

**ESTUDIO MEDIANTE
LAS TÉCNICAS DSR
Y DSC/MDSC DE
LIGANTES MODIFICADOS
CON CERAS SOMETIDOS
A ENVEJECIMIENTO
RTFOT Y PAV**

**LAURA BRETÓN
SANTIAGO GIL REDONDO
FCO. JAVIER SUÁREZ MARCO
JOSÉ JAVIER GARCÍA PARDENILLA
JOSÉ MIGUEL MARTÍNEZ MACEDO
DITECPESA, S.A.**

**M^a PAZ MATÍA MARTÍN
ALICIA TORREJÓN ATIENZA
JOSÉ LUIS NOVELLA ROBISCO
PLANTA PILOTO QUÍMICA FINA
(UNIVERSIDAD DE ALCALÁ)**

ESTUDIO MEDIANTE LAS TÉCNICAS DSR Y DSC/MDSC DE LIGANTES MODIFICADOS CON CERAS SOMETIDOS A ENVEJECIMIENTO RTFOT Y PAV

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es estudiar los betunes obtenidos a partir de la incorporación de aditivos tipo ceras, determinando sus propiedades físico-químicas, su homogeneidad, su estabilidad y su comportamiento ante el envejecimiento.

Para evaluar estas propiedades se han utilizado las técnicas de Calorimetría Diferencial de Barrido en el modo modulado (DSC/MDSC) y Reometría de Corte Dinámico (DSR). Estas técnicas no son habitualmente empleadas para estudiar propiedades como la estabilidad y el envejecimiento de los ligantes bituminosos. Por lo tanto en este trabajo se va a presentar un nuevo enfoque para evaluar propiedades de betunes modificados con ceras, y que podrían ser extrapolados a ligantes modificados con aditivos de distinta naturaleza. Las ceras estudiadas son fundamentalmente ceras de Fischer-Tropsch (F-T) y Amidas de ácidos grasos (AAG), que son con las que se obtuvieron los resultados más satisfactorios en anteriores estudios.

En el envejecimiento del betún, hay envueltos dos tipos de mecanismos. El principal de ellos es irreversible, caracterizado por los cambios químicos los cuales afectan a su comportamiento reológico. Los procesos que contribuyen a este tipo de envejecimiento son oxidaciones, pérdida de componentes volátiles, y migración de ciertos componentes. El segundo mecanismo es un proceso reversible lla-

mado endurecimiento físico. El endurecimiento físico, puede ser atribuido a una reorganización de las moléculas del betún para un estado más estable termodinámicamente hablando.

El envejecimiento del betún ocurre durante los procesos de fabricación del aglomerado y durante el tiempo de servicio de la carretera. Se han empleado los ensayos: Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT) y Pressure Aging Vessel (PAV) para emular estos procesos de envejecimiento.

ANTECEDENTES

El presente trabajo pertenece a una de las líneas de investigación llevadas a cabo en la Actividad 7 del Proyecto Fénix es la continuación del estudio presentado en la Jornada de Asefma 2009: "Estudio de los aditivos que permiten reducir la viscosidad del ligante a elevadas temperaturas"¹ y que también se encuentra recogido en la Monografía 1: Sostenibilidad², de presente proyecto.

En este estudio se evaluaron como afecta la adición de aditivos tipo cera en las propiedades térmicas y reológicas del betún, relacionando interacciones químicas que se producen en la matriz del betún con sus propiedades físicas.

Tal y como describe J-F Masson³ en el betún se producen diversos eventos térmicos que pueden ser aprecia-

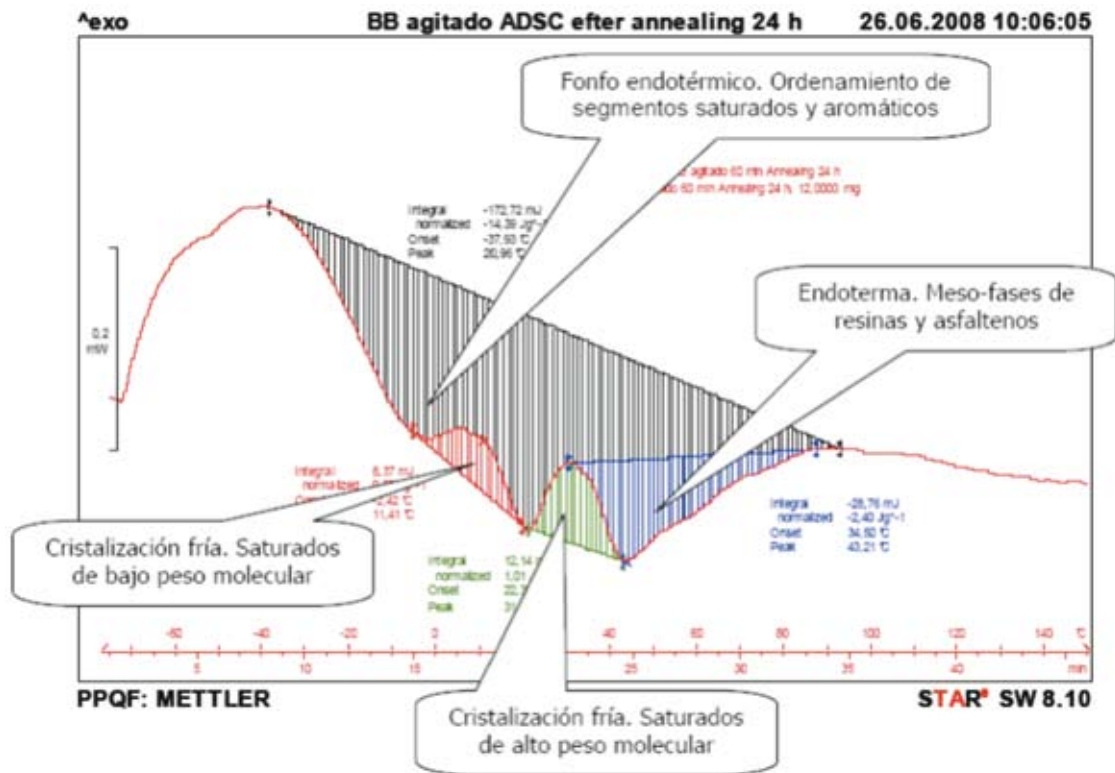


Fig. 1. Eventos térmicos del betún medidos mediante DSC Modulado (Termograma).

dos mediante la técnica MDSC. Fig. 1. Estos eventos térmicos están relacionados con reestructuraciones de las distintas fracciones químicas que componen el betún. Cuando modificamos un betún se produce una interacción del aditivo con los componentes del ligante (cuando el sistema es homogéneo) que afecta a la forma del termograma obtenido.

En el anterior trabajo se estudiaron distintas ceras de diversa naturaleza: ceras Slacks, Fisher-Tropsch,

amidas de ácidos grasos y ceras de polietileno. Este tipo de compuesto permite reducir la viscosidad del betún a temperaturas de fabricación del aglomerado (Fig. 2) por los que permite reducir las temperaturas de trabajo entre 20 y 30°C.

