

## FABRICACION Y ANÁLISIS DE ASFALTOS MODIFICADOS CON POLIMEROS

**J. C. Múnera, M. Álvarez-Láinez y E. A. Ossa**

Grupo de investigación en materiales de ingeniería, Escuela de ingeniería,  
Universidad EAFIT, Cra 49 No 7 sur 50, Medellín, COLOMBIA

E-mail (J. C Múnera): [jmunerao@eafit.edu.co](mailto:jmunerao@eafit.edu.co)

J. C. Múnera presentará en ponencia

### RESUMEN

*El asfalto es un material formado por una mezcla de hidrocarburos de origen natural que es ampliamente utilizado en aplicaciones que van desde la impermeabilización hasta la fabricación de vías. En este trabajo se presenta el procedimiento de fabricación de mezclas de asfalto crudo con diferentes proporciones de polímeros como cera de Polietileno (CPE), caucho de Butadieno Estireno SBS y caucho molido de llanta, con la finalidad de determinar niveles de interacción y modificación de características químicas y físicas entre el asfalto crudo y modificado. Se presentan los diferentes parámetros considerados para la fabricación de mezclas como velocidades y métodos de agitación, temperaturas y tiempos de mezclado para lograr obtener dispersiones adecuadas de mezcla. Se trabajó con un asfalto de origen colombiano con un grado de penetración de 80/100 y se realizaron mezclas con proporciones que van desde 0% hasta el 10% de polímero aditivo. Estas mezclas se llevaron a cabo en un recipiente abierto y con un agitador tipo hélice. El contenido de Saturados, Aromáticos, Resinas y Asfaltenos presentes en el asfalto crudo fueron determinados mediante la prueba SARA. Los asfaltos, tanto en estado crudo como modificados, fueron caracterizados mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) para determinar las interacciones entre los componentes de la mezcla, reometría rotacional con una geometría de platos paralelos para conocer el variación de la viscosidad con un barrido de temperatura. También a estas mezclas se les determinó por métodos convencionales el punto de ablandamiento (PA) y penetración (Pen.). La dispersión y morfología de las mezclas se estudió mediante microscopía óptica.*

**Tópico (3):** Materiales Poliméricos.

**Palabras clave:** Asfaltos modificados, Materiales de construcción

### 1. INTRODUCCIÓN

El asfalto es un material con propiedades aglutinantes que se encuentra de diversas maneras en la naturaleza o puede ser producido por el hombre a partir del proceso de refinación del petróleo. Este material esta constituido por una mezcla de diferentes hidrocarburos que se dividen en cuatro fracciones según su afinidad química: saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos. Siendo este último el componente de mayor peso molecular que en condiciones ambientales es sólido [1]. El asfalto tiene una estructura coloidal en la cual los asfaltenos están dispersos en una matriz continua formada por los demás componentes llamados maltenos. Las propiedades del asfalto dependen de la naturaleza y proporción de estos constituyentes. El asfalto ha sido utilizado principalmente como aglutinante de agregados pétreos para pavimentos. También, en menor proporción y debido a sus buenas propiedades hidrofóbicas, ha sido utilizado en sistemas impermeabilizantes para techos como mantos y cubiertas. Las exigencias del asfalto en estos dos usos son completamente diferentes ya que el asfalto utilizado en las carpetas viales se somete a ciclos y niveles de cargas muy

elevados, haciendo que requieran propiedades viscoelásticas específicas para soportar las condiciones de uso. Por otra parte, el asfalto utilizado para aplicaciones de impermeabilización no requiere tan alto desempeño pero se debe tener especial cuidado en la viscosidad en condiciones ambientales de alta temperatura y la resistencia al agrietamiento a bajas temperaturas [2]. Uno de los problemas que presenta el asfalto radica en la fragilidad que exhibe cuando se somete a procesos de oxidación, proceso que se realiza al asfalto especialmente cuando va a ser utilizado en mantos impermeabilizantes y sistemas de cubiertas para techos y cuyo fin es aumentar la viscosidad en condiciones de trabajo [3]. En este proceso el asfalto alcanza una viscosidad suficiente para mantenerse sólido y tolerar las altas temperaturas ambientales que pueden alcanzar los 60°C. Sin embargo, cuando va a ser utilizado a bajas temperaturas (alrededor de 0°C) el asfalto se convierte en un material frágil, siendo un inconveniente para su aplicación final, a causa de su agrietamiento prematuro. En Colombia existe una provisión interesante de asfaltos en los departamentos de Boyacá, Caquetá, Tolima, Meta y Casanare entre otros, que no satisfacen expectativas como por ejemplo cumplir periodos de servicio o desempeñarse en condiciones de temperaturas extremas, generando la necesidad de encontrar maneras de modificarlo para mejorar sus propiedades. Mundialmente es conocido el uso de diferentes polímeros como modificadores del asfalto que además de aumentar su viscosidad le brindan mejores propiedades como mayor resistencia a deformaciones permanentes (Ahuellamiento) y al agrietamiento a bajas temperaturas. No obstante, las propiedades del asfalto dependen de su origen por lo que se hace necesario estudiar cada asfalto individualmente [4].

