

IV JORNADA NACIONAL ASEFMA 2009

Feria de Madrid-IFEMA, 25 y 26 de Marzo de 2009

ESTUDIO DE LOS ADITIVOS QUE PERMITEN REDUCIR LA VISCOSIDAD DEL LIGANTE A ELEVADAS TEMPERATURAS

Santiago Gil Redondo

Ditecpesa, S.A.

Jefe de la actividad 7 - Proyecto Fenix

José Ignacio Amor

Universidad de Alcalá

Jesús Felipo

Pavasal / Proyecto Fenix

Andrés Costa

Asfaltos y Construcciones Elsan / Proyecto Fenix

Christian Cortés

Servià Cantó / Proyecto Fenix

Antonio Páez

Repsol / Proyecto Fenix

Fernando Valor

CIESM / Proyecto Fenix

Juan José Potti

Coordinador Proyecto Fénix

INDICE

INTRODUCCIÓN	3
DESARROLLO EXPERIMENTAL	4
Aditivos Estudiados	4
Métodos Experimentales Aplicados	6
▪ REÓMETRO DE CORTE DINÁMICO (DSR)	6
▪ CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)	9
PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS	12
RESULTADOS OBTENIDOS	12
• Cera Slack	12
• Cera Fischer-Tropsch (F-T)	13
• Ceras de Amidas de ácidos grasos (AAG)	16
• Ceras de Polietileno	17
• Endurecimiento Estérico, Efecto de los Aditivos	18
CONCLUSIONES	21
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	23
AGRADECIMIENTOS	24

INTRODUCCION

Las Mezclas semicalientes (WMA: Warm Mix Asphalt) son un grupo de tecnologías que permiten reducir las temperaturas de fabricación y puesta en obra del aglomerado. Este tipo de tecnología reporta distintos beneficios [1]:

- Reducción de emisiones: al reducir la temperatura se reduce de manera exponencial las emisiones de gases contaminantes. Hay datos que indican que se reducen entre un 30-40% la cantidad de CO_2 y SO_2 ; sobre un 50% la cantidad de compuestos orgánicos volátiles (VOC); entre el 10-30% de CO; entre el 60-70% de NO_x .
- Reducción de combustible: La reducción de la temperatura reduce también en gran medida el consumo energético de las plantas. Se estima un ahorro entre el 11 y el 35%.
- Beneficios prestacionales: este tipo de tecnología permite trabajar a temperaturas ambientes más bajas, mayores distancias planta-extendido, y con energías de compactación menores.
- Reducción de la exposición de los trabajadores: se reduce significativamente las emisiones de humos e hidrocarburos policíclicos aromáticos al que los trabajadores están expuestos. Se considera una reducción entre el 30-50%.

Una de las vías para conseguir reducir las temperaturas de fabricación y extendido del aglomerado es el empleo de ligantes de menor viscosidad a elevadas temperaturas mediante el empleo de aditivos tipo ceras.

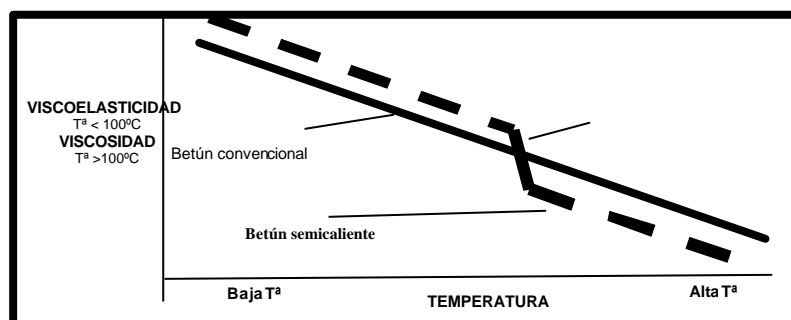


Figura 1. Concepto de ligante para mezclas bituminosas semicalientes

El betún tiene un comportamiento reológico característico:

- Se comporta como un fluido newtoniano a altas temperaturas (>100°C)
- Se comporta como un sólido viscoelástico a bajas temperaturas (entre 0 y 60°C) y cuanto menor es la temperatura, más cercano es su comportamiento al de un sólido elástico.

La mezcla idónea de un betún con los áridos, para fabricar el aglomerado, se produce cuando la viscosidad del betún es próxima a los 180 cP (mPa·s) [2]; valor que para un betún convencional se alcanza a una temperatura cercana a 170°C; el objetivo principal es reducir la temperatura a la que el ligante alcanza los 180cP. Una de las formas de conseguir este efecto es por interacción química con un aditivo añadido al betún, además, la adición de este componente no ha de reducir la viscosidad a temperaturas bajas (figura1).

Para modificar el comportamiento reológico de los betunes se pueden utilizar ciertos aditivos. Cada aditivo modifica la curva de viscosidad Vs. Temperatura de un modo concreto. Lo difícil es conseguir rebajar la viscosidad a elevadas temperaturas sin que se rebaje ésta a bajas temperaturas de tal modo que no se comprometa la resistencia de la mezcla frente a las deformaciones plásticas.

En el presente artículo se ha estudiado como afecta la adición de aditivos tipo ceras en las propiedades térmicas y reológicas del betún, tratando de evaluar las interacciones químicas que se producen y como afectan éstas a sus propiedades físicas. Estos estudios han sido realizados en bs laboratorios de la Universidad de Alcalá y de Ditecpesa. El trabajo esta englobado a la actividad 7 del Proyecto FENIX (proyecto cofinanciado por el CDTI). En esta actividad participan las empresas: Ciesm, Elsan, Pavasal, Repsol, Servia-Canto y Ditecpesa (líder); y las Universidades de Alcalá, Cantabria y Politécnica de Cataluña.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

ADITIVOS ESTUDIADOS

Los aditivos estudiados en el presente trabajo son compuestos que reducen la viscosidad del ligante a temperatura superiores a los 100°C. Estas sustancias son conocidas como ceras.

