



Métodos modernos de incorporación polimérica en matrices asfálticas

Modern methods for polymer incorporation into the asphalt matrix

INFORMACIÓN DEL ARTICULO

Historial del
artículo:

Recibido
30-04-2012
Aceptado
27-06-2012
Publicado
20-12-2012

Palabras Claves:
Asfalto modificado
SBS
Polietileno
Raman
TGA
DSC
latroscan
AFM

ARTICLE INFO

Article history:

Received
30-04-2012
Accepted
27-06-2012
Available
20-12-2012

Keywords:
Modified binder
SBS
Polyethylene
Raman
TGA
DSC
latroscan
AFM

Villegas R. 1, Aguiar J. P.1, Loria L.1, Navas A. 1

**1 Laboratorio Nacional de Materiales y Modelos Estructurales (LanammeUCR), Universidad de
Costa Rica.**

rafael.villegas@ucr.ac.cr, phone: + (506) 2511-4963, fax: + (506) 2511-4442
jose.aguiar@ucr.ac.cr, phone: + (506) 2511-2529, fax: + (506) 2511-4442

RESUMEN

La composición química del polímero y por ende sus propiedades físicas inherentes, hacen que cada polímero tenga un efecto propio sobre el asfalto. De igual forma, la incorporación de polímero es variable de acuerdo a la naturaleza del mismo y del asfalto. Sin embargo las técnicas de modificación en muchos de los casos se hace de forma cualitativa basada ya sea en la experiencia del que modifica, o siguiendo indicaciones del fabricante. Esto se lleva a cabo sin realizar un estudio previo de los materiales de partida, las condiciones del proceso de modificación, así como las demás variables que afecten el proceso.

El presente artículo resulta de un análisis a profundidad de distintos métodos, los cuales permiten dilucidar el comportamiento de los polímeros y del asfalto modificado con los mismos. De tal forma, se hace uso de técnicas de ciencias de materiales como Microscopia de Fuerza Atómica, Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC) y Análisis Termo gravimétrico (TGA), las cuales proporcionan información importante para el diseño de las condiciones del proceso de modificación, en base a parámetros cualitativamente evaluados. Dichas metodologías se emplearon en la caracterización físico-química de dos polímeros con características diferentes, el SBS y el polietileno, así como en la caracterización de los asfaltos modificados con dichos polímeros.

Abstract

The chemical composition of the polymer and therefore its inherent physical properties, allow the polymer to have a unique effect over the binder. Similarly, the incorporation of the binder is variable depending on its nature and that of the binder. However, modification of the binder is done in many cases qualitative manner based on the experience of the contractor, or following the recommendations of the manufacturer. This is performed without previous analysis of the source materials, the conditions used in the modification, as well as the other variables affecting the process.

The present paper derives from an in depth analysis of different techniques that allow a better understanding of the behavior exhibited by the polymers and that of the modified binder. Therefore, techniques such as Atomic Force Microscopy, Differential Scanning Calorimeter (DSC), and Thermo Gravimetric Analysis (TGA) were used to provide important information for the design of the modification procedure, based on qualitatively measured parameters. These methodologies were used to characterize the physical-chemical behavior of two polymers with different characteristics, SBS and polyethylene, as well as the modified binders.

1. Introducción

Durante los años 90, como resultado de SHRP, la metodología Superpave® fue altamente novedosa en términos de caracterización de ligantes asfálticos puesto que se incorporó el concepto de desempeño del ligante y el efecto de la temperatura en el mismo, algo que las metodologías previas de caracterización de ligantes (ej. penetración, viscosidad) no consideraban directamente (1,2,3).