Este trabajo tiene como objeto estudiar el efecto de la aditivación de un asfalto colombiano sobre sus características físicas y químicas. El asfalto fue modificado con tres diferentes polímeros: *i*) caucho de butadieno estireno (SBS); *ii*) cera de polietileno (CPE); y *iii*) caucho molido de llanta.

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

### 2.1 Materiales

Como material base para la modificación con polímeros se utilizó un asfalto con un grado de penetración 80/100 de origen colombiano fabricado en la refinería de Barrancabermeja de Ecopetrol. Los polímeros utilizados como modificadores en este trabajo fueron: SBS comercial, referencia *solprene® 411*, Cera de polietileno (CPE) referencia *THP* suministrada por la empresa *Alphamin S.A.* y caucho molido de llanta con un tamaño de malla 25. Las mezclas de asfalto con caucho molido de llanta y SBS se realizaron con y sin azufre como agente entrecruzante. Las características del asfalto sin modificar y de los polímeros usados como aditivos se muestran en la tabla 1.

### 2.2 Procedimiento de mezcla

Las mezclas de asfalto con polímeros se prepararon en un recipiente metálico y fueron mezcladas con un agitador mecánico *IKA RW-20*. Una cantidad definida de asfalto se calentó a 135°C para llegar al estado fundido. Luego se incrementó la temperatura hasta llegar a un rango entre 180 y 190°C momento en el cual se inició la agitación. A partir de este momento se agregó el polímero y se continuó la agitación a 2000 rpm por un lapso de 45 minutos. Al asfalto crudo se le adicionó polímero con 3% y 6% (p/p) para el caso de SBS y CPE, mientras que el caucho molido de llanta se adicionó en porcentajes de 5% y 10% (p/p).

### 2.3 Pruebas de penetración y punto de ablandamiento

La prueba de penetración se utiliza para determinar la consistencia del asfalto. En este trabajo se determinó el grado de penetración tanto al asfalto crudo como al modificado. El material a evaluar se depositó en un recipiente estandarizado, luego fue cargado con una aguja estandarizada y una carga de 100g durante 5s a una temperatura de 25°C. La longitud que la aguja penetra al asfalto

durante los 5s se expresa en unidades de 0,1mm y se conoce como penetración (pen) del asfalto. Este procedimiento es descrito en la norma ASTM D5 [12].

Tanto al asfalto crudo como a las mezclas se les determino el punto de ablandamiento utilizando el procedimiento descrito en la norma ASTM D36 [13]. Método conocido como anillo y bola, el cual consiste en colocar una bola de acero en la superficie de un anillo relleno con la muestra de asfalto, luego se introduce en un baño que se calienta con una rata de temperatura de de 5°C / min. La temperatura a la cual la bola cae una distancia de 24.4mm se conoce como temperatura o punto de ablandamiento (PA) del asfalto.

#### 2.4 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Para determinar las interacciones entre los componentes de la mezcla se realizaron análisis mediante FTIR. Para los análisis se utilizó un equipo *Perkin Elmer*, modelo *Spectrum one* acoplado a un ATR utilizando un barrido de frecuencias de 2000 a 400cm<sup>-1</sup> con una resolución de 4cm<sup>-1</sup>.

#### 2.5 Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)

Pruebas de calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) fueron realizadas en los materiales para determinar la presencia de transiciones térmicas. Las mediciones fueron realizadas mediante la utilización de un equipo *TA Instruments Universal V4.2E*. Para las pruebas se utilizó una cantidad de material entre 10 a 20mg introducida en recipientes herméticos de aluminio. La rampa de calentamiento utilizada fue de 10°C/min.

