

IAG78-06-2013

**PROPIEDADES REOLÓGICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS VÍRGENES
Y ENVEJECIDOS MODIFICADOS CON CAUCHO MOLIDO, RESIDUO
DE ACEITE DE ESQUISTO Y ÁCIDO POLIFOSFÓRICO
PROPRIEDADES REOLÓGICAS DE LIGANTES ASFÁLTICOS VIRGENS
E ENVELHECIDOS MODIFICADOS COM BORRACHA MOÍDA,
RESÍDUO DE ÓLEO DE XISTO E ÁCIDO POLIFOSFÓRICO**

Adalberto Leandro Faxina¹
Javier Yesid Mahecha Núñez²
Manoel Henrique Alba Sória³
Glauco Tulio Pessa Fabbri⁴

Departamento de Transportes, Escuela de Ingeniería de Sao Carlos, Universidad de Sao Paulo
Sao Carlos, Brasil

¹alfaxina@sc.usp.br, ²jymahechan@usp.br, ³mane@sc.usp.br, ⁴glauco@sc.usp.br

Resumen

El objetivo de este trabajo es evaluar los efectos de la incorporación de residuo de aceite de esquisto y ácido polifosfórico (PPA) sobre algunas propiedades reológicas empíricas de ligantes asfalto-caucho vírgenes y envejecidos a corto plazo en el horno de película fina rotativa (RTFO). Las formulaciones fueron preparadas con dos ligantes asfálticos brasileños: uno de penetración 30/45, para la formulación de asfaltos-caucho con residuo de aceite de esquisto, y otro de penetración 50/70 para la formulación de asfaltos-caucho con residuo de aceite de esquisto y ácido polifosfórico. Las formulaciones en sus condiciones virgen y envejecida a corto plazo fueron evaluadas por medio de los ensayos de penetración y punto de ablandamiento. Fueron calculados los valores de penetración retenida e incremento del punto de ablandamiento, para evaluar el efecto del envejecimiento. El caucho molido no tiene efecto expresivo sobre la penetración, el aceite la aumenta y el ácido la disminuye. El caucho aumenta el punto de ablandamiento, el aceite lo reduce y el PPA lo aumenta. El caucho aumenta la penetración retenida, el aceite la reduce y el ácido la reduce o la aumenta a depender del tipo de formulación. El PPA aumenta el incremento en el punto de ablandamiento y el caucho y el aceite no tienen efectos claros. Las siguientes formulaciones no atendieron los límites mínimos de penetración retenida de la especificación brasileña: 30/45+aceite(14%), 30/45+caucho(9)+aceite(14) y 50/70+aceite(10). Las siguientes formulaciones no atienden el límite máximo de 8°C de incremento del punto de ablandamiento de la especificación brasileña: 30/45+caucho(9%)+aceite(14%), 50/70+PPA(1), 50/70+caucho(18)+PPA(1), 50/70+caucho(18)+aceite(10), 50/70+caucho(18)+aceite(10)+PPA(1) y 50/70+caucho(9)+aceite(5)+ PPA(0.5).

Resumo

O objetivo deste trabalho é avaliar os efeitos da incorporação de resíduo de óleo de xisto e ácido polifosfórico (PPA) sobre algumas propriedades reológicas empíricas de ligantes asfalto-borracha

vírgens e envelhecidos a curto prazo na estufa de filme fino rotativo (RTFO). As formulações foram preparadas com dois ligantes asfálticos brasileiros: um de penetração 30/45, para a composição dos asfaltos-borracha com resíduo de óleo de xisto, e outro de penetração 50/70, para a composição dos asfaltos-borracha com resíduo de óleo de xisto e PPA. As formulações nas condições virgem e envelhecida a curto prazo foram avaliadas por meio dos ensaios de penetração e ponto de amolecimento. Foram calculados os valores de penetração retida e incremento de ponto de amolecimento, para avaliar o efeito do envelhecimento. A borracha moída não tem efeito expressivo sobre a penetração, o óleo a aumenta e o ácido a diminui. A borracha aumenta o ponto de amolecimento, o óleo o reduz e o PPA o aumenta. A borracha aumenta a penetração retida, o óleo a aumenta e o ácido a reduz ou a aumenta dependendo do tipo de formulação. A borracha e o óleo não mostraram efeitos claros sobre o aumento do ponto de amolecimento e o PPA o aumenta. As formulações 30/45+óleo(14%), 30/45+borracha(9%)+óleo(14) e 50/70+óleo(10) não atenderam os limites mínimos de penetração retida da especificação brasileira. As seguintes formulações não atenderam o limite máximo de 8°C de incremento do ponto de amolecimento da especificação brasileira: 30/45+borracha(9%)+óleo(14%), 50/70+PPA(1), 50/70+borracha(18)+PPA(1), 50/70+borracha(18)+óleo(10), 50/70+borracha(18)+óleo(10)+PPA(1) e 50/70+borracha(9)+óleo(5)+PPA(0.5).