La siguiente figura recoge los distintos tipo de ceras que se conocen [3]:

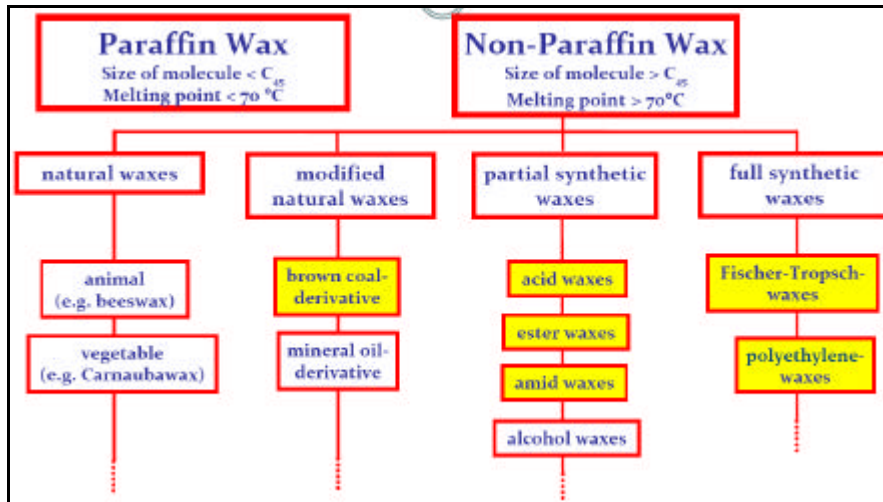


Figura 2. Clasificación Ceras parafínicas y no parafínicas.

Se han estudiado las siguientes ceras de distinta naturaleza:

- Ceras Slack: Las ceras slack son productos comercialmente accesibles que presentan puntos de congelación próximos a los 41/42°C, están constituidos en un 90% por cadenas de n-alcanos con un número de carbonos que varía entre 19 y 36. El 10% restante es, mayoritariamente, cadenas ramificadas de alcanos. Esta cera es similar a las ceras macrocristalinas parafínicas que se encuentran en la mayoría de los betunes, que están compuestas por n-alcanos con contenidos mínimos en iso y ciclo-parafinas. Tienen a cristalizar como placas o agujas. Los puntos de fusión se encuentran normalmente entre los 50-70°C cuando están aisladas, cuando están incorporadas en el betún los puntos de fusión suelen disminuir unos 20°C.
- Fischer-Tropsch: son ceras no parafínicas, 100% sintéticas, obtenidas a partir de gas natural y agua. Se tratan de cadenas hidrocarbonadas alifáticas (C40-C120), con puntos de fusión entre 90-114 °C.
- Amidas de ácidos grasos: se tratan de ceras no parafínicas, parcialmente sintéticas. Tienen un punto de fusión próximo a los 130°C. Contiene cadenas

hidrocarbonadas de 16 átomos de carbono enlazadas por grupos amida, el peso molecular es de 578 g/mol, lo que es relativamente bajo en comparación con las ceras de Fischer-Tropsch.



- Ceras de polietileno: son 100% sintéticas con puntos de fusión comprendidos entre 110 y 130°C. Esta cera de polietileno es utilizada como lubricante para plásticos y cauchos, masterbatches, hot melts y para el recubrimiento de papel, pero no se conoce su aplicación como modificador del betún.

MÉTODOS EXPERIMENTALES APLICADOS

Las técnicas que fundamentalmente se han empleado en el presente estudio han sido el Reómetro de corte dinámico (*DSR: Dinamic Shear Reometer*) y la calorimetría diferencial de barrido (*DSC: Differential Scanning Calorimery*). Son técnicas de naturaleza muy distinta pero que se complementan perfectamente para evaluar y comprender el comportamiento del betún.



Figura 3. Equipos DSC y DSR

REÓMETRO DE CORTE DINÁMICO (DSR)

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales. Estudia la relación existente entre las fuerzas externas que actúan sobre un cuerpo y la deformación que estas producen.

El estudio reológico del betún es importante, porque a pesar de que representa una parte relativamente pequeña en una mezcla asfáltica, condiciona en gran medida la mayoría de las propiedades mecánicas y reológicas de las mismas y es el responsable del complejo comportamiento de ella.

Según diversos autores [4] los ensayos empíricos, combinados con medidas de viscosidad, fallan a la hora de caracterizar las prestaciones de los betunes. Las tradicionales medidas como índice de penetración o punto de reblandecimiento no pueden describir perfectamente las propiedades visco elásticas necesarias para relacionar las propiedades físicas del ligante y su comportamiento en servicio. Los ensayos de viscosidad, aún siendo uno de los ensayos empíricos fundamentales para la determinación del comportamiento reológico de betunes, no informa sobre el comportamiento de éste con el tiempo. Estas medidas son, por tanto, incapaces de describir las propiedades visco elásticas necesarias para caracterizar completamente el comportamiento reológico de los betunes y su comportamiento en servicio. Los principales parámetros visco elásticos que se obtienen de un equipo DSR son el módulo complejo $|G^*|$, y el ángulo de fase, δ . $|G^*|$ se define como la proporción existente entre la máxima deformación y el máximo esfuerzo y es una medida de la resistencia total del betún a la deformación cuando el betún es sometido a esfuerzos de cizalla. El ángulo de desfase, δ , es una medida del grado de visco elasticidad del material.

El método utilizado para la fabricación de las probetas se ha comprobado que tiene gran influencia en las posteriores medidas. El método empleado en este estudio consistió en la preparación de planchas de betún de un determinado grosor. Para ello, se vierte una cantidad dada de betún caliente entre una superficie no adherente como es el papel krafft, posteriormente se dispone entre dos planchas metálicas, una superior y otra inferior formando un bocado que previamente han sido separadas 2 ó 1 mm con unas pastillas de separación calibradas. El conjunto es posteriormente presionado con tres gatos de carpintero durante 24 horas. Pasado este tiempo, el betún ha quedado como una lámina de 2 ó 1 mm de grosor, dependiendo de la separación seleccionada. Esta lámina es troquelada con el troquel de 8 ó 25 mm de

diámetro según la geometría a ensayar. La figura 4 representa una probeta de 25 mm y el troquel utilizado.



Figura 4. Probeta DSR de 25 mm de diámetro y 2 mm de altura + troquel

La selección del plato de medida es también un factor a tener en cuenta. En términos de rangos de operación, los platos de 25 mm son generalmente adecuados para determinar la rigidez en el rango comprendido entre 1 kPa y 100 kPa y los platos de 8 mm son adecuados para una rigidez en el rango de 100kPa a 10 MPa [5]. De manera general se puede establecer por la temperatura del ensayo, así la geometría de 8 mm está indicada para el rango de temperaturas desde 5°C a 20°C, y la geometría de 25 mm para temperaturas desde 20°C a 80°C.