#### 2.6 Pruebas de viscosimetría

Pruebas de viscosimetría con una geometría de platos paralelos de 20mm de diámetro fueron realizadas para determinar la variación de la viscosidad con la temperatura tanto del asfalto puro como modificado. Las pruebas fueron realizadas en modo de esfuerzo constante con un barrido de temperaturas que iba desde 40°C hasta 120°C.

#### 2.7 Microscopía óptica

Esta técnica permitió evaluar las variaciones de las fases presentes en los asfaltos modificados según las diferentes proporciones de polímero aditivo. Los análisis se realizaron mediante la fabricación de capas delgadas de los asfaltos, que fueron analizadas en el modo de transmisión óptica utilizando un microscopio *LEITZ Metallux II*.

**Tabla 1.** Propiedades físicas y químicas del asfalto base y aditivos poliméricos.

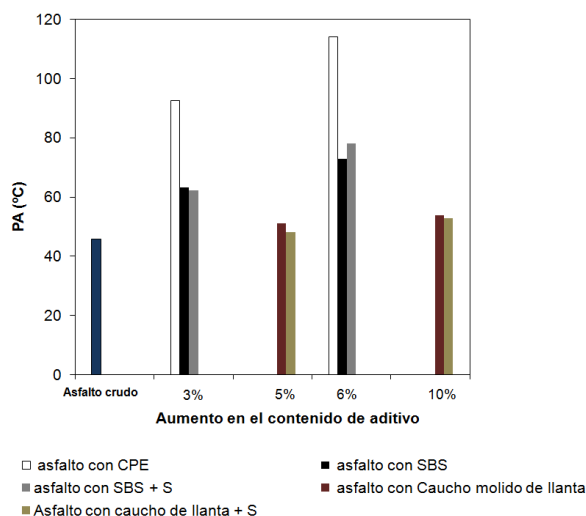
<b>Asfalto</b>	
Penetración 25°C (dmm).	83
Punto de ablandamiento (°C)	45.8
<i>Análisis SARA (%)</i>	
Asfaltenos	12.39
Resinas	35.06
Aromáticos	38.18
Saturados	14.37
<b>SBS</b>	
Estireno total (sobre polímero)	20
Dureza Shore A	60
<b>CPE</b>	
Viscosidad 140°C (cps)	80
Penetración 25°C (dmm)	1
Punto de ablandamiento (°C)	130
Punto de fusión (°C)	122

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Pruebas de penetración y ablandamiento.

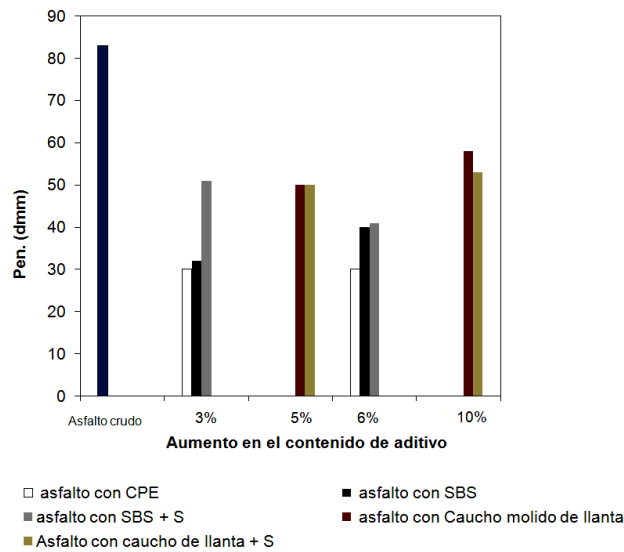
Las pruebas de penetración y punto de ablandamiento son comúnmente utilizadas para identificar las características de los asfaltos. Un número de penetración alto identifica un asfalto blando, mientras que un número bajo identifica un asfalto duro. El punto de ablandamiento brinda una idea de la susceptibilidad térmica del material. A pesar de que estas pruebas no brindan información física o química del asfalto o sus mezclas, son un buen indicador de los efectos de modificación que poseen los diferentes polímeros utilizados.

La figura 1 muestra el efecto de la adición de los diferentes polímeros sobre el punto de ablandamiento. La adición de CPE genera un incremento considerable en la temperatura de ablandamiento, pasando de 46°C para el asfalto puro, a una temperatura de 115°C cuando se llega a una adición de 6%. La adición de SBS genera un incremento de alrededor de 30°C en el punto de ablandamiento cuando se adiciona hasta un 6%, lo que es un cambio pequeño en comparación con el efecto de la CPE. El efecto del caucho molido de llanta es incluso menor que el sufrido por la adición de SBS, incrementando el punto de ablandamiento en solo 11°C, indicación esta de la escasa afinidad física y química de este material con el asfalto.



