

Estudio de ligantes modificados con ceras mediante técnicas reológicas y calorimétricas



A study of wax-modified binders using rheological and calorimetric techniques

Santiago GIL REDONDO

Jefe de Laboratorio (Calidad, I+D+i). Ditecpesa, S.A.
Jefe de la actividad 7 del Proyecto Fenix
(28806 Alcalá de Henares)

RESUMEN

Aditivos tipo cera son empleados para la fabricación de mezclas semicalientes reduciendo las temperaturas de fabricación de las mezclas asfálticas ya que éstas reducen la viscosidad del ligante a altas temperaturas, sin comprometer las propiedades mecánicas a las temperaturas de servicio.

El presente trabajo ha estudiado ligantes modificados con distintos tipos de ceras, relacionando información obtenida a partir de ensayos calorimétricos (mediante la técnica DSC/MDSC) con ensayos reológicos (mediante la técnica 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, que podrían ser extrapolados a ligantes modificados con aditivos de distinta naturaleza.

Palabras clave: Cera, Viscosidad, Mezcla semicaliente, Calorimetría, Reología, MDSC, DSR, Ligante modificado, Cera Fischer-Tropsch, Cera de amida de ácidos grasos, Cera Slack, Cera de polietileno.

ABSTRACT

Wax additives are used to produce Warm Mix Asphalt, reducing the mix asphalt's work temperature because these additives reduce the binder viscosity at high temperatures, without affect the mechanical performance at service temperature.

This work studies binders modified with several kind of waxes, connecting calorimetry data (using DSC/MDSC technique) with rheological test (using DSR technique). These techniques are not usually employed to study performance like stability and aging in bituminous binders. For this reason this work means a new focus to value wax modified bitumen, that can be used to study different modified bitumen.

Key words: Wax, Viscosity, Warm Mix Asphalt, Calorimetry, Rheology, MDSC, DSR, Modified binder, Fischer-Tropsch wax, Fatty acid amide wax, Slack wax, Polyethylene wax.

ANTECEDENTES

El presente trabajo pertenece a una de las líneas de investigación llevadas a cabo en la actividad 7 del Proyecto Fénix y engloba dos artículos cuyos títulos y autores son:

- “Estudio de los aditivos que permiten reducir la viscosidad del ligante a elevadas temperaturas”^[i, ii].
- “Estudio mediante las técnicas DSR y DSC/MDSC de ligantes modificados con ceras sometidos a envejecimiento RTFOT y PAV”^[iii].

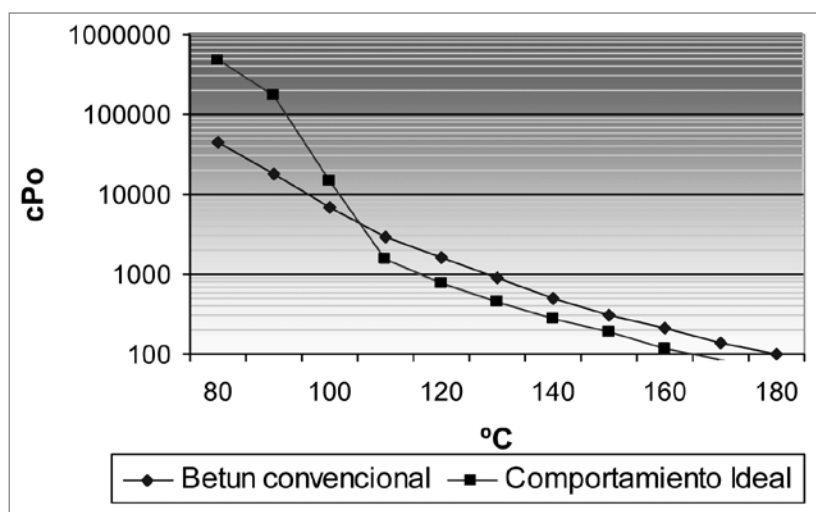


Figura 1. Viscosidad frente a la temperatura de un ligante modificado con cera.

INTRODUCCIÓN

Las *mezclas semicalientes* (en inglés *WMA*: “*Warm Mix Asphalt*”) son un grupo de tecnologías que permiten reducir las temperaturas de fabricación y puesta en obra del aglomerado. Este tipo de tecnología reporta distintos beneficios^[iv]:

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

El betún tiene un comportamiento reológico característico:

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

La mezcla idónea de un betún con los áridos, para fabricar el aglomerado, se produce cuando la viscosidad del betún es próxima a los 180 cP (mPa.s)^[vi]; 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 180 cP. 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.

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

ADITIVOS ESTUDIADOS

Los aditivos estudiados en el presente trabajo son compuestos que reducen la viscosidad del ligante a tempe-

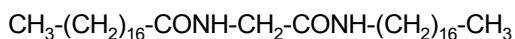
raturas superiores a los 100°C. Estas sustancias son conocidas como ceras.

La Figura 2 recoge los distintos tipos de ceras conocidas^[VII].

Se han estudiado las siguientes ceras de distinta naturaleza:

- **Ceras Slack:** las ceras slack son productos comercialmente accesibles que presentan puntos de congelación próximos a los 41/42°C, están constituidos en un 90% por cadenas de n-alcanos con un número de carbonos que varía entre 19 y 36. El 10% restante es, mayoritariamente, cadenas ramificadas de alcanos. Esta cera es similar a las ceras macrocristalinas parafínicas que se encuentran en la mayoría de los betunes, que están compuestas por n-alcanos con contenidos mínimos en iso y cicloparafinas. Tienden a cristalizar como placas o agujas. Los puntos de fusión se encuentran normalmente entre los 50-70°C cuando están aisladas, cuando están incorporadas en el betún los puntos de fusión suelen disminuir unos 20°C.

- **Fischer-Tropsch (F-T):** 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 (AAG):** 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" (procesos de pigmentación/coloración), "hot melts" (productos que funden en caliente) y para el recubrimiento de papel, pero no se conoce su aplicación como modificador del betún.

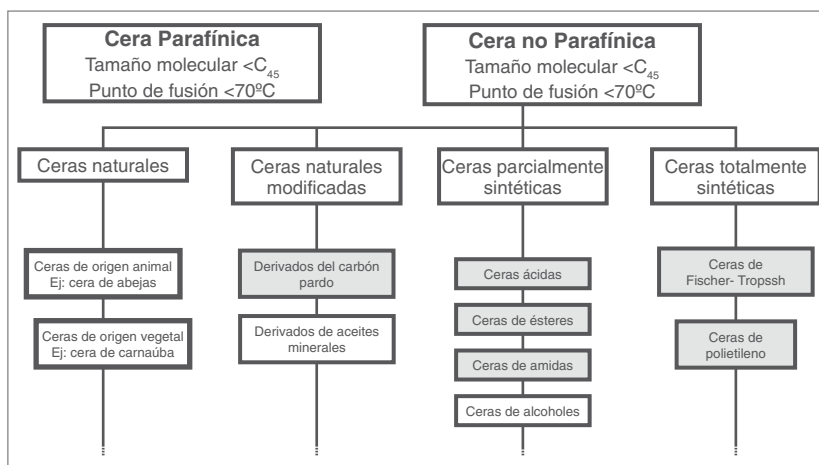


Figura 2. Clasificación Ceras parafínicas y no parafínicas.



Foto 1. Equipos DSC y DSR.

EQUIPOS EMPLEADOS

Las técnicas que fundamentalmente se han empleado en el presente estudio han sido el reómetro de corte dinámico (DSR: "Dynamic Shear Reometer") y la calorimetría diferencial de barrido (DSC: "Differential Scanning Calorimetry"). Son técnicas de naturaleza muy distinta pero que se complementan perfectamente para evaluar y comprender el comportamiento del betún (ver Foto1).

1. Reómetro de corte dinámico (DSR)

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

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



Foto 2. Probeta DSR de 25 mm de diámetro y 2 mm de altura más troquel.

las mismas y es el responsable del complejo comportamiento de ella.

Según diversos autores^[VIII] 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 informan sobre el comportamiento de éste con el tiempo. Estas medidas son, por tanto, incapaces de describir las propiedades visco elásticas necesarias para caracterizar completamente el comportamiento reológico de los betunes y su comportamiento en servicio.

Los principales parámetros visco elásticos que se obtienen de un equipo DSR son el módulo complejo $|G^*|$, y el ángulo de fase, δ . $|G^*|$ se define como la proporción existente entre la máxima deformación y el máximo esfuerzo, y es una medida de la resistencia total del betún a la deformación cuando el betún es sometido a esfuerzos de cizalla. El ángulo de desfase, δ , es una medida del grado de visco elasticidad del material.

El método utilizado para la fabricación de las probetas se ha comprobado que tiene gran influencia en las posteriores medidas. El método empleado en este estudio consistió en la preparación de planchas de betún de un determinado grosor. Para ello, se vierte una cantidad dada de betún caliente entre una superficie no adherente como es el papel krafft, posteriormente se dispone entre dos planchas metálicas, una superior y otra inferior formando un bocadillo que previamente han sido

separadas 2 ó 1 mm con unas pastillas de separación calibradas. El conjunto es posteriormente presionado con tres gatos de carpintero durante 24 horas. Pasado este tiempo, el betún ha quedado como una lámina de 2 ó 1 mm de grosor, dependiendo de la separación seleccionada. Esta lámina es troquelada con el troquel de 8 ó 25 mm de diámetro según la geometría a ensayar. La Foto 2 representa una probeta de 25 mm y el troquel utilizado.