INTRODUCCIÓN

Los ligantes asfalto-caucho presentan comportamiento reológico caracterizado por mayor rigidez en las temperaturas altas y menor rigidez en las temperaturas bajas en comparación con el ligante asfáltico de base (Bahia, 1995; Hanson y Duncan, 1995; Bahia y Davies, 1994 a,b). El caucho es térmicamente más estable que el ligante asfáltico y, por esta razón, disminuye la susceptibilidad térmica del ligante asfáltico modificado. El caucho preserva su rigidez en las temperaturas en las cuales el ligante asfáltico se ablanda, enrigideciendo el ligante asfáltico modificado en las temperaturas de ocurrencia de deformaciones permanentes de la carpeta asfáltica. Al preservar su rigidez en las temperaturas en las cuales el ligante asfáltico se ablanda, el asfalto-caucho presenta mayor resistencia a fatiga por deformación controlada y al fisuramiento de origen térmico. Como desventaja constructiva, altos contenidos de caucho llevan a altas viscosidades (Hanson y Duncan, 1995; Bahia y Davies, 1994a; Kim et al, 2001), que comprometen la trabajabilidad de la carpeta asfáltica. Aceite extensor y ácido polifosfórico fueron empleados en esta investigación, como alternativas para la obtención de asfaltos-caucho menos viscosos y que preserven las excelentes características reológicas en las temperaturas de servicio que presenta el asfalto-caucho puro.

El objetivo de este trabajo es evaluar los efectos de la incorporación de residuo de aceite de esquisto y ácido polifosfórico (PPA) sobre algunas propiedades reológicas empíricas de ligantes asfalto-caucho vírgenes y envejecidos a corto plazo en el horno de película fina rotativa (RTFO). Las formulaciones fueron preparadas con dos ligantes asfálticos brasileños: uno de penetración 30/45, para la formulación de asfaltos-caucho con residuo de aceite de esquisto, y otro de penetración 50/70 para la formulación de asfaltos-caucho con residuo de aceite de esquisto y ácido polifosfórico. Las formulaciones en sus condiciones virgen y envejecida a corto plazo fueron evaluadas por medio de los ensayos de penetración y punto de ablandamiento. Fueron calculados adicionalmente los valores de penetración retenida e incremento del punto de ablandamiento, para evaluar el efecto del envejecimiento a corto plazo.

DELINEAMIENTO EXPERIMENTAL

Las formulaciones fueron seleccionados por medio de la técnica estadística de “experimentos con mixturas” (Cornell, 2002), con restricciones en las proporciones de los componentes. Llamando x_1 a la proporción de ligante asfáltico, x_2 a la proporción de caucho molido y x_3 a la proporción de residuo de aceite de esquisto, las restricciones impuestas, en porcentaje, en el experimento con CAP 30/45 fueron: $68 \leq x_1 \leq 100$, $0 \leq x_2 \leq 18$ y $0 \leq x_3 \leq 14$. Las mezclas proyectadas en este experimento fueron: 100-0-0, 93-0-7, 86-0-14, 91-9-0, 77-9-14, 82-18-0, 75-18-7 y 68-18-14, donde el primer número corresponde al porcentaje de ligante asfáltico, el segundo al porcentaje de caucho triturado y el tercero al porcentaje de residuo de aceite de esquisto. Siendo x_1 , x_2 y x_3 como mostrado anteriormente y x_4 la proporción de ácido polifosfórico, las restricciones impuestas, en porcentaje, en el experimento con CAP 50/70 fueron: $71 \leq x_1 \leq 100$, $0 \leq x_2 \leq 18$, $0 \leq x_3 \leq 10$ y $0 \leq x_4 \leq 1$. Las mezclas proyectadas en este experimento fueron: 100-0-0-0 (mixtura 1), 99-0-0-1 (2), 90-0-10-0 (3), 89-0-10-1 (4), 82-18-0-0 (5), 81-18-0-1 (6), 72-18-10-0 (7), 71-18-10-1 (8) y 85.5-9-5-0.5 (9), donde el primer número corresponde al porcentaje de ligante asfáltico, el segundo al porcentaje de caucho triturado, el tercero al porcentaje de residuo de aceite de esquisto y el cuarto al porcentaje de PPA.

