



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



**MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON POLÍMERO SBS Y
ARCILLAS PILAREADAS, EVALUANDO SU EFECTO
TÉRMICO Y REOLÓGICO**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:
*MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA***

**PRESENTA:
I.Q. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ**

**ASESORES:
Dra. Rocío del Carmen Antonio Cruz
Dr. Gabriel Hernández Zamora**

**“2010, Año de la Patria. Bicentenario del Inicio de la Independencia
y Centenario del Inicio de la Revolución”**



SUBSECRETARÍA DE EDUCACIÓN SUPERIOR
DIRECCIÓN GENERAL DE EDUCACIÓN SUPERIOR TECNOLÓGICA
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

SECRETARÍA DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

SEP

Cd. Madero, Tam., a **29 de Diciembre de 2010.**

OFICIO No.: U1.757/10
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS


**C. ING. BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
P R E S E N T E**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“MODIFICACIÓN DE ASFALTO CON POLÍMERO SBS Y ARCILLAS PILAREADAS, EVALUANDO SU EFECTO
TÉRMICO Y REOLOGÍA”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE
“Por mi Patria y por mi Bien”


M. P. MARIA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
JEFA DE LA DIVISIÓN



S.E.P.
DIVISION DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I T C M

c.c.p.- Archivo

MYCHC 'ROAC' 'aygc'

RESUMEN

El asfalto tiene un rol predominante en la construcción de carreteras por sus excelentes propiedades viscoelásticas, sin embargo, presenta un comportamiento líquido a altas temperaturas y quebradizo a bajas temperaturas. Para mejorar esas características es necesario adicionar aditivos que modifiquen sus propiedades como lo son, polímeros, ácidos, rellenos y arcillas por mencionar algunos.

En este trabajo se utilizó un asfalto AC20 modificándolo con un polímero radial SBS (estireno-butadieno-estireno), pero debido al desempeño que éste presenta en su almacenamiento a alta temperatura, fue necesario adicionarle un tercer componente, para este estudio se eligió una montmorillonita modificada (AMMT) derivada de la intercalación de un hidroxiloligómero de aluminio dentro de la montmorillonita (MMT).

El asfalto fue modificado con 5% en peso de SBS y diferentes proporciones de MMT y AMMT base polímero, esto se realizó con una agitación mecánica a 1200 rpm y 180°C, estudiando por microscopía fluorescente su dispersión. Las principales propiedades analizadas en la mezcla asfáltica fueron su morfología, reología, punto de ablandamiento, viscosidad y estabilidad de almacenamiento térmico.

Los diferentes contenidos a 1, 3, 6 y 9 % en peso utilizados de MMT y AMMT presentaron un incremento en el punto de ablandamiento y en la viscosidad a altas temperaturas, sin embargo en la propiedad de penetración sufrió un decremento la mezcla asfáltica, aunado a esto se realizaron pruebas reológicas a la mezcla, procediendo desde un estudio reométrico completo, efectuