

STUDY OF ADDITIVES TO REDUCE THE VISCOSITY OF THE BINDER AT HIGH TEMPERATURES

Paper No
579

Authors

Name	E-mail	Institution	Country
REDONDO Santiago Gil author)(speaker)	(main sgil.ditecpesa@ferrovial.es	Ditecpesa	Spain
AMOR JosÃ© Ignacio		Universidad de AlcalÃ¡	Spain
FELIPO JesÃ©s		Pavasal	Spain
COSTA AndrÃ©s		Asfaltos y Construcciones Elsan	Spain
CORTÃ©S Christian		ServiÃ¡ CantÃ¡³	Spain
PÃ¡EZ Antonio		Repsol	
VALOR Fernando		CIESM	Spain
POTTI Juan JosÃ©		Coordinador Proyecto FÃ©nix	

[Categories]

3.2 Energy and Resources Saving: applications

Keywords

Presentation type : Oral

Contact : sgil.ditecpesa@ferrovial.es

Submission date : 2010-04-20 18:00:58

Jury validation date : 2010-03-17 11:57:00

STUDY OF ADDITIVES TO REDUCE THE VISCOSITY OF THE BINDER AT HIGH TEMPERATURES

Autors: Santiago Gil Redondo (Ditecpesa, Spain)
 JosÃ© Ignacio Amor (Universidad de AlcalÃ¡, Spain)
 JesÃ©s Felipe (Pavasal , Spain)
 AndrÃ©s Costa (Asfaltos y Construcciones Elsan, Spain)
 Christian CortÃ©s (ServiÃ¡ CantÃ³ , Spain)
 Antonio PÃ¡ez (Repsol, Spain)
 Fernando Valor (CIESM, Spain)
 Juan JosÃ© Potti (Coordinador Proyecto FÃ©nix, Spain)

ABSTRACT

The trend of road construction sector is to reduce manufacturing temperatures, widespread and compaction of asphalt mixtures in order to reach environmental, social and economic benefits. One way to reach this aim is the use of waxes. These substances modify the rheological properties of bitumen giving a lower viscosity at high temperatures (from 100-120 ° C depending on the type of wax). 180 cP (mPa.s) is considered an appropriate viscosity for asphalt mixtures manufacture. With the addition of waxes is achieved by reaching this viscosity at lower temperatures (around 20 or 30 °C less than a conventional binder).

Effects of commercial additives on the thermal and viscoelastic properties of bitumen have been studied, in order to understand the interactions generated between the additives and different fractions of bitumen, and the effect that such interactions have on the properties of bitumen. It is very important to verify that the addition of these additives not only reduces the viscosity of the binder at high temperatures but also the mechanical properties are not negatively affected.

We have studied Fischer-Tropsch waxes, fatty acid derivatives (N, N'-ethylene bis stearamide), polyethylene waxes, paraffin waxes "slack" of low molecular weight. All these substances are suitable for reducing the viscosity of bitumen at temperatures of mixing and compaction of the agglomerate.

The chemical interactions that produce this type of bitumen additives have been studied using the technique MDSC/DSC "Modulated Differential Scanning Calorimetry". Using this technique it is possible to determine physical and chemical phenomena that happen in the bitumen when it is subjected to heating or cooling. That is: glass transition temperatures, fusion, crystallization, break, oxidation, etc... Also, you can study how the different molecules of bitumen are ordered over a period of time.

On the other hand it has evaluated the viscoelastic properties using the technique RSD "Dynamic Shear Rheometer". With this technique we can assess the viscoelastic properties of the binder at different temperatures, times and shear efforts.

Finally, we have tried to link the thermograms obtained by DSC technique with the rheological properties obtained with the DSR technique.

1. INTRODUCTION

WMA (Warm Mix Asphalt) are a group of technologies that allow to reduce manufacturing temperatures and casting of the agglomerate. Such technology provides several benefits [1]:

- Reduction of emissions: lower temperatures reduces exponentially emissions of polluting gases. There is evidence that fall between 30-40% the amount of CO₂ and SO₂; about 50% the amount of volatile organic compounds (VOC); between 10-30% CO and 60-70% NO_x.
- Reduction of fuel: Reducing the temperature also greatly reduces the energy consumption of the plants. Savings are estimated between 11 and 35%.
- Benefits: This kind of technology allows working at lower room temperature, longer distances plant-spread and lower energy compaction.
- Reduction of exposure of workers: it significantly reduces the emission of fumes and polycyclic aromatic hydrocarbons to which workers are exposed. This reduction is between 30-50%.

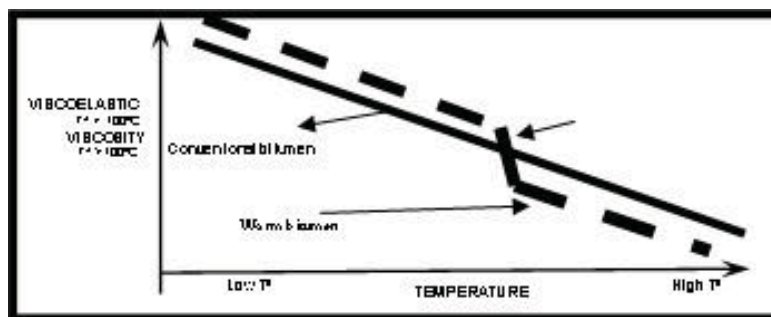


Figure 1. Concept of binder for warm bitumen mixtures

One way to get reduce manufacturing temperatures and extended the agglomerate is the use of lower viscosity binders at high temperatures by the use of additives such waxes.