**Figura 1.** Variación del punto de ablandamiento con el contenido de polímero aditivo

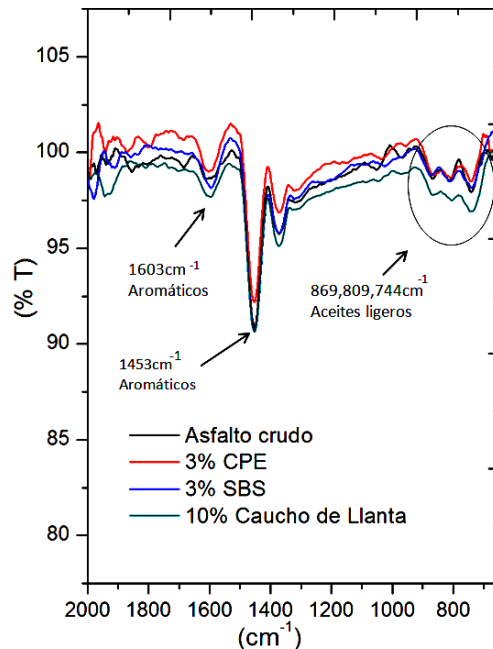
La figura 2 presenta el efecto de la adición de polímeros sobre la penetración. La penetración del asfalto disminuye en todos los casos, lo que indica que el material se endurece. Incrementar la dureza es importante para asfaltos que se utilizarán en aplicaciones de impermeabilización, principalmente para evitar que el material se deforme fácilmente bajo condiciones ambientales con altas temperaturas. El efecto de la adición de CPE sobre la penetración es poco para contenidos superiores al 3%, en donde la penetración se mantiene constante. La adición de SBS y llanta molida tiende a incrementar la penetración. Este efecto es debido a la aglomeración de las partículas del polímero adicionado, como se analizará en el numeral 3.5.



**Figura 2** Variación de la penetración con el contenido de polímero aditivo

### 3.2. Pruebas de FTIR

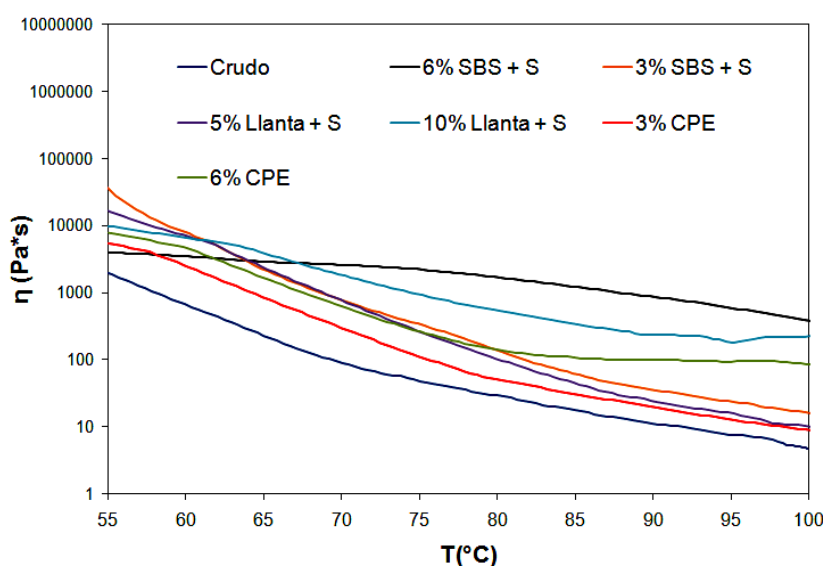
La figura 3 presenta los espectros de FTIR de cuatro de las mezclas estudiadas en este trabajo. Estos espectros muestran bandas características de compuestos aromáticos en  $1600$  y  $1456 \text{ cm}^{-1}$ . En la región de la huella digital del espectro que se destaca en la figura 3 se identifican bandas de absorción en  $869$ ,  $808$  y  $744 \text{ cm}^{-1}$ , lo cual sugiere que este asfalto es derivado de aceites ligeros [5]. Estos asfaltos son considerados blandos y tienen una alta susceptibilidad térmica, lo cual concuerda con los valores punto de ablandamiento y penetración previamente analizados (figs. 1 y 2). Es importante notar que la modificación no generó interacción química de los componentes, lo que indica que las adiciones de SBS, CPE y caucho molido generan mezclas físicas.



