

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata.

*Facultad de Ingeniería, Laboratorio de Pavimentos e Ingeniería Vial (LaPIV)

**Facultad de Ciencias Exactas, Instituto de Investigaciones Físicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

***Facultad de Ciencias Exactas, Departamento de Física, Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC)

NÚCLEO DISCIPLINARIO: Ciencia e Ingeniería de los Materiales.

TÍTULO DEL TRABAJO: ANÁLISIS DEL EFECTO TÉRMICO EN LA REOLOGÍA DE ASFALTOS MODIFICADOS.

AUTOR(ES): Paula Olazábal*; Diego Larsen*; María Susana Cortizo** y José Luis Alessandrini***

E-MAIL DE LOS AUTORES: dlarsen@ing.unlp.edu.ar

PALABRAS CLAVES: asfalto, polímero, reología, compatibilidad.

INTRODUCCION

Con la necesidad de lograr mejores prestaciones en las mezclas asfálticas, como consecuencia de las mayores exigencias que nuestros caminos han experimentado, se han diseñado asfaltos modificados por la incorporación de polímeros, los cuales evidencian una mejora en sus propiedades.

La constitución de un asfalto, actualmente basada en el modelo microestructural, es descrita como una distribución continua de moléculas de diversos tamaños y funcionalidades que difieren en su polaridad [1]. Este modelo permite explicar el comportamiento reológico de los asfaltos como un fluido viscoelástico. Dicho comportamiento depende fuertemente de la temperatura.

Se observa que a muy altas temperaturas el sistema se comporta como un fluido Newtoniano, y la relación viscosidad-temperatura puede expresarse mediante una ecuación tipo Arrhenius, con una energía de activación característica del sistema. A temperaturas intermedias – por encima de la temperatura de referencia 60 °C - el comportamiento del sistema es mejor descrito por la expresión de Williams-Landel-Ferry (WLF). A temperaturas inferiores a 60 °C se estima que el efecto de la temperatura sobre la viscosidad sigue nuevamente una ley de Arrhenius, con una energía de activación a determinar.

La evaluación de la misma, a partir de medidas viscosimétricas realizadas por encima de la temperatura de referencia, dará información relevante respecto al comportamiento reológico del sistema a bajas temperaturas.

DESARROLLO

1.- Parte experimental

1.1.- Descripción de las muestras

Se han elaborado tres asfaltos modificados con polímeros SBS (copolímeros block estireno-butadieno). El tipo de ligante base y el porcentaje de polímero utilizado, 4.5% en peso, fueron iguales para todos.

La elaboración de los tres ligantes modificados se llevo a cabo a partir de un molino de laboratorio marca Silverston de elevado esfuerzo de corte.

Durante el mezclado la temperatura se mantuvo dentro del rango comprendido entre los 175 y 185°C. El tiempo que demandó el proceso de incorporación de los polímeros fue de unos 60 minutos aproximadamente, con una velocidad de 3500 rpm.

Los polímeros SBS utilizados se diferencian en estructura y peso molecular según se detalla en la tabla 1. El análisis del asfalto base, denominado AB, se detalla en la tabla 2

Polímero SBS	SBS1	SBS2	SBS3
Tipo de Estructura	Estrella	Estrella	Lineal
M_w (GPC)	159 700	307 200	142 700
M_w / M_n	1,6	1,9	1,7

Tabla 1. Características de los polímeros utilizados

	Asfaltenos	Saturados	N-A	P-A
Asfalto base	5.7	26.5	57.7	10.1

Tabla 2. Composición del asfalto base utilizado

Con el ligante base y los polímeros antes descritos se obtuvieron tres asfaltos modificados denominados AP1, AP2 y AP3. El asfalto base utilizado es caracterizado según la norma IRAM 6835 como CA-10.

Se estudiaron también asfaltos comerciales con y sin polímero.

Los asfaltos convencionales ensayados presentan distintas viscosidades y se clasifican según IRAM 6835 como CA-5, CA-10 y CA-30. Fueron denominados CA-5 2799, CA-10 2823 y CA-30 2799.

Los asfaltos modificados estudiados son los siguientes: 2 modificados con SBS, denominados SBS 2774 y SBS 2830, 3 modificados con EVA, denominados EVA 2487, EVA 2630 y EVA 2661. Uno modificado con SBR, denominado SBR 2842 y finalmente un Betún-Caucho, denominado B-C 2155.