The ideal mix of bitumen and aggregates for making the agglomerate, occurs when the viscosity of bitumen is next to 180 cP (mPa.s) (Bahia et Anderson, 1993);

This value for conventional bitumen is reached at 170 °C approximately. The main objective is to reduce the temperature at which the binder reaches 180cP. A way to get this effect is by chemical interaction with an additive added to the bitumen, moreover, the addition of this component should not reduce the viscosity at low temperatures (Figure 1).

Each additive modifies the curve of viscosity vs. temperature in a particular way. The difficulty is getting lower the viscosity at high temperatures without lowering it at low temperatures so the mixture resistance against plastic deformations is not disturbed. In the present work, we have studied the effect of the addition of additives, as waxes, in the thermal and rheological properties of bitumen, trying to evaluate the chemical interactions produced and how these interactions change their physical properties.

2. ADDITIVES STUDIED

- Slack Wax: slack waxes are products that have freezing points close to 41/42 °C, are formed in 90% for n-alkanes chains with carbon numbers ranging between 19 and 36. Their melting points are normally between 50-70 °C when are isolated and when they are incorporated in the bitumen melting points decrease about 20 °C.
- Fischer-Tropsch: They are not paraffin wax, 100% synthetic, derived from natural gas and water. They are formed by aliphatic hydrocarbon chains (C40-C120), with melting points between 90-114 °C.
- Amides of fatty acids: They are not paraffin wax, partially synthetic. They have a melting point near 130 °C. They contained hydrocarbon chains with 16 carbon atoms linked by made groups. The molecular weight is 578 g/mol, which is relatively low compared with the Fischer-Tropsch waxes.
- Polyethylene Waxes: They are 100% synthetic waxes with melting points between 110-130 °C. This polyethylene wax is used as a lubricant for rubber and plastics, masterbatches, hot-melts and for the coating of paper, but it is not known its application as a modifier of bitumen.

3. EXPERIMENTAL METHODS

The main techniques used in this study were the Dynamic Shear Rheometer (DSR) and differential scanning calorimetry (DSC).



Figure 2. DSC and DSR equipment

The main viscoelastic parameters obtained from a DSR equipment are the complex modulus $|G^*|$, and the phase angle, δ . $|G^*|$ is defined as the ratio between maximum deformation and maximum effort. It is a measure of the total resistance to deformation of the bitumen when the bitumen is subjected to shear stress. The phase angle, δ , is a measure of the degree of viscoelasticity of the material. The thermal analysis was carried out by MDSC and DSC calorimetry on a Mettler Toledo differential scanning. The mixtures were heated from -80 °C to 150 °C to 5 °C/min., with a modulation time of 60s. The total curve obtained was separated into reversing and non-reversing curves for further analysis. Bitumen is oligomeric material which microstructure has a strong dependence of the time, changing its viscoelastic properties. Once the bitumen is heated until complete fusion, it is allowed to cool. Bitumen hardens over time. The physical hardening needs between 1 and 2 days, at -15 and -35 °C (Lu et Isaccson, 2000). In this region is the glass transition temperature (Tg) of the bitumen. The steric hardening (Brown et al, 1957), which normally happens at room temperature, takes days or even weeks to complete it. Figure 3 shows the typical DSC curve for 60/70 bitumen stirred at 165 °C for 30 minutes.

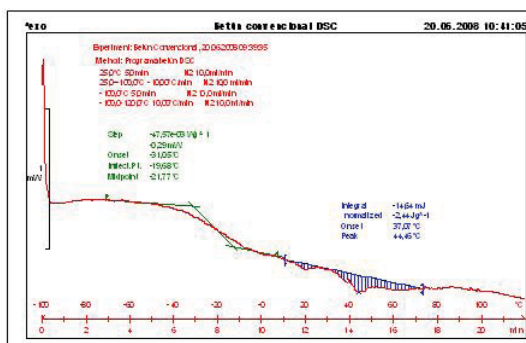


Figure 3. DSC Bitumen 60/70

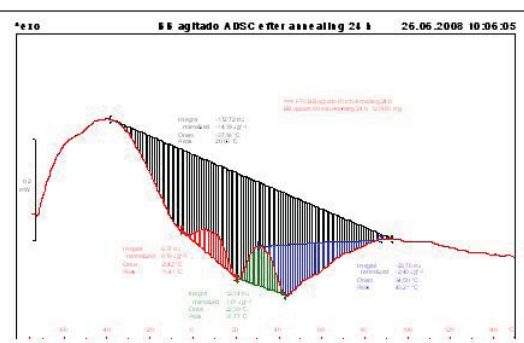


Figure 4. ADSC non-reversing B 60/70

When you apply to the thermal study of the bitumen DSC or MDSC techniques, the “deconvolution” of curve obtained allows obtain two curves. One of this, reversing heat flow curve registers reversible transitions or those that can be brought to equilibrium during the period of a modulated temperature signal, such as Tg’s and non reversing heat flow curve such as crystallizations, fusions, reactions...Figure 4 shows non reversing heat flow curve for bitumen 60/70. In this thermogram we can observe 4 events corresponding to molecular rearrangements that happen in the bitumen matrix.

4. RESULTS

Slack wax

Rheological test shows that the complex modulus values for the bitumen with slack wax as additive has lower values throughout the temperature range and a larger phase angle, indicating a lower elasticity compared to the base bitumen. This supposes negative effects on the bitumen. Figure 5 shows the curves of viscosity in the rotational test at different temperatures. It is clearly seen that the viscosity decreases with increasing added amount of slack wax.