**Figura 3.** Comparación de espectros FTIR crudo y mezclado con diferentes polímeros. Se señalan los picos correspondientes a aromáticos y aceites ligeros

### 3.3. Pruebas de viscosimetría

La figura 4 muestra la variación de la viscosidad con la temperatura para asfalto crudo y modificado con los diferentes aditivos poliméricos. A medida que la temperatura aumenta se observa la disminución de la viscosidad en todos los casos. El asfalto crudo presenta una caída continua en la viscosidad hasta llegar a unos 8 Pa-s a 100°C. Las curvas de viscosidad para la CPE adicionada al 3% y 6% presentan una tendencia similar a la mostrada por el asfalto crudo, pero con un efecto de corrimiento a la derecha, lo que genera incremento de viscosidad. Sin embargo, la susceptibilidad térmica está determinada por la pendiente de las curvas, por lo tanto el efecto de la cera no es el deseado al mantener una pendiente similar al asfalto crudo. Por otra parte, la adición de SBS + S al asfalto genera un incremento considerable en la viscosidad y una reducción en la pendiente de la curva, haciendo que la susceptibilidad térmica sea menor que para los asfaltos adicionados con CPE y caucho de llanta molido.



**Figura 4.** Evolución de la viscosidad con la temperatura y la adición de polímero.

Cabe anotar que al analizar las mezclas de SBS y llanta molida con y sin azufre no se encontró una diferencia considerable en cuanto a los niveles de viscosidad y susceptibilidad térmica. Estos datos no son incluidos en la figura para evitar confusión en los resultados. Este comportamiento no concuerda con lo publicado por autores como Fontes et. al. [6] quienes encontraron un efecto considerable en la viscosidad de mezclas similares al adicionar azufre. Este comportamiento es atribuido a condiciones de mezclado como tiempo y temperatura que se analizarán en trabajos posteriores.

### 3.4. Pruebas de DSC

En la curva DSC de la figura 5a se identifica la temperatura de fusión de la CPE (pura) a los 125.44°C. El asfalto por su parte es una compleja mezcla viscoelástica de hidrocarburos oligoméricos con un grado de polimerización promedio de alrededor de 10. Esta complejidad química se opone a la identificación precisa de cualquier molécula [7]. Sin embargo, en la figura 5b se aprecia como cambia la curva DSC del asfalto crudo con la adición de un 6% de CPE. Este cambio señala la existencia de una interacción física entre el asfalto crudo y la CPE utilizada como modificador. En la figura 6a se muestra la curva DSC para el asfalto crudo, en donde se aprecian dos temperaturas de transición vítrea  $T_{g1}$  a -24.7°C y  $T_{g2}$  a 37.12°C. La primera temperatura de

transición vítrea  $Tg_1$  se presenta usualmente en los asfaltos y corresponde a la temperatura de transición vítrea de los componentes saturados y aromáticos presentes en él, los cuales no cristalizan y la  $Tg_2$  no se presenta comúnmente en el asfalto y puede ser atribuida a la fracción de resinas presentes en el mismo [8].

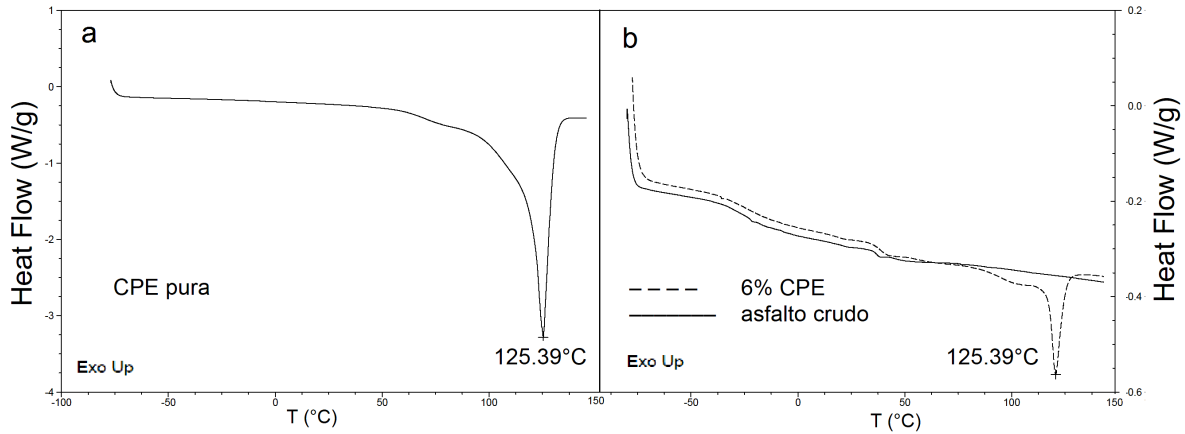


Figura 5. Curvas DSC para Cera pura, asfalto crudo y asfalto con CPE.