1.2- Medidas de viscosidades

La viscosidad fue medida por medio de un viscosímetro rotacional marca Brookfield modelo DV III con sistema de calentamiento por equipo Thermosel. Se tomaron medidas desde los 60°C hasta los 190°C y en algún caso hasta los 200°C. La medición de viscosidad fue realizada cada 10 grados. Para tales mediciones se utilizaron dos rotores: SC4-29 hasta 130°C y SC4-27 desde 140°C en adelante. Siempre con torque superior al 10%.

Para cada temperatura se procedió a realizar determinaciones a distintos rpm. El valor de viscosidad reportado corresponde a la viscosidad de corte cero con el objetivo de independizar al valor obtenido con el gradiente.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El primer análisis será realizado en aquellos asfaltos que fueron elaborados en laboratorio y denominados AP1, AP2 y AP3. Dichos asfaltos fueron formulados con el asfalto convencional denominado AB y polímeros SBS ya descritos.

Las medidas de viscosidad obtenidas en función del gradiente muestran que el asfalto base se comporta como un fluido newtoniano en todo el rango de temperaturas analizadas (60 –160 °C). Por otro lado, todos los asfaltos modificados con polímero SBS exhiben un comportamiento no-Newtoniano por debajo de 100 °C

Para todas las muestras se calculó la viscosidad a gradiente cero utilizando distintos modelos de ajuste según se consideró mas conveniente

Para todas las muestras los valores de η así obtenidos fueron graficados en escala logarítmica en función de $1/T$ (Fig. 1). Es evidente que todas las muestras exhiben una curvatura positiva.

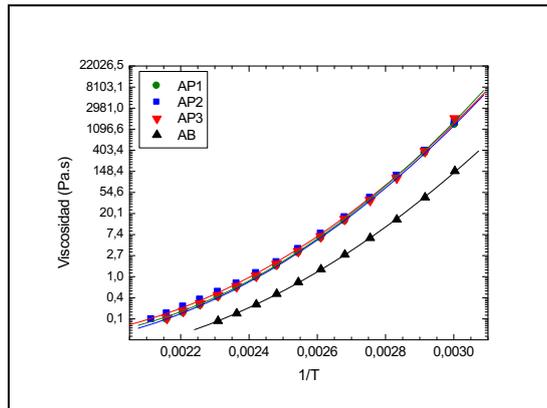


Figura1. Curvas de viscosidad versus $1/T$ para el asfalto base y los asfaltos modificados con SBS.

La expresión de Arrhenius vincula la viscosidad con la temperatura y la energía de activación. ecuación (1)

$$\ln \eta = \ln A + \frac{E_a}{RT} \quad (1)$$

Donde η es la viscosidad del asfalto (Pa.s) y E_a es la energía de activación, independiente de la temperatura.

Para el rango de temperaturas estudiado es evidente la falta de constancia de la energía de activación, razón por la cual es preciso ajustar dichos valores a una función que represente los valores obtenidos. El apartamiento del comportamiento lineal en la **Figura 1** exige un análisis más preciso del cálculo de las energías de activación en el rango de temperaturas estudiado.

Las viscosidades del asfalto base y los asfaltos modificados fueron ajustadas numéricamente con la ecuación de Williams, Landel y Ferry (WLF) [2].

$$\text{Log}_{10} \left(\frac{\eta}{\eta_s} \right) = \frac{-C_1 \cdot (T - T_s)}{C_2 + (T - T_s)} \quad (2)$$

donde η_s es la viscosidad a una temperatura de referencia T_s y C_1, C_2 parámetros a determinar. La ecuación WLF reproduce el comportamiento de asfaltos base no solo por arriba de la temperatura de transición vítrea sino a temperaturas por encima de la temperatura de referencia T_s . Los parámetros no son únicos para todos los asfaltos analizados, aunque se han encontrado algunas regularidades [3].

Sin embargo la ecuación WLF es aplicable desde la temperatura de referencia hacia temperaturas superiores, por debajo de dicha temperatura deja de tener validez y es necesaria la aplicación de la propia ecuación de Arrhenius.