Las metodologías empleadas previo a Superpave daban una cierta noción del comportamiento del ligante. Pero, al tener este un comportamiento visco-elástico, y dado que con dichas metodologías solo se puede medir consistencia o capacidad de fluir a condiciones puntuales de temperatura, no se podía caracterizar debidamente el material. Peor aún es cuando se considera el comportamiento de los asfaltos modificados. Sin embargo, la mejoría en las tecnologías disponibles para caracterizar materiales ha crecido considerablemente por lo que hoy por hoy existe una gran gama de equipos y ensayos que miden diversas propiedades químicas, físicas y visco-elásticas de los ligantes asfálticos y los modificantes de los mismos. Por tanto, en este estudio se evaluó no solo las propiedades del asfalto, sino también las del polietileno, las del SBS y las del asfalto modificado con estos materiales.

1.1. Polímeros Evaluados

Por la polimerización de etileno, pueden obtenerse productos con propiedades físicas muy variadas (Figura 1).

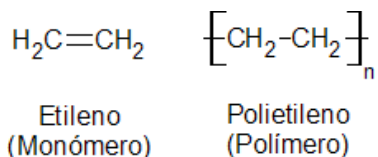


Figura 1. Productos del etileno.

El polietileno es sólido a temperatura ambiente, tiene una estructura cristalina en más de un 90%, buen comportamiento ante ácidos y bases, es una molécula que presenta gran simetría, con cadenas largas de carbono. Este material es utilizado en muchos productos, entre los que destacan las bolsas plásticas (Figura 2).

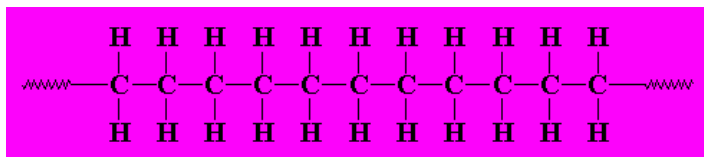


Figura 2. Molécula del polietileno.

El SBS corresponde a estireno-butadieno-estireno, que es un material termoplástico, sólido a temperatura ambiente, donde el estireno provee la rigidez al polímero pero con la consecuencia de que individualmente es quebradizo. El butadieno es el que provee elasticidad al SBS puesto que es capaz de disipar energía. Por tanto, la molécula del SBS tiene propiedades visco-elásticas mejoradas dada la combinación de ambos (Figura 3).

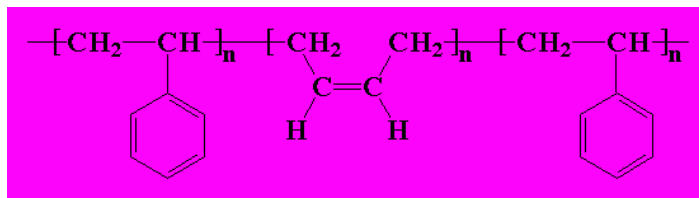


Figura 3. Molécula SBS.

2. Caracterización Avanzada de Materiales

A continuación se resumen los equipos necesarios para realizar ensayos que tengan la capacidad de medir las propiedades que se mencionaron anteriormente, así como el tipo de análisis que se puede realizar con cada equipo. Como parte de este estudio, cada uno de los análisis se empleó para evaluar el asfalto que típicamente se utiliza en Costa Rica: AC-30 (producido por la Refinadora Costarricense de Petróleo, RECOPE), el cual fue modificado con 2,5% de SBS (estireno-butadieno-estireno) y 3% polietileno respectivamente para mejorar sus propiedades.

2.1. Espectrometría Raman

La espectrometría Raman es una técnica que se basa en la dispersión inelástica de la luz monocromática, la cual se obtiene generalmente de una fuente láser. Los fotones emitidos por la fuente son absorbidos por la muestra y re-emitidos a frecuencias desplazadas de la frecuencia de la fuente original (efecto Raman). Es de uso normal en química puesto que se utiliza para evaluar los movimientos vibracionales, rotacionales y otros modos de baja frecuencia en moléculas y enlaces entre las mismas.

La espectrometría Raman es una técnica complementaria al análisis de Espectrometría Infrarroja (FTIR), a pesar de tener ventajas teóricas sobre la anterior como por ejemplo facilidad de identificar sustancias que en el FTIR son difíciles de captar (4). Además, permite obtener la composición química de materiales y diferentes compuestos sin tener que realizar tratamiento de la muestra, la cual puede estar en estado sólido, líquido o gaseoso. Un ejemplo de un Espectrómetro Raman con Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) se muestra en la Figura 4 y la información que se puede obtener de dicho equipo se presenta en la Figura 5 (espectrofotómetro Raman marca WITEC modelo alpha300AR).