En la figura 6b se muestran las curvas DSC para asfalto crudo y modificado con 3% SBS, 6% CPE y 5% Caucho molido de llanta hasta una temperatura de 100°C. En ninguna de estas mezclas realizadas se evidencian desplazamientos en  $Tg_2$ , lo cual reitera nuevamente la poca interacción química entre los polímeros y las fases presentes en el asfalto [7].

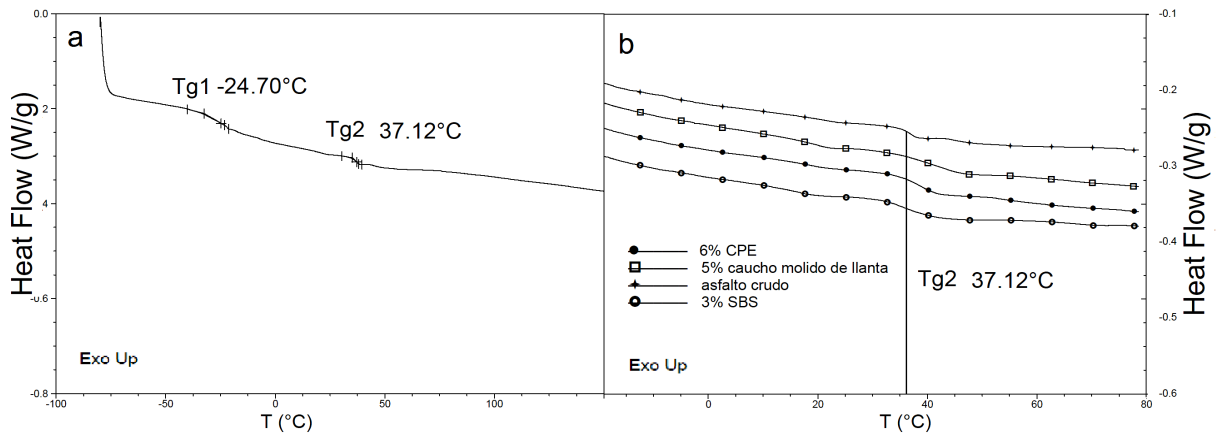
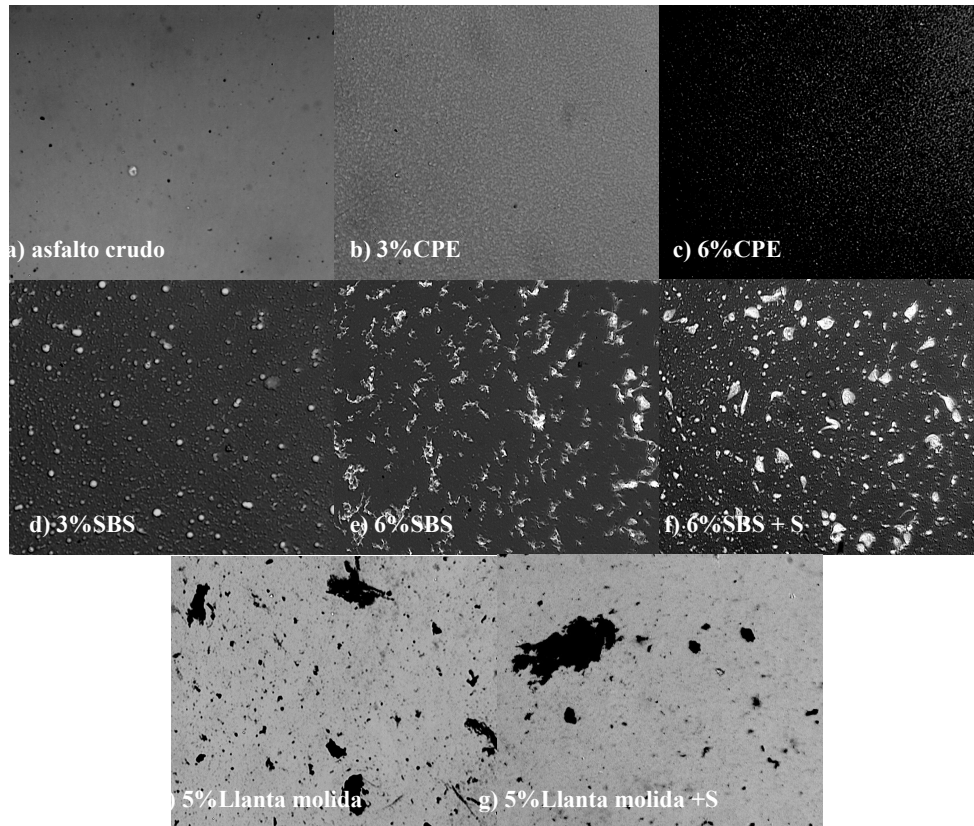