A fin de comprender el significado del ajuste WLF, hemos hecho un desarrollo de altas temperaturas de la ecuación WLF, obteniendo una expresión tipo Arrhenius:

$$\eta = \eta_{\infty} e^{\frac{E_a^*(T)}{RT}} \quad (3)$$

donde $E_a^*(T)$ es la energía de activación efectiva, que depende de la temperatura según la ecuación:

$$E_a^*(T) = E_\infty * \left(1 - \frac{D}{T}\right)^{-1} \quad (4)$$

donde

$$E_\infty = 2.303 R C_1 C_2$$

$$D = T_s - C_2$$

$$\ln \eta_\infty = \ln \eta_s - 2.303 C_1$$

Los tres parámetros de WLF contribuyen a la energía de activación efectiva $E_a^*(T)$ y C_2 , en particular, interviene en las dos constantes (E_∞ y D).

La **Figura 2** muestra la variación de la energía de activación efectiva para el asfalto base y los 3 asfaltos modificados en función de la temperatura:

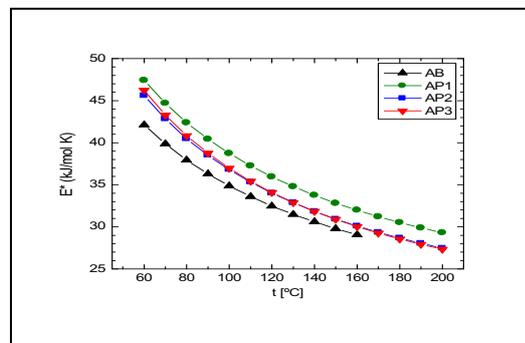


Figura 2. Dependencia de la energía de activación efectiva con la temperatura para el asfalto base y los asfaltos modificados elaborados en laboratorio.

Se observa que en todo el rango de temperaturas estudiado la energía de activación del asfalto base es menor que la correspondiente a los asfaltos modificados con copolímeros SBS. A su vez, las energías de activación de los asfaltos AP2 y AP3 prácticamente coinciden entre 60 y 200 °C y se hacen menores que la del asfalto AP1. Dado que los tres asfaltos modificados han sido preparados con el mismo asfalto base e igual porcentaje de polímero, estas diferencias pueden atribuirse a las diferentes microestructuras debidas a la naturaleza lineal o radial de los polímeros componentes y a los respectivos pesos moleculares.

En forma similar fueron estudiados los distintos asfaltos modificados y convencionales comerciales.

Dentro del campo de aplicación, podemos inferir en dos situaciones. Por un lado en la intervención de la energía de activación para la confección de las curvas de módulo dinámico, esto es a temperaturas bajas e intermedias. Por otro lado lo reportado por distintos autores [4, 5] en la utilización de este concepto en las temperaturas óptimas de mezclado y compactación de mezclas asfálticas en caliente.

En el estudio de módulo dinámico de mezclas asfálticas se realizan curvas a una determinada temperatura y con una frecuencia dada. Existe una ecuación que relaciona las frecuencias con temperaturas. Esta expresión es la siguiente:

$$\text{Log}(aT) = \text{Log}\left(\frac{f_r}{f_e}\right) = \left(\frac{E_a}{2.303 \cdot R}\right) \times \left(\frac{1}{T_e} - \frac{1}{T_r}\right) \quad (5)$$

Donde

$\text{Log}(aT)$ es denominado shift factor o factor de desplazamiento

f_r = frecuencia de referencia

f_e = frecuencia de ensayo
 E_a = Energía de activación
 T_e = temperatura de ensayo
 T_r = temperatura de referencia

La ecuación (5) proviene de restar dos expresiones tipo Arrhenius. Hemos demostrado que la ecuación original de Arrhenius (1) no es válida para altas temperaturas, debiendo ser reemplazada por una expresión modificada obtenida a partir de la ecuación de WLF. Dicha expresión es aplicable muy por encima de la temperatura de transición vítrea (T_g). Los asfaltos modificados con SBS en mezclas compatibles presentan dos valores de T_g , habiéndose reportado -34.5°C y -4.6°C [6].

Utilizando la expresión de WLF se pueden obtener también valores de aT dados por la expresión

$$\text{Log}(aT) = \frac{-C_1 (T-T_s)}{C_2+(T-T_s)} \quad (6)$$

Calculados los valores se pueden obtener gráficos donde se representan los $\log(aT)$ en función de la temperatura

A modo de ejemplo se representa en la **Figura 3** el gráfico del shift factor teórico en función de $T-T_s$ con los parámetros de ajuste de la viscosidad como función de la temperatura del asfalto base que da origen a los asfaltos modificados AP1, AP2 y AP3.