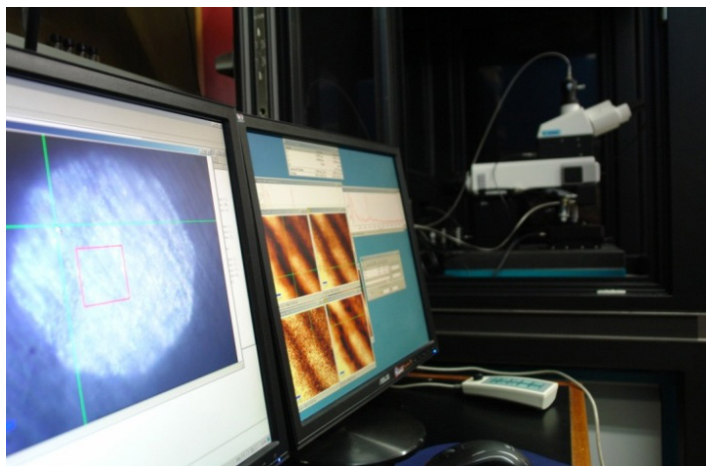
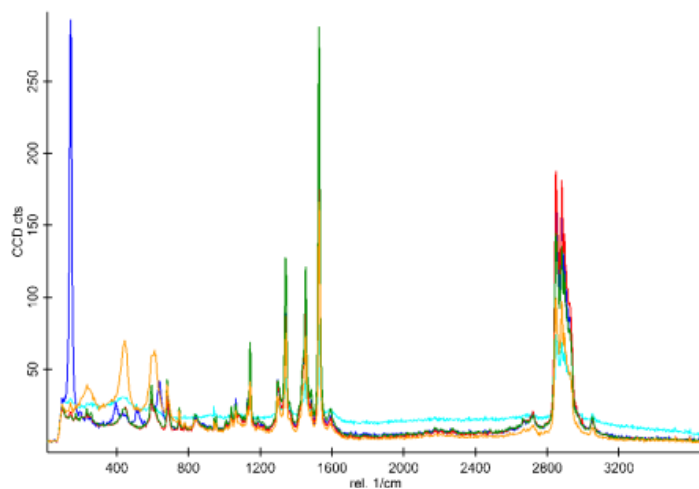
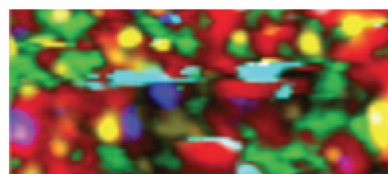


Figura 4. Espectrómetro Raman con Microscopio de Fuerza Atómica.



(a)



(b)

Figura 6. (a) Espectros promedio de la bolsa de polietileno y (b) región de análisis.

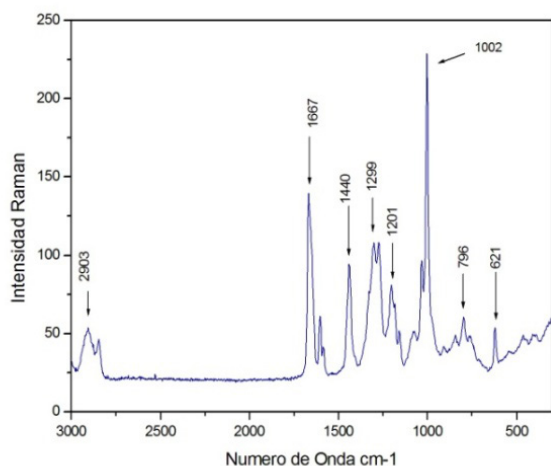


Figura 5. Espectro Raman del polímero SBS.