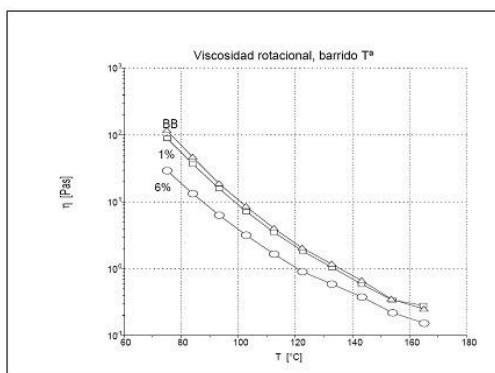


Figure 5. Viscosity bitumen-slack wax

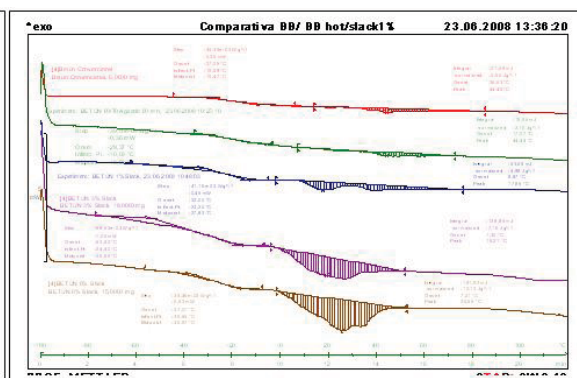


Figure 6. DSC bitumen-slack wax

The decrease in viscosity occurs throughout the temperature range thereby compromising the resistance to plastic deformation of this additive.

Figure 6 shows the DSC thermogram for the mixtures with slack wax at 1, 3 and 6% and its comparison the thermogram of the original bitumen and original bitumen stirred. Also you can see the presence of a glass transition and endothermic background corresponding to the crystalline fractions.

Fischer-Tropsch (F-T) wax

In contrast to slack wax, this wax increases the values of complex modulus G^* , above the values of the base bitumen. This was increases the stiffness of bitumen. Moreover, the phase angle values are lower than the base bitumen, so the bitumen is more elastic at lower temperatures than the reference bitumen.

Figure 7 shows that the viscosity for all mixtures with the Fischer-Tropsch wax is higher than the base bitumen (up to 4.5 times). This difference is reduced with increasing temperature, becoming almost to 100 °C. That result indicates that at the temperatures of use of the pavement, the bitumen with this wax as additive has a higher viscosity and better mechanical properties than the base bitumen. As the temperature rises above 100 °C, or the melting point of the wax, the viscosity of these mixtures substantially decreases. This implies that lower temperatures can be used for mixing and compaction.

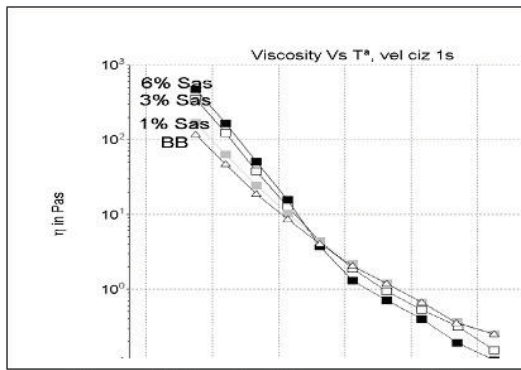


Figure 7. Viscosity bitumen-wax FT

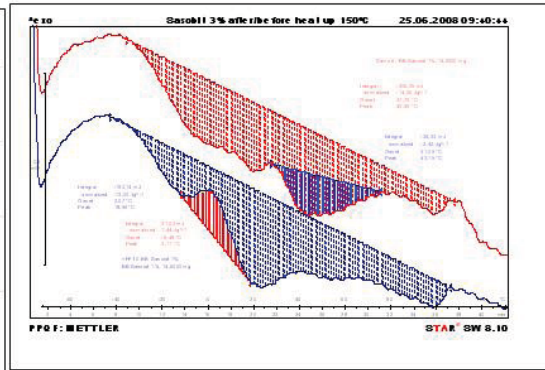


Figure 8. ADSC bitumen-wax FT

The analysis of non-reversing heat-flow curve gives us useful information to understand the effect of these waxes into the bitumen. Figure 8 shows non-reversing heat-flow curves for samples with 3% of wax stabilized for a month (upper curve) and the same sample after being heated to 150 °C (its thermal history has been cleared).

The upper curve shows the thermal processes due to the crystallized fraction of bitumen with 3% of FT wax stabilized for a month. It is clear that the bitumen has endothermic background, event 1, with an enthalpy of -14.06 J/g. In this curve is not observed the exotherm due to saturated fraction of low molecular weight, event 2. The exotherm of the saturated fraction of high molecular weight, event 3, is overlap with the endotherm of resins and asphaltenes, event 4. This endotherm has an enthalpy of -2.42 J/g at 34.15 °C. If now this same sample, once it has been heated to 150 °C, re-submitted the same dynamic cycle, we can observe that, by not having enough time to stabilization, the endothermic background decreases slightly, 13.02 J/g. Event 2 is centred at 2.11 °C and events 3 and 4 have disappeared.

Fatty acids amides waxes (AAG)

In the rheological measurements, it is possible to see as the stiffness of the binder increases with increasing the percentage of wax. The rotational viscosity has a similar trend to the FT wax, but in this case the drop in viscosity occurs at higher temperatures (between 130-140 °C), agree with the melting point of this wax. Figure 9 shows non-reversing heat-flow curves for a mixture with 3% AAG wax before and after being heated at 150 °C (before and after to clear the thermal history).