La selección del plato de medida es también un factor a tener en cuenta. En términos de rangos de operación, los platos de 25 mm son generalmente

adecuados para determinar la rigidez en el rango comprendido entre 1 kPa y 100 kPa y los platos de 8 mm son adecuados para una rigidez en el rango de 100 kPa a 10 MPa^[IX]. De manera general se puede establecer por la temperatura del ensayo, así la geometría de 8 mm está indicada para el rango de temperaturas desde 5°C a 20°C, y la geometría de 25 mm para temperaturas desde 20°C a 80°C.

Tal y como algunos autores recogen en estudios precedentes, se observan modificaciones en las propiedades visco elásticas de los betunes cuando estos son agitados a temperaturas cercanas a los 180°C durante prolongados tiempos^[X]. Así, los diferentes autores describen aumentos en los valores de los módulos de almacenamiento y pérdida, después de 8 horas de agitación en ensayos de barridos de frecuencia a 75°C. Estos aumentos se relacionan con fenómenos de endurecimiento y pérdida de volátiles. Estas pérdidas, se han descrito ya en la literatura y se supone que son consecuencia de la oxidación de los asfaltenos y de procesos de reestructuración de moléculas y "clusters" (agrupamiento de moléculas), siendo menos importante la pérdida de compuestos volátiles de naturaleza lipídica.

También se ha comprobado que en los procesos de mezclado, se producen dos efectos en el comportamiento de flujo. Por un lado, se observa un aumento en los valores de viscosidad cuando aumentan los tiempos de mezclado; y por otro lado, se constata una disminución del valor crítico de cizalla, en el punto de disminución de la viscosidad intrínseca. Estos efectos se relacionan con cambios estructurales debidos a los procesos de oxidación en el betún, que hacen que el betún sea más frágil. Se está prestando una mayor atención al efecto que sobre las propiedades reológicas del betún ejerce la historia térmica a la que ha sido sometido el

mismo, pues las condiciones de almacenamiento, tiempo y temperatura, parece ejercer un gran efecto^[XII]. Este, se puede comprender fácilmente, si se piensa que la estructura coloidal del betún requiere un determinado tiempo para reorganizarse internamente, una vez ha sido calentado, y este tiempo no es el mismo dependiendo de la temperatura a la que se produzca dicho reordenamiento.

2. Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

Esta técnica es un método físico de análisis térmico, basado en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material frente a una de referencia. El ensayo consiste en el calentamiento o enfriamiento de una muestra y una referencia, mediante dos resistencias eléctricas, a una velocidad determinada, mientras se mantienen sus temperaturas iguales, midiendo el flujo de calor necesario para mantener la temperatura de la muestra igual a la temperatura programada. Este flujo de calor es directamente proporcional al cambio de energía interna (entalpía) de la muestra.

Las curvas experimentales de DSC mostrarán el flujo de calor o la capacidad calorífica frente a la temperatura o el tiempo. Las anomalías en estas curvas indican las distintas transformaciones o procesos físicos-químicos en el material, como: fusión, cristalización, desvitrificación (transición α), transición vítrea, polimerización, curado, descomposición, evaporación, sublimación, etc. En la Figura 3 se muestran distintos eventos térmicos a modo de ejemplo.

Existen varios factores que van a afectar a la forma de una curva de DSC. Intervienen factores de tipo instrumental, como la velocidad de calentamiento, geometría de las células de soporte de las muestras o tipo de sensor de temperatura, y factores de la propia muestra, como tamaño de la muestra, grado de división de la muestra sólida, empaquetamiento, atmósfera ambiente, historia térmica o material de referencia.

El análisis térmico se llevó a cabo por MDSC y DSC en un equipo de calorimetría diferencial de barrido Mettler

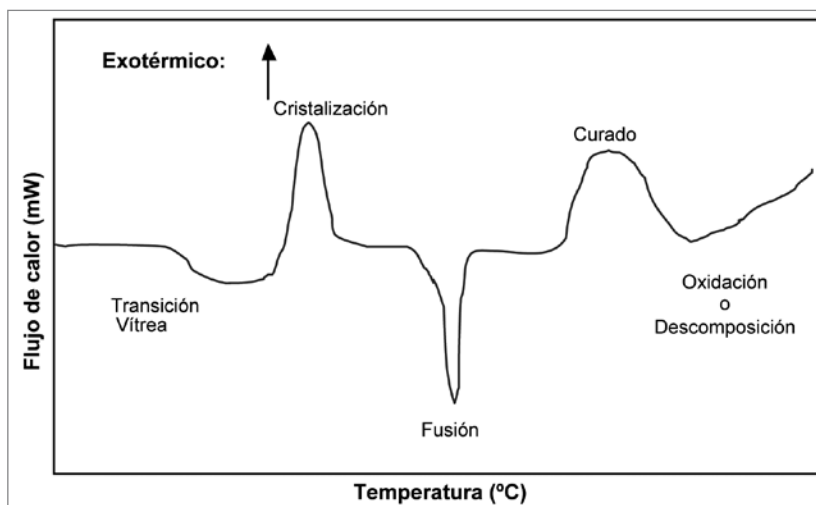


Figura 3. Termograma esquemático.

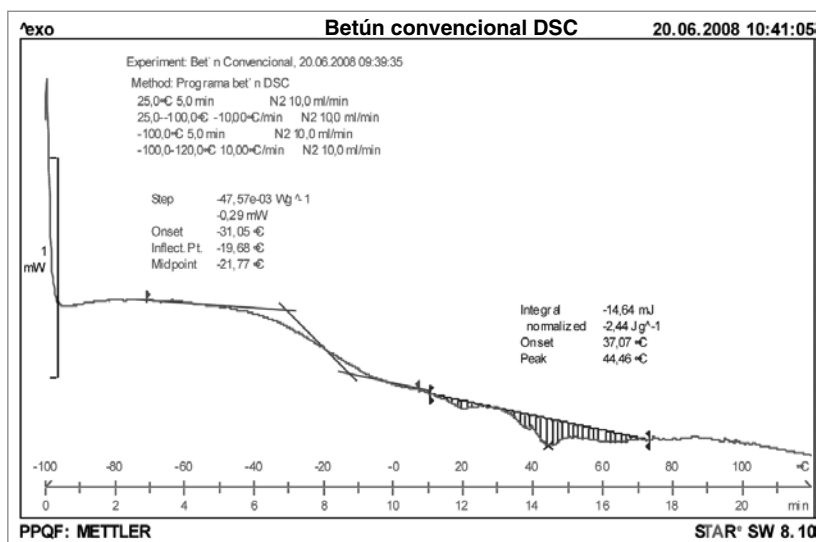


Figura 4. Termograma DSC B 60/70.

Toledo. Las mezclas fueron calentadas desde -80°C hasta 150°C a 5°C/min, con un periodo de modulación de 60 s y amplitudes comprendidas entre los $\pm 0,47$ y $\pm 0,50$ °C. La curva total obtenida fue separada en las curvas "reversing" (reversible, muestra los eventos térmicos que son reversibles) y "non-reversing" (no reversible, muestra los no reversibles) 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^[XIII] que es la región en la cual se encuentra la temperatura de transición vítrea (Tg) de los betunes. El endurecimiento estérico^[XIII], que ocurre normalmente a temperatura

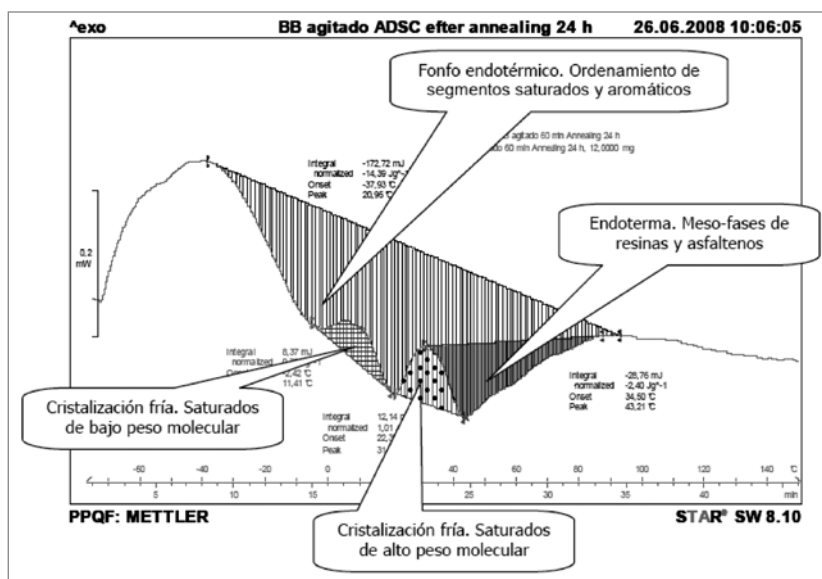


Figura 5. Eventos térmicos del betún medidos mediante DSC Modulada, curva "non-reversing".

ambiente, necesita días o incluso semanas para desarrollarse completamente.