Figura 6. Comparación curvas DCS para el asfalto crudo y modificado con diferentes aditivos.

### 3.5. Pruebas de microscopía óptica

La compatibilidad del asfalto con los polímeros modificadores y el efecto del azufre como agente entrecruzante de los elastómeros se evaluó cualitativamente mediante la comparación morfológica de las micrografías de las mezclas. Las imágenes de microscopía óptica de las mezclas de asfalto crudo y modificado se muestran en la figura 7. El polímero por lo general se segrega en pequeñas regiones que se dispersan en una matriz continua formada por el asfalto. Estas pequeñas regiones que aparecen en menor proporción se conocen como fase discreta [9,10]. En la figura 7a se observa una sola fase continua en toda la superficie que corresponde al asfalto sin modificar. En la figura 7b y 7c se observa un cambio en la morfología del asfalto, la fase del polímero aparece en forma de pequeñas agujas dispersas en una matriz continua de asfalto. La solubilidad de los aditivos

termoplásticos como la CPE y el asfalto se determinan fundamentalmente por factores físicos como la densidad o la viscosidad, en lugar de factores químicos y esta intrínsecamente relacionada con el peso molecular, a mayor sea este menor es la solubilidad de ambos componentes. De hecho, el polímero y asfalto son altamente incompatibles, el resultado de mezclarlos es una dispersión líquido-líquido en la que la dimensión y morfología de la fase dispersa es determinada meramente por las condiciones hidrodinámicas en el proceso de enfriamiento de la mezcla [10]. En este caso la morfología y las dimensiones de la CPE que se encuentra dispersa en el asfalto evidencia cierta solubilidad entre ambos componentes de lo contrario la fase dispersa formarían gotas de mayores dimensiones.



**Figura 7.** Morfología del asfalto crudo y con diferentes modificadores. (Imágenes tomadas a 100x)

En la figura 7e se observa la mezcla de 6% SBS y asfalto, exhibiendo una morfología de dos fases. La fase más clara en la foto corresponde al SBS en forma de pequeñas partículas dispersas en una matriz continua. La morfología del SBS en el asfalto varía con la adición de azufre como se aprecia en la figura 7f. Las partículas de SBS se dispersan más homogéneamente sobre toda la matriz, además hay un cambio en la forma de las partículas del polímero en comparación con la figura 7c pasando a tener formas más redondeadas con la adición de azufre. En la mezcla con caucho molido de llanta mostrado en la figura 7g la fase discreta corresponde al caucho y la fase continua al asfalto. Para el caso del caucho no se advierte diferencias en la forma de las partículas con la adición de azufre. La dispersión de los modificadores elastoméricos como es el caso del SBS y del caucho molido de llanta es diferente a la de la CPE pues la cantidad de aromáticos necesarios para hinchar el elastómero reduce la cantidad de maltenos y por lo tanto se enriquece la cantidad de asfaltenos en la matriz de asfalto, este aumento de la cantidad de asfaltenos da lugar a un endurecimiento general

de la matriz. Esto explica el aumento en la viscosidad y la disminución del punto de ablandamiento [2].

Las adiciones de polímero al asfalto constituyen una modificación de este, ya que los diferentes aditivos poliméricos y el asfalto se combinan para dar lugar a un material que tiene propiedades diferentes a cualquiera de los dos constituyentes por si solos. De esta manera es posible mejorar sustancialmente las propiedades del asfalto y obtener un nuevo material con propiedades ingenieriles diferentes a la del asfalto crudo [11].

