,09
CAP+PPA	0,72	1,94	0,33	0,68	0,11	0,19
CAP+Elvaloy+PPA	1,71	3,67	0,60	1,23	0,18	0,28
CAP+caucho	2,30	4,56	1,00	1,93	0,40	0,64
CAP+caucho+PPA	1,82	4,96	0,77	2,05	0,35	0,66
CAP+SBS	1,34	1,83	0,57	0,86	0,21	0,29
CAP+SBS+PPA	1,20	2,12	0,58	0,98	0,21	0,31
CAP+EVA	2,94	4,49	1,19	1,92	0,42	0,59
CAP+EVA+PPA	1,41	2,34	0,63	1,01	0,21	0,29
CAP+PE	1,34	2,09	0,65	0,94	0,23	0,3
CAP+PE+PPA	1,27	2,33	0,56	0,95	0,19	0,28
CAP+SBR	1,13	1,83	0,56	0,77	0,21	0,26
CAP+SBR+PPA	1,11	3,16	0,51	0,93	0,18	0,27

Una característica interesante con respecto a las formulaciones con y sin PPA puede ser destacada cuando el envejecimiento a corto plazo es realizado. Aunque las viscosidades rotacionales sean generalmente menores para los materiales con PPA que para los correspondientes sin PPA antes del envejecimiento, lo contrario es observado después del envejecimiento. Esto significa que, en general, la ganancia de consistencia después del ensayo en el RTFO es mayor para las formulaciones con cantidades menores de modificador y PPA que para las formulaciones sin PPA y cantidades mayores de modificador. Como es observado en los ensayos de penetración y de punto de ablandamiento, esta mayor ganancia de consistencia no puede ser atribuido solamente al PPA porque las cantidades de modificador y de PPA cambian de una formulación para otra. Sin embargo, el aumento más significativo de la consistencia de los materiales con PPA después del envejecimiento es un indicativo de que este aumento está, de algún modo, relacionado con la presencia del ácido en la composición.

La Tabla 5 presenta los índices de aumento de la viscosidad rotacional (parámetro R_v) para todos los ligantes asfálticos estudiados y las tres temperaturas de ensayo. Como se esperaba, las formulaciones con PPA presentan sensibilidades mayores al envejecimiento a corto plazo (valores mayores de R_v) que las correspondientes sin PPA en un contexto general. Esta conclusión también fue obtenida en el análisis de los resultados de los ensayos de pérdida de masa (Tabla 1), de penetración y de punto de ablandamiento (Tabla 3). La excepción es la formulación con el copolímero EVA (CAP+EVA), para la cual la adición de PPA y la reducción de la cantidad de EVA no tuvo gran influencia en la sensibilidad al RTFO porque los valores de R_v son muy parecidos para ambos los ligantes asfálticos modificados. Una característica interesante – y que puede ser observada para todas las formulaciones – es que, en general, el parámetro R_v sufre una reducción con el aumento de la temperatura de ensayo. Esta reducción significa que el efecto del envejecimiento a corto plazo (aumento de la consistencia del CAP) es

menor cuando la temperatura de ensayo es mayor, especialmente para algunos ligantes asfálticos modificados como el CAP+caucho+PPA, el CAP+EVA+PPA, el CAP+PE, el CAP+PE+PPA, el CAP+SBR y el CAP+SBR+PPA.

Tabla 5: Índices de aumento de la viscosidad rotacional

formulación	índices de aumento (envejecido/virgen) por temperatura		
	135 °C	150 °C	177 °C
CAP 50/70	1,63	1,52	1,42
CAP+PPA	2,68	2,08	1,73
CAP+Elvaloy+PPA	2,15	2,03	1,60
CAP+caucho	1,98	1,93	1,62
CAP+caucho+PPA	2,73	2,65	1,86
CAP+SBS	1,37	1,52	1,40
CAP+SBS+PPA	1,76	1,69	1,51
CAP+EVA	1,53	1,61	1,41
CAP+EVA+PPA	1,66	1,61	1,40
CAP+PE	1,57	1,46	1,30
CAP+PE+PPA	1,84	1,71	1,50
CAP+SBR	1,61	1,39	1,24
CAP+SBR+PPA	2,85	1,82	1,55

CONCLUSIONES

La adición de uno o dos modificadores al CAP provocó una reducción en la penetración a 25 °C, un aumento en el punto de ablandamiento y un aumento en la viscosidad rotacional a temperaturas altas, o sea, hubo un incremento en la consistencia del material; dicho incremento a su vez, es dependiente del tipo de modificador adicionado al ligante asfáltico de base. En general, el envejecimiento en el RTFO potenció el aumento de la consistencia del ligante asfáltico con el proceso de modificación, una vez que los materiales modificados poseen penetraciones menores, puntos de ablandamiento mayores y viscosidades rotacionales mayores que las del ligante asfáltico sin modificación al término del envejecimiento. Aunque todas las formulaciones tienen el mismo grado PG, los efectos del proceso de modificación son muy distintos entre los materiales vírgenes y envejecidos. Esto puede ser entendido como la existencia de interacciones diferentes entre el (los) modificador (es) y el ligante asfáltico y efectos diferentes del envejecimiento en cada formulación, de modo que algunos modificadores aumentan la consistencia del CAP de base con mayor intensidad que otros.