El endurecimiento del betún es dirigido, por tanto, por dos mecanismos moleculares distintos, responsables de la micro estructura del betún y, por tanto, del endurecimiento del mismo. El endurecimiento físico se ha relacionado siempre con la pérdida de volumen libre a la temperatura de transición vítrea, y con la cristalización de la fracción de saturados^[XV]. El endurecimiento estérico se ha atribuido a la reestructuración de los asfaltenos, y que podría ser explicado por el endurecimiento producido por moléculas de asfaltenos oxidadas. Sin embargo, los maltenos también han mostrado un comportamiento dependiente del tiempo. La Figura 4 recoge el termograma por DSC de un betún 60/70 agitado a 165°C durante treinta minutos.

Si se aplica al estudio térmico de los betunes la técnica DSC modulada o alterna (MDSC ó ADSC), la *deconvolución* de la curva resultante permite obtener dos curvas en las que se registrarán las transiciones reversibles, o que pueden alcanzar el equilibrio durante el periodo de la señal de temperatura modulada, como Tg's, de las no-reversibles, como cristalizaciones, fusiones, reacciones. La Figura 5 muestra la curva "non-reversing" (no reversible) para este betún B 60/70. De este termograma se pueden distinguir 4 eventos que corresponden a reordena-

mientos moleculares que se producen en la matriz del betún.

En la segunda parte de este estudio también se han empleado los ensayos de envejecimiento RTFOT y PAV (ver Foto 3).

3. RTFOT ("Rolling Thin Film Oven Test")

Este ensayo, denominado en España *Ensayo de Envejecimiento en Película Fina y Rotatorio*, 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.

4. PAV ("Pressure Aging Vessel")

Este ensayo, denominado en España *Ensayo de Envejecimiento a Presión*, 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.

DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

1. Preparación de las muestras

Para la preparación de los ligantes, el betún (B 60/70) fue calentado a 160°C en estufa, y a una cantidad pesada de betún caliente se le añadió 1, 3 y 6% en



Foto 3. Equipos de envejecimiento RTFOT y PAV.

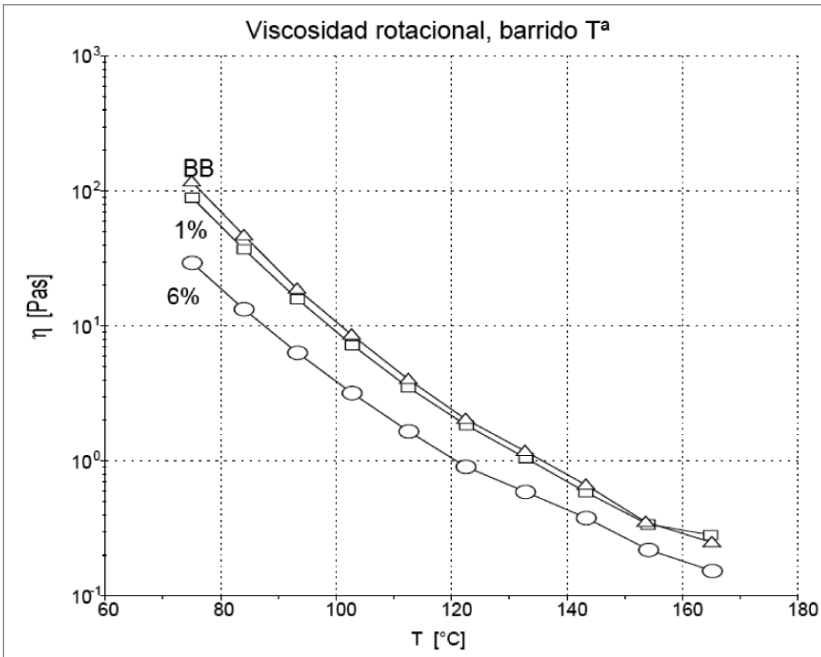


Figura 6. Viscosidad rotacional, barrido de temperatura. Distintos porcentajes de cera Slack.

peso del aditivo, se agitó a 165°C con un agitador de hélice a 2000 rpm, o un dispersor a 3000 rpm, durante treinta minutos, hasta conseguir la total dispersión del aditivo y homogeneización de la mezcla. Ésta, así preparada, se vertió en tarrinas de aluminio y se estabilizó en estufa a 160°C durante una noche. Posteriormente, se estabilizó el contenido de la tarrina a temperatura ambiente.

2. Cera Slack

De los ensayos reológicos se observa que los valores del módulo complejo para el betún aditivado con cera slack presenta menores valores del módulo complejo en todo el rango de temperatura, y un mayor ángulo de fase, lo que indica una menor elasticidad comparada con el betún base, en sólido. Esto se traduce en efectos negativos en el betún.

La Figura 6 recoge las curvas de viscosidad en ensayo rotacional a diferentes temperaturas. Se observa claramente que la viscosidad disminuye al aumentar la cantidad añadida de cera slack. Se puede observar como esta disminución de la viscosidad se produce en todo el rango de temperaturas, lo que

compromete la resistencia a las deformaciones plásticas de este aditivo.

La Figura 7 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. Este fondo endotérmico aumenta al hacerlo el porcentaje del aditivo. Además la adición de esta cera desplaza el valor de la Tg a temperaturas inferiores.

3. Cera Fischer-Tropsch (F-T)

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

Se observa en la Figura 8 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

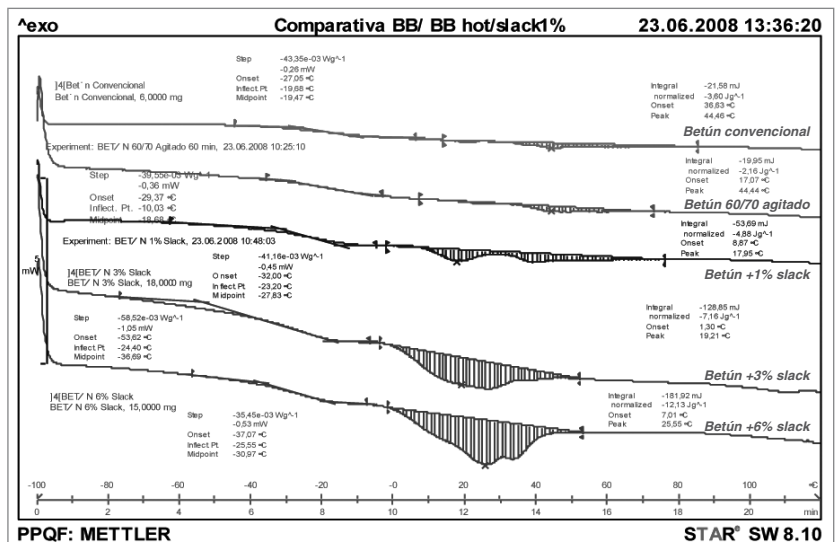


Figura 7. Termograma DSC para betunes con cera Slack al 1, 3 y 6%.

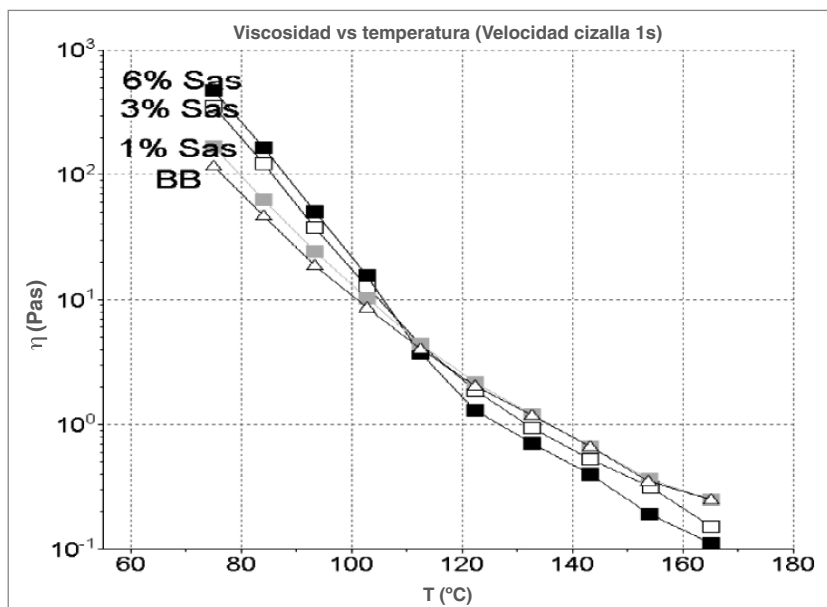


Figura 8. Viscosidad rotacional, barrido de temperatura (cera F-T).