En el presente trabajo se ha estudiado la estabilidad, homogeneidad y envejecimiento de los ligantes obtenidos tras la incorporación de ceras tipo F-T (Fischer-Tropsch) y AAG (Amidas de ácidos grasos), que son las que mejor resultados mostraron en los estudios anteriores.

EQUIPOS EMPLEADOS

DSR (Dynamic Shear Rheometer)

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 relativa-

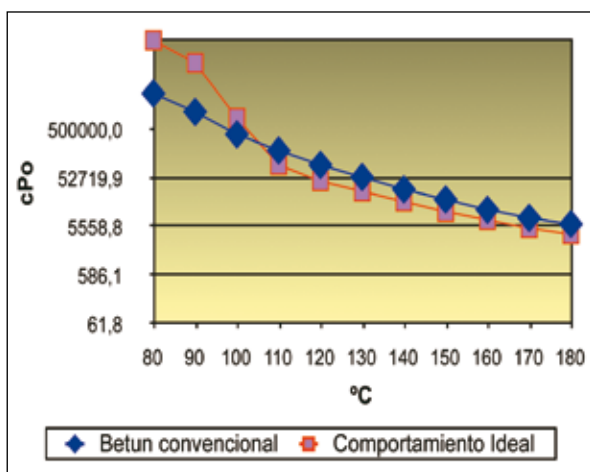


Fig. 2. Viscosidad frente a la temperatura de un ligante modificado con cera.

mente 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 autores⁴ 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 IG^*I , y el ángulo de fase, δ . IG^*I 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.

DSC (Differential Scanning Calorimetry)

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 físico-químicos en el material, como: fusión, cristalización, desvitrificación (transición T_g), transición vítrea, polimerización, curado, descomposición, evaporación, sublimación, etc. 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.

RTFOT (Rolling Thin Film Oven Test)

Este ensayo emula el proceso de envejecimiento que se produce en el ligante durante la fabricación del aglomerado. Se ha seguido para ello la norma UNE-EN 12607-1. Una película de ligante bituminoso, en movimiento (15 vueltas/min), se calienta en una estufa a 163 °C durante un periodo de 75 min, con un suministro constante de aire de 4 L/min

PAV

Este ensayo emula el envejecimiento que sufre el ligante a lo largo de su vida de servicio. De acuerdo con la norma UNE-EN 14769 el procedimiento implica el envejecimiento del ligante contenido en bandejas a temperaturas elevadas (110 °C), a presión de 2.1 MPa, durante un tiempo de ensayo de 20 horas.



Fig. 3. Equipos empleados: Reómetro, Calorímetro, estufas de envejecimiento RTFOT y PAV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En una primera parte del presente estudio se evaluó la homogeneidad y estabilidad de estos aditivos tipo cera en el betún. Posteriormente se analizó su comportamiento al envejecimiento encontrando unos resultados muy interesantes que ponen de manifiesto la valiosa información que proporciona la combinación de las técnicas DSR y MDSC.

Estabilidad

Para observar la estabilidad del betún modificado en el almacenamiento se ha realizado un estudio de los mismos mediante la norma NLT-328/91 y posteriormente se ha realizado una comparación de Barridos de Temperatura mediante DSR.

Según la norma, el betún modificado se almacena durante 120 hrs. (5 días) en un recipiente cerrado a 165°C. Después se recoge la fracción superior y la fracción inferior, de las cuales se realizan las planchas correspondientes para su estudio por DSR.

Se realizaron barridos de Temperatura y se compararon con barridos de los mismos betunes modificados que no fueron sometidos a este tratamiento.

F-T: En este caso se observa que no se produce ningún tipo de separación aditivo-betún. En el barrido, los valores de módulo complejo en las tres fracciones son casi idénticos (Fig. 4).

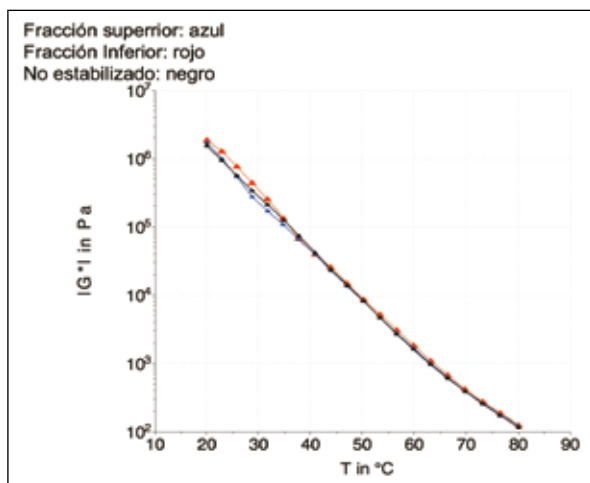


Fig. 4. Barrido de temperatura a frecuencia de 1rad/s para la cera F-T.

AAG: Al igual que en la mezcla anterior, en el betún modificado con AAG no se aprecia ningún tipo de separación entre el betún y el aditivo, siendo por lo tanto estable al almacenamiento como muestra su estudio reológico (Fig. 5).

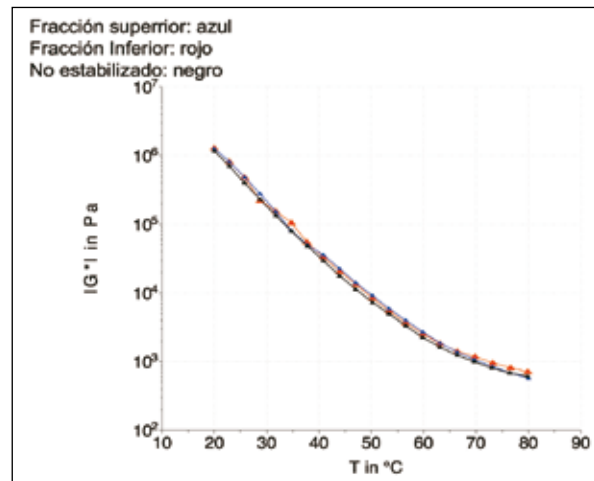


Fig. 5. Barrido de temperatura a frecuencia de 1rad/s para la cera AAG.

En ambas figuras que representan la modificación del ligante con ambas ceras, se aprecia que los barridos de temperaturas para el ligante no estabilizado como para las fracciones superiores e inferiores de los tubos de estabilización, son prácticamente idénticos; lo que pone de manifiesto la elevada estabilidad de estas ceras en el betún.

Envejecimiento

En el envejecimiento del betún, hay envueltos dos tipos de mecanismos⁴. El principal de ellos es irreversible, caracterizado por los cambios químicos los cuales impactan en el comportamiento reológico. Los procesos que contribuyen a este tipo de envejecimiento son oxidaciones, pérdida de componentes volátiles, y migración de ciertos componentes. El segundo mecanismo es un proceso reversible llamado endurecimiento físico. El endurecimiento físico, puede ser atribuido a reorganización de las moléculas del betún para un estado termodinámico óptimo.