MATERIALES Y PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El caucho utilizado en la producción de los asfaltos-caucho con CAP 30/45 fue suministrado por la empresa Artgoma de Brasil Ltda., de São Paulo, SP, Brasil, siendo un material pasante en el tamiz #30 y resultante de la trituración de rebarbas de recauchutaje de neumáticos de vehículos pesados (camiones, buses y tractores). El caucho utilizado en la producción de los asfaltos-caucho con CAP 50/70 fue suministrado por la empresa Ecija Comercio Exportación e Importación de Productos Ltda., de Colombo, PR, Brasil, siendo un material pasante en el tamiz #30 y resultante de la trituración de bandas de rodaje de neumáticos de vehículos livianos. El CAP 30/45, con clasificación PG 70-10, y el CAP 50/70, con clasificación PG 64-22, fueron suministrado por la Refinería Reduc de Petrobras, Duque de Caxias, RJ, Brasil. El residuo de aceite de esquisto, suministrado por la Unidad de Negocios de la Industrialización del Esquisto (SIX-Petrobras), de São Mateus do Sul, PR, Brasil, proviene del residuo de vacío del aceite de esquisto y tiene clasificación AR-5 de acuerdo a la ASTM D 4552. El ácido polifosfórico, con denominación comercial Innovalt E200, fue suministrado por la Innophos Inc., de los Estados Unidos.

En el experimento con CAP 30/45, las mixturas que contienen asfalto y caucho y aquellas que contienen asfalto, caucho y aceite fueron preparadas en una mezcladora de alto cizallamiento (Silverson L4R), a 4,000 rpm, a 170°C por 90 minutos. Las mezclas que contienen asfalto y aceite fueron preparadas en una mezcladora de bajo cizallamiento (Ika Labortechnik RW20), a 300 rpm, a 135°C por 25 minutos. Fueron elaboradas, en total, 7 mixturas, a las cuales se le suma la mixtura de control (CAP 30/45 puro), totalizando 8 muestras. En el procesamiento de las formulaciones con CAP 50/70, fueron empleadas las mismas dos mezcladoras mecánicas: la Silverson L4R, para el procesamiento de las mixturas con caucho molido, y la Fisatom 722D, para procesamiento de las mixturas con residuo de aceite de esquisto y/o PPA. Las mixturas con caucho fueron preparadas a 180°C por 90 minutos a 4,000 rpm. Las mixturas con aceite y/o PPA fueron preparadas a 140°C

por 30 minutos a 300 rpm. Fueron elaboradas, en total, 8 mixturas, a las cuales se le suma la mixtura de control (CAP 50/70 puro), totalizando 9 ligantes asfálticos.

Las mixturas fueron envejecidas a corto plazo en el horno de película rotativa (RTFOT) de MATEST, según la norma ASTM D 2872-97. El ensayo de punto de ablandamiento fue ejecutado según la norma ASTM D36-95, empleando el equipo automático RB 36 5G de ISL. El ensayo de penetración fue realizado a 25°C, según la norma ASTM D 5-05a, empleando el penetrómetro semi-automático de Solotest. Con base en las medidas de penetración y punto de ablandamiento, fueron calculados dos índices de envejecimiento: la penetración retenida y el incremento del punto de ablandamiento. La penetración retenida es la razón, en porcentaje, entre la penetración del material envejecido a corto plazo y la penetración del material virgen. El incremento del punto de ablandamiento, en °C, es la diferencia entre el punto de ablandamiento del material envejecido y el punto de ablandamiento del material virgen.

ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS

La Tabla 1 presenta los resultados de penetración de las muestras vírgenes y envejecidas a corto plazo y también los valores de penetración retenida. En virtud de la grande variedad de formulaciones, los efectos de los modificadores sobre la penetración de los ligantes asfálticos de base también son bastante variados. El caucho molido afecta ligeramente la penetración de los dos ligantes asfálticos, pero su efecto es prácticamente inexpresivo en comparación con el efecto del aceite y del ácido. El caucho reduce la penetración de los dos ligantes asfálticos (entre 1 y 2 décimos de milímetro) en la condición virgen. El envejecimiento a corto plazo, por su vez, invierte esta tendencia, haciendo con que el caucho aumente la penetración del 30/45 entre 1 y 3 décimos de milímetro y la penetración del 50/70 en 4 décimos de milímetro.