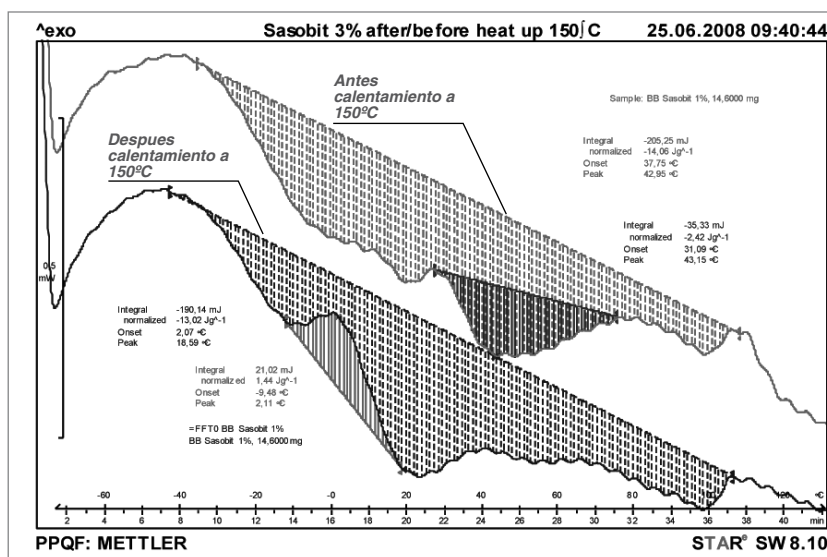


Figura 9. Curvas "non-reversing" para la cera F-T al 3%.

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.

El análisis por MDSC de las curvas "non-reversing" 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 9 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 cristizable del betún aditivado con un 3% de cera F-T, de una muestra estabilizada durante un mes. Se ve claramente que el betún presenta un fondo endotérmico, evento 1, con una entalpía de -14,06 J/g. En dicha curva no se aprecia la exoterma debida a la fracción de saturados de bajo peso molecular, segundo evento, y la exoterma de saturados de alto peso molecular, tercer evento, está solapada con la endoterma de resinas y asfaltenos, cuarto evento térmico. Esta endoterma presenta una entalpía de -2,42J/g a 43,15°C.

Si ahora esta misma muestra, una vez que ha sido calentada a 150°C, la volvemos a someter al mismo ciclo dinámico, observamos que, por no tener tiempo suficiente de estabilización, el fondo endotérmico ha disminuido ligeramente, 13,02 J/g; que el segundo evento térmico, cristalización de saturados de bajo peso molecular, aparece centrado a 2,11°C, y que el tercer y cuarto evento térmico han desaparecido. Se sabe que la cera F-T forma estructuras tipo "lattice" (estructura química similar a la estructura de un nido de abeja), en el betún, según se va enfriando el mismo, de forma que confiere una dureza añadida al betún. Según este resultado, la

cera F-T tendería a formar puentes C-H/ π con las moléculas de las resinas, aromáticos y asfaltenos, con ello se provocaría que la endoterma total aumentase y por tanto el endurecimiento estérico incrementara la dureza del betún.

Al calentar la muestra hasta 150°C y posterior enfriado, las moléculas de la cera F-T no pueden moverse libremente y por eso la endoterma del cuarto evento, fusión de los asfaltenos y resinas, no se desarrolla rápidamente. Por otro lado, la desaparición de la cristalización de las moléculas de saturados de bajo peso molecular, segundo evento, sugiere que la cera F-T establece algún tipo

de meso fase con ellos, de forma que los obliga a precipitar haciendo aumentar la endoterma y dureza del betún. Dada la distribución de peso molecular y los valores de los mismos para cera F-T, es fácil entender que el endurecimiento estérico de los betunes así aditivados presenten una gran dependencia del tiempo hasta lograr su total estabilización a temperatura ambiente.

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

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

4. 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.

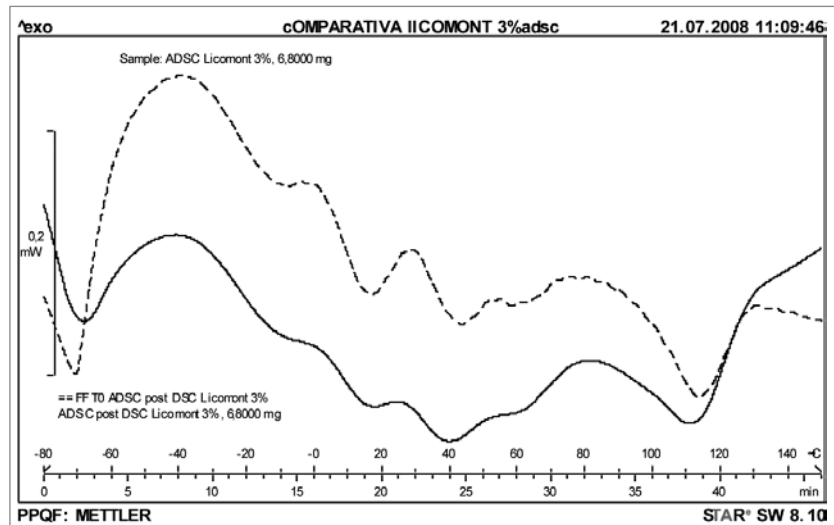


Figura 10. Curvas "non-reversing" para la cera AAG al 3%.

Igual que anteriormente, las curvas "non-reversing" de estas mezclas muestran una información muy interesante. La Figura 10 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.

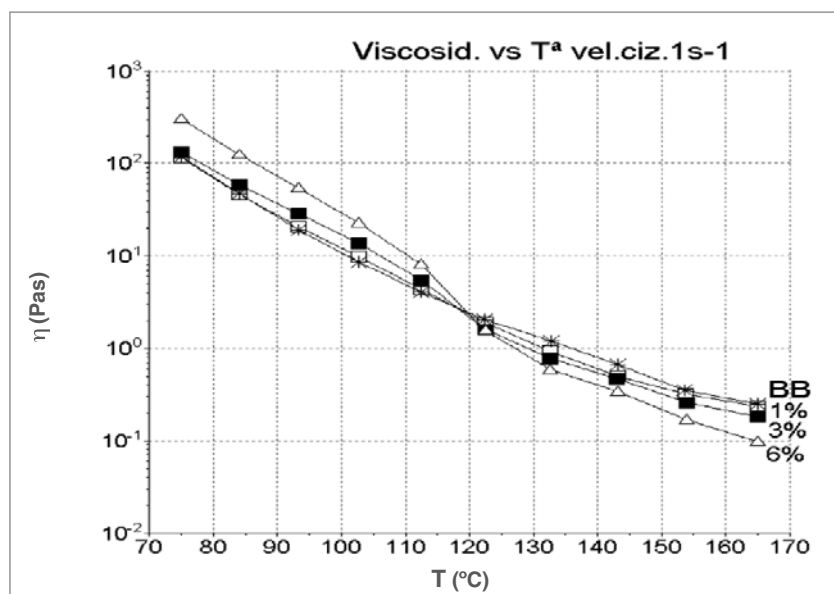


Figura 11. Viscosidad rotacional, barrido de temperatura (cera polietileno).

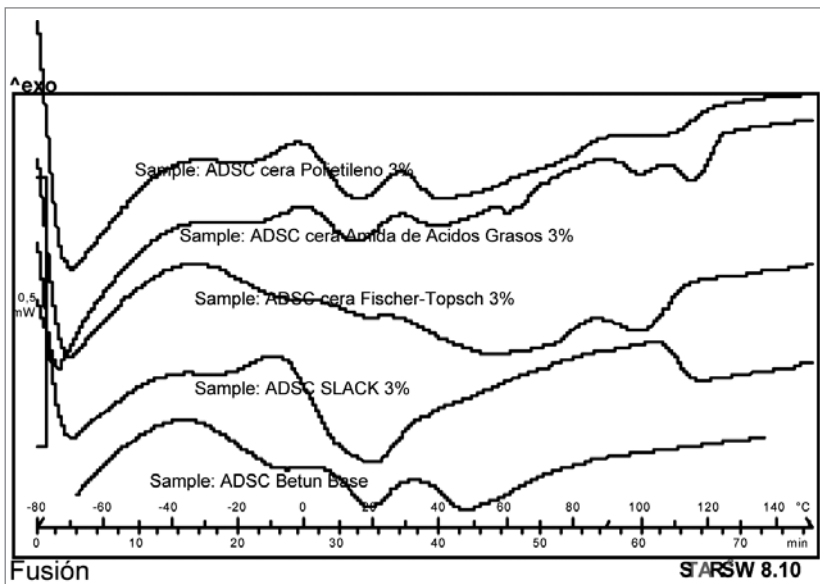


Figura 12. Comparativa de curvas no reversibles.