El envejecimiento del betún ocurre durante los procesos de mezclado, así como durante el tiempo de servicio en carretera.

Se ha desarrollado en el laboratorio simulaciones para estudiar el comportamiento del betún durante la aplicación y el tiempo de vida del mismo⁵.

Para simular el envejecimiento⁶ que se produce durante la fase de mezclado y extendido del betún el test más utilizado es Rolling Thin Film Oven Test (RTFOT). El protocolo usa temperaturas de 163°C durante 75 min. Para simular el envejecimiento durante el tiempo de vida del pavimento, el ensayo más utilizado es Pressure Aging Vessel, en este caso, el protocolo envuelve la exposición del asfalto a 110°C durante 20 h.

Por causa del proceso de envejecimiento, se puede observar una variación en la composición química y en la estructura coloidal: la oxidación de asfaltenos y procesos estructurales de moléculas y clusters son los principales responsables de dichas variaciones. La pérdida de los componentes oleosos volátiles es menos importante que los anteriores. La evolución de la estructura coloidal tiene un efecto mayor en las propiedades viscoelásticas del betún. Se produce un aumento del contenido de los asfaltenos (mayor responsable del endurecimiento del betún) y una disminución del contenido de resinas y de los compuestos aromáticos, lo que conduce a una gelificación progresiva del sistema coloidal.

Estas variaciones de composición química y estructura coloidal, se traducen en un endurecimiento del betún asfáltico.

En los ligantes ya envejecidos se evalúa el módulo complejo (G^*) y el ángulo de fase (δ), determinados por DSR. Y se determina cambios en la composición química mediante ensayos de DSC y MDSC. Ambos estudios serán comparados con los betunes originales que no han sufrido envejecimiento.

A las muestras que contienen ceras F-T y AAG se les sometió a envejecimientos RTFOT y PAV (previamente envejecido por RTFOT) para estudiar dicho efecto en el comportamiento del betún modificado durante la fabricación del aglomerado y tiempo de vida del firme.

Betún + cera Fischer-Tropsch

Estudio por DSC/MDSC

En la figura 6, se representa el barrido de DSC Modulado de una muestra de betún modificado con cera F-T por RTFOT (en rojo) y una muestra con cera F-T que no ha sufrido envejecimiento (en azul). Como podemos apreciar en la gráfica, ambas figuras son muy similares, con fondos endotérmicos del mismo valor. No son apreciables en este caso, los cambios que se suceden en el betún durante el envejecimiento.

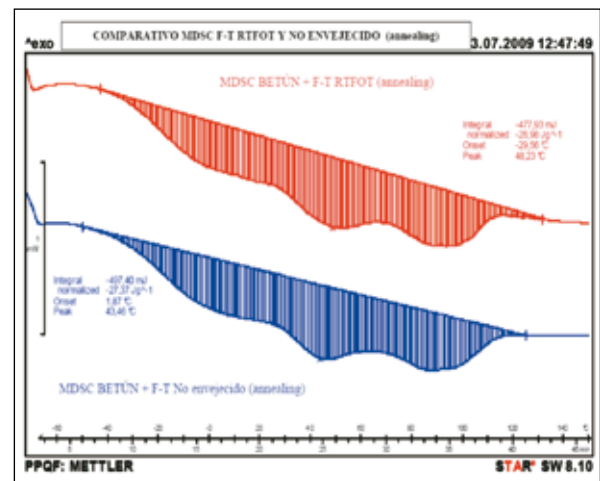


Fig. 6. Termograma de betún + cera F-T envejecido mediante RTFOT y no envejecido.

En el caso del envejecimiento mediante el procedimiento PAV, sí que se pueden observar cambios en la curva obtenida por MDSC (Fig.7). Se puede apre-

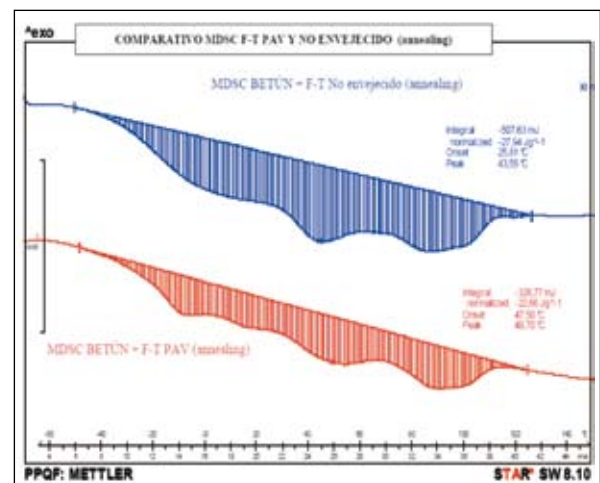


Fig. 7. Termograma de betún + cera F-T envejecido mediante RTFOT y no envejecido.

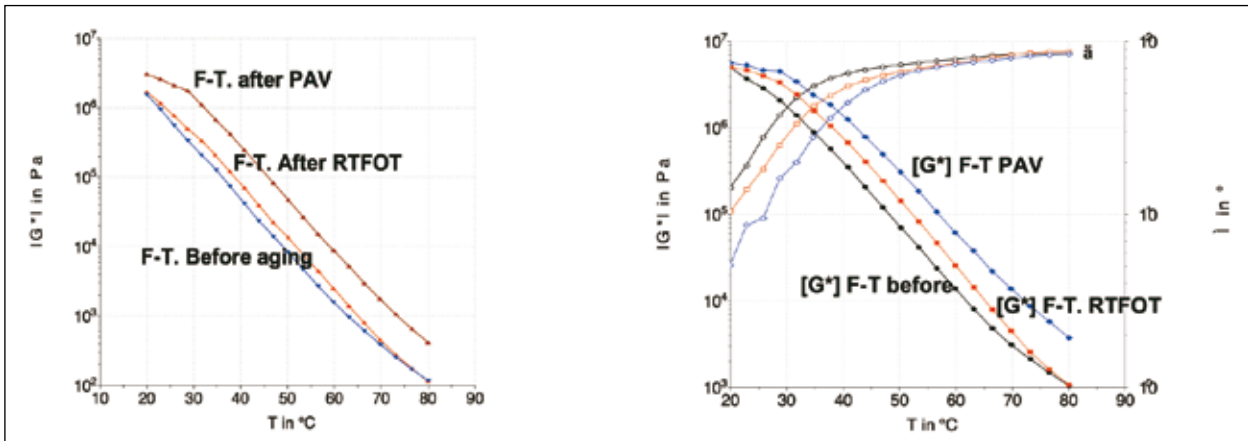


Fig. 8. Termograma F-T envejecido RTFOT, PAV y no envejecido. Izda: $f = 1 \text{ rad/s}$; Dcha: $f = 10 \text{ rad/s}$.

ciar una disminución de la endoterma debida a las fracciones de saturados y aromáticos (a la izquierda del termograma), con lo que podemos estar comprobando que, efectivamente, durante un proceso de envejecimiento, las fracciones de aromáticos se oxidan formando resinas y asfaltenos. No se aprecian cambios en las endotermas debidas a la fusión de la cera (situada a la derecha del termograma), por lo que se podría decir que esta cera no sufre degradación durante el proceso de envejecimiento.