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto de la adición de modificadores poliméricos (cera de polietileno, caucho de estireno butadieno y caucho de llanta molido) a un asfalto crudo colombiano. El asfalto estudiado busca ser utilizado en aplicaciones de impermeabilización, en donde las solicitaciones mecánicas no son tan exigentes como para aplicaciones en pavimentos. Sin embargo, las características de susceptibilidad térmica son importantes para condiciones normales de trabajo que pueden alcanzar hasta 60°C. La interacción entre el polímero y el asfalto se vio reflejada en la modificación de sus propiedades. En el caso del SBS se redujo la susceptibilidad térmica del asfalto además de aumentar la viscosidad a temperaturas cercanas a 60°C. La adición de CPE tuvo un acentuado efecto en la consistencia del asfalto que se vio reflejada en la disminución de la penetración y en el aumento del punto de ablandamiento pero sin lograr un efecto considerable en la reducción de susceptibilidad térmica. Igualmente se encontró una mejoría en las propiedades medidas al asfalto modificado con caucho molido de llanta en comparación con el crudo. Sin embargo, fueron los polímeros CPE y el SBS los que tuvieron un efecto más acentuado en la modificación del asfalto. La interacción entre los modificadores y el asfalto es simplemente física según evidenciaron los espectros de FTIR y las curvas DSC. Las micrografías permitieron identificar el cambio en la morfología a causa de la adición de polímero modificador al asfalto.

#### AGRADECIMIENTOS

Los autores quisieran expresar su agradecimiento a la empresa Industrias Cascabel S.A. por proveer los materiales utilizados en este estudio. Es importante también agradecer a la Universidad Eafit y al Departamento Administrativo de Ciencia, Tecnología e Innovación, Colciencias por su apoyo económico mediante el contrato No 577-2009.

#### REFERENCIAS

1. R.M. German, "Shell Bitumen Handbook"; 1996, John Wiley and Sons, Inc.
2. D. Lesueur, "The colloidal structure of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification"; *Advances in Colloid and Interface Science*, Vol. 145 (2009), p. 42-82.
3. M. García-Morales, P. Partal, F.J. Navarro, F. Martínez-Boza, C. Gallegos, "Linear Viscoelasticity of Recycled EVA-Modified Bitumens"; *Energy and Fuels*, Vol. 18 (2004), p. 357-364.
4. [Figueroa Infante, Ana Sofía](#), [Reyes Lizcano, Fredy Alberto](#), [Hernandez Barrera, Diana.](#), "Análisis de un asfalto modificado con icopor y su incidencia en una mezcla asfáltica densa en caliente"; *Ing. Investig.*, Vol.27 (2007), p. 5-15.
5. C.G. Mothé, e A.D. Azevedo, "Análise Térmica de Materiais"; I-editora, São Paulo, (2002), p. 300.

6. P.T.L. [Fontes Liseane](#), A.A. [Pereira Paulo](#), C. [Pais Jorge](#), [Trichês Glicério](#), “Behaviour of asphalt rubber mixtures with different crumb rubber and asphalt binder sources”; *Asphalt Rubber*, (2006) p 619 – 639.
7. J.F. Masson, G. Polomark, P. Collins, “Glass transitions and amorphous phases in SBS-bitumen blends”. *Thermoqhimica Acta*, Vol. 436 (2005), p. 96-100.
8. Juan Miguel Jiménez-Mateos, Luis Carlos Quintero and Carmen Rial. “Characterization of petroleum bitumens and their fractions by thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry”, *Fuel*, Vol. 75 (1996) p. 1691-1700.
9. M.R. Santos Fernandes, M.M. Camargo Forteb, L.F. Mathias Leitec, “Rheological Evaluation of Polymer-Modified Asphalt Binders”; *Materials Research*, Vol. 11 (2008), p. 381-386
10. G. Polacco, S. Berlincioni, D. Biondi, J. Stastna, “[Asphalt modification with different polyethylene-based polymers](#)”; *European Polymer*, Vol 41 (2005), p. 2831-2844.
11. J.S. Chen, M.C. Liao, M.S. Shiah, “Asphalt Modified by Styrene-Butadiene-Styrene Triblock Copolymer: Morphology and Model”; *Journal of Materials in Civil Engineering*, Vol 14 (2002), p. 224-229.
12. Norma ASTM D5 – 06. “*Standard Test Method for Penetration of Bituminous Materials*”.
13. Norma ASTM D36 / D36M – 09. “*Standard Test Method for Softening Point of Bitumen (Ring-and-Ball Apparatus)*”.