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

5. Ceras de Polietileno

Los estudios realizados muestran que esta cera sólo aumenta el valor del módulo a concentraciones del 6%,

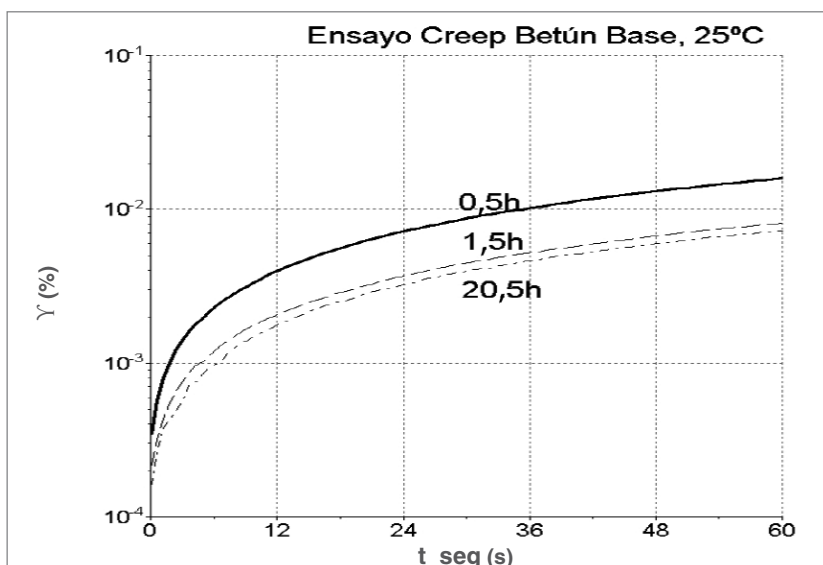


Figura 13. Ensayo de Creep - Betún Base

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.

La Figura 11 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.

6. Endurecimiento Estérico, Efecto de los Aditivos

En la Figura 12 se recogen las curvas no reversibles para muestras de betún base y mezclas con los aditivos al 3%, que han sido estabilizadas a temperatura ambiente durante dos meses.

La curva inferior se corresponde con el betún base sin 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 y resinas.

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

En la siguiente curva, que se corresponde para la mezcla con la cera Fischer-Tropsch al 3%, se produce el efecto contrario, ahora la endoterma a 50°C se ve reforzada y la exoterma correspondiente a la cristalización de los saturados se ve reducida. Además, el fondo endotérmico aumenta al incorporar una

sustancia que presenta un alto rango de temperatura para su completa fusión, con ello se provoca un aumento de la densidad de interacciones C-H/ π y por tanto un mayor endurecimiento.

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

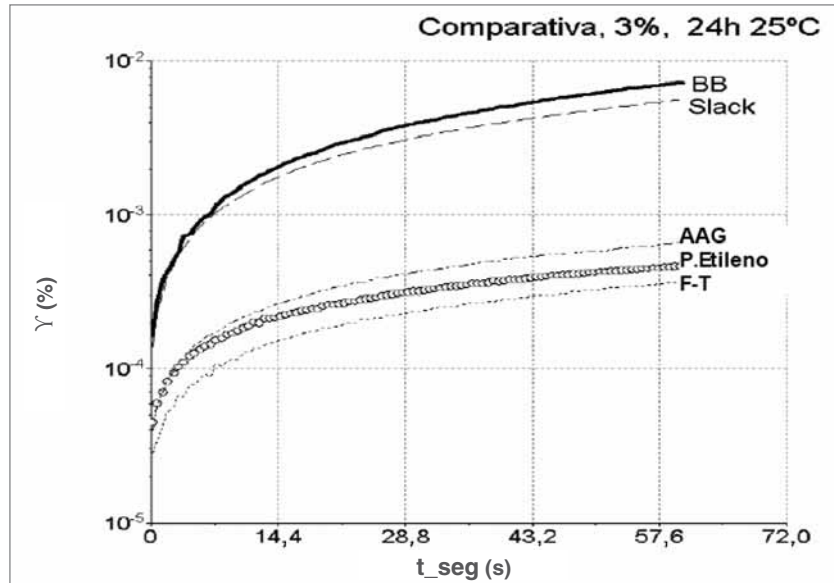


Figura 14. Ensayo de Creep - Betún Base + aditivos.

El endurecimiento del betún, con el tiempo, puede ser seguido por la variación de la deformación producida bajo la aplicación de una determinada carga durante 60 s 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 13 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 24 h.

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 14 muestra una comparativa de los distintos aditivos después de un reposo de 24 h. 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 Tabla 1 recoge los valores del parámetro SHRP a 60°C para el betún base y sus modificaciones con las distintas

Cera	wt (%)	[G*]/senδ a 60°C (Pa)	max T ^a , [G*]/senδ = 1kPa (°C)	EVT 1 (°C) 0,1 rad/s	EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s	S ₂₅₋₆₀ x10 ⁻²	G* (25°C) x10 ⁵	G* (60°C) x10 ²
Slack	0	7.016	71,3	52,8	53,2	-7,41	2,14	7,23
	1	9.417	73,5	56,0	56,3	-	-	-
	3	4.517	68,3	51,8	52,0	-7,68	2,00	6,23
	6	2.055	63,7	47,0	47,5	-8,90	1,61	2,00
F-T	1	15.276	75,7	60,2	60,8	-7,77	6,05	17,56
	3	26.295	81,0	65,0	65,9	-7,36	9,54	37,72
	6	57.067	85,1	71,9	75,2	-6,50	20,65	156,00
AAG	1	13.118	74,9	59,5	60,4	-7,73	4,07	12,22
	3	32.771	82,0	67,0	70,6	-6,86	9,01	51,94
	6	70.162	91,5	77,9	85,7	-5,36	11,81	209,70
P.etileno	1	11.176	74,5	57,7	58,4	-7,91	4,61	12,15
	3	10.297	73,4	58,4	59,5	-7,12	3,95	18,76
	6	16.434	74,9	64,9	67,5	-7,20	8,55	38,56

Tabla 1. Parámetros reológicos de los betunes modificados con las distintas ceras.

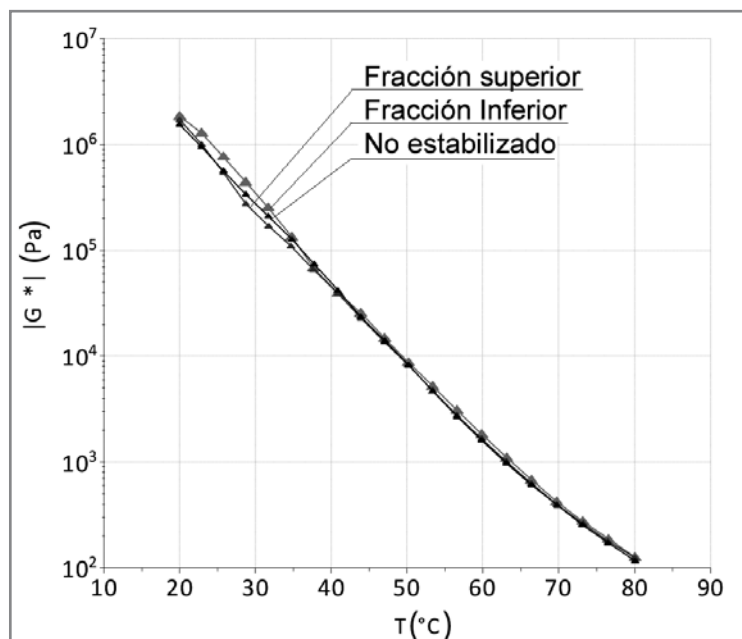


Figura 15. Barrido de temperatura a frecuencia de 1 rad/s para la cera F-T.

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 1 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.

7. Evaluación de la Estabilidad y Envejecimiento vía DSR y DSC/ MDSC

Primeramente 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. Estos estudios sólo se realizaron para las ceras F-T (Fischer-Tropsch) y AAG (amidas de ácidos grasos), que son las que mejor resultados mostraron en los estudios anteriores.

7.1. 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 h (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:

- Ceras 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 (Figura 15).
- Ceras 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 (Figura 16).

En ambas figuras que representan la modificación del ligante con ambas ceras, se aprecia que los barridos de temperaturas tanto 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.

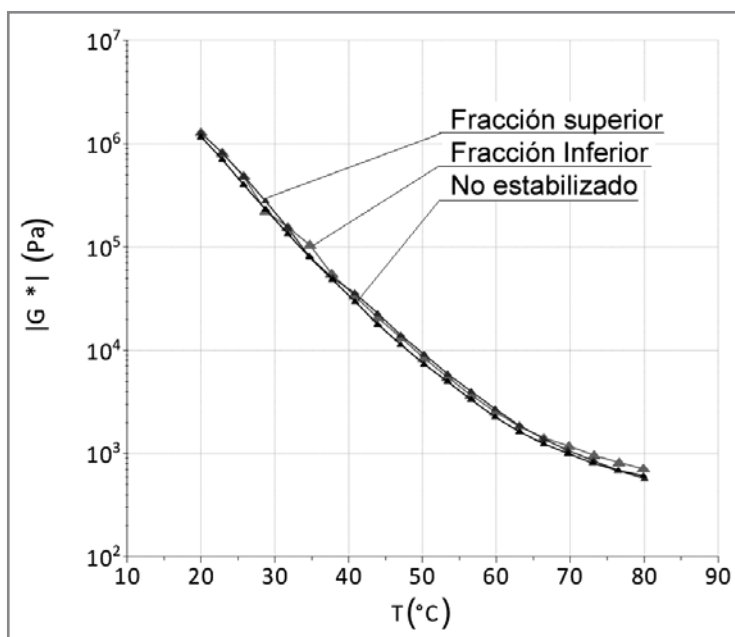


Figura 16. Barrido de temperatura a frecuencia de 1 rad/s para la cera AAG

7.2. Envejecimiento

En el envejecimiento del betún, hay envueltos dos tipos de mecanismos^[XII]. 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 como ya se ha explicado anteriormente.