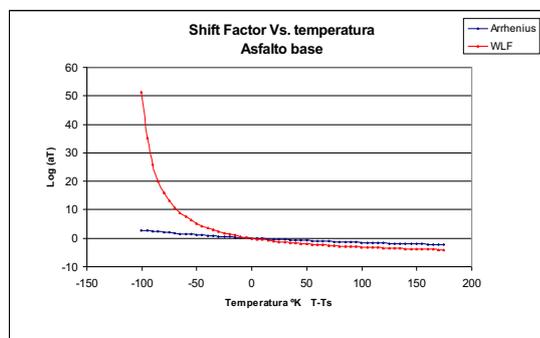


Figura 3. Shift factor en función de $T-T_s$ del asfalto base

En la **Figura 3** se aprecia el apartamiento de la ecuación WLF respecto a la ecuación de Arrhenius para temperaturas menores a la T_s

En la **Figura 4** se ha graficado para este conjunto de asfaltos los valores de aT eliminando los valores obtenidos de la ecuación WLF para temperaturas menores a la de referencia y también los valores obtenidos por la ecuación de Arrhenius para valores de temperatura mayores a los de T_s

La **Figura 5** representa los valores de aT en función de $T-T_s$ para asfaltos convencionales comerciales

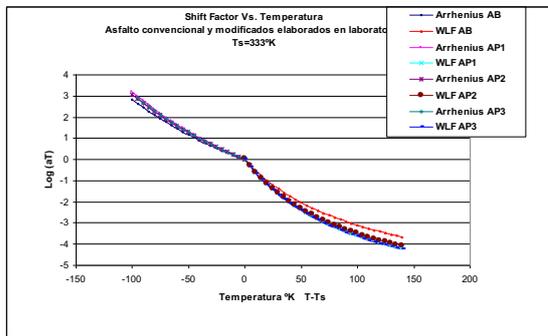


Figura 4. Shift factor en función de $T-T_s$ para asfaltos convencionales y modificados en laboratorio

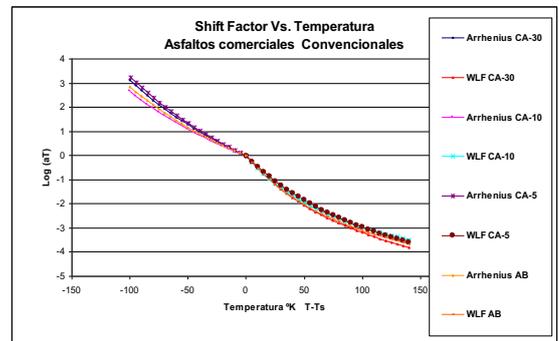


Figura 5. Shift factor en función de $T-T_s$ para asfaltos convencionales comerciales

Dentro de este estudio se han elaborados gráficos aT en función de $T-T_s$ para diversos modificados comerciales.

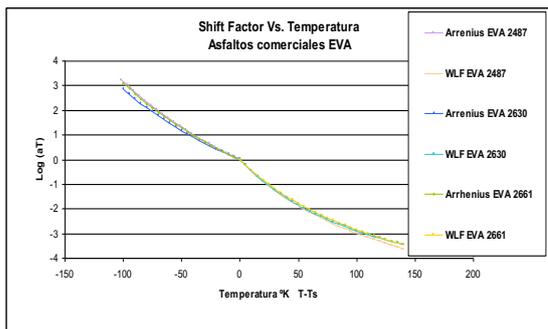


Figura 6. Shift factor en función de $T-T_s$ para asfaltos comerciales modificados con polímeros EVA

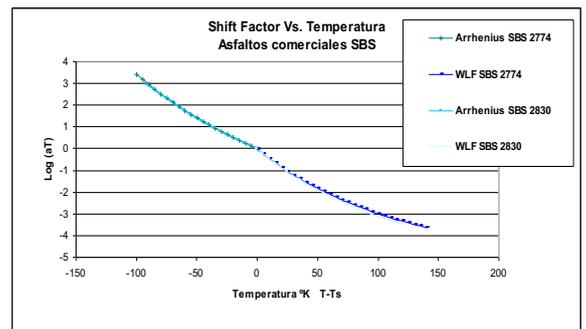


Figura 7. Shift factor en función de $T-T_s$ para asfaltos comerciales modificados con polímeros SBS