Tabla 1. Valores de penetración y penetración retenida

ligante asfáltico de base	formulaciones (%)	penetración (0.1 mm)		penetración retenida (%)
		virgen	corto plazo	
30/45 [CAP-caucho-aceite]	100-0-0	32.0	23.3	72.9
	93-0-7	65.0	36.7	56.5
	86-0-14	114.0	54.0	47.4
	91-9-0	30.3	26.3	86.8
	77-9-14	94.3	48.0	50.9
	82-18-0	29.7	24.3	82.0
	75-18-7	44.7	37.0	82.8
	68-18-14	70.0	51.3	73.3
30/45 [CAP-caucho-aceite-PPA]	100-0-0-0	48.8	35.5	72.8
	99-0-0-1	45.3	33.0	72.9
	90-0-10-0	118.3	61.8	52.2
	89-0-10-1	82.3	49.5	60.2
	82-18-0-0	47.5	39.5	83.2
	81-18-0-1	43.5	31.8	73.0
	72-18-10-0	95.3	59.5	62.5

	71-18-10-1	77.0	51.3	66.6
	85.5-9-5-0.5	71.8	41.0	57.2

El aceite aumenta la penetración proporcionalmente al contenido usado, en diferentes intensidades, dependiendo del tipo de formulación. La Tabla 2 muestra el aumento de la penetración, en las condiciones virgen y envejecida a corto plazo, para cada 1% de aceite adicionado para cada tipo de formulación. El ligante asfáltico más blando (CAP 50/70) es más sensible a la adición de aceite tanto en la condición virgen como en la condición envejecida a corto plazo. Lo mismo ocurre cuando 18% de caucho es adicionado a los dos ligantes asfálticos: el CAP 50/70 es más sensible al efecto del aceite. En la condición virgen, el ablandamiento provocado por el aceite es más dependiente del tipo de ligante asfáltico que en la condición envejecida. El envejecimiento a corto plazo por lo tanto actúa en el sentido de disminuir el efecto del tipo de ligante asfáltico de base sobre la intensidad del ablandamiento provocado por el aceite. Las tasas presentadas por las formulaciones CAP + 1% PPA, CAP + 18% caucho + 1% PPA y CAP + 9% caucho también confirman el efecto del envejecimiento de disminuir el ablandamiento del ligante asfáltico provocado por la adición de aceite.

Tabla 2. Incremento de la penetración para cada 1% de aceite adicionado

formulación	virgen		envejecido a corto plazo	
	CAP 50/70	CAP 30/45	CAP 50/70	CAP 30/45
puro	7.0	4.7 a 5.9	2.6	1.9 a 2.2
CAP + 18% caucho	4.8	2.1 a 2.9	2.0	1.8 a 1.9
CAP + 1% PPA	3.7	-	1.7	-
CAP + 18% caucho + 1% PPA	3.4	-	2.0	-
CAP + 9% caucho	-	4.6	-	1.6

El PPA actúa en sentido contrario al aceite, reduciendo la penetración, tanto en la condición virgen como en la envejecida a corto plazo. Como observado anteriormente acerca del efecto del aceite, el envejecimiento a corto plazo también disminuye el efecto enrigecedor del ácido, tanto para el ligante asfáltico puro como para los materiales modificados con los otros modificadores. La única excepción a esta constatación es la formulación con 18% de caucho, la cual sufrió una mayor reducción de penetración por causa de la adición de ácido en la condición envejecida.

Según los datos de la Tabla 1, la adición de 1.0% de PPA disminuye la penetración del 50/70 puro en 3.5 décimos de milímetro en la condición virgen y en 2.5 décimos de milímetro en la condición envejecida. En presencia de 10% de aceite (formulaciones CAP + 10% de aceite), la adición de 1% de PPA disminuye la penetración del 50/70 en 36 décimos de milímetro en la condición virgen y en 12 décimos de milímetro en la condición envejecida. En presencia de 18% de caucho (formulaciones CAP + 18% de caucho), la adición de 1% de PPA disminuye la penetración del 50/70 en 4 décimos de milímetro en la condición virgen y en 8 décimos de milímetro en la condición envejecida. En presencia de 18% de caucho y 10% de aceite (formulaciones CAP + 18% de caucho + 10% de aceite), la adición de 1% de PPA disminuye la penetración del 50/70 en 18 décimos de milímetro en la condición virgen y en 8 décimos de milímetro en la condición envejecida. Las formulaciones CAP + 10% de aceite son por lo tanto las que sufren mayor reducción de penetración con la adición de 1% de PPA. En seguida, vienen

las formulaciones CAP + 18% de caucho + 10% de aceite y por último las formulaciones CAP + 18% de caucho. El ligante asfáltico puro es lo que menos endurece con la adición de 1% de PPA.