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 mismo^[XVI].

Para simular el envejecimiento^[XVI] que se produce durante la fase de mezclado y extendido del betún el test más utilizado es "Rolling Thin Film Oven Test" (RTFOT), ver Foto 3. El ensayo 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" (PAV), ver Foto 3, en este caso el ensayo somete al betún 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.

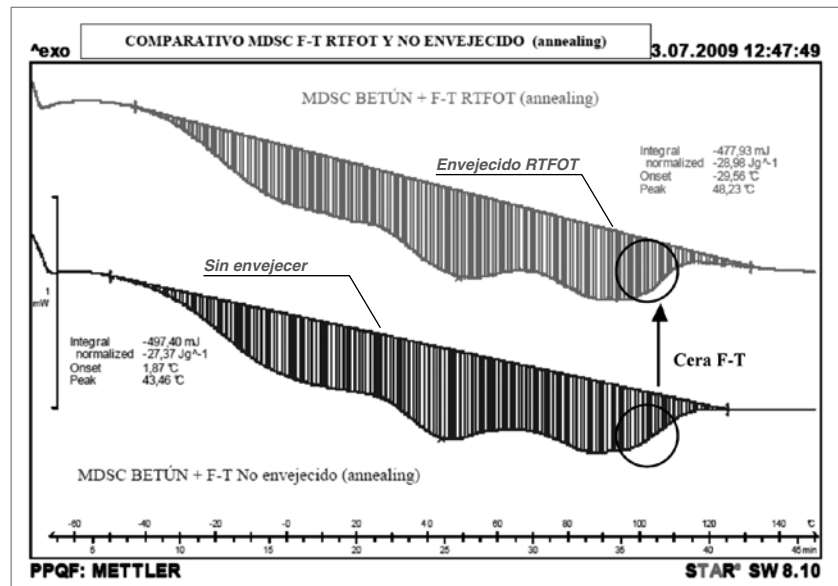


Figura 17. Termograma de betún + cera F-T envejecido mediante RTFOT y no envejecido.

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.

8. Betún + cera Fischer-Tropsch

8.1. Estudio por DSC/MDSC

En la Figura 17, se representa el barrido de DSC Modulado de una muestra de betún modificado con cera F-T por RTFOT (curva superior) y una muestra con cera F-T que no ha sufrido envejecimiento (curva inferior). 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.

En el caso del envejecimiento mediante el procedimiento PAV, sí que se pueden observar cambios en la curva obtenida por MDSC (Figura 18). Se puede apreciar 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

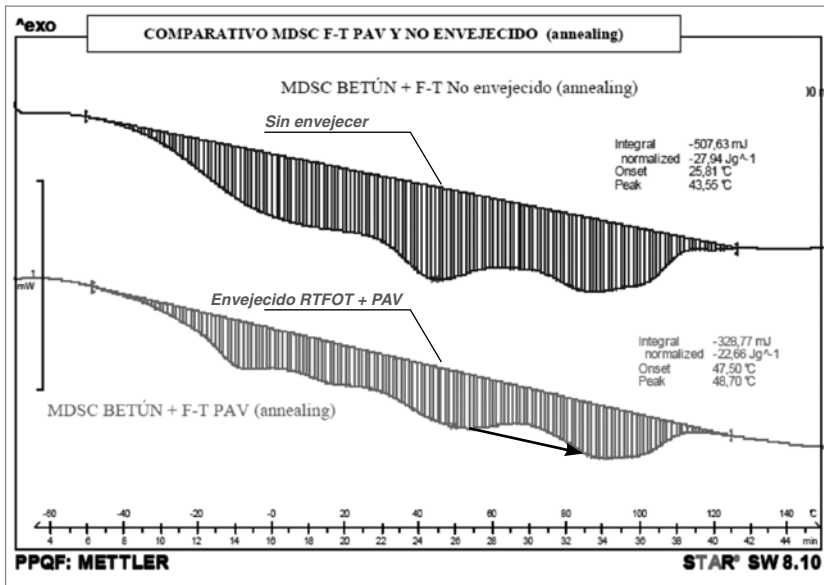


Figura 18. Termograma de betún + cera F-T envejecido mediante RTFOT y PAV y no envejecido.

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.

8.2. 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, indicando un aumento de la rigidez del betún modificado. La Figura 19 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 (Figura 20).

Si analizamos el comportamiento de la viscosidad frente a la temperatura de estas muestras se observa claramente el envejecimiento producido en estas (Figura 21). Las diversas curvas representan el comportamiento del betún base original; del betún con el añadido de la cera F-T; del betún-cera FT que ha sido envejecido mediante RTFOT; y por último envejecido por PAV.

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

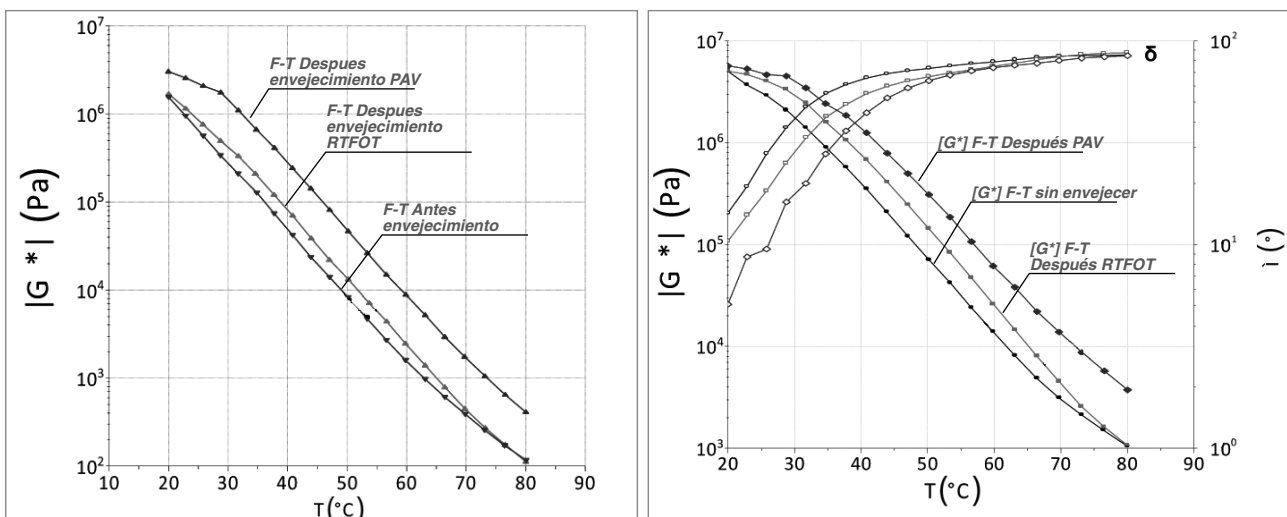


Figura 19. Termograma F-T envejecido RTFOT, PAV y no envejecido (Izda: f = 1 rad/s; Dcha: f = 10 rad/s).

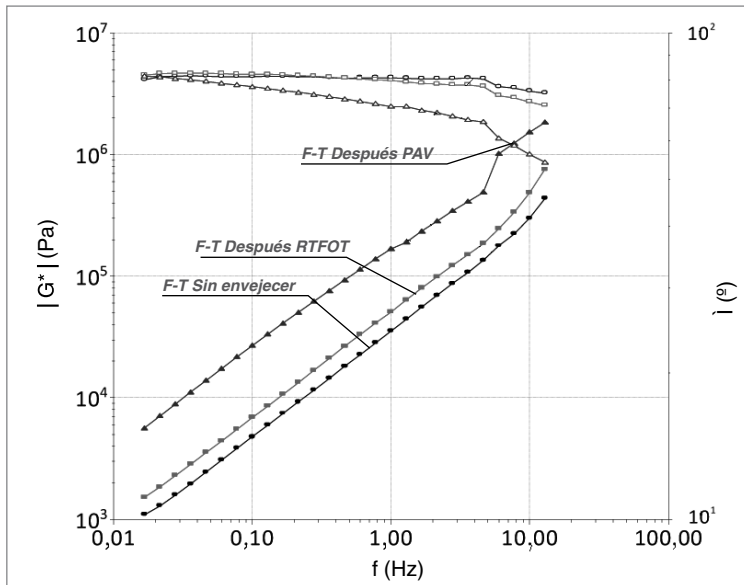


Figura 20. Barrido de frecuencias a una temperatura de 50 °C.

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, aumentando 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.

9. Betún + cera Amida de Ácido Graso (AAG)

9.1. 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 22 la curva superior representa el betún modificado con cera AAG envejecido mediante RTFOT y la curva inferior el mismo ligante que no ha sufrido envejecimiento. Ambas curvas estabilizadas ("annealing"). 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.