Tal y como algunos autores recogen en estudios precedentes, se observan modificaciones en las propiedades visco elásticas de los betunes cuando estos son agitados a temperaturas cercanas a los 180°C durante prolongados tiempos [6]. Así, los diferentes autores describen aumentos en los valores de los módulos de almacenamiento y pérdida, después de 8 horas de agitación en ensayos de barridos de frecuencia a 75°C. Estos aumentos se relacionan con fenómenos de endurecimiento y pérdida de volátiles. Estas pérdidas, se han descrito ya en la literatura y se supone que son consecuencia de la oxidación de los asfaltenos y de procesos de reestructuración de moléculas y clusters, siendo menos importante la pérdida de compuestos volátiles de naturaleza lipídica. También se ha comprobado que en los procesos de mezclado, se producen dos efectos en el comportamiento de flujo. Por un lado, se observa un aumento en los valores de viscosidad cuando aumentan los tiempos de mezclado; y por otro lado, se constata una disminución del

valor crítico de cizalla, en el punto de disminución de la viscosidad intrínseca. Estos efectos se relacionan con cambios estructurales debidos a los procesos de oxidación en el betún, que hacen que el betún sea más frágil. Se está prestando una mayor atención al efecto que sobre las propiedades reológicas del betún ejerce la historia térmica a la que ha sido sometido el mismo, pues las condiciones de almacenamiento, tiempo y temperatura, parece ejercer un gran efecto [7]. Este, se puede comprender fácilmente, si se piensa que la estructura coloidal del betún requiere un determinado tiempo para reorganizarse internamente, una vez ha sido calentado, y este tiempo no es el mismo dependiendo de la temperatura a la que se produzca dicho reordenamiento.

CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO (DSC)

Esta técnica es un método físico de análisis térmico, basado en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material frente a una referencia. El ensayo consiste en el calentamiento o enfriamiento de una muestra y una referencia, mediante dos resistencias eléctricas, a una velocidad determinada, mientras se mantienen sus temperaturas iguales, midiendo el flujo de calor necesario para mantener la temperatura de la muestra igual a la temperatura programada. Este flujo de calor es directamente proporcional al cambio de energía interna (entalpía) de la muestra. Las curvas experimentales de DSC mostrarán el flujo de calor o la capacidad calorífica frente a la temperatura o el tiempo. Las anomalías en estas curvas indican las distintas transformaciones o procesos físicos-químicos en el material, como: fusión, cristalización, desvitrificación (transición α), transición vítrea, polimerización, curado, descomposición, evaporación, sublimación, etc. En la figura 5 se muestran distintos eventos térmicos a modo de ejemplo. Existen varios factores que van a afectar a la forma de una curva de DSC. Intervienen factores de tipo instrumental, como la velocidad de calentamiento, geometría de las células de soporte de las muestras o tipo de sensor de temperatura, y factores de la propia muestra, como tamaño de la muestra, grado de división de la muestra sólida, empaquetamiento, atmósfera ambiente, historia térmica o material de referencia.

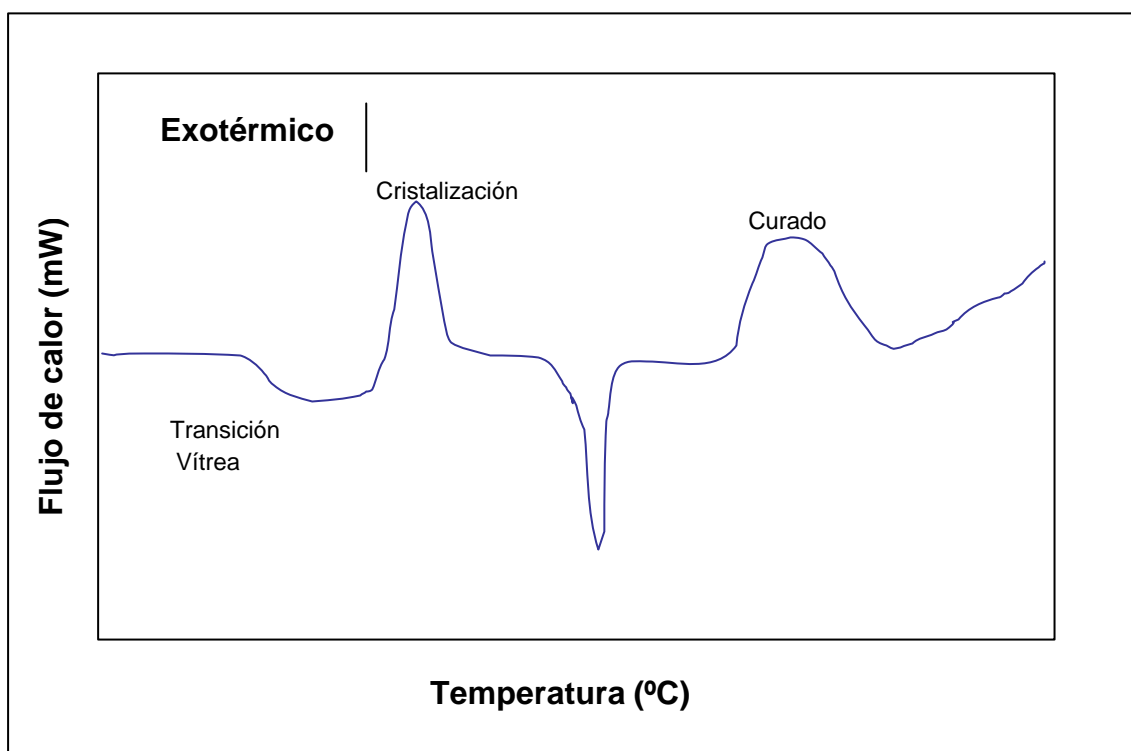


Figura 5. Termograma esquemático

El análisis térmico se llevó a cabo por ADSC y DSC en un equipo de calorimetría diferencial de barrido Mettler Toledo. Las mezclas fueron calentadas desde -80°C hasta 150°C a $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$, con un periodo de modulación de 60s y amplitudes comprendidas entre los $\pm 0,47$ y $\pm 0,50^{\circ}\text{C}$. La curva total obtenida fue separada en las curvas reversing y non-reversing para su posterior análisis.