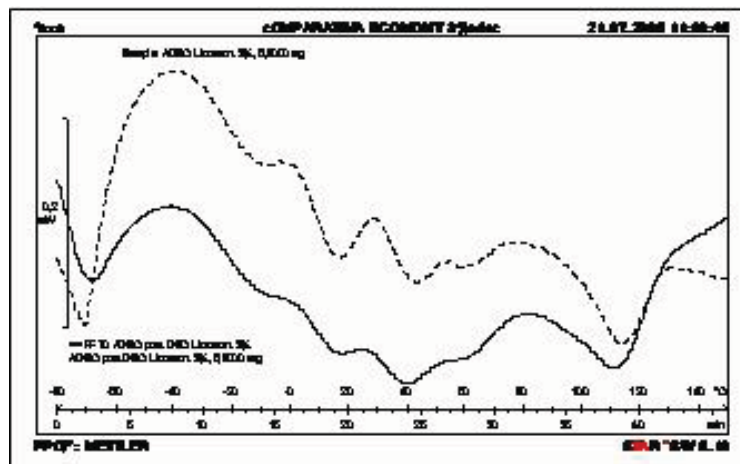


Figure 9. Non-reversing heat-flow curve for AAG 3%

Both curves are practically identical. AAG wax increases the steric hardening to segregate most to asphaltenes, event 4, centered between 40-60 °C so they are always forming a meso phase independent of other molecules. The precipitation occurs quickly when they are cooled. It requires no long preparation times.

Polyethylene waxes

Studies show that this wax only increases the value of the modulus at concentrations of 6%, remaining always the phase angle in high values for contents of 1 and 3%, but lower in content of 6% which is associated with greater elasticity of bitumen.

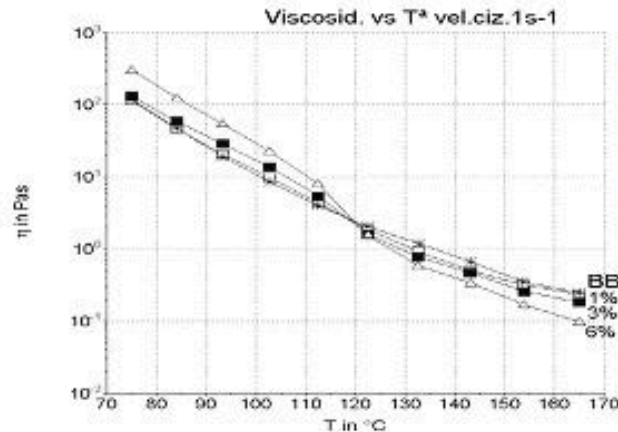


Figure 10. Viscosity bitumen-polyethylene wax

Figure 10 shows the evolution of viscosity with temperature. The viscosity of the mixture is greater than the bitumen at low temperatures. It is not very different to the bitumen for low content. From about 120 °C, melting point of polyethylene wax, the trends are reversed, and the mixture with higher content of wax W-1111 has lower viscosity.

Figure 10. Viscosity bitumen-polyethylene wax

Steric hardening. Effect of additives

Figure 11 shows non-reversing heat-flow curves for samples of base bitumen and mixtures with 3% of additives stabilize at room temperature for two month.

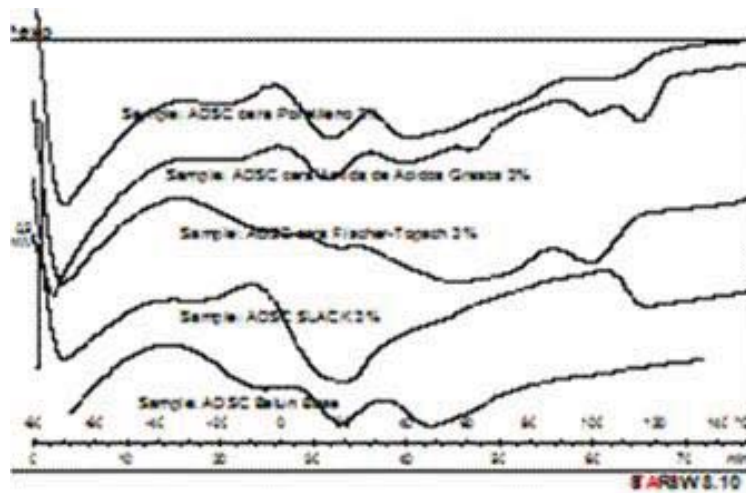


Figure 11. Comparative ADSC of the different additives studied

Lower curve corresponds to the base bitumen without additive. We can see four thermal events. It is clearly distinguished the endotherm centred at 50 °C, which corresponds to the fusion of the meso phase of asphaltenes, resins and high molecular weight saturated.

The next curve corresponds to the modified bitumen with slack wax. Now, the curve presents a different profile, increasing the exothermic of cold crystallization which is associated with the slack wax. The endotherm at 50 °C, which corresponds with the fusion of the meso phase of asphaltenes, disappears in this curve. One possible explanation is that the slack wax produces the dilution of the high molecular weight saturated segments necessary for the precipitation of the meso phases of asphaltenes and resins resulting in less hardening of bitumen.

In the next curve, which corresponds to the mixture with the Fischer-Tropsch wax 3%, the effect is the opposite. Now the

endotherm at 50 °C is enhanced and the corresponding exothermic crystallization of saturates is reduced. Moreover, the endothermic background increases by incorporating a substance which has a high temperature range for complete fusion. This would cause an increase in the density of interactions C-H and therefore a greater hardening. Similar situation would be found for the fatty acid amides wax and polyethylene wax. In the first one, the endothermic background is even more endothermic and with a wide range. Perhaps that is the cause of the greater stiffness exhibited by this additive. For the polyethylene wax, similar effects were observed and a slight increase of the exotherm due the saturated, perhaps by the presence of segments of low molecular weight of polyethylene. The hardening of the bitumen, over time, may be followed by the variation of the deformation obtained by the application of a particular load for 60s to a sample which has been preheated to 120 °C and cooled to 25 °C. This test is normally known as test Creep. The strain obtained depends on the time at room temperature, getting an asymptotic value between 16-24h. Figure 12 shows the creep curves for the bitumen in an assay with 100Pa at 25 °C. The measurement times are similar in all cases, 0, 1, 2, 4, 16 and 24h.