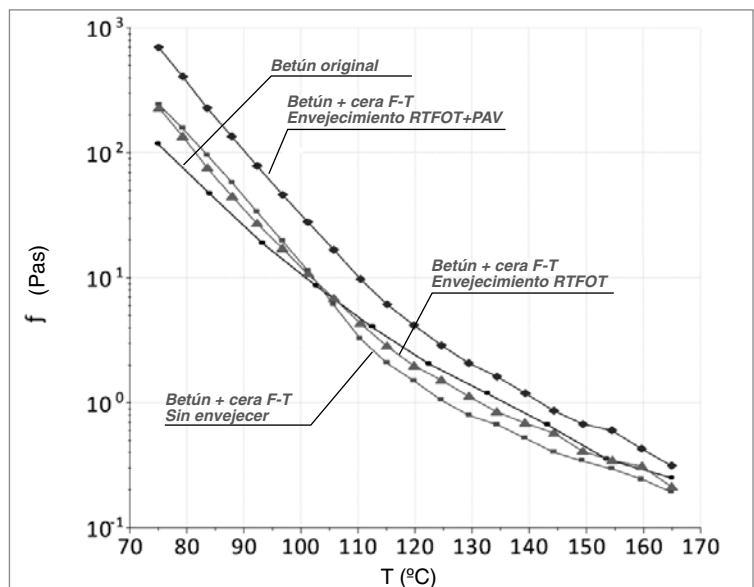


Figura 21. Curvas comparativas de barridos de viscosidad con la temperatura (cizalla 1 s-1).

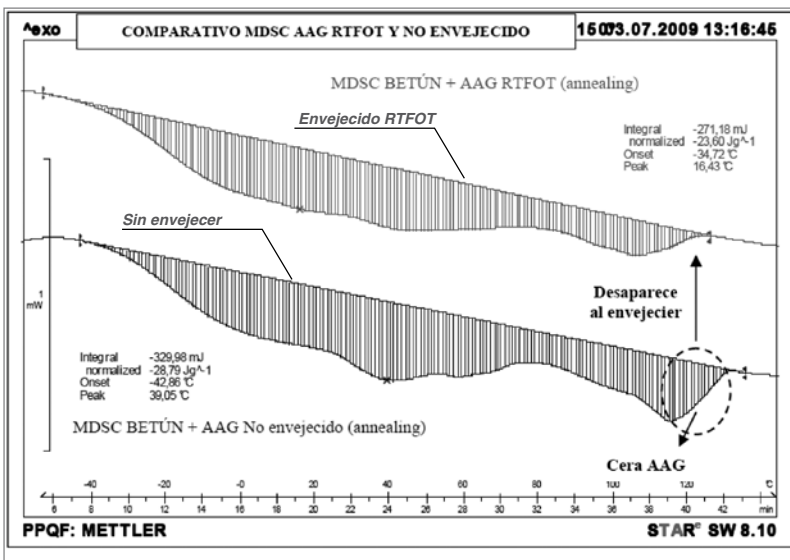


Figura 22. MDSC de Betún + cera AAG envejecido por RTFOT y no envejecido curvas estabilizadas ("annealing").

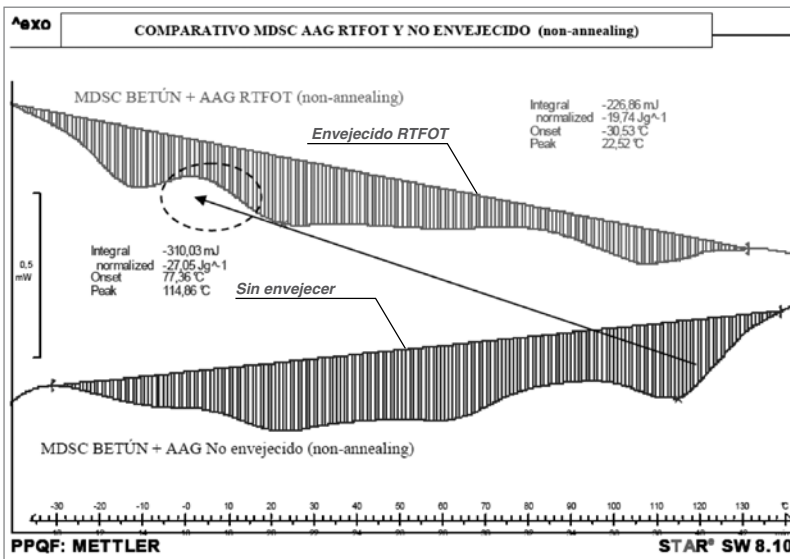


Figura 23. MDSC de Betún + cera AAG envejecido por RTFOT y no envejecido (curvas no estabilizadas "non-annealing").

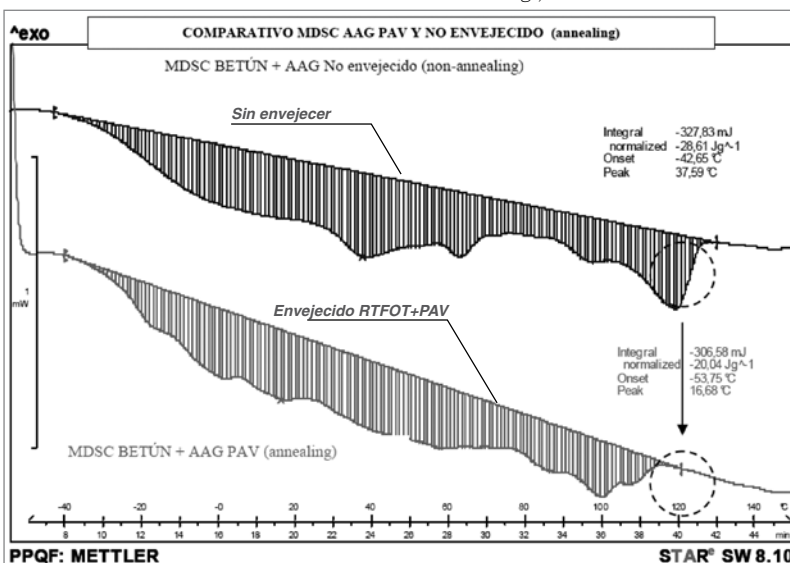


Figura 24. MDSC de Betún + cera AAG envejecido por PAV y no envejecido (curvas estabilizadas "annealing").

Los termogramas obtenidos son los representados en la Figura 23. 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 interaccionar con las fracciones mas pesadas del betún e interaccionando 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 24 esta representado el barrido de una muestra con cera AAG envejecida por PAV (curva inferior) y la misma mezcla no envejecida (curva superior), 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.

9.2. Estudio por DSR

Después de evaluar los procesos fisicoquímicos 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 (Figura 25) 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

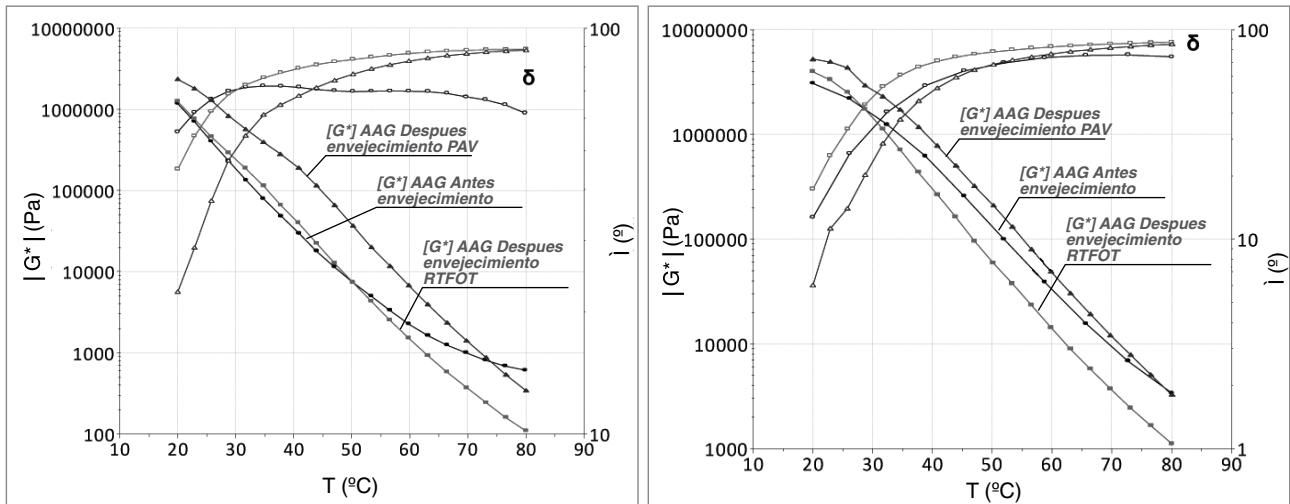


Figura 25. Termograma AAG envejecido RTFOT, PAV y no envejecido (Izda: $f = 1 \text{ rad/s}$; Dcha: $f = 10 \text{ rad/s}$).