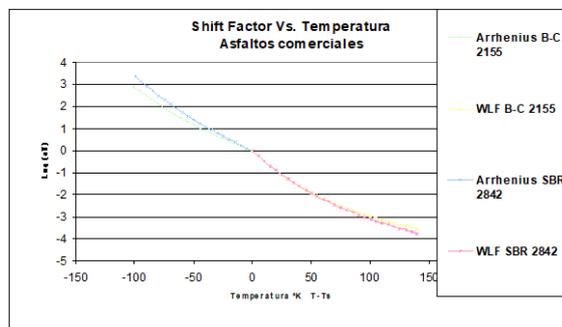


Figura 8. Shift factor en función de $T-T_s$ para asfaltos comerciales modificados con polímeros SBR y Betún-Caucho

En la **Figura 9** se ha realizado un gráfico para visualizar la dependencia con la temperatura de aT de todos los asfaltos estudiados y así poder observar la variación de dichos parámetros

para cada tipo de asfalto y modificados. En la misma se evidencia el comportamiento casi universal de aT para todos los asfaltos estudiados.

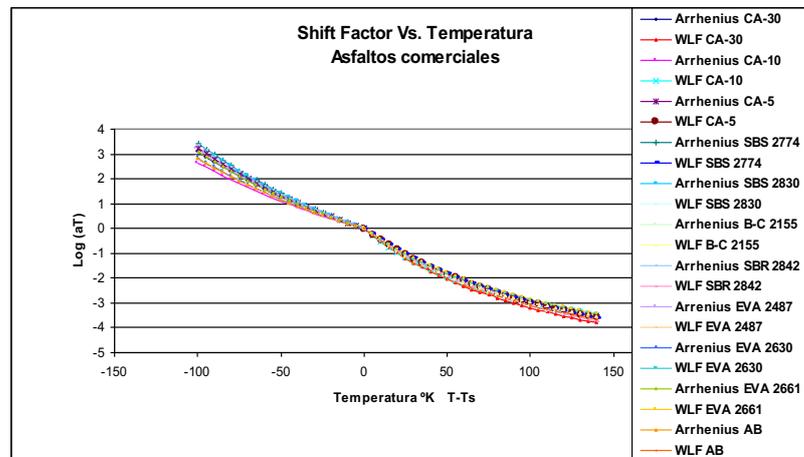


Figura 9. Shift factor en función de T-Ts para distintos asfaltos comerciales

Durante muchos años se ha seguido, para asfaltos sin modificar, las sugerencias del Instituto del Asfalto y normalizado por las normativas ASTM D 2493 donde indican las temperaturas óptimas de mezclado y compactación para las mezclas asfálticas a una viscosidad de 0.17 y 0.28 Pa.s. respectivamente. Estas sugerencias están basadas por una gran experiencia en el tema. Sin embargo, para asfaltos modificados, las mismas no son válidas como ha sido reportado por varios autores.

Con el objeto de racionalizar criterios para la elección de las temperaturas de trabajo analizamos los cambios de la energía de activación con la temperatura.

El concepto de esta aplicación se basa en la igualdad del delta de energía (incremento de la energía de activación cada 5 grados centígrados) en función de los cambios de temperatura. En este trabajo se incorporan dos conceptos, hasta hoy utilizados por separado, para justificar la disminución en la temperatura de compactación de mezclas asfálticas. Por un lado algunos autores han utilizado el concepto de viscosidad de corte cero [7] y por otro algunos investigadores han intentado justificar dicho proceso por medio del concepto de la energía de activación [4]. En este trabajo se han obtenido las curvas de viscosidad en función de la temperatura para el análisis del comportamiento reológico de los asfaltos estudiados, a partir de las cuales se calculó la energía de activación. Dicha energía es la necesaria para que las moléculas que componen al asfalto y aplicado un esfuerzo, puedan vencer las fuerzas intermoleculares y así comience el flujo del material para una determinada temperatura.

El estudio a nivel molecular consiste en evaluar el nivel energético en función de la temperatura en los asfaltos convencionales para los valores de equi-viscosidad recomendada por el Instituto del Asfalto. Para una mejor visualización se ha elaborado gráficos y se ha establecido, en los asfaltos convencionales, la temperatura óptima de compactación según ASTM D 2493. **Figura 10.**

En la **Figura 11** se ha representado la variación de la energía de activación en función de los cambios de temperatura para los asfaltos convencionales. En ella se puede observar que para todos los asfaltos estudiados su temperatura de compactación es aquella en la cual el delta de energía es inferior a 0.4 KJ/mol. Esto significa que al pasar de una temperatura inferior a otra superior, en el entorno de la temperatura de compactación, se necesita un delta de energía menor de 0.4 KJ/mol para vencer las fuerzas intermoleculares.