La información de frecuencias que resulta del espectro Raman, permite identificar que moléculas o grupos están presentes en un material, lo que ayuda a caracterizar y predecir el comportamiento del mismo.

En el caso de la Figura 5, se pueden resaltar algunas bandas características que ayudan a identificar el polímero SBS en las banda de los 621, 1000, 1200 y 2900 cm^{-1} , donde se observan los carbonos del anillo aromático C-H intensidad alta del estireno y las bandas 1440 y 1667 cm^{-1} donde se observan los enlaces C=C del butadieno.

En el caso del polietileno, el espectro Raman (Figura 6) es típico para el grupo $[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_n$, que es el polímero más simple. Las bandas más importantes son las ubicadas en el espectro a 1450 cm^{-1} y 2850-3000 cm^{-1} donde se encuentran las flexiones de los grupos $-\text{CH}_2$ saturados a 1450 cm^{-1} y las tensiones $-\text{CH}$ de los grupos $-\text{CH}_2$ y $-\text{CH}_3$ saturados a 2850-3000 cm^{-1} .

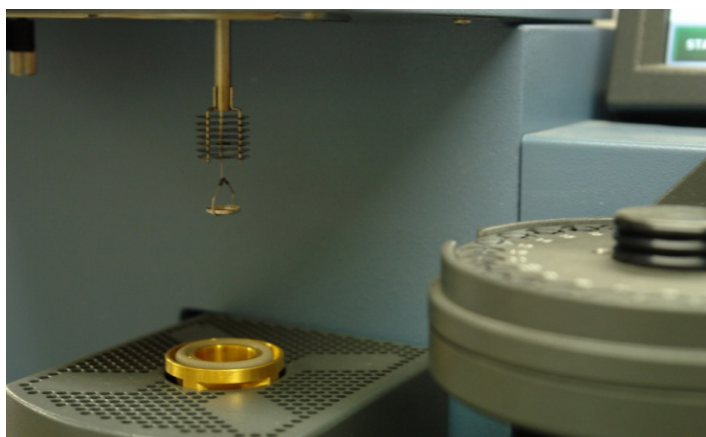
Esta caracterización química del material es importante, pues en un proceso productivo y más aun en el control de calidad del material da certeza de que el material polimérico utilizado es realmente el estipulado para el proyecto.

2.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

El Análisis Termogravimétrico (TGA) mide la cantidad (y tasa de cambio) en la pérdida de un material como función de temperatura, o tiempo, bajo condiciones controladas. En general, la técnica es utilizada para determinar la descomposición del material y para predecir su estabilidad térmica a altas temperaturas (hasta los 1000 °C). Además, se puede utilizar para indicar la presencia de distintos componentes en una muestra (número de componentes y no la composición química como tal), oxidación cinética y descomposición cinética. En la Figura 7 se muestra el equipo utilizado para realizar dicho análisis (TGA TA-Instruments Q5000).



(a)



(b)

Figura 7. Equipo para Análisis Termogravimétrico.

En la Figura 8 se muestran los resultados del análisis TGA para el SBS. Se puede observar que hasta aproximadamente los 300 °C el material es estable a la descomposición. Esta temperatura está muy por encima de la temperatura a la cual el material se va a incorporar al asfalto y a trabajar en el proceso productivo de la mezcla. Por otro lado, se observa que a 488 °C se presenta la temperatura a la cual el material alcanza la máxima cinética de descomposición.