Una característica interesante que puede ser destacada en este estudio es la diferencia entre los resultados de las formulaciones con modificador y PPA y de las mismas sin PPA. En general, la presencia del PPA y la reducción en la cantidad de modificador (caucho triturado, SBS, EVA, PE o SBR) permitió al material modificado una mayor ganancia de consistencia después del envejecimiento a corto plazo cuando comparado al correspondiente sin PPA. Esto puede ser interpretado como una mayor sensibilidad de las formulaciones del tipo CAP+modificador+PPA al envejecimiento que las formulaciones CAP+modificador, especialmente en el caso del punto de ablandamiento y de la viscosidad rotacional. Lo mismo es observado para el CAP+PPA, o sea, la adición de PPA aumentó la ganancia de consistencia del material de base (sensibilidad al

RTFO) en los ensayos reológicos considerados. Sin embargo, no se puede atribuir este aumento de sensibilidad solamente al PPA porque las dos cantidades (modificador y PPA) son diferentes para las formulaciones CAP+modificador y CAP+modificador+PPA. Lo que se puede concluir es que, de algún modo, la mayor ganancia de consistencia observada en los materiales que incluyen PPA en su composición está relacionada a la presencia de este ácido. Esta conclusión se refuerza a partir de los efectos del PPA en el CAP de base, i. e., aumentos significativos de la sensibilidad del material al envejecimiento.

Dada la posibilidad de analizar la sensibilidad de un ligante asfáltico al envejecimiento de maneras distintas y con base en resultados de parámetros diferentes, conclusiones disímiles podrán ser obtenidas si el análisis considera solamente un (o pocos) parámetro (s). Esto significa que un ligante asfáltico podría ser considerado poco o muy sensible al RTFO, dependiendo del (de los) parámetro (s) de sensibilidad escogido (s). Por tanto, el análisis de sensibilidad de un ligante asfáltico al envejecimiento no debe estar restringida a algunos pocos parámetros, al contrario, debe considerar un conjunto amplio de datos que permita obtener una conclusión más confiable, como las obtenidas en este estudio.

REFERENCIAS

- Baldino, N., Gabriele, D., Rossi, C. O., Seta, L., Lupi, F. R., Caputo, P. (2012). Low temperature rheology of polyphosphoric acid (PPA) added bitumen. *Construction and Building Materials*, Vol. 36, p. 592-596.
- Becker, Y., Méndez, M. P., Rodríguez, Y. (2001). Polymer modified asphalt. *Vision Tecnológica*, Vol. 9, No. 1, p. 39-50.
- Fee, D., Maldonado, R., Reinke, G., Romagosa, H. (2010). Polyphosphoric acid modification of asphalt. *Transportation Research Record*, No. 2179, p. 49-57.
- Kalantar, Z. N., Karim, M. R., Mahrez, A. (2012). A review of using waste and virgin polymer in pavement. *Construction and Building Materials*, Vol. 33, p. 55-62.
- King, G.; King, H.; Pavlovich, R. D.; Epps, A. L.; Kandhal, P. (1999). Additives in asphalt. *Journal of the Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 68, p. 32-69.
- Polacco, G., Stastna, J., Biondi, D., Antonelli, F., Vlachovicova, Z., Zanzotto, L. (2004). Rheology of asphalts modified with glycidylmethacrylate functionalized polymers. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 280, No. 2, p. 366-373.
- Polacco, G., Berlincioni, S., Biondi, D., Stastna, J., Zanzotto, L. (2005). Asphalt modification with different polyethylene-based polymers. *European Polymer Journal*, Vol. 41, No. 12, p. 2831-2844.
- Ruan, Y., Davison, R. R., Glover, C. J. (2003). Oxidation and viscosity hardening of polymer-modified asphalts. *Energy & Fuels*, Vol. 17, No. 4, p. 991-998.
- Singh, B., Kumar, L., Gupta, M., Chauhan, G. S. (2013). Polymer-modified bitumen of recycled LDPE and maleated bitumen. *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 127, No. 1, p. 67-78.

Zhang, J., Wang, J., Wu, Y., Sun, W., Wang, Y. (2009). Thermal behaviour and improved properties of SBR and SBR/natural bitumen modified bitumens. *Iranian Polymer Journal*, Vol. 18, No. 6, p. 465-478.