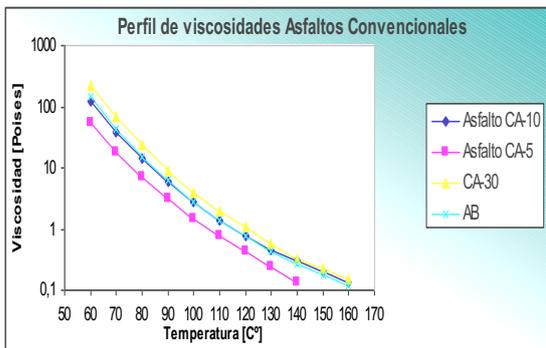


Figura 10. Perfil de viscosidades en asfaltos convencionales

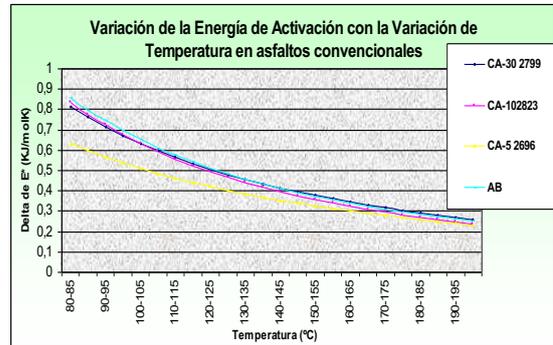


Figura 11. Variación de la energía de activación en función de los cambios de temperatura para asfaltos convencionales

En las siguientes figuras se analizan todos los asfaltos modificados bajo este mismo concepto.

La **Figura 12** muestra que para asfaltos modificados con polímero SBS la temperatura de compactación es del orden de 150 °C.

Es de destacar el comportamiento observado para el asfalto modificado con SBS 2774 donde a primera vista la temperatura mínima de compactación es inferior al grupo de los restantes estudiados. Esto podría deberse a diferencias microestructurales, lo cual ha sido demostrado en el caso de los asfaltos elaborados en laboratorio.

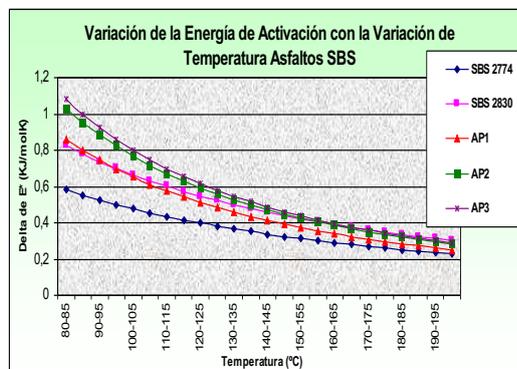


Figura 12. Variación de la energía de activación en función de los cambios de la temperatura para asfaltos modificados con SBS

En la **Figura 13** se observa que los asfaltos modificado con SBR y Betún-Caucho la temperatura mínima de compactación estaría dentro del entorno de los 145 °C.

La **Figura 14**, que representa la variación del delta de energía con los cambios de la temperatura para asfaltos modificados con EVA. Se observa que la temperatura mínima de compactación estaría dentro del entorno de los 145 °C.

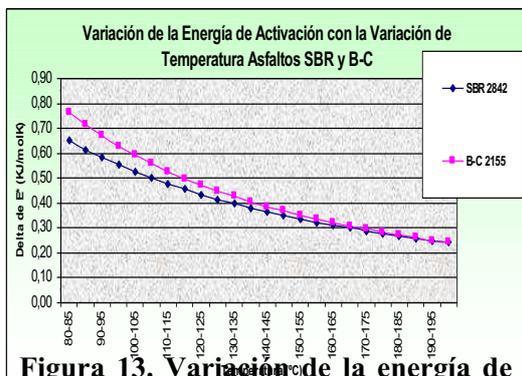


Figura 13. Variación de la energía de activación en función de los cambios de la temperatura para asfaltos modificados con SBR y Betún-Caucho