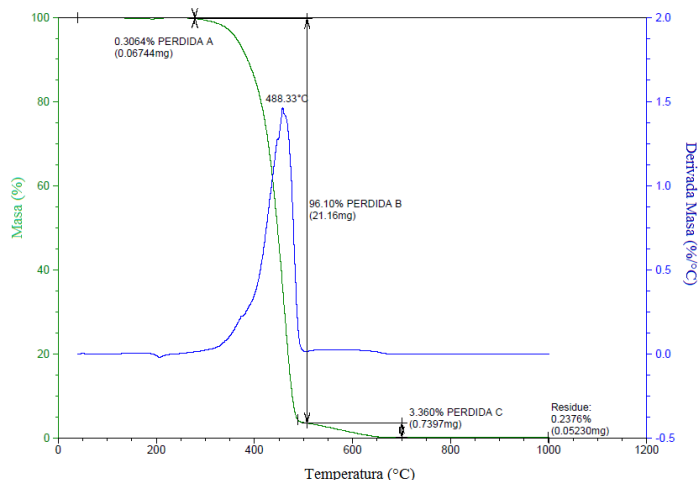


Figura 8. Análisis TGA de polímero SBS

Similarmente, se realizó un ensayo de termo gravimetría para medir los efectos de la degradación del polietileno por calor. El análisis muestra que el material inicia su degradación hacia los 150 °C, y, entre esta temperatura y los 325 °C se observó la pérdida de un 6,6% de masa en el material. Dicha pérdida es producto de la exposición del polietileno a distintos productos químicos (ej, insecticidas) que se aplican a la bolsa. En los 450 °C se presentó la degradación total del material. La Figura 9 presenta la curva de degradación de la muestra, la cual sigue la misma tendencia de los polietilenos que se evalúan con esta técnica.

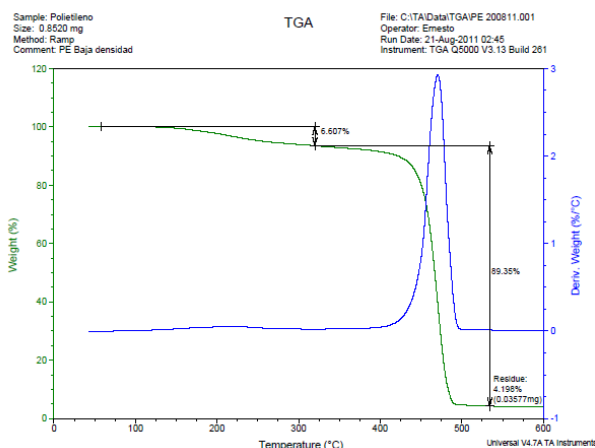


Figura 9. Análisis TGA de Polietileno.

La importancia de este análisis radica en que muestra el rango de temperatura para la cual el material es estable térmicamente y no sufre descomposiciones que altere sus propiedades.

2.3. Barrido Calorimétrico por Escaneo Diferencial (DSC)

El análisis DSC es una técnica que mide la diferencia de calor requerida para incrementar la temperatura de una muestra de algún material y la de un material de referencia, como función de la temperatura. Por tanto, el análisis mide energía directamente y permite la determinación precisa de la capacidad calorífica de un material. De tal forma, el análisis se usa comúnmente en la determinación de las transiciones térmicas de primer orden (fusión y cristalización) y de segundo orden (transición vítrea), las cuales son de especial interés en el caso de modificantes para asfaltos (5,6).

La Figura 10 muestra el equipo que se utilizó para realizar dicho análisis y la Figura 11 muestra los resultados de dicho análisis para el SBS. De la figura se puede observar que el polímero SBS no presenta un punto de fusión, puesto que es un polímero amorfo. Esto se debe a que presenta un porcentaje de desorden en su estructura. Este material termoplástico presenta una transición vítrea (T_g por sus siglas en inglés) entre los 130 °C y 150 °C, lo que indica la temperatura a la cual el material es trabajable (un polímero es trabajable por encima de su T_g).



Figura 10. Equipo para Barrido Calorimétrico por Escaneo Diferencial

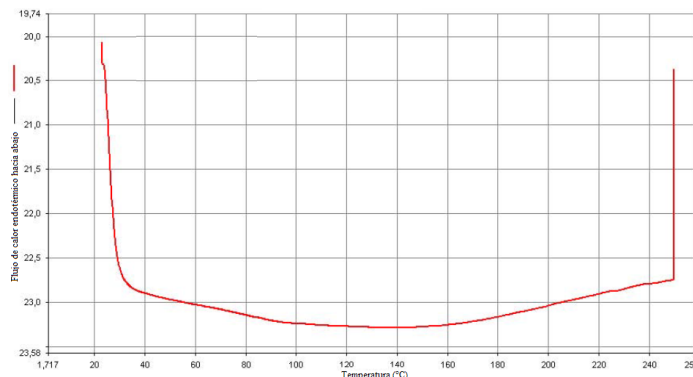


Figura 11. Análisis DSC de polímero SBS.