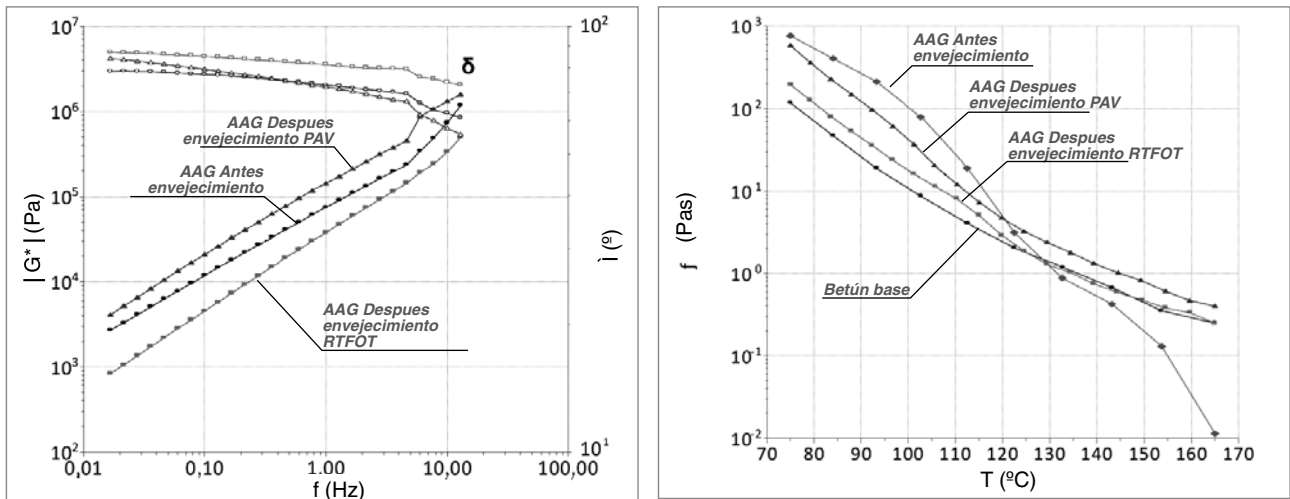


Figura 26. Barrido de frecuencias a $T = 50 \text{ }^\circ\text{C}$.

Figura 27. Curvas comparativas de barridos viscosidad con la temperatura (cizalla 1 s^{-1}).

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 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 se observa al someter a estas muestras a un barrido de frecuencia a la temperatura de $50 \text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 26).

Esta disminución de la rigidez después del envejecimiento RTFOT se pone de manifiesto también cuando analizamos las curvas de viscosidad frente a la temperatura (Figura 27). La adición de esta cera en el betún produce una reducción de la viscosidad a temperaturas altas ($> 120 \text{ }^\circ\text{C}$) y un aumento de la viscosidad a temperaturas bajas ($< 120 \text{ }^\circ\text{C}$). Este fenómeno se observa cuando comparamos la curva del betún base convencional sin cera (B 60/70) con la curva del 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 Tabla 2 se detallan los valores obtenidos en distintas medidas reológicas de interés, en el caso del ligante con cada una de las dos ceras, FT y AAG.

La Tabla 3 y Figura 28 muestran, por su parte, el comportamiento del betún B 60/70 al que no se ha adicionado ceras y que ha sido sometido a los procesos de envejecimiento.

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).

Cera	[G*]/senδ a 60°C (Pa)	max T ^a , [G*]/senδ = 1kPa (°C)	EVT 1 (°C) 0,1 rad/s	EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s	S ₂₅₋₆₀ x10 ^{Λ-2}	G* (25°C) x10 ^{Λ5}	G* (60°C) x10 ^{Λ2}
F-T	26.295	81	65	65,9	-7,36	9,54	37,72
AAG	32.771	82	67	70,6	-6,86	9,01	51,94
F-T RTFOT	18.685	76,5	64,2	65,8	-7,32	7,61	24,73
AAG RTFOT	15.317	76	60,4	61,5	-7,3	4,59	15,13
F-T PAV	69.195	84,5	70,3	71,3	-6,97	20,95	88,68
AAG PAV	54.649	83,9	68,5	68,6	-6,7	12,89	67,42

Tabla 2. Propiedades reológicas de los ligantes modificados con cera envejecidos

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

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

- La adición de la cera slack reduce la rigidez de los betunes, expresado en térmicos de factores de susceptibilidad a las deformaciones plásticas, como [G*]/senδ a 60°C, temperatura máxima, temperaturas de equiviscosidad y pendiente de módulo. Estos efectos pueden ser debidos a la diferente micro estructura del betún

Ligante	[G*]/senδ a 60°C (Pa)	max T ^a , [G*]/senδ = 1kPa (°C)	EVT 1 (°C) 0,1 rad/s	EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s
BB 60/70	5.748	69,81	53,3	53,66
BB RTFOT	8.587	72,32	56,52	56,78
BB PAV	66.815	89,19	69,35	70,12

Tabla 3. Propiedades reológicas del betún B 60/70 envejecido

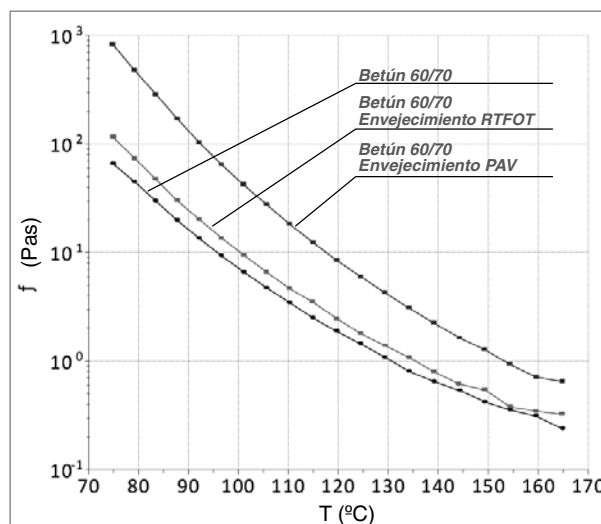


Figura 28. Barrido de viscosidad con la temperatura B 60/70 (cizalla 1 s⁻¹)

conseguida con la adición de la cera slack que, por los ensayos de calorimetría, parece deberse a un aumento de la fracción cristalizante 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 la pendiente de la variación del módulo hacen a estas mezclas las

Cera	[G*]/senδ a 60°C (Pa)	max T ^a , [G*]/senδ = 1kPa (°C)	EVT 1 (°C) 0,1 rad/s	EVT 2 (°C) 0,00063 rad/s	S ₂₅₋₆₀ x10 ^{Λ-2}	G* (25°C) x10 ^{Λ5}	G* (60°C) x10 ^{Λ2}
AAG RTFOT 163°C	15.317	76	60,4	61,5	-7,3	4,59	15,13
AAG RTFOT 140°C	15.816	76	59,2	61,9	-7,3	4,59	15,6

Tabla 4. Propiedades reológicas de la cera AAG envejecida, por RTFOT a 140°C

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

Respecto a la estabilidad y el envejecimiento de los ligantes estudiados, 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 Modulada). De estos estudios se han extraído conclusiones interesantes:

- 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*.
- 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.

- 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 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 de 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.
- 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 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:

- 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 mas 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 del 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.
- 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.

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.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

I "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

II "Monografía 1: Sostenibilidad". Proyecto Fénix 2009

III "Estudio mediante las técnicas DSR y DSC/MDSC de ligantes modificados con ceras sometidos a envejecimiento RTFOT y PAV". S. Gil, F. J. Suárez, J.J. García, J.M. Martínez, M.P. Matía, A. Torrejón, J.L. Novella. V Jornada Nacional de Asefma 2010

IV "Warm-Mix Asphalt: European Practice"

V "Estudio del ángulo de contacto de betunes aditivados y su efecto sobre distintas propiedades mecánicas de las mezclas asfáltica". S. Gil, J.A. González, E. Sánchez. V Jornada Nacional de Asefma 2010.

VI "Glass transition behavior and physical hardening of asphalt binder". H. U. Bahia, D. A. Anderos

VII "Rheological effects of commercial waxes and polyphosphoric acid in bitumen 160/220-high and medium performance". Y. Edwards; U. Isacson

VIII "Rheological characterisation of some (polymer modified) bitumen and bitumen-Filler system at compactation and in service temperatures". Kim Jenkins

IX "Rheological characterization of asphalt binders, Thermo Fisher Scientific". Fritz Soergel, Cornelia Küchenmeister

X "Influence of the processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen". A. Pérez-Lepe, F.J. Martínez-Boza, C. Gallegos, O. González, M.E. Muñoz, A. Santamaría.

XI H. Soenen; J. De Visscher; P. Redelius. "Rheological Acta" (2006)

XII Lu, X; Isacson, U; "Construction and Building Materials"; 2002, 16, 15-22

XIII Brown, A.B.; Sparks, J.W.; Smith, F.M. Proc. Assoc. "Asphalt Paving Technol". 1957

XIV J-F. Masson, G.M. Polomark. "Energy & Fuels" 2002

XV Mastrofini, D; Scarsella, M; "Fuel"; 2000, 79, 1005-1015

XVI Shenoy, A; "Construction and Building Materials"; 2002, 16, 509-517