Estudio por DSR

Al realizar las medidas reológicas sobre estos ligantes encontramos los efectos esperados, que van en la misma línea de lo obtenido en los ensayos de calorimetría anteriores. Tras someter las muestras a envejecimiento vías RTFOT y PAV se aprecia un aumento en los valores del módulo complejo, indican-

do un aumento de la rigidez del betún modificado. La figura 8 muestra barridos de temperatura realizados a frecuencias de 10 y 1 rad/s.

A frecuencias de 1 rad/s se observa como la rigidez del ligante envejecido vía PAV presenta un valor mucho mayor que las otras dos muestras. Este fenómeno también se aprecia cuando estudiamos los barridos de frecuencia a una temperatura de 50 °C (Fig. 9).

Si analizamos el comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura de estas muestras se observa claramente el envejecimiento producido en estas (Fig. 10). La curva en color negro representa comportamiento del betún base original; a la que se ha añadido la cera F-T, curva color verde; que ha sido envejecido mediante RTFOT, curva color rojo; y por ultimo envejecido por PAV, curva color azul.

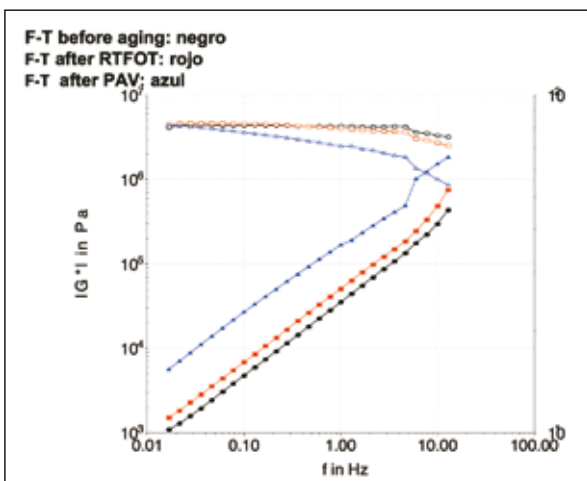


Fig. 9. Barrido de frecuencias a $T = 50 \text{ °C}$.

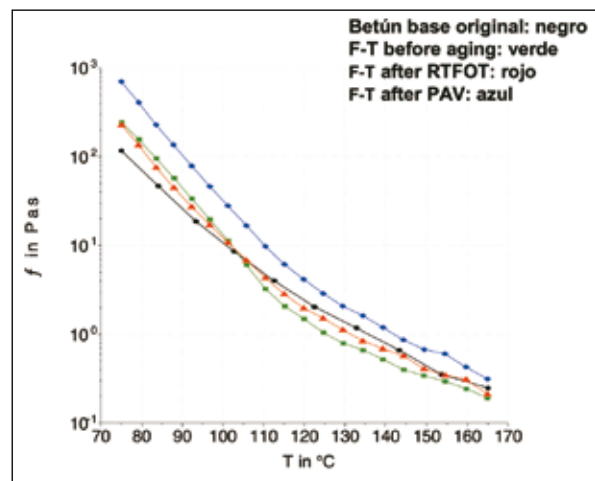


Fig. 10. Curvas comparativas de barridos viscosidad con la temperatura (cizalla 1 s^{-1}).

Tal y como venimos comentando, cuando este ligante sufre el envejecimiento mediante el método PAV el efecto, en cuanto a aumento de rigidez se refiere, es mucho mayor. De hecho, tal y como se observa en esta gráfica, la curva después del envejecimiento PAV, posee una viscosidad mayor que el resto, ya que su rigidez es mayor.

En el caso del ligante envejecido según el método RTFOT, puede observarse que el efecto en la bajada de viscosidad sobre los 105 °C no es tan remarcado como el observado en el ligante no envejecido. Es como si al sufrir el envejecimiento, la rigidez que se produce en el propio betún predomina sobre el efecto que ejerce la cera F-T sobre la reducción de viscosidad en estas temperaturas.

Luego durante la fabricación del aglomerado la viscosidad del ligante es menor que la del betún convencional de partida por lo que se trata de un ligante más fluido y por lo tanto de mejor manejabilidad, lo que permite reducir las temperaturas de fabricación del aglomerado. Si bien es cierto que durante la fabricación de la mezcla bituminosa el ligante sufre envejecimiento que le rigidiza, aumen-

tando la viscosidad de este, aunque sigue teniendo incluso una viscosidad más baja que el ligante base original sin envejecer. Por lo tanto desde el inicio de la fabricación hasta el final de su compactación la manejabilidad de la mezcla va a ser buena. El incremento de rigidez que sufre el ligante después del ensayo PAV no afecta a los procesos de fabricación del firme, ya que este ensayo simula el envejecimiento del mismo durante su vida de servicio.

Betún + cera Amida de Ácido Graso

Estudio por DSC/MDSC

Al igual que en el caso de la cera F-T, para la cera AAG también se han realizado los ensayos por DSC/MDSC para observar el comportamiento del betún modificado durante ambos procesos de envejecimiento. En este caso se han obtenido resultados interesantes que no esperábamos.

En la figura 11 la curva verde representa el betún modificado con cera AAG envejecido mediante RTFOT y la curva azul el mismo ligante que no ha sufrido envejecimiento. Ambas curvas estabilizadas (annea-