El betún es un material oligomérico cuya micro estructura presenta una fuerte dependencia del tiempo, que afecta a las propiedades visco elásticas del mismo. Una vez que el betún ha sido calentado hasta su fusión completa, al enfriarse, endurece según pasa el tiempo. El endurecimiento físico necesita entre 1 y 2 días, a -15 y -35°C [8] que es la región en la cual se encuentra la temperatura de transición vítrea (T_g) de los betunes. El endurecimiento estérico [9], que ocurre normalmente a temperatura ambiente, necesita días o incluso semanas para desarrollarse completamente. El endurecimiento del betún es dirigido, por tanto, por dos mecanismos moleculares distintos, responsables de la micro estructura del betún y, por tanto, del endurecimiento del mismo. El endurecimiento físico se ha relacionado siempre con la pérdida de volumen libre a la temperatura de transición vítrea, y con la cristalización de

la fracción de saturados [10]. El endurecimiento estérico se ha atribuido a la reestructuración de los asfaltenos, y que podría ser explicado por el endurecimiento producido por moléculas de asfaltenos oxidadas. Sin embargo, los maltenos también han mostrado un comportamiento dependiente del tiempo. La figura 6 recoge el termograma por DSC de un betún 60/70 agitado a 165°C durante treinta minutos.

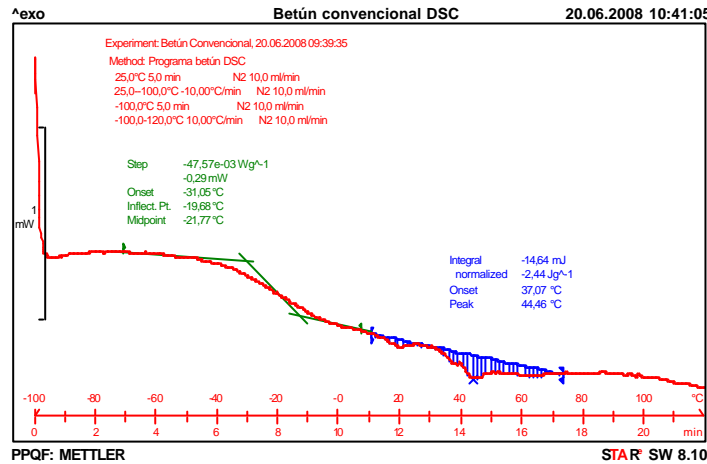


Figura 6. Termograma DSC B 60/70

Si se aplica al estudio térmico de los betunes la técnica DSC modulada o alterna (MDSC/ADSC), la “deconvolución” de la curva resultante permite obtener dos curvas en las que se registrarán las transiciones reversibles, o que pueden alcanzar el equilibrio durante el periodo de la señal de temperatura modulada, como Tg’s, de las no-reversibles, como cristalizaciones, fusiones, reacciones. La figura 7 muestra la curva non-reversing para este betún B 60/70. De este termograma se pueden distinguir 4 eventos que corresponden a reordenamientos moleculares que se producen en la matriz del betún.

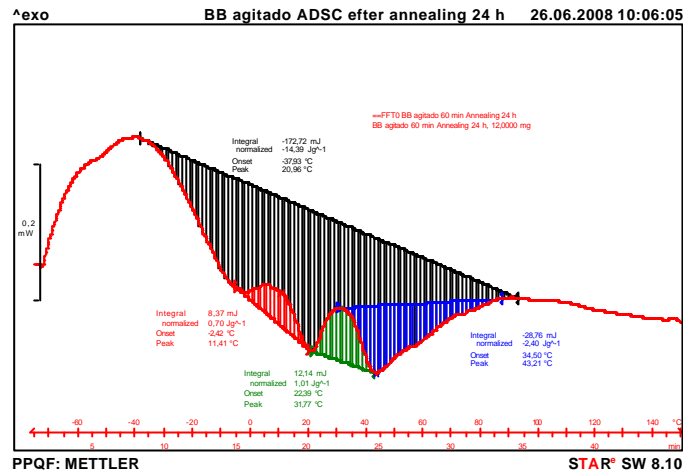


Figura 7. ADSC, curva non-reversing B 60/70

PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Para la preparación de los ligantes, el betún (B 60/70) fue calentado a 160°C en estufa, y a una cantidad pesada de betún caliente se le añadió 1, 3 y 6% en peso del aditivo, se agitó a 165°C con un agitador de hélice a 2000 rpm, o un dispersor a 3000 rpm, durante treinta minutos, hasta conseguir la total dispersión del aditivo y homogeneización de la mezcla. Ésta, así preparada, se vertió en tarrinas de aluminio y se estabilizó en estufa a 160°C durante una noche. Posteriormente, se estabilizó el contenido de la tarrina a temperatura ambiente.

RESULTADOS OBTENIDOS

Cera Slack

De los ensayos reológicos se observa que los valores del módulo complejo para el betún aditivado con cera slack presenta menores valores del módulo complejo en todo el rango de temperatura, y un mayor ángulo de fase, lo que indica una menor elasticidad comparada con el betún base, en sólido. Esto se traduce en efectos negativos en el betún. La Figura 8 recoge las curvas de viscosidad en ensayo rotacional a diferentes temperaturas. Se observa claramente que la viscosidad disminuye al aumentar la cantidad añadida de cera slack. Se puede observar como esta disminución de la viscosidad se produce en todo el rango de temperaturas, lo que compromete la resistencia a las deformaciones plásticas de este aditivo.

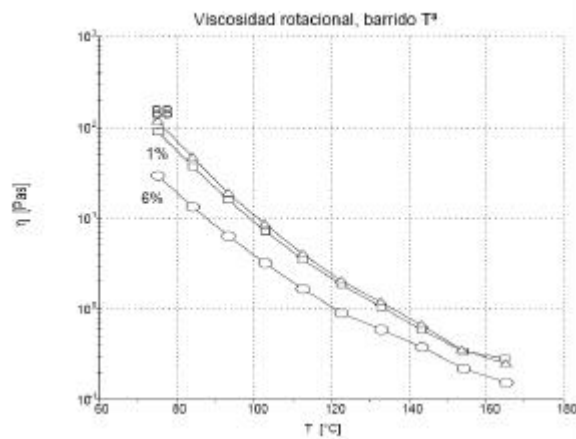


Fig. 8. Viscosidad rotacional, barrido de Tª. Distintos % Slack

La figura 9 muestra el termograma por DSC de las mezclas con cera slack al 1, 3 y 6 %, y su comparativa con los termo gramas del betún original y betún original agitado, gráficas superiores. Se observa la presencia de una transición vítrea y de un fondo endotérmico que se corresponde con la fusión de las fracciones cristalinas. Este fondo endotérmico aumenta al hacerlo el porcentaje del aditivo. Además la adición de esta cera desplaza el valor de la Tg a temperaturas inferiores.