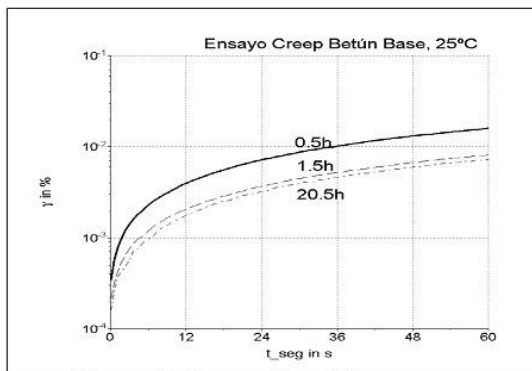


Figure 12. Creep of base bitumen

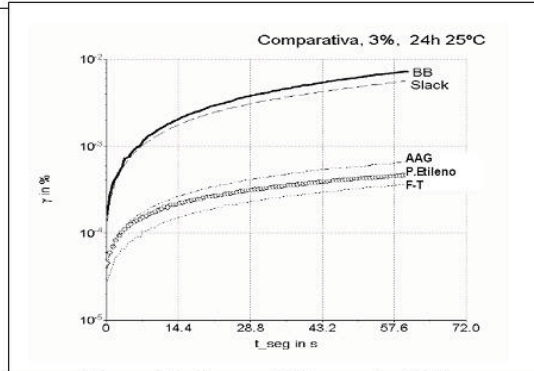


Figure 13. Creep of bitumen+additives

Also this test has been performed with bitumen with different additives, finding dependence with the rest time of the samples, producing steric hardening phenomenon.

Figure 13 shows a comparison of several additives after 24 h rest. The difference in these curves suggests that the steric hardening is highly correlated with the fraction of asphaltenes and the compatibility between these fractions and the additives used. So the compatible additives intensify the endotherm corresponding to the meso phase and increase the hardness of the bitumen. The following table shows the SHRP parameter values at 60 °C for the base bitumen and its modifications with different waxes. We have also calculated the maximum temperatures for which $G^*/\sin \delta$ is similar or greater than 1KPa. The same table shows the values of the temperatures of "equiviscosity" EVT1 and EVT2 for those mixtures. Finally, we have collected the values for the slopes of the logarithmic variation of complex modulus between 25 and 60 °C at frequency of 1 rad/s.

wax	wt%	$[G^*]_{\sin \delta}$ a max 60°C (Pa)	T^* , $[G^*]_{\sin \delta} =$ 1kPa (°C)	EVT 1 (°C) 0,1 rad/s	EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s	S_{25-60} $\times 10^{-2}$	G^* (25°C) $\times 10^5$	G^* (60°C) $\times 10^2$
Slk	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.ethyl	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

5. CONCLUSIONS

We have studied the rheological behaviour and the effects of the addition of different waxes to the bitumen 60/70. Also, we

have studied thermal effects, by ADSC, of these mixtures. Following conclusions can be drawn from these results:

The type and proportion of effect on the rheology of the bitumen depends on the additive used (type and amount). The addition of slack wax reduces the stiffness of bitumen, expressed in thermal of susceptibility factors to plastic deformation, as $[G^*]/\sin \phi$ at 60°C, maximum temperature, equiviscosity temperature and module slope. These effects may be due to the different microstructure of bitumen acquired with the addition of slack wax. By calorimetry tests this effect seems to be due to an increase in the low molecular weight crystallisable fraction. This prevents or avoids the development of meso phases of asphaltenes and resins responsible for steric hardening of bitumen. This different internal organization of the bitumen causes a reduction in viscosity throughout the temperature range studied. The slope values of the variation of the module do to these mixtures the most sensible to the temperature. Then, slack wax helps to reduce manufacturing temperatures of agglomerate, reducing the viscosity of the binder but compromise the characteristics of the mixture.

The addition of Fischer-Tropsch wax provides high stiffness bitumen. On a bitumen 60/70, this wax increases the stiffness over the whole range of temperatures and frequencies studied. Also it provides high temperatures of equiviscosity (EVT $\frac{1}{2}$) and gives to the bitumen the highest values of modulus at low frequency at 25 and 60 °C. Analyzing ADSC test, we can say that Fischer-Tropsch wax has a higher affinity for the asphaltenes and resins, causing a higher steric hardening by increasing of endothermic background of the crystallisable fractions of bitumen. Rotational viscosity test at different temperatures has shown that the viscosity of bitumen modified with this wax decreases around the melting point of this (100-120 °C). This would allow manufacture the agglomerate at lower temperatures, improving the mechanical characteristics of mixtures.

Fatty acids amides wax provides the same effects that FT waxes. This wax supply higher stiffness according to SHRP parameter but not in accordance with the study of the slopes and modules at 25 and 60 °C. Equiviscosity temperatures are similar to the FT wax. The effect of this wax on the rotational viscosity of bitumen is the same that the FT wax but decrease occurs at a higher temperatures, (10 °C more), due to the higher melting point of this wax. The change in the microstructure of bitumen, and therefore in the steric hardening, is similar to the FT wax. This would allow to manufacture the agglomerate at lower temperatures, improving the mechanical properties of the mixtures, although it would reduce less the temperature than FT wax.

The use of polyethylene wax, similar in composition to the FT wax, provides similar effects that others waxes, although the values of modulus and temperatures are slightly lower. The changes in the microstructure of bitumen are more like AAG wax than FT wax due to the higher melting range of the wax. Changes on the rotational viscosity of the bitumen are also similar.

Study of steric hardening of modified bitumen by MDSC and rheological test shows the effects of additives on the microstructure of the bitumen and their intensity of the final hardness and speed in these effects occur.