Similarmente, en el caso del polietileno, se observa el comportamiento de la muestra al cambio de temperatura desde los 25 °C hasta 200 °C. El análisis confirma que el material que compone la bolsa es un polietileno de alta densidad, ya que su punto de fusión se encuentra entre los 120 y los 136 °C (Figura 12).

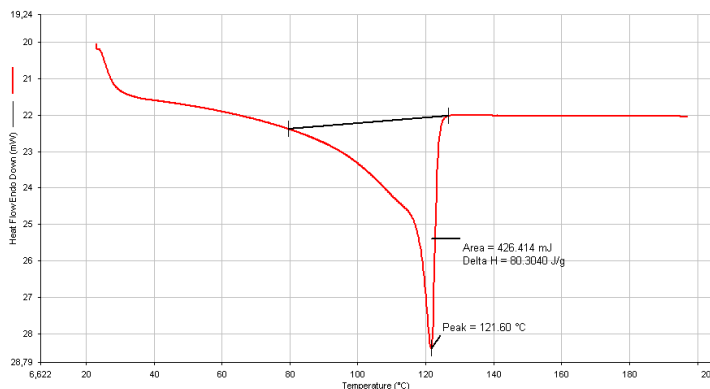


Figura 12. Análisis DSC de polietileno.

Este comportamiento del material se debe a su estructura química y al alto porcentaje de cristalinidad del mismo, haciendo evidente la temperatura mínima a la cual este se puede incorporar al asfalto. Esto justifica no elevar tanto la temperatura del proceso y permite asegurar las propiedades del ligante.

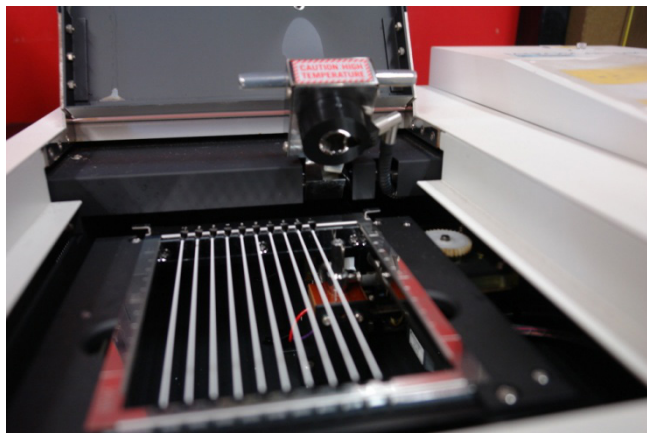
2.4. Cromatografía latroscan

El equipo de cromatografía latroscan, permite realizar análisis SARA (Saturados-Aromáticos-Resinas-Asfaltenos). El análisis SARA permite determinar cuál es el porcentaje de los cuatro componentes del asfalto. Esto es de gran importancia pues los distintos componentes determinan el comportamiento del asfalto: los Asfaltenos actúan como espesante, la fluidez se obtiene de los Satu-

radados y los Aromáticos, las Resinas proveen la ductilidad al asfalto. Los Saturados y los Aromáticos, en conjunto con los Asfaltenos, facilitan el flujo del asfalto (7,8,9). El análisis SARA se realizó con el equipo mostrado en la Figura 13.



(a)



(b)

Figura 13. Equipo para Cromatografía Iatroscan.

Los resultados de cromatografía Iatroscan indicaron que el asfalto AC-30 de RECOPE está compuesto por: Saturados 5,4%, Aromáticos 35,3%, Resinas 41,4% y Asfaltenos 17,9%.