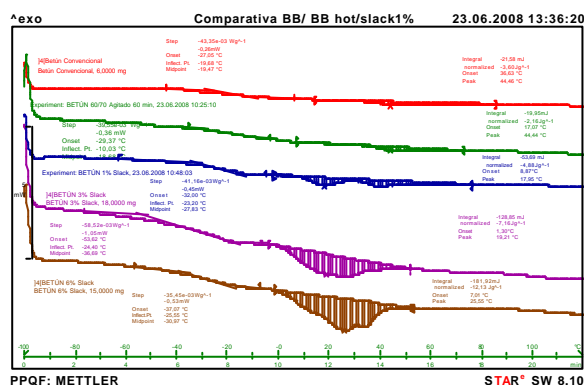


Fig. 9. Termograma DSC para betunes con cera Slack al 1, 3 y 6%.

Cera Fischer-Tropsch (F-T)

Al contrario que con la cera slack, esta cera aumenta los valores del módulo complejo, G^* , por encima de los valores propios del betún base. Esta cera aumenta la rigidez del betún. A su vez, los valores del ángulo de fase son menores que los del betún base, lo que hace que el betún sea más elástico a bajas temperaturas que el betún de referencia.

Se observa en la figura 10 que la viscosidad para todas las mezclas con la cera Fischer-Tropsch es superior a la del betún base, hasta 4,5 veces. Esta diferencia se va reduciendo según aumenta la temperatura, haciéndose casi igual a 100°C. Este resultado implica que a las temperaturas de uso del pavimento el betún aditivado con esta cera presenta una mayor viscosidad y mejores propiedades mecánicas que el betún Base. Al aumentar la temperatura por encima de los 100°C, o del punto de fusión de la cera, la viscosidad de las mezclas que lo contienen disminuyen notablemente, ello implica que se puedan utilizar menores temperaturas de mezclado y compactación.

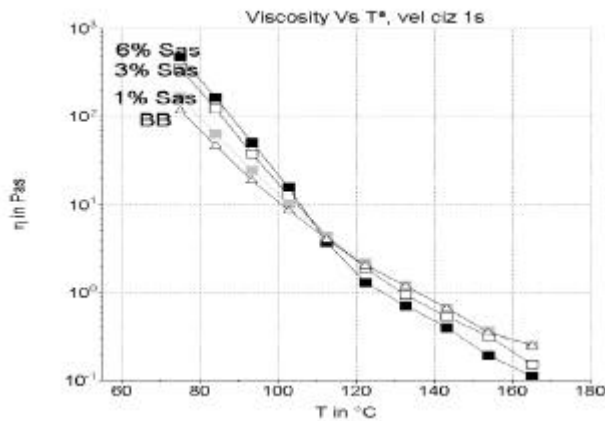


Fig. 10. Viscosidad rotacional, barrido de T^a

El análisis por ADSC de las curvas non-reversing sí muestra información útil para comprender el efecto de estas ceras sobre el betún y tratar de explicar el efecto que sobre ellos ejerce. La figura 11 recoge las curvas non-reversing para muestras de mezclas al 3% de cera Fisher-Tropsch de una muestra estabilizada durante un mes, curva superior, y la misma muestra una vez que se ha calentado hasta los 150°C (se ha borrado su historial térmico).

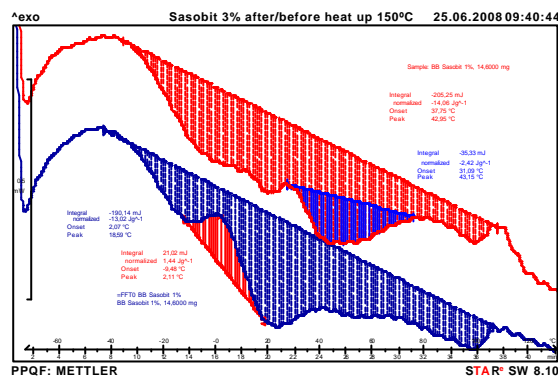


Fig. 11. Curvas non-reversing para la cera F-T al 3%.

En la gráfica, la curva non-reversing superior muestra los procesos térmicos debido a la fracción cristalizante del betún aditivado con un 3% de cera F-T, de una muestra estabilizada durante un mes. Se ve claramente que el betún presenta un fondo endotérmico, evento 1, con una entalpía de -14.06 J/g. En dicha curva no se aprecia la exoterma debida a la fracción de saturados de bajo peso molecular, segundo evento, y la exoterma de saturados de alto peso molecular, tercer evento, está solapada con la endoterma de resinas y asfaltenos, cuarto evento térmico, esta endoterma presenta una entalpía de -2.42J/g a 43,15°C. Si ahora esta misma muestra, una vez que ha sido calentada a 150°C, la volvemos a someter al mismo ciclo dinámico, observamos que, por no tener tiempo suficiente de estabilización, el fondo endotérmico ha disminuido ligeramente, 13,02 J/g; que el segundo evento térmico, cristalización de saturados de bajo peso molecular, aparece centrado a 2.11°C, y que el tercer y cuarto evento térmico han desaparecido. Se sabe que la cera F-T forma estructuras tipo lattice, o nido de abeja, en el betún, según se va enfriando el mismo, de forma que confiere una dureza añadida al betún. Según este resultado, la cera F-T tendería a formar puentes C-H/ π con las moléculas de las resinas, aromáticos y asfaltenos, con ello se provocaría que la endoterma total aumentase y por tanto el endurecimiento estérico incrementara la dureza del betún. Al calentar la muestra hasta 150°C y posterior enfriado, las moléculas de la cera F-T no pueden moverse libremente y por eso la endoterma del cuarto evento, fusión de los asfaltenos y resinas, no se desarrolla rápidamente. Por otro lado, la desaparición de la cristalización de las moléculas de saturados de bajo peso molecular, segundo evento, sugiere que la cera F-T establece algún tipo de meso fase con ellos, de forma que los obliga a precipitar haciendo aumentar la endoterma y dureza del betún. Dada la distribución de peso molecular y

los valores de los mismos para cera F-T, es fácil entender que el endurecimiento estérico de los betunes así aditivados presenten una gran dependencia del tiempo hasta lograr su total estabilización a temperatura ambiente.