6. ACKNOWLEDGMENTS

The development of the Phoenix Project (www.proyectofenix.es) has been made possible by financial assistance from the Center for Development of Industrial Technology (CDTI) within the Ingenio 2010 program and, more specifically, through the CENIT program. The companies and research centers involved in the project want to show their gratitude for this contribution.

Authors wish to thank all organizations and companies participating in the Phoenix Project: Research Center Elpidio Sanchez Marcos (CIESM), Centro Zaragoza, Construcciones y Obras Llorente (Collosa), Ditecpesa, Asphalt and Construction Elsan, Intrame, Payasal, Repsol YPF, Sacyr, Servia Cantó, Sorigué, CARTIF, CEDEX, CIDAUT, CSIC (IIQAB) GIASA, INTROMAC, Labein, Universidad de Alcalá, Universidad Carlos III de Madrid, Universidad de Castilla la Mancha, Universidad de Huelva, Universidad de Cantabria, Universitat Politècnica de Catalunya, Universidad Politècnica de Madrid, and their many collaborators whose work capacity and efficiency are allowing the development of this project in a cooperative environment.

7. REFERENCES

- [1] Warm-Mix Asphalt: European Practice (2008). Federal Highway Administration
- [2] H. U. Bahia, D. A. Anderson "Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binder" J Assoc Asphalt Paving Technol 62 (1993), pp. 93-129.
- [3] Lu, X.; Isacsson, U. Const. Build. Mater. 2000
- [4] Brown, A.B.; Sparks, J.W.; Smith, F.M. Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol. 1957

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

Resumen

La tendencia del sector de construcción de carreteras es reducir las temperaturas de fabricación, extendido y compactación de las mezclas asfálticas, con el fin de alcanzar beneficios medioambientales, sociales y económicos. Una vía para alcanzar este fin es el empleo de ceras. Este tipo de sustancia modifica las propiedades reológicas del betún confiriéndole una menor viscosidad a altas temperaturas (a partir de 100-120°C según el tipo de cera). 180 cP (mPa.s) se considera una viscosidad adecuada para la fabricación de mezclas asfálticas. Con la adición de ceras se consigue alcanzar este valor de viscosidad a temperaturas más bajas (unos 20 ó 30 °C menos que para un ligante convencional).

Se han estudiado los efectos que aditivos comerciales ejercen sobre las propiedades viscoelásticas y térmicas del betún, para comprender las interacciones que se establecen entre los aditivos y las distintas fracciones del betún, así como el efecto que dichas interacciones ejercen sobre las propiedades del mismo. Es muy importante comprobar que la adición de estos aditivos no sólo disminuye la viscosidad del ligante a altas temperaturas sino que además las propiedades mecánicas no se ven afectadas negativamente.

Se han estudiado ceras Fischer-Tropsch, derivados de ácidos grasos tipo N, N'-bisetilénesteramida, ceras de polietileno, y ceras parafínicas "slack" de bajo peso molecular. Todas estas sustancias son adecuadas para reducir la viscosidad del betún a temperaturas de mezcla y compactación del aglomerado.

Las interacciones químicas que producen este tipo de aditivos con los betunes se han estudiado mediante la técnica ADSC/DSC "Calorimetría Diferencial de Barrido modulable". Empleando este dispositivo se pueden determinar fenómenos físico-químicos que se producen en el betún cuando es sometido a un calentamiento o enfriamiento. Es decir: temperaturas de transición vítrea, fusiones, cristalizaciones, desintegraciones, oxidaciones, etc. También se puede estudiar cómo se ordenan las distintas moléculas del betún durante un periodo de tiempo.

Por otro lado se ha evaluado las características viscoelásticas mediante la técnica DSR "Reómetro de Corte Dinámico". Con esta técnica se pueden evaluar las propiedades visco-elásticas del ligante a distintas temperaturas, tiempo y esfuerzos cortantes.

Por último, se ha tratado de relacionar los termogramas obtenidos mediante la técnica DSC con las propiedades reológicas obtenidas con la técnica DSR.

1. INTRODUCCION

Las mezclas semicalientes (cuya denominación en inglés es 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 diversos 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 CO₂ y SO₂; 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.

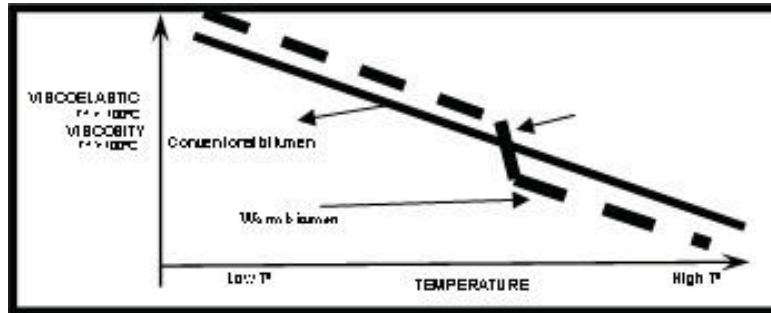


Figura 1. Concepto de ligante para mezclas bituminosas semicalientes

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) (Bahia et Anderson, 1993); 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).

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.

2. ADITIVOS ESTUDIADOS

- Ceras Slack: Las ceras slack son productos que presentan puntos de congelación próximos a los 41/42°C, están constituidos en un 90% por cadenas de n-alcános con un número de carbonos que varía entre 19 y 36. Sus puntos de fusión se encuentran normalmente entre los 50-70°C cuando están aisladas y cuando están incorporadas en el betún los puntos de fusión de éste 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.

3. 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).