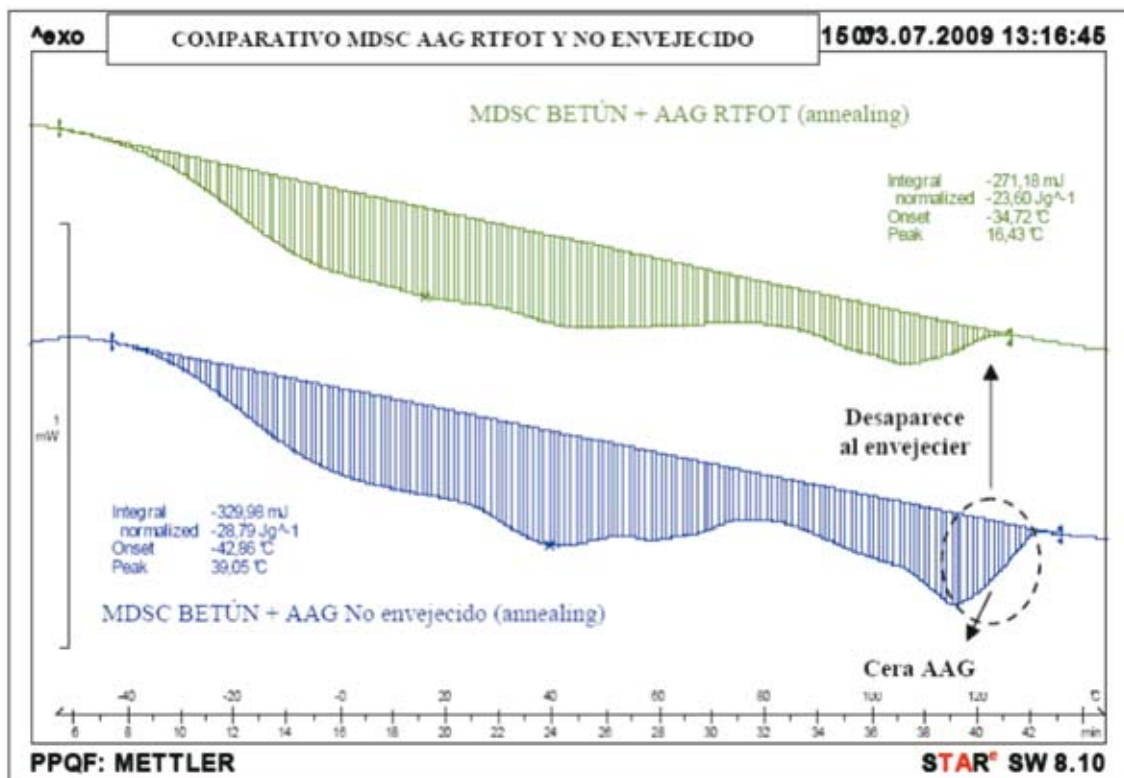


Fig. 11. MDSC de Betún + cera AAG envejecido por RTFOT y no envejecido (annealing).

ling). En la curva del AAG envejecido, se puede apreciar que el pico perteneciente a la fusión de la cera no se presenta tan marcada. Esto puede ser debido a que durante el proceso de envejecimiento RTFOT el aditivo puede estar siendo degradado, y por ello, vemos ese cambio en la endoterma de fusión a partir de los 115°C. La degradación no es completa en este proceso debido a que sigue apareciendo dicha endoterma aunque en una magnitud bastante menor.

Como se ha comentado anteriormente este termograma corresponde a una muestra estabilizada (annealing). Esto significa que la muestra tiene historial térmico, es decir los compuestos que componen el betún han tenido tiempo para reestructurarse antes de la aplicación del ensayo. A este proceso se le denomina "envejecimiento estérico". Otra posibilidad es someter a la muestra a un borrado de su historial térmico (non-annealing). Para ello se calienta material hasta tenerlo completamente fundido (150 °C), posteriormente se enfría y se realiza el ensayo sin dejar tiempo suficiente para que se produzca el endurecimiento estérico del betún. Este proceso también se ha realizado para las dos muestras mencionadas anteriormente. Los termogramas obtenidos

son los representados en la figura 12. En la curva perteneciente a la cera AAG envejecida, se observa muy bien la exoterma debida a la cristalización fría de saturados que en el ligante no envejecido no se aprecia de manera tan pronunciada. Es como si en el proceso de envejecimiento esta cera sufriera alguna modificación química dejando de interactuar con las fracciones mas pesadas del betún e interactuando en este caso (por lo menos de forma parcial) con las fracciones más ligeras (saturados).

A la mezcla de betún + cera AAG también se le ha sometido al proceso de envejecimiento PAV. En la figura 13 esta representado el barrido de una muestra con cera AAG envejecida por PAV (rojo) y la misma mezcla no envejecida (azul), ambas estabilizadas. Se puede observar que en la curva envejecida, la endoterma debida a los asfaltenos es mayor que antes del envejecimiento, lo que predeciría un aumento de la rigidez al realizar las medidas por DSR. Sin embargo, se puede ver que en este caso también es apreciable que la endoterma debida a la fusión de la cera es menor, lo que confirma que el aditivo, en cierta manera, puede que se degrade químicamente durante los procesos de envejecimiento.

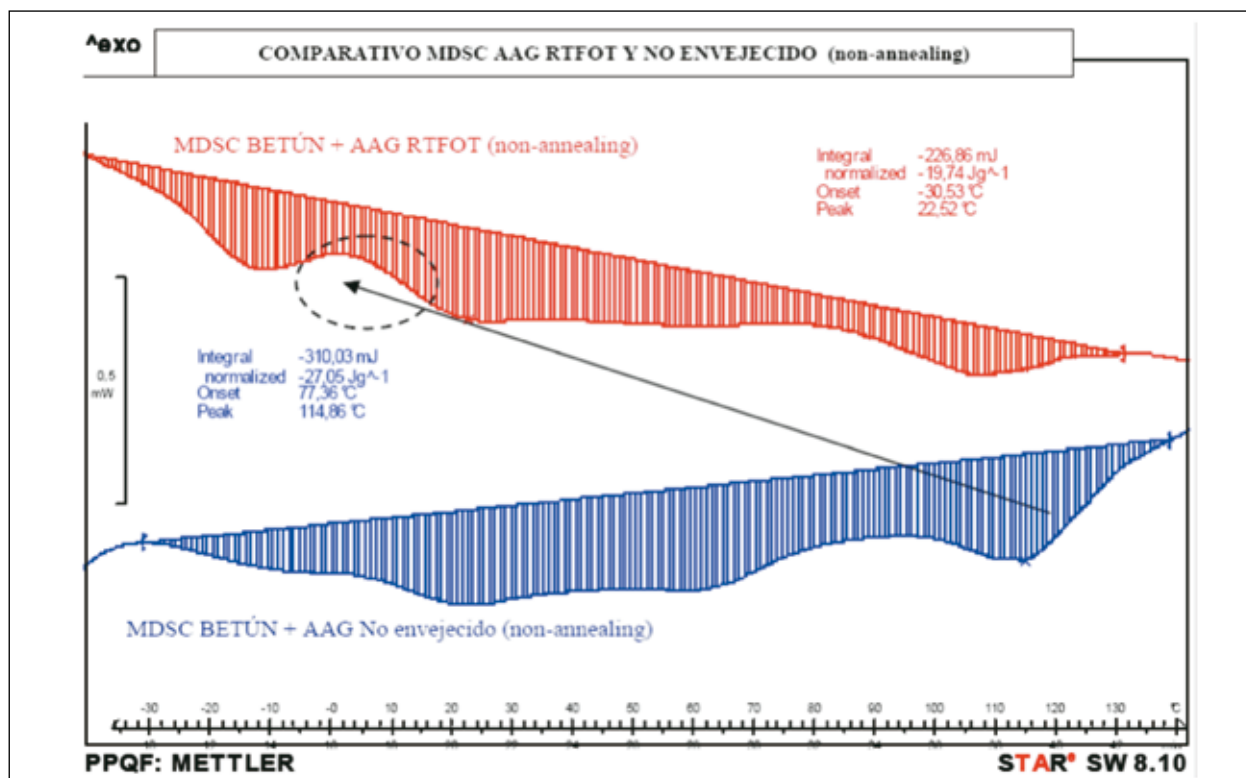


Fig. 12. MDSC de Betún + cera AAG envejecido por RTFOT y no envejecido (non-annealing).