A partir de ensayos empíricos se pueden resumir las siguientes características :

- Aumenta la viscosidad a temperaturas de servicio, reduciendo la penetración, aumentando el punto de reblandecimiento y el índice de penetración.
- La adición de un 3% no altera las propiedades a bajas temperaturas
- Aumenta el intervalo de plasticidad
- No altera la ductilidad.
- No altera la resistencia al envejecimiento
- Confiere algo de elasticidad al ligante
- Modifica sustancialmente la susceptibilidad térmica del ligante: aumenta la viscosidad por debajo de los 100°C y la disminuye por encima de esta temperatura
- Reduce las temperaturas de mezclado y compactación
- Mejora la resistencia a deformaciones plásticas

Ceras de Amidas de ácidos grasos (AAG)

En las medidas reológicas de nuevo se aprecia como aumenta la rigidez del ligante conforme aumentamos el porcentaje de la cera. Respecto a la viscosidad rotacional se ha encontrado una tendencia parecida al de la cera F-T, pero en este caso la caída de la viscosidad se produce a temperaturas mayores (entre 130-140°C) que coincide con el punto de fusión de esta cera.

Igual que anteriormente, las curvas non-reversing de estas mezclas muestran una información muy interesante. La figura 12 muestra las curvas non-reversing para una mezcla al 3% de cera AAG antes y después de haber sido calentadas a 150°C (es decir antes y después de borrar su historial térmico). Ambas curvas son prácticamente iguales. La cera AAG incrementa el endurecimiento estérico por segregar en mayor grado a los asfaltenos, evento 4, centrado entre 40-60°C, de forma que éstos se encuentran formando siempre una meso fase, independiente del resto de moléculas, y hace que precipiten rápidamente al ser enfriado, no necesitando tiempos de acondicionamiento largos, como se veía con la cera F-T.

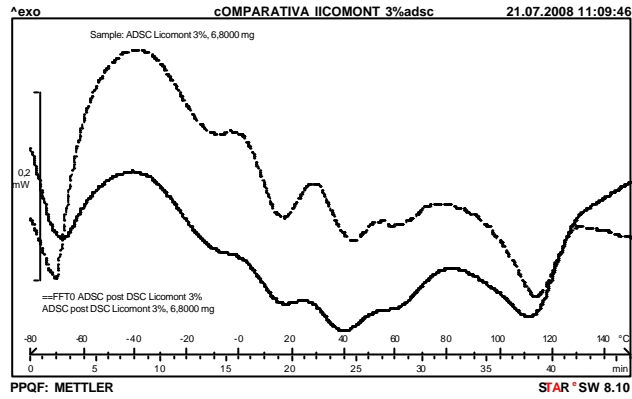


Fig. 12. Curvas non-reversing para la cera AAG al 3%.

La naturaleza química de esta cera, que posee grupos amida, debe interaccionar más fácilmente con los distintos heteroátomos de los grupos funcionales presentes en los asfaltenos, como los grupos carbonilo, cetonas, aldehídos, tiofenos, benzotiofenos, naftenobenzoditiofenos, sulfuros alquílicos, sulfuros alquílicos y sulfuros arílicos. Esta interacción química debe impedir la difusión de los asfaltenos en el betún por movimientos aleatorios de tipo Browniano.

Ceras de Polietileno

Los estudios realizados muestran que esta cera sólo aumenta el valor del módulo a concentraciones del 6%, permaneciendo el ángulo de fase siempre en valores altos para contenidos del 1 y 3%, pero más bajos a contenidos del 6%, lo que se asocia con una mayor elasticidad del betún.

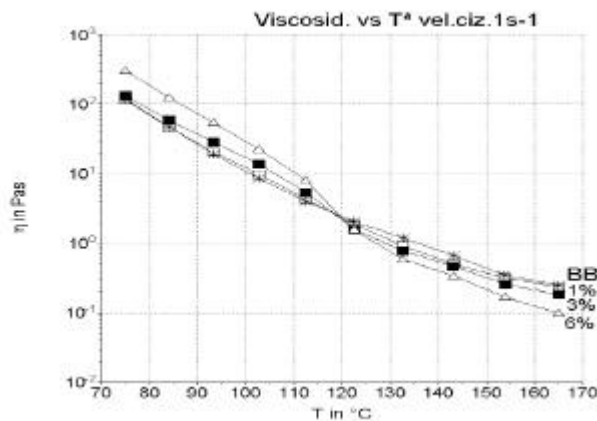
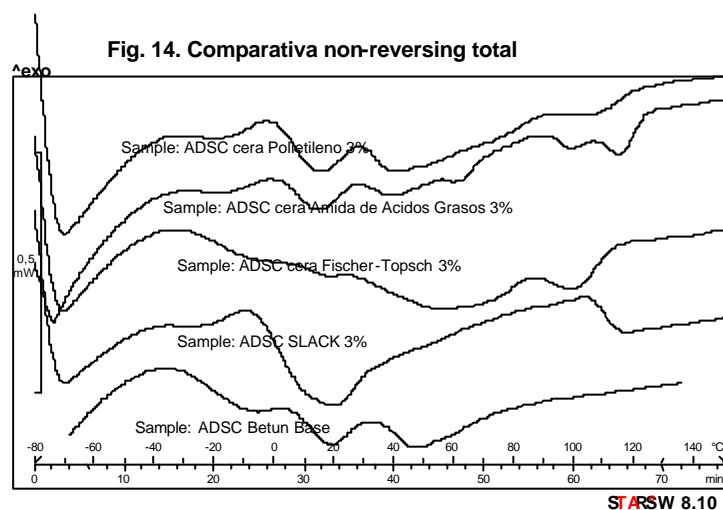


Fig. 13. Viscosidad rotacional, barrido de T^a

La figura 13 muestra la evolución de la viscosidad con la temperatura. La viscosidad de las mezclas es mayor que la del betún a bajas temperaturas, no diferenciándose mucho del betún para bajos contenidos. A partir de unos 120°C, punto de fusión de la cera de polietileno, se invierten las tendencias, y la mezcla con mayor contenido en cera W-1111 es la que presenta menor viscosidad.

Endurecimiento Estérico, Efecto de los Aditivos

En la figura 14 se recogen las curvas non-reversing para muestras de betún base y mezclas con los aditivos al 3%, que han sido estabilizadas a temperatura ambiente durante dos meses.



La curva inferior se corresponde con el betún base sin aditivar, se aprecian los cuatro eventos térmicos. Se distingue claramente la endoterma centrada a 50°C y que se corresponde con la fusión de las meso fases de asfaltenos, resinas y saturados de alto peso molecular.