Figura 2. Equipos DSC y DSR

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 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. 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 (Lu et Isaccson, 2000) que es la región en la cual se encuentra la temperatura de transición vítrea (T_g) de los betunes. El endurecimiento estérico (Brown et al, 1957)], que ocurre normalmente a temperatura ambiente, necesita días o incluso semanas para desarrollarse completamente. La Figura 3 recoge el termograma por DSC de un betún 60/70 agitado a 165°C durante treinta minutos.

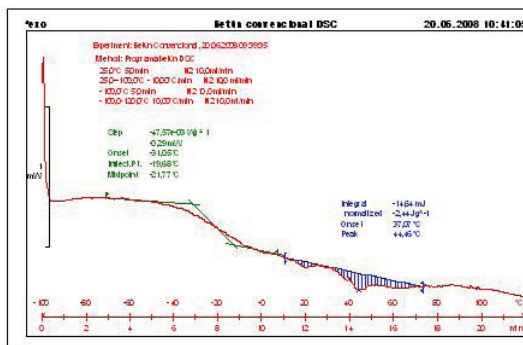


Figure 3. DSC Bitumen 60/70

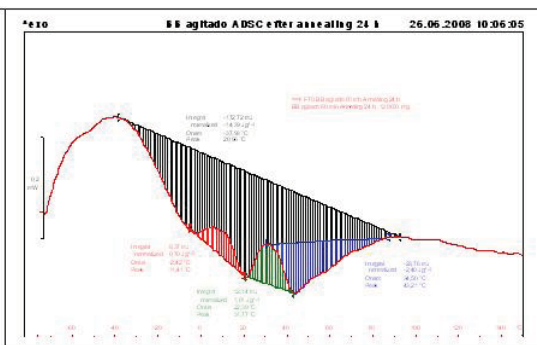


Figure 4. ADSC non-reversing B 60/70

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 T_g 's, de las no-reversibles, como cristalizaciones, fusiones, reacciones. La Figura 4 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.

4. 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. Esto se traduce en efectos negativos en el betún. La Figura 5 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

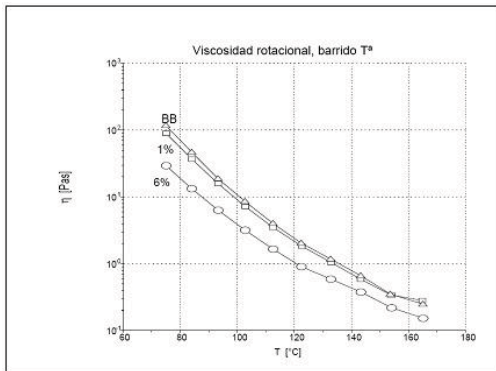


Figure 5. Viscosity bitumen-slack wax

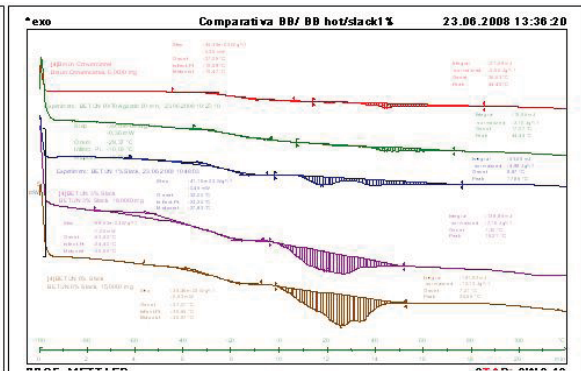


Figure 6. DSC bitumen-slack wax

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. La Figura 6 muestra el termograma por DSC de las mezclas con cera slack al 1, 3 y 6 %, y su comparativa con los termogramas 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.

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 de referencia.

Se observa en la Figura 7 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.

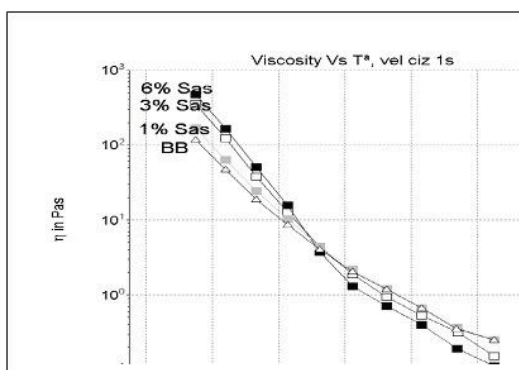


Figure 7. Viscosity bitumen-wax FT

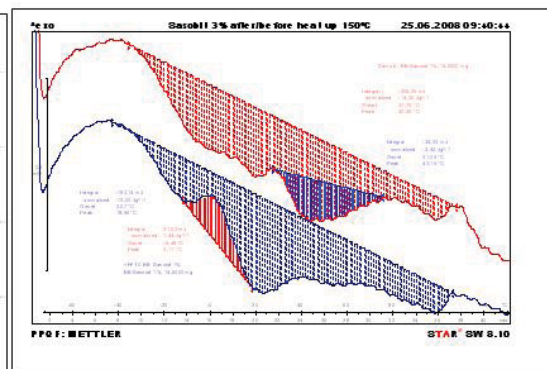


Figure 8. ADSC bitumen-wax FT

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 8 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).

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 -2.42 J/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.

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 9 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 segregarse 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.