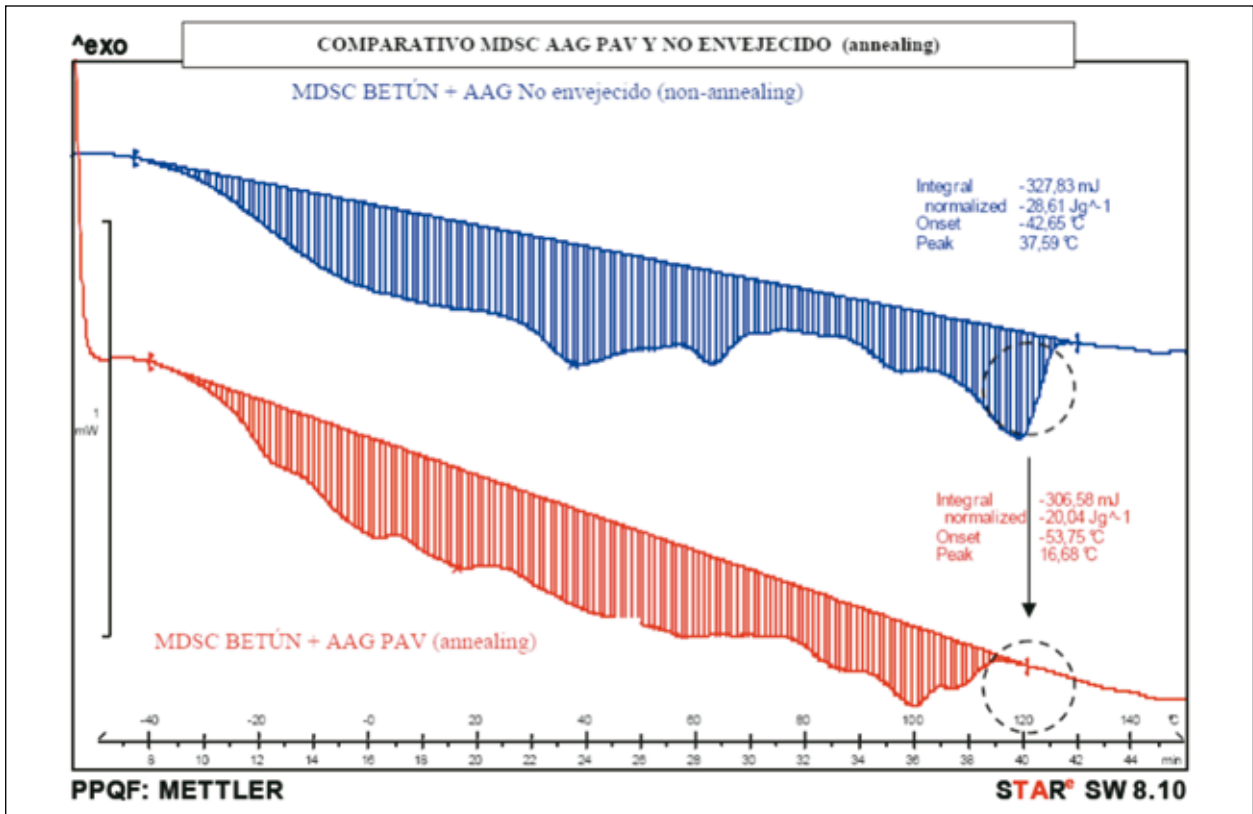


Fig. 13. MDSC de Betún + cera AAG envejecido por PAV y no envejecido (annealing).

Estudio por DSR

Después de evaluar los procesos fisico-químicos que tienen lugar en el ligante modificado con cera AAG, se realiza el estudio reológico del material que debería tener concordancia con los resultados anteriores.

Cuando analizamos los barridos de temperatura en esta cera observamos un comportamiento anómalo

que tiene explicación con lo visto en el estudio mediante DSC/MDSC. Podemos ver como la curva correspondiente al ligante envejecido mediante RTFOT tiene un comportamiento menos rígido que el mismo ligante no envejecido. Este comportamiento esta más acentuado a altas frecuencias (10 rad/s). La explicación es que la cera sufre una degradación química después de este proceso de envejecimiento dejando de interactuar con las fracciones más

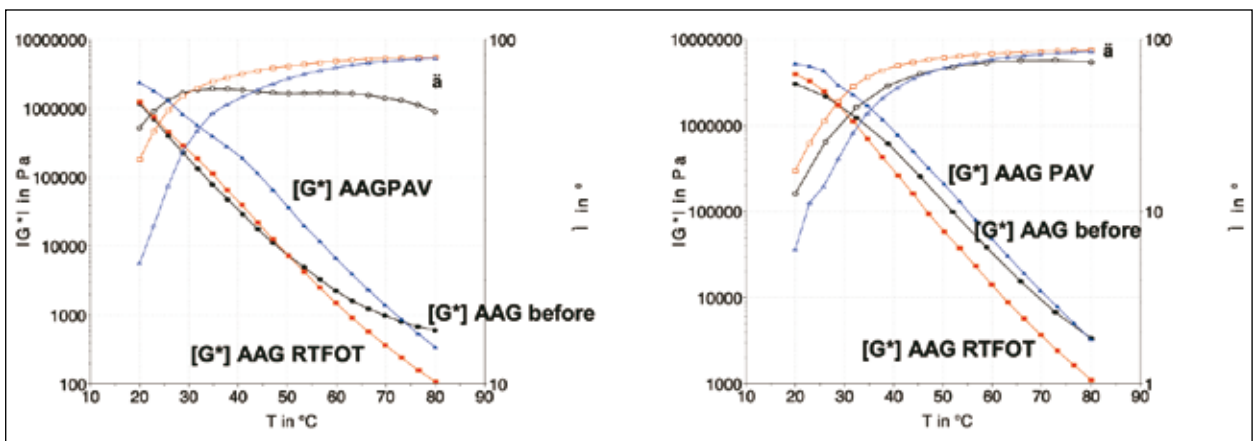


Fig. 14. Termograma AAG envejecido RTFOT, PAV y no envejecido. Izda: f = 1 rad/s; Dcha: f = 10 rad/s.

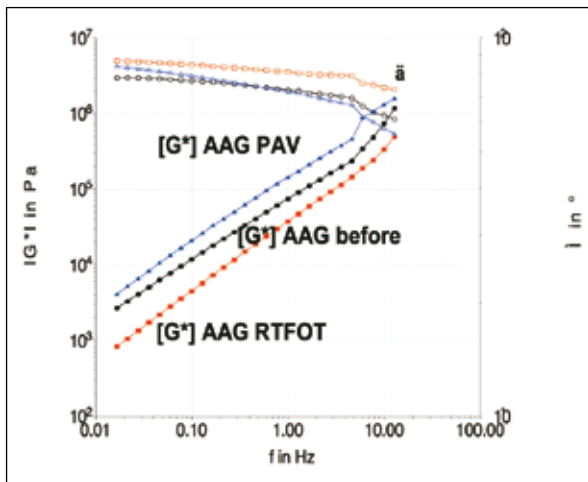


Fig. 15. Barrido de frecuencias a T= 50 °C.

pesadas del betún, que son las responsables de la rigidez del betún, pasando a interactuar con las fracciones más ligeras y por lo tanto dando lugar a un material de menor módulo.