La siguiente curva se corresponde con el betún modificado con cera slack. Ahora, la curva presenta un distinto perfil, aumentando la exoterma de cristalización fría y que se asocia a la cera slack. La endoterma a 50°C, que se asigna con la fusión de la mesofase de asfaltenos, desaparece en esta curva. Una posible explicación sería que la cera slack provocaría la dilución de los segmentos de saturados de alto peso molecular que son necesarios para la precipitación de las meso fases de asfaltenos y

resinas, provocando un menor grado de precipitación y por tanto menor endurecimiento del betún.

En la siguiente curva, que se corresponde para la mezcla con la cera Fischer-Tropsch al 3%, se produce el efecto contrario, ahora la endoterma a 50°C se ve reforzada y la exoterma correspondiente a la cristalización de los saturados se ve reducida. Además, el fondo endotérmico aumenta al incorporar una sustancia que presenta un alto rango de temperatura para su completa fusión, con ello se provoca un aumento de la densidad de interacciones C-H/ π y por tanto un mayor endurecimiento.

Una situación similar sería la encontrada para la cera Amida de Ácidos Grasos y la cera de polietileno. En la primera, el fondo endotérmico es incluso mayor y con un rango muy amplio, tal vez esa sea la causa de la mayor rigidez mostrada por este aditivo. Para la cera de polietileno, se observa efectos parecidos y un ligero aumento de la exoterma debida a los saturados, tal vez por la presencia de segmentos de bajo peso molecular del polietileno.

El endurecimiento del betún, con el tiempo, puede ser seguido por la variación de la deformación conseguida bajo la aplicación de una determinada carga durante 60s a una muestra que ha sido calentada previamente a 120°C y enfriada a 25°C, este ensayo es denominado comúnmente como ensayo de Creep. La deformación conseguida dependerá del tiempo transcurrido a temperatura ambiente, consiguiendo un valor asintótico entre las 16-24 h. La figura 15 recoge las curvas creep para el betún en un ensayo con 100 Pa de carga a 25°C, los tiempos de medida son similares en todos los casos, 0, 1, 2, 4, 16 y 24h.

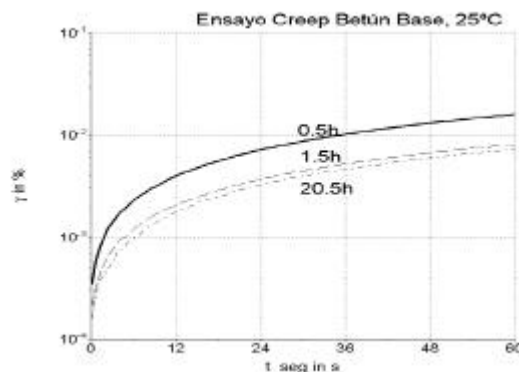


Fig. 15. Ensayo de Creep - Betún Base

También se ha realizado este ensayo para los ligantes aditivados con las distintas ceras, encontrando una dependencia con el tiempo de reposo de las muestras, donde se producen los fenómenos de endurecimiento estérico. La figura 16 muestra una comparativa de los distintos aditivos después de un reposo de 24h. Las diferencias existentes entre estas gráficas, hace pensar que el endurecimiento estérico está altamente relacionado con la fracción de asfaltenos y la compatibilidad existente entre estas fracciones y los aditivos utilizados, de forma que aquellos que sean compatibles y refuercen la endoterma correspondiente a dicha mesofase, harán aumentar la dureza del betún.

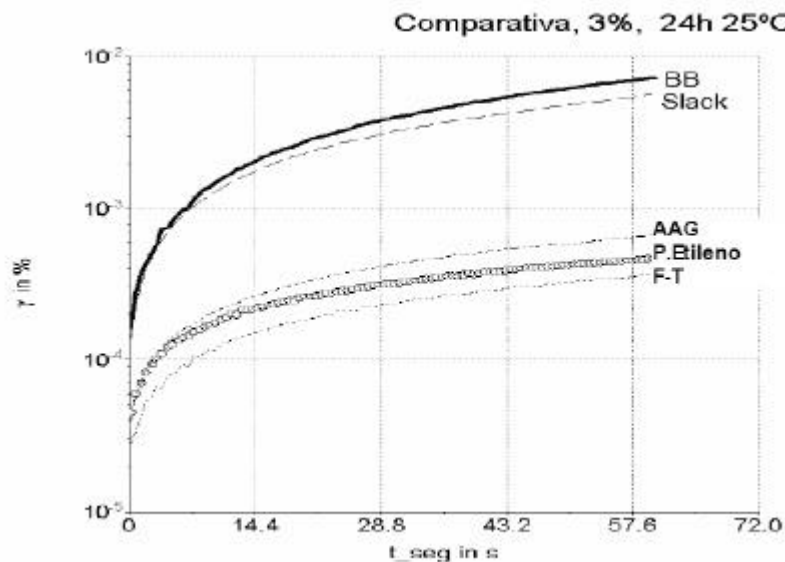


Fig. 16. Ensayo de Creep - Betún Base + aditivos

La siguiente tabla recoge los valores del parámetro SHRP a 60°C para el betún base y sus modificaciones con las distintas ceras; relacionado con este valor, también se han calculado las temperaturas máximas para las cuales $G^*/\text{sen}\delta$ es igual o mayor a 1kPa. En la misma tabla se recogen los valores de las temperaturas de Equiviscosidad EVT1 y EVT2 para dichas mezclas. Por último, se han recogido también los valores de las pendientes de las variaciones logarítmicas del módulo complejo entre 25 y 60°C a la frecuencia de 1 rad/s.

Cera	wt%	[G*]/senδ a 60°C (Pa)	max T ^a , [G*]/senδ = 1kPa (°C)	EVT 1 (°C) 0,1 rad/s	EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s	S ₂₅₋₆₀ x10 ⁻²	G* (25°C) x10 ⁵	G* (60°C) x10 ²
Sik	0	7016	71,3	52,8	53,2	-7,41	2,14	7,23
	1	9417	73,5	56,0	56,3	-	-	-
	3	4517	68,3	51,8	52,0	-7,68	2,00	6,23
	6	2055	63,7	47,0	47,5	-8,90	1,61	2,00
F-T	1	15276	75,7	60,2	60,8	-7,77	6,05	17,56
	3	26295	81,0	65,0	65,9	-7,36	9,54	37,72
	6	57067	85,1	71,9	75,2	-6,50	20,65	156,00
AAG	1	13118	74,9	59,5	60,4	-7,73	4,07	12,22
	3	32771	82,0	67,0	70,6	-6,86	9,01	51,94
	6	70162	91,5	77,9	85,7	-5,36	11,81	209,70
P.etileno	1	11176	74,5	57,7	58,4	-7,91	4,61	12,15
	3	10297	73,4	58,4	59,5	-7,12	3,95	18,76
	6	16434	74,9	64,9	67,5	-7,20	8,55	38,56

CONCLUSIONES

Se ha estudiado el comportamiento reológico y efectos de la adición de ceras de distinta naturaleza a un betún 60/70. También se han estudiado los efectos térmicos, por ADSC, de dichas mezclas. Se pueden obtener las siguientes conclusiones de los resultados obtenidos:

La magnitud y tipo del efecto ejercido sobre la reología del betún, depende del tipo y cantidad de aditivo utilizado.