La penetración se ha mostrado una propiedad poco sensible a la adición de caucho y bastante sensible a los efectos del aceite y del ácido. Aceite y PPA son usados, respectivamente, para engridecer el ligante asfáltico en las temperaturas de ocurrencia de deformación permanente y para aumentar la trabajabilidad de las mezclas asfálticas, pero los resultados aquí relatados indican que los efectos de estos modificadores pueden también reflejarse en las temperaturas intermedias, afectando sensiblemente la penetración del ligante asfáltico. Al actuar en sentidos opuestos, uno aumentando y otro disminuyendo la penetración, se espera que ningún de ellos perjudique demasiado el desempeño de las mezclas asfálticas en las temperaturas de fatiga. Aunque el efecto del caucho en la penetración sea inexpresivo, es sabido que el caucho contribuye enormemente para aumentar la resistencia a fatiga de las mezclas asfálticas, pudiendo contrabalancear los efectos del aceite y del PPA. Esta es una limitación del ensayo de penetración que también ha sido mencionada en la literatura.

Los datos de la Tabla 1 muestran que los ligantes asfálticos modificados solamente con caucho molido, de manera general, sufren aumento de la penetración retenida. En el caso del 30/45, el aumento es mayor para el contenido de 9% que para el contenido de 18%. Comparando los dos ligantes asfálticos modificados con 18% de caucho molido, las penetraciones retenidas son similares, siendo la obtenida para el 50/70 ligeramente mayor. Por su vez, el aceite actúa, de manera general, en el sentido de reducir la penetración retenida de todas las formulaciones. El ácido tiene efectos distintos, a depender del tipo de formulación: no afecta la penetración retenida del 50/70 puro, aumenta la penetración retenida del CAP+10% de aceite y del CAP +18% de caucho + 10% de aceite y reduce la penetración retenida del CAP+18% de caucho. El caucho reduce la sensibilidad del ligante asfáltico al envejecimiento a corto plazo y el aceite la aumenta. A su vez, el ácido no afecta la sensibilidad al envejecimiento del CAP puro, aumenta dicha sensibilidad en las formulaciones que tienen únicamente caucho y la disminuye en las formulaciones apenas con aceite y con caucho y aceite.

Las especificaciones para ligantes asfálticos basadas en penetración normalmente traen límites para la penetración retenida en función de la penetración virgen de los ligantes asfálticos puros. El Reglamento Técnico 03/2005 de la Agencia Brasileña del Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles especifica penetraciones retenidas mínimas de 60% para el CAP 30/45, de 55% para los CAPs 50/70 y 85/100 y de 50% para el CAP 150/200. Hecho el encuadramiento de las formulaciones en estas cuatro clases y admitiendo válida la aplicación de estos límites a estos ligantes asfálticos modificados, los siguientes materiales no atienden los valores mínimos: CAP 30/45 + 14% de aceite, CAP 30/45 + 9% de caucho +14% de aceite y el CAP 50/70 + 10% de aceite.

La Tabla 3 presenta los resultados de punto de ablandamiento de las muestras vírgenes y envejecidas a corto plazo preparadas con CAP 30/45 y CAP 50/70. En virtud de la gran variedad de formulaciones, los efectos de los modificadores sobre el punto de ablandamiento de los ligantes asfálticos de base también son bastante variados. El caucho molido afecta expresivamente el punto de ablandamiento de los dos ligantes asfálticos en la condición virgen, aumentándolo a una tasa de 0.26 a 0.74 grados para cada 1% de caucho adicionado al CAP 30/45 y a una tasa de 0.54 grados para cada 1% de caucho adicionado al CAP 50/70. Lo mismo ocurre en la condición envejecida a corto plazo, en que el caucho aumenta el punto de ablandamiento

con una tasa entre 0.49 y 0.69 grados para cada 1% de caucho adicionado al CAP 30/45 y con una tasa de 0.48 grados para cada 1% de caucho adicionado al CAP 50/70. Simplificadamente, el caucho aumenta el punto de ablandamiento de los dos ligantes asfálticos a una tasa de medio grado a cada 1% de caucho adicionado, llegando a representar un aumento promedio de 9°C para un consumo relativamente alto de caucho (del orden de 18%). Por tratarse de un material más duro, los puntos de ablandamiento de los asfaltos-caucho preparados con CAP 30/45 son más altos que los puntos de ablandamiento de los asfaltos-caucho preparados con CAP 50/70.