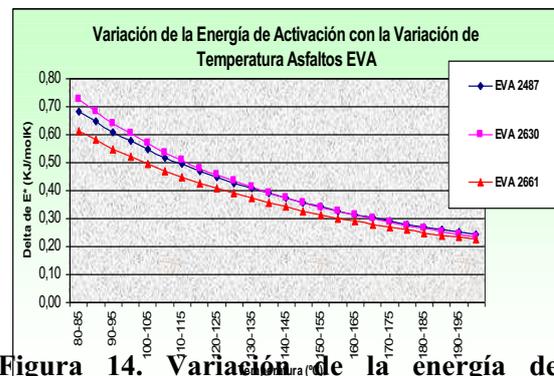


Figura 14. Variación de la energía de activación en función de los cambios de la temperatura para asfaltos modificados con EVA.

Es de considerar que todos los valores de temperaturas estimados como mínimo para su compactación, son orientativos y de laboratorio. En estos valores no se considera el efecto del tipo de agregado, la energía de compactación, como tampoco los procesos constructivos. Para lo cual deberá realizarse, como es recomendado, un tramo de prueba y allí ajustar específicamente las temperaturas a las condiciones de trabajo.

CONCLUSIONES

Tanto el asfalto base como los asfaltos modificados exhiben una relación no lineal entre el logaritmo de la viscosidad a gradiente cero y la temperatura. Este comportamiento indica que es necesario utilizar otro tipo de ajuste de los datos experimentales a fin de poder interpretarlos correctamente.

La ecuación de WLF permite derivar una expresión que demuestra la dependencia de una energía de activación efectiva con la temperatura. Esta interpreta con precisión los resultados experimentales.

La ecuación de WLF es válida para temperaturas superiores a la T_g del asfalto y por encima de la temperatura de referencia, mientras que para temperaturas inferiores el comportamiento es tipo Arrhenius y en las expresiones utilizadas para la realización de curvas de módulo dinámico debería considerarse esta situación.

La justificación de la disminución en la temperatura de elaboración y compactación de mezclas asfálticas con ligantes modificados con polímeros SBS sería la disminución en la energía de activación, causada por la desaparición de los dominios formados por el estireno [8] y del pasaje de un sistema heterogéneo a uno homogéneo en el resto de los ligantes estudiados. Esto conduce a una temperatura mínima de trabajo. El límite superior está determinado por la temperatura de degradación del sistema polímero-asfalto [9]. Por lo tanto la temperatura de trabajo estaría delimitada por un rango de temperaturas. Esta situación tiene como implicancia una importante disminución en el consumo de combustibles utilizados en las plantas asfálticas para la elaboración de las mezclas, una mayor durabilidad de los asfaltos y consecuentemente una mayor vida útil de los pavimentos en general, llevando esto a un menor costo de inversión en mantenimiento de la red vial.

REFERENCIAS

- [1] J.C. Petersen et al. "Binder characterization and evaluation". Vol 1 SHRP-A367 (1994)
- [2] ML Williams, RF Lander, JD Ferry. J. Am. Chem. Soc. (1955); 77, 3701-3707.
- [3] C.Y.Cheung, D.Cebon. J.Mat.in Civ.Engrg. (1997), 9, 117
- [4] D. Salomon, H. Zhai. Eurasphalt & Eurobitume Congress 2004 Proceedings, Nro.116.
- [5] A. Shenoy (2001) Internacional Journal of Pavement Engineering
- [6] J. González de Pedroviejo. Revista Carreteras (2002); 121, 6-16
- [7] Khatri, A., Bahia, H.U., Hanson, D. Mixing and Compaction Temperatures for Modified Binders using the Superpave Gyrotory Compactor. Asphalt Paving Technology, Vol 70, pp 368-402, 2001.
- [8] Leyva, M.E., Barra, G.O., Soares. Mistura Pani.DBSA/SBS obtida por Polimerizaçao "in Situ": Propiedades Elétrica, Dielétrica e Dinámico-Mecânica. Polímeros: Ciencia y tecnología Vol 12 nº 3 pp 197-205, 2002
- [9] M.S. Cortizo, D.O. Larsen, H. Bianchetto, J.L. Alessandrini. "Effect of the thermal degradation of SBS copolymers during the ageing of modified asphalt". Polymer Degradation and Stability, 86(2), 275-282 (2004).