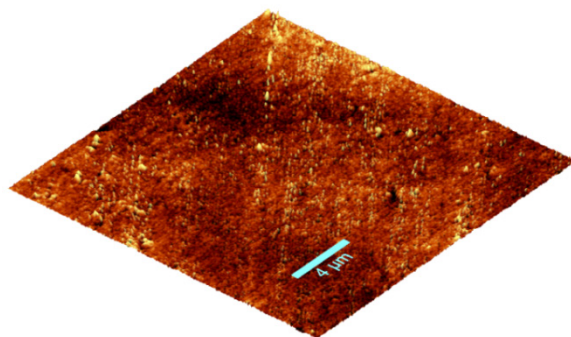
El análisis cromatográfico referencia la afinidad o la poca miscibilidad entre el polímero y el asfalto referenciado al incremento o decrecimiento de alguna de las familias de compuestos de este.

2.5. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

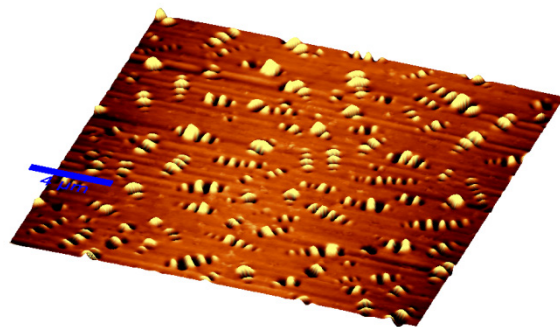
La Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) es un método de muy alta resolución, el cual permite medir en el orden de nanómetros, lo cual es varios órdenes de magnitud superior (aproximadamente 1.000) a los microscopios de difracción óptica. El AFM consiste en un cantiléver con una punta o sonda afilada que es usada para

escanear la superficie de algún material de muestra, ya sea por el método de contacto o no contacto.

El equipo que se utilizó para realizar el análisis AFM es el mismo que se presentó en la Figura 4. La Figura 14 muestra información sobre la topografía y la rugosidad de muestras del asfalto AC-30 sin modificar y modificado con SBS. Se observa que el SBS se dispersa uniformemente sobre la matriz asfáltica.

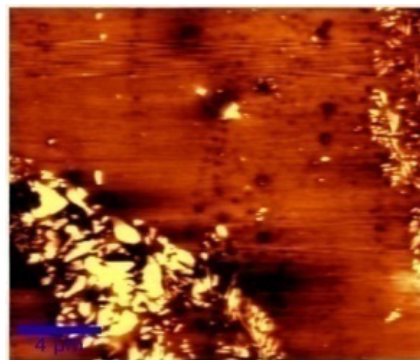


(a)



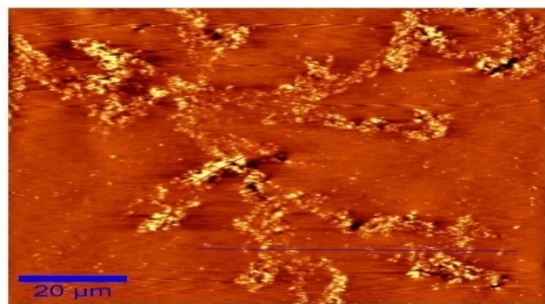
(b)

Por otro lado, se observa que en el caso del polietileno se distribuye de forma diferente como se ve en la siguiente Figura 15.



(a)

Figura 15. Topografía AFM para asfalto AC-30 con polietileno.



(b)

Figura 15. Topografía AFM para asfalto AC-30 con polietileno.

3. Conclusiones

Las nuevas técnicas instrumentales proveen una herramienta muy poderosa para la caracterización físico-química de los materiales, identificando las propiedades de los materiales de partida (en este caso SBS, polietileno y asfalto). De igual manera permiten evidenciar los cambios ocurridos en el asfalto modificado con el modificador y su interpretación ayuda a clarificar si existe una mejora significativa en las propiedades requeridas del material.

Adicionalmente, los análisis térmicos (TGA y DSC) ayudan a comparar cuales son los polímeros o aditivos que se pueden comportar idealmente durante su incorporación al asfalto, y proveen información de cuál será su desempeño en servicio.