Tabla 3. Valores de punto de ablandamiento y de incremento del punto de ablandamiento

ligante asfáltico de base	formulaciones (%)	punto de ablandamiento (°C)		incremento del punto de ablandamiento (°C)
		virgen	RTFOT	
30/45 [CAP-caucho-aceite]	100-0-0	54.1	57.9	3.8
	93-0-7	46.2	51.9	5.7
	86-0-14	41.3	48.8	7.5
	91-9-0	56.4	62.3	5.9
	77-9-14	46.2	54.3	8.1
	82-18-0	67.5	70.3	2.8
	75-18-7	60.1	64.5	4.4
	68-18-14	56.3	55.3	-1.0
30/45 [CAP-caucho-aceite-PPA]	100-0-0-0	48.5	55.0	6.6
	99-0-0-1	52.6	61.2	8.6
	90-0-10-0	41.9	47.8	5.9
	89-0-10-1	46.5	52.5	6.0
	82-18-0-0	58.2	63.7	5.5
	81-18-0-1	64.8	75.2	10.6
	72-18-10-0	51.1	59.6	8.5
	71-18-10-1	55.1	65.5	10.4
	85.5-9-5-0.5	49.2	57.6	8.3

El aceite reduce el punto de ablandamiento proporcionalmente al contenido usado, en diferentes intensidades, dependiendo del tipo de formulación. La Tabla 4 muestra la reducción del punto de ablandamiento, en las condiciones virgen y envejecida a corto plazo, para cada 1% de aceite adicionado para cada tipo de formulación. El ligante asfáltico más duro (CAP 50/70) es más sensible a la adición de aceite tanto en la condición virgen como en la condición envejecida a corto plazo. Lo mismo ocurre cuando 18% de caucho es adicionado a los dos ligantes asfálticos: el CAP 30/45 es más sensible al efecto del aceite de ablandar el ligante asfáltico. De una manera general, se puede decir que cada 1% de aceite adicionado proporciona una reducción del punto de ablandamiento que varía entre 0.5 y 1.0°C, dependiendo del tipo de formulación. A diferencia de lo que fue constatado con los datos de penetración, el envejecimiento a corto plazo no afecta el efecto ablandador del aceite.

Tabla 4. Reducción del punto de ablandamiento para cada 1% de aceite adicionado

formulación	virgen		envejecido a corto plazo	
	CAP 50/70	CAP 30/45	CAP 50/70	CAP 30/45
puro	0.7	0.9 a 1.1	0.7	0.7 a 0.9
CAP + 18% caucho	0.7	0.8 a 1.1	0.4	0.8 a 1.1

CAP + 1% PPA	0.6		0.9	
CAP + 18% caucho + 1% PPA	1.0		1.0	
CAP + 9% caucho		0.7		0.6

El PPA actúa en sentido contrario al efecto del aceite, aumentando el punto de ablandamiento. Esto ocurre tanto en la condición virgen como en la envejecida a corto plazo. A diferencia de lo que fue observado anteriormente acerca del efecto del aceite, el envejecimiento a corto plazo aumenta el efecto enrigecedor del ácido, tanto para el ligante asfáltico puro como para los modificados con los otros modificadores. La única excepción a esta constatación es la formulación con 10% de aceite, la cual no sufrió aumento significativo del punto de ablandamiento por causa de la adición de ácido en la condición envejecida.

Con base en los resultados presentados en la Tabla 3, la adición de 1.0% de PPA aumenta el punto de ablandamiento del 50/70 puro en 4.1 grados en la condición virgen y en 6.2 grados en la condición envejecida a corto plazo. En presencia de 10% de aceite (formulaciones CAP + 10% de aceite), la adición de 1% de PPA aumenta el punto de ablandamiento del 50/70 en 4.6 grados en la condición virgen y en 4.7 grados en la condición envejecida. En presencia de 18% de caucho molido (formulaciones CAP + 18% de caucho), la adición de 1% de PPA aumenta el punto de ablandamiento del 50/70 en 6.6 grados en la condición virgen y en 11.5 grados en la condición envejecida. En presencia de 18% de caucho molido y 10% de aceite (formulaciones CAP + 18% de caucho + 10% de aceite), la adición de 1% de PPA aumenta el punto de ablandamiento del 50/70 en 4 grados en la condición virgen y en 5.9 grados en la condición envejecida. Las formulaciones CAP + 18% de caucho molido son por lo tanto las que sufren mayor aumento del punto de ablandamiento con la adición de 1% de PPA. No hay una distinción clara de cuáles son las formulaciones, entre las restantes, que más ganan rigidez en presencia del PPA, una vez que tanto las formulaciones CAP + 18% de caucho + 10% de aceite y CAP + 10% de aceite como el asfalto puro sufren aumentos del punto de ablandamiento entre 4 y 6°C en las dos condiciones de envejecimiento (virgen y corto plazo).