La adición de la cera slack reduce la rigidez de los betunes, expresado en térmicos de factores de susceptibilidad a las deformaciones plásticas, como [G*]/senδ a 60°C, temperatura máxima, temperaturas de equiviscosidad y pendiente de módulo. Estos efectos pueden ser debidos a la diferente micro estructura del betún conseguida con la adición de la cera slack que, por los ensayos de calorimetría, parece deberse a un aumento de la fracción cristalizable de bajo peso molecular que evita o dificulta el desarrollo de las meso fases de asfaltenos y resinas, responsables del endurecimiento estérico del betún. Esta diferente ordenación interna del betún, hace que se fluidifique

el mismo, consiguiendo una reducción de la viscosidad en todo el rango de temperaturas estudiado. Los valores de pendiente de la variación del módulo hacen a estas mezclas las más sensibles a la temperatura. Luego la cera Slack serviría para reducir las temperaturas de fabricación del aglomerado, al reducir la viscosidad del ligante, pero comprometería las características de la mezcla.

La adición de cera Fischer-Tropsch proporciona betunes con una elevada rigidez. El efecto que ejerce sobre un betún 60/70, es el de aumentar la rigidez en todo el intervalo de temperaturas y frecuencias estudiado. Confiere elevadas temperaturas de equiviscosidad (EVT 1/2), y dota al betún de los mayores valores de módulo a baja frecuencia a 25 y 60°C. La explicación a estos resultados puede ser dado si se atiende a los ensayos por ADSC, en donde se aprecia que la cera Fischer-Tropsch presenta una mayor afinidad por los asfáltenos y resinas, provocando un mayor endurecimiento estérico por aumento del fondo endotérmico de las fracciones cristalizables del betún. Los ensayos de viscosidad rotacional a diferentes temperaturas, han demostrado que la viscosidad del betún, así modificado, sufre una caída de la misma alrededor del punto de fusión de la cera (100-120°C). Luego permitiría fabricar el aglomerado a menores temperaturas, mejorando incluso las características mecánicas de las mezclas.

La cera Amida de ácidos grasos proporciona los mismos efectos que los ya descritos para la cera F-T, si bien se muestra como la cera que imparte mayor rigidez según parámetro SHRP pero no así según el estudio de las pendientes y módulos a 25 y 60°C, en donde la cera F-T consigue los mayores valores. Las temperaturas de equiviscosidad son similares a las conseguidas para la cera F-T. El efecto de esta cera sobre la viscosidad rotacional del betún es el mismo que el descrito para la cera F-T, pero la disminución se produce a una mayor temperatura, 10°C más, debido al mayor punto de fusión de dicha cera. La modificación ejercida sobre la micro estructura del betún, y por tanto sobre el endurecimiento estérico, es similar a la cera F-T. Luego permitiría fabricar el aglomerado a menores temperaturas, mejorando incluso las características mecánicas de las mezclas, aunque no permitiría reducir tanto la temperatura como la cera anterior.

La utilización de la cera de polietileno, de composición similar a la de la cera F-T, produce efectos parejos a las anteriores ceras, si bien los valores de módulo y temperatura son sensiblemente menores. Los cambios micro estructurales conferidos al betún son más parecidos a la cera AAG que a la cera F-T debido al mayor rango de fusión de la cera. Los cambios conferidos en la viscosidad rotacional del betún son también similares.

El estudio del endurecimiento estérico de los betunes modificados, por medio de ensayos ADSC y ensayos reológicos, revela los efectos que, sobre la micro estructura del betún ejercen estos aditivos, y la intensidad de los mismos sobre el grado de endurecimiento final conseguido y la velocidad a la que se produce el mismo.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Warm-Mix Asphalt: European Practice.
- [2] H. U. Bahia, D. A. Anderos "Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binder"
- [3] Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220-high and medium performance. Y. Edwards; U. Isacsson
- [4] Kim Jenkins, Rheological characterisation of some (polymer modified) bitumen and bitumen-Filler system at compactation and in service temperatures.
- [5] Fritz Soergel, Cornelia Küchenmeister, Rheological characterization of asphalt binders, Thermo Fisher Scientific
- [6] Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen. A, Pérez-Lepe, F.J. Martínez-Boza, C. Gallegos, O. González, M.E. Muñoz, A. Santamaría
- [7] H. Soenen; J. De Visscher; P. Redelius. Rheological Acta (2006)
- [8] Lu, X.; Isacsson, U. Const. Build. Mater. 2000
- [9] Brown, A.B.; Sparks, J.W.; Smith, F.M. Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol. 1957
- [10] J-F. Masson, G.M. Polomark. Energy & Fuels 2002

AGRADECIMIENTOS

La realización del Proyecto Fénix (www.proyectozenix.es) ha sido posible gracias a la contribución financiera del Centro para el Desarrollo Tecnológico e Industrial (CDTI) dentro del marco del programa Ingenio 2010 y, más concretamente, a través del Programa CENIT. Las empresas y centros de investigación que participan en el Proyecto desean mostrar su gratitud por dicha contribución.

Los autores quieren agradecer a todas las organizaciones y empresas participantes del Proyecto Fénix: Centro de Investigación Elpidio Sánchez Marcos (CIESM) , Centro Zaragoza, Construcciones y Obras Llorente (Collosa), Ditecpesa, Asfaltos y Construcciones Elsan, Intrame, Pavasal, Repsol YPF, Sacyr, Serviá Cantó, Sorigué, CARTIF, CEDEX, CIDAUT, CSIC (IIQAB), GIASA, Intromac, Labein, Universidad de Alcalá de Henares, Universidad Carlos III de Madrid, Universidad de Castilla La Mancha, Universidad de Huelva, Universidad de Cantabria, Universidad Politécnica de Cataluña, Universidad Politécnica de Madrid, y a sus numerosos colaboradores cuya capacidad de trabajo y eficacia están permitiendo el desarrollo de este Proyecto en un ambiente de cooperación.