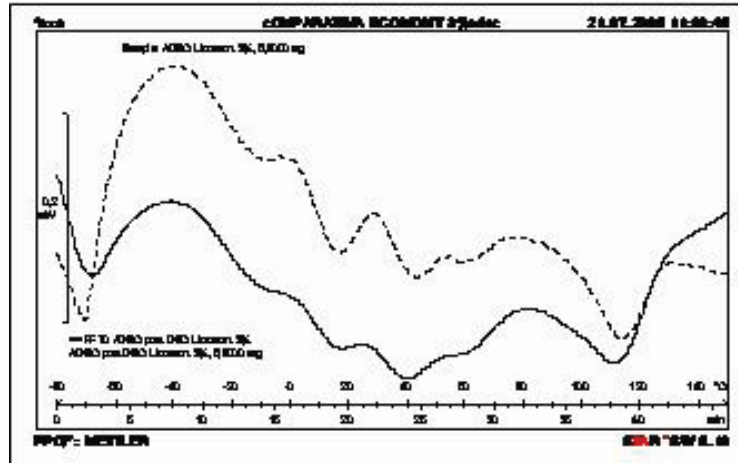


Figura 9. Curvas non-reversing para la cera AAG al 3%.

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.

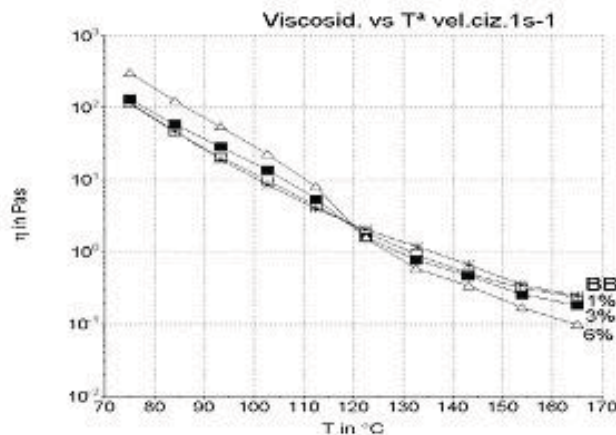


Figura 10. Viscosidad betún-cera polietileno

La Figura 10 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 11 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.

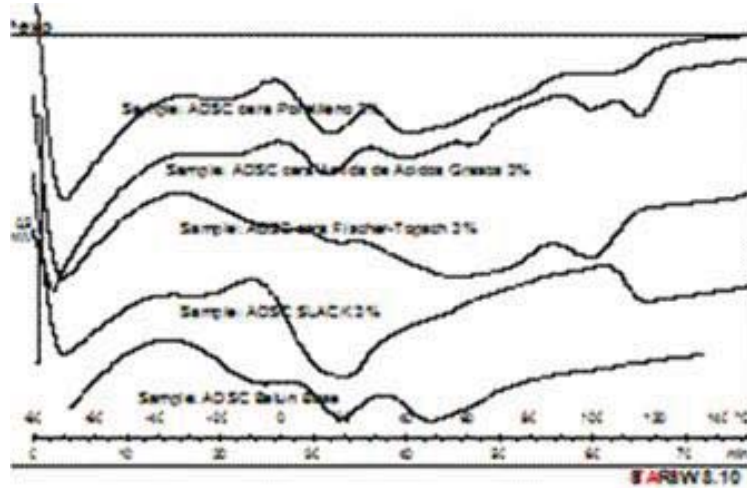


Figura 11. ADSC comparativo de los diversos aditivos estudiados

La curva inferior se corresponde con el betún base sin aditar, 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/□ 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 12 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.

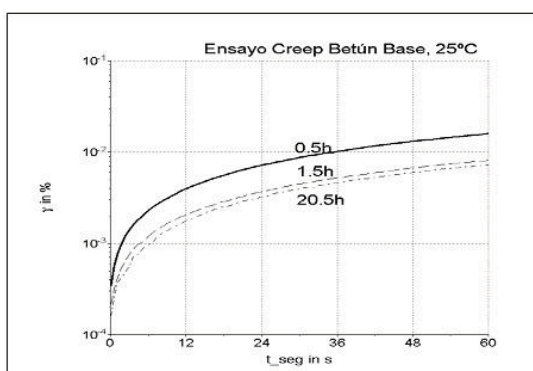


Figure 12. Creep of base bitumen

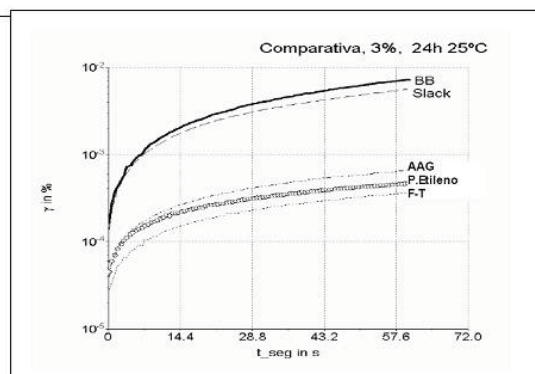


Figure 13. Creep of bitumen+additives

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 13 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.

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.

wax	wt%	$[G^*]/\text{sen} \delta$ a 60°C (Pa)	max T°, $[G^*]/\text{sen} \delta = 1\text{kPa}$ (°C)	EVT 1 (°C) 0,1 rad/s	EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s	$S_{25-60} \times 10^2$	$G^* (25^\circ\text{C}) \times 10^5$	$G^* (60^\circ\text{C}) \times 10^5$
Slk	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.ethyl	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

5. 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 términos de factores de susceptibilidad a las deformaciones plásticas, como $[G^*]/\text{sen} \delta$ 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 asfaltenos 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 de 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.

6. AGRADECIMIENTOS

La realización del Proyecto Fénix (www.proyectofenix.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.

7. REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] Warm-Mix Asphalt: European Practice (2008). Federal Highway Administration
- [2] H. U. Bahia, D. A. Anderson "Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binder" J Assoc Asphalt Paving Technol 62 (1993), pp. 93-129.
- [3] Lu, X.; Isacsson, U. Const. Build. Mater. 2000
- [4] Brown, A.B.; Sparks, J.W.; Smith, F.M. Proc. Assoc. Asphalt Paving Technol. 1957