Los datos de punto de ablandamiento indican que el caucho molido y el PPA actúan en el mismo sentido, aumentándolo, mientras el aceite lo reduce. En la medida en que el punto de ablandamiento refleja la rigidez del ligante asfáltico, se puede decir que tanto el caucho como el PPA son favorables al aumento de la resistencia a deformación permanente de la mezcla asfáltica y que el aceite es desfavorable. Sin embargo, proporciones adecuadas de estos modificadores pueden ser elegidas, de forma que se obtengan ligantes asfálticos con buenas características en términos de deformación permanente, sin descartar la posibilidad de utilización del aceite para reducir la viscosidad del asfalto-caucho durante la construcción de la carpeta asfáltica.

Los datos de la Tabla 3 muestran que los ligantes asfálticos modificados solamente con caucho pueden sufrir aumento o reducción del incremento del punto de ablandamiento. En el caso del 30/45, ocurre aumento para el material con 9% de caucho y reducción para el material con 18% de caucho. En el caso del 50/70, ocurre reducción para el material con 18% de caucho. Comparando los dos ligantes asfálticos con 18% de caucho, el incremento del punto de ablandamiento es menor para el asfalto-caucho preparado con CAP 30/45. El efecto del aceite no es claro, aumentando el incremento del punto de ablandamiento de algunas formulaciones y reduciéndolo para otras. El ácido, de manera general, aumenta el incremento del punto de ablandamiento, a

excepción del CAP + 10% de aceite. El ácido, por lo tanto, tiene efecto negativo en términos de la sensibilidad al envejecimiento a corto plazo, una vez que aumenta el incremento del punto de ablandamiento. A diferencia del ácido, el caucho y el aceite pueden afectar positivamente o negativamente la sensibilidad al envejecimiento a corto plazo, dependiendo de la formulación.

Las especificaciones para ligantes asfálticos basadas en penetración normalmente traen también límites para el incremento del punto de ablandamiento de los ligantes asfálticos puros. Tales límites normalmente son independientes de la clase de penetración del ligante asfáltico. El Reglamento Técnico 03/2005 de la Agencia Nacional del Petróleo, Gas Natural y Biocombustibles de Brasil especifica un incremento de punto de ablandamiento máximo de 8°C. Admitiendo que es válida la aplicación de ese límite a estos ligantes asfálticos modificados, los siguientes materiales no son indicados: CAP 30/45 + 9% de caucho + 14% de aceite, CAP 50/70 + 1% de PPA, CAP 50/70 + 18% de caucho + 1% de PPA, CAP 50/70 + 18% de caucho + 10% aceite, CAP 50/70 + 18% de caucho + 10% de aceite + 1% de PPA y CAP 50/70 + 9% de caucho + 5% de aceite + 0.5% de PPA.

CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este trabajo son:

- el efecto del caucho sobre la penetración del CAP 50/70 y del CAP 30/45 es inexpressivo: el caucho reduce la penetración de los materiales vírgenes entre 1 y 2 décimos de milímetro y de los materiales envejecidos a corto plazo entre 1 y 4 décimos de milímetro;
- el aceite aumenta la penetración entre 2 y 7 décimos de milímetro, dependiendo del tipo de formulación: el CAP 50/70 puro y el CAP 50/70 + 18% de caucho se mostraran más sensibles a la adición de aceite;
- el ácido reduce la penetración entre 3 y 36 décimos de milímetro, dependiendo del tipo de formulación, siendo el CAP +10% de aceite el que sufre mayor reducción de penetración con la adición de 1% de PPA;
- el envejecimiento a corto plazo disminuye el ablandamiento (aumento de penetración) provocado por la adición de aceite así como disminuye el endurecimiento (reducción de penetración) provocado por la adición de PPA;
- el caucho aumenta la penetración retenida, el aceite la reduce y el ácido la reduce o la aumenta a depender del tipo de formulación;
- las siguientes formulaciones no atendieron los límites mínimos de penetración retenida de la especificación brasileña: CAP 30/45 + 14% de aceite, CAP 30/45 + 9% de caucho + 14% de aceite y CAP 50/70 + 10% aceite;
- el caucho aumenta el punto de ablandamiento a una tasa de 0.5°C para cada 1% de caucho, representando un aumento de 9°C para un consumo alto de caucho (18%);
- el aceite reduce el punto de ablandamiento a una tasa entre 0.5 y 1.0 grado para cada 1% de aceite, dependiendo del tipo de formulación;
- el PPA aumenta el punto de ablandamiento entre 4 y 12 grados, dependiendo del tipo de formulación: el CAP + 18% de caucho sufrió mayor aumento del punto de ablandamiento con la adición de 1% de PPA;
- el envejecimiento a corto plazo no afecta el efecto ablandador del aceite y aumenta el efecto enrigecedor del ácido;

- el caucho y el aceite no mostraran efectos claros sobre el aumento del punto de ablandamiento y el PPA lo aumentó;
- las siguientes formulaciones no atendieron el límite máximo de incremento del punto de ablandamiento de la especificación brasileña: CAP 30/45 + 9% de caucho + 14% de aceite, CAP 50/70 + 1% de PPA, CAP 50/70 + 18% de caucho + 1% de PPA, CAP 50/70 + 18% de caucho + 10% aceite, CAP 50/70 + 18% de caucho + 10% de aceite + 1% de PPA y CAP 50/70 + 9% de caucho + 5% de aceite + 0.5% de PPA.

A la luz de los resultados de penetración retenida, solamente las formulaciones más blandas (las que contienen apenas aceite o aceite con un porcentaje bajo de caucho) no son recomendables. Por otro lado, la variedad de resultados de incremento de punto de ablandamiento no permitió identificar cuáles componentes vuelven las formulaciones más sensibles al envejecimiento, pero algunas de ellas llevan ácido polisulfónico. Investigaciones anteriores han indicado que el envejecimiento vuelve las formulaciones con PPA bastante rígidas. Estas consideraciones destacan la necesidad de una selección adecuada de los contenidos de aceite y PPA. Además de estas evidencias, debemos tener en mente que penetración y punto de ablandamiento, a pesar de haber sido descartados por la especificación Superpave hace más de veinte años por causa de sus deficiencias, aún continúan siendo usadas en muchos países. También es importante considerar que los límites de penetración retenida y de incremento del punto de ablandamiento fueron establecidos para ligantes asfálticos puros y no siempre pueden ser aplicados directamente a ligantes asfálticos modificados. La solución más objetiva es medir propiedades fundamentales de los materiales, como módulo complejo, ángulo de fase, compliancia no-recuperable y recuperación elástica.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Unidad de Negocios de La Industrialización del Esquisto (SIX-Petrobras), por la donación del residuo de aceite de esquisto, a Refinería Reduc, de Petrobras, por el suministro de los ligantes asfálticos, al Centro de Investigaciones y Desarrollo Leopoldo A. M. de Mello (Cenpes-Petrobras) por el uso de su laboratorio para realización de parte de los ensayos, a las empresas Artgoma y Ecija, por el suministro de los cauchos triturados, a la Innophos Inc. por la donación del ácido polifosfórico y a FAPESP (Fundación de Amparo a Investigación del Estado de São Paulo) por la concesión de bolsa y recursos financieros al primero autor.

REFERENCIAS

- Bahia, H. U., Davies, R. (1994a). Effect of crumb rubber modifiers (CRM) on performance related properties of asphalt binders. *Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 63, p. 414-438.
- Bahia, H. U., Davies, R. (1994b). Factors controlling the effect of crumb rubber on critical properties of asphalt binders. *Association of Asphalt Paving Technologists*, Vol. 63, p. 130-151.
- Bahia, H. U. (1995). Critical evaluation of asphalt modification using Strategic Highway Research Program concepts. *Transportation Research Record*, No. 1488, p. 82-88.
- Cornell, J. A. (2002). *Experiments with mixtures: design, models, and the analysis of mixture data*. 3rd.ed., New York, John Wiley.

- Kim, S., Loh, S. W., Zhai, H., Bahia, H. U. (2001). Advanced characterization of crumb rubber-modified asphalts using protocols developed for complex binders. *Transportation Research Record*, No. 1767, p. 15-24.
- Hanson, D. I., Duncan, G. M. (1995). Characterization of crumb rubber-modified binder using Strategic Highway Research Program technology. *Transportation Research Record*, No. 1488, p. 21-31.