El mismo comportamiento es observado al someter a estas muestras a un barrido de frecuencia a la temperatura de 50 °C (Fig. 15)

Esta disminución de la rigidez después del envejecimiento RTFOT se pone de manifiesto también cuando analizamos las curvas de viscosidad frente a la temperatura (Fig. 16). La adición de esta cera en el betún produce una reducción de la viscosidad a temperaturas altas (> 120 °C) y un aumento de

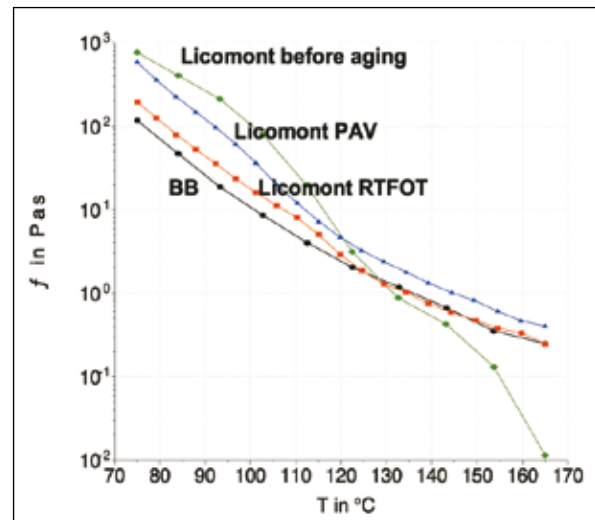


Fig. 16. Curvas comparativas de barridos viscosidad con la temperatura (cizalla 1 s⁻¹).

la viscosidad a temperaturas bajas (< 120 °C). Este fenómeno se observa cuando comparamos la curva negra (betún base convencional sin cera – B 60/70) con la curva verde (mismo betún al que se le ha adicionado la cera). Debido al proceso químico que sufre la cera en el proceso de envejecimiento estos efectos pierden presencia. A bajas temperaturas la “cera degradada” ablanda al betún compitiendo con el endurecimiento que se produce en el resto de compuestos del betún que son oxidados.

En la siguiente tabla se detallan los valores obtenidos en distintas medidas reológicas de interés (tabla 1):

| Cera | [G*]/send a 60°C (Pa) | max T ^a , [G*]/send = 1kPa (°C) | EVT 1 (°C) 0,1 rad/s | EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s | S25-60 x10 ⁻² | G* (25°C) x10 ⁵ | G* (60°C) x10 ² |
|-----------|-----------------------|--|----------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| F-T | 26295 | 81 | 65 | 65,9 | -7,36 | 9,54 | 37,72 |
| AAG | 32771 | 82 | 67 | 70,6 | -6,86 | 9,01 | 51,94 |
| F-T RTFOT | 18685 | 76,5 | 64,2 | 65,8 | -7,32 | 7,61 | 24,73 |
| AAG RTFOT | 15317 | 76 | 60,4 | 61,5 | -7,3 | 4,59 | 15,13 |
| F-T PAV | 69195 | 84,5 | 70,3 | 71,3 | -6,97 | 20,95 | 88,68 |
| AAG PAV | 54649 | 83,9 | 68,5 | 68,6 | -6,7 | 12,89 | 67,42 |

Tabla 1. Propiedades reológicas ligantes modificados con cera envejecidos.

La siguiente tabla y gráfica se muestra el comportamiento del betún B 60/70 al que no se ha adicionado ceras y que a sido sometido los procesos de envejecimiento (tabla 2, fig.17):

| Ligante | [G*]/send a 60°C (Pa) | max T ^a , [G*]/send = 1kPa (°C) | EVT 1 (°C) 0,1 rad/s | EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s |
|----------|-----------------------|--|----------------------|--------------------------|
| BB 60/70 | 5748 | 69,81 | 53,3 | 53,66 |
| BB RTFOT | 8587 | 72,32 | 56,52 | 56,78 |
| BB PAV | 66815 | 89,19 | 69,35 | 70,12 |

Tabla 2. Propiedades reológicas B 60/70 envejecido.

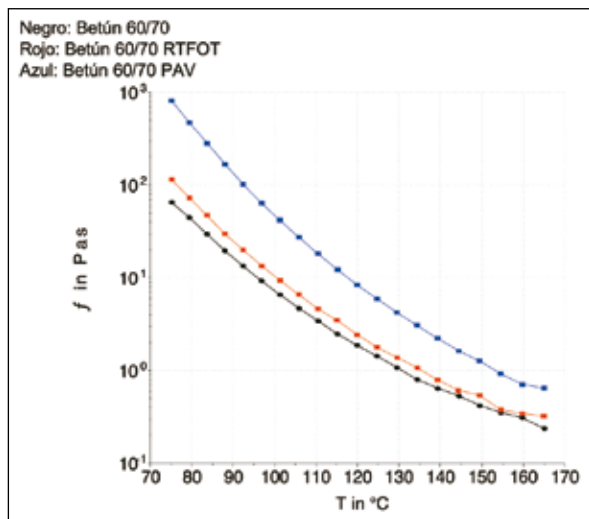


Fig. 17. Barrido de viscosidad con la temperatura B 60/70(cizalla 1 s⁻¹).

El comportamiento de este ligante después de envejecimiento es el esperado debido a la oxidación de sus componentes: aumento de la rigidez, aumento de la viscosidad en todo el intervalo de temperatura y mayores temperaturas máximas de servicio (de acuerdo al criterio SHRP y Temperatura de Equiviscosidad EVT)

Hemos visto como la cera tipo AAG sufre una descomposición química después de ser sometida al envejecimiento RTFOT a 163°C. Pero estas mezclas semicalientes demandan para su fabricación temperaturas próximas a los 140°C. Por lo que se ha realizado el ensayo RTFOT a 140°C para evaluar si esta cera AAG sufre los mismos fenómenos que se observan a 163°C. La tabla 3 muestra los resultados obtenidos.

Como podemos observar los valores alcanzados a 140°C son muy similares a los que se obtienen a 163°C, por lo que parece que esta cera se comporta prácticamente igual a esta temperatura.