En el caso del presente estudio, se observó que el SBS incrementó el grado PG en 12 °C, y desde el punto de vista de resistencia al ahuellamiento, elevó las posibilidades de uso del asfalto sin modificar, de aplicaciones únicamente para caminos de bajo volumen (con pocos vehículos pesados), al de un asfalto capaz de soportar tráfico pesado y altos volúmenes de tránsito. Como objetivo del estudio se quería verificar que la capacidad del asfalto a resistir deformación permanente se incrementaría al adicionar un polímero SBS. El efecto del polietileno fue inferior al del SBS, pero también se observó una ganancia en la resistencia al ahuellamiento.

Sin embargo, es importante no solo verificar la resistencia a la deformación permanente, sino asegurar el correcto comportamiento a la fatiga. No obstante, dadas las propiedades del polímero SBS (elastómero), se espera que dicho asfalto modificado también presente un incremento en su resistencia a la flexo-tracción.

En general, la principal característica que se busca del asfalto modificado, es su desempeño y su trabajabilidad a las condiciones de diseño. La metodología de análisis utilizada va en función no solo de un mejor proceso productivo de los asfaltos modificados, si no que da una explicación exhaustiva a los parámetros reológicos que normalmente se miden, los cuales permiten predecir cómo se comportará el asfalto modificado bajo sus distintas condiciones de servicio en campo.

Este desarrollo empleado busca disminuir el uso de técnicas y ensayos empíricos con las cuales los asfaltos modificados se han caracterizado históricamente, tratando de cuantificar y evidenciar el comportamiento de los materiales de forma reproducible, con base en las propiedades intrínsecas de los mismos.



4. Referencias

1. McGennis, R.B.; Shuler, S.; Bahia, H.U. Background of SUPERPAVE Asphalt Binder Test Methods. Federal Highway Administration Report No. FHWA-SA-94-069. Washington, D.C., 1994.
2. McGennis, R.B.; Anderson, R.M.; Kennedy, T.W.; Solaimanian, M. Background of SUPERPAVE Asphalt Mixture Design and Analysis. Federal Highway Administration Report No. FHWA-SA-95-003. Washington, D.C., 1995.
3. West, R.C.; Watson, D.E.; Turner, P.A.; Casola, J.R. Mixing and Compaction Temperatures of Asphalt Binders in Hot-Mix Asphalt. Transportation Research Board NHCRC Report 648. Washington, D.C., 2010.
4. Kuptsov, A.H. (1994). Applications of Fourier Transform Raman Spectroscopy in Forensic Science. Journal of Forensic Sciences, JF-SCA, Vol. 39, No. 2, pp. 305-318, Marzo 1994.
5. Elseifi, M.; Mohammad, L.N.; Glover, I.; Negulescu, I.I.; Daly, W.H.; Abadie, C. Relationship between Molecular Compositions and Rheological Properties of Neat Asphalt Binder at Low and Intermediate Temperatures. Journal of Materials in Civil Engineering, Vol. 22, No. 12, pp. 1288-1294, Diciembre 2010.
6. Daly, W.H.; Negulescu, I.I.; Glover, I. A Comparative Analysis Of Modified Binders: Original Asphalts And Materials Extracted From Existing Pavements. Federal Highway Administration Report No. FHWA/LA.10/462. Baton Rouge, LA, 2010.
7. Corbett, L.W. Relationship between composition and physical properties of asphalt. Proceedings of the Association of Asphalt Paving Technologists, Vol. 39, pp. 481-491. 1970.
8. Mooney, K. Current Status for Multiple Stress Creep Recovery. North East Asphalt User / Producer Group Annual Meeting. Atlantic City, NJ, 2008.
9. Wei, J.B.; Shull, J.C.; Lee, Y.J.; Hawley, M.C. Characterization of Asphalt Binders Based on Chemical and Physical Properties. International Journal of Polymer Analysis and Characterization, Vol. 3, No. 1, pp. 33-58, 1996.