CONCLUSIONES

- Se ha evaluado la estabilidad de betunes modificados con ceras de dos naturalezas distintas: ceras Fischer-Tropsch (F-T) y Amidas de ácidos grasos (AAG). Para ambas ceras se ha confirmado la elevada estabilidad al almacenamiento que presentan este tipo de compuestos con el betún. Para ello se han empleado medidas reológicas de la parte superior e inferior en una mezcla almacenada a 163°C durante 5 días.
- También se han realizado estudios del envejecimiento que se produce en ligantes modificados con estas ceras. Para ello se ha sometido estos ligantes a envejecimientos tipo RTFOT y RTFOT+PAV. A las muestras resultantes se las ha sometido a un amplio estudio mediante las técnicas DSR (Reómetro de corte dinámico) y DSC/MDCS (Calorimetría Diferencial de Barrido Modular). De estos estudios se han extraído conclusiones interesantes:

| Cera | [G*]/send a 60°C (Pa) | max T ^a , [G*]/send = 1kPa (°C) | EVT 1 (°C) 0,1 rad/s | EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s | S25-60 x10 ⁻² | G* (25°C) x10 ⁵ | G* (60°C) x10 ² |
|-----------------|-----------------------|--|----------------------|--------------------------|--------------------------|----------------------------|----------------------------|
| AAG RTFOT 163°C | 15317 | 76 | 60,4 | 61,5 | -7,3 | 4,59 | 15,13 |
| AAG RTFOT 140°C | 15816 | 76 | 59,2 | 61,9 | -7,3 | 4,59 | 15,6 |

Tabla 3. Propiedades reológicas de la cera AAG envejecida por RTFOT a 140°C

1. El betún modificado con la cera F-T experimenta un envejecimiento suave cuando es sometido al ensayo RTFOT. Vía MDSC no se aprecian cambios importantes en los termogramas, por lo que la distribución de las moléculas que componen el ligante apenas varía. Al analizar los resultados obtenidos en los ensayos reológicos se pueden extraer las mismas conclusiones: los cambios producidos en el material después de este método de envejecimiento no son significativos, aunque existen. Por ejemplo, si analizamos los barridos de viscosidad frente a la temperatura se aprecia un ligero aumento de la viscosidad a temperaturas superiores a los 100 °C; pero en cualquier caso ésta sigue siendo inferior a la del betún B 60/70 original a estas "altas temperaturas".
 2. Cuando sometemos a este betún modificado con cera F-T al proceso de envejecimiento PAV encontramos que se produce un importante aumento de rigidez en las distintas medidas reológicas realizadas en todo el rango de temperaturas y frecuencias. Por ejemplo la curva de viscosidad-Temperatura aumenta sustancialmente en todo el rango de temperatura. Este fenómeno se puede explicar a partir de los termogramas DSC modulados. Se puede apreciar una disminución de la endoterma debida a las fracciones de saturados y aromáticos, con lo que podemos estar comprobando que, efectivamente, durante un proceso de envejecimiento, las fracciones de aromáticos se oxidan formando resinas y asfaltenos. No se aprecian cambios en las endotermas debidas a la fusión de la cera F-T, por lo que podríamos decir que esta cera no sufre degradación durante el proceso completo de envejecimiento.
 3. Cera AAG: en este caso encontramos, en contra de lo que era de esperar, que el betún modificado con esta cera pierde rigidez después de estar sometido al el proceso de envejecimiento RTFOT. Este fenómeno queda en evidencia cuando realizamos los barridos de frecuencia, observando una disminución del módulo complejo y un aumento del ángulo de desfase. Cuando observamos el termograma DSC modulado para esta cera después de RTFOT encontramos que el pico perteneciente a la fusión de la cera no se presenta en la misma magnitud (disminuye sensiblemente). Por lo que todo hace pensar que durante el proceso de envejecimiento RTFOT el aditivo puede estar siendo degradado parcialmente ó sufre algún cambio químico, y por ello vemos un cambio en la endoterma de fusión a partir de los 115 °C. Al analizar el barrido de viscosidad frente a la temperatura encontramos que ya no observamos una caída tan marcada de la viscosidad a partir de la temperatura de fusión de la cera, siendo la curva casi idéntica a la del betún de partida B 60/70 original (antes de adición de la cera). Además cuando se realiza el estudio MDSC de una mezcla no estabilizada, a la que se ha borrado, el "historial térmico" (annealing) encontramos un aumento importante la exoterma debida a la cristalización fría de los compuestos: saturados de bajo peso molecular. Es como si la cera se degradara a sustancias de naturaleza química similar a estos compuestos, ó que presenta cierta afinidad con ellos.
 4. Para esta cera AAG después del proceso PAV encontramos, al igual que para la cera F-T, un aumento de rigidez en los estudios reológicos realizados. Cuando tratamos de explicar estos hechos mediante los termogramas MDSC apreciamos, que después de PAV, la endoterma debida a los asfaltenos es mayor que antes del envejecimiento, lo que explicaría el aumento de la rigidez y por tanto, de la dureza, observados por DSR. Sin embargo, en este caso, también es apreciable que la endoterma debida a la fusión de la cera disminuye sensiblemente, lo que corrobora que el aditivo, en cierta manera, se degrada durante los procesos de envejecimiento.
- Si analizamos como podría afectar estos los cambios físico-químicos y reológicos que se producen en estos ligantes durante los procesos de fabricación de la mezcla asfáltica y vida de servicio del firme podríamos predecir:
 1. Para el ligante modificado con cera F-T: durante el proceso de fabricación del aglomerado este

ligante es más fluido que un betún convencional, por lo que se podrían aplicar temperaturas más bajas (en torno a 20-30 °C menos). Aunque en el proceso de fabricación el ligante se oxida y aumenta su rigidez, y por ende, su viscosidad, estos aumentos no son significativos, por lo que no afectarían a su proceso constructivo. En cuanto a sus propiedades durante la vida de servicio del firme este ligante va a dotar a las mezclas asfálticas de un mayor módulo de rigidez de la que encontraríamos con un betún convencional. Esto es debido a que esta cera, que aumenta la rigidez del betún, no se degrada durante la vida del servicio del firme.

II. Respecto al ligante modificado con cera AAG: este aditivo también reduce la viscosidad del betún dando lugar a mezclas asfálticas que se pueden trabajar a menor temperatura. El problema de este aditivo es que parece que es susceptible de degradarse químicamente durante el proceso de fabricación de la mezcla asfáltica. Dando lugar a unas mezclas con un módulo de rigidez menor de lo esperado.

- La combinación de las técnicas de análisis DSC/MDSC (Calorimetría diferencial de barrido modulado) y DSR (Reómetro de corte dinámico) se complementan excelentemente, pudiendo explicar los fenómenos físico-químicos que se producen en el betún cuando incorporamos distintos aditivos que modifican la reología de éste y cuando son sometidos a los distintos procesos de envejecimiento.

REFERENCIAS

1. Estudio de los aditivos que permiten reducir la viscosidad del ligante a elevadas temperaturas. S. Gil, J.I. Amor, J. Felipe, A. Costa, C. Cortés, A. Páez, F. Valor, J.J. Potti. IV Jornada Nacional de Asefma 2009.
2. Monografía 1: Sostenibilidad. Proyecto Fénix 2009.
3. J-F Masson, G.M. Polomark. Energy and Fuels 2002.
4. Lu, X; Isacson, U; Construction and Building Materials; 2002, 16, 15-22.
5. Mastrofini, D; Scarsella, M; Fuel; 2000, 79, 1005-1015.
6. Shenoy, A; Construction and Building Materials; 2002, 16, 509-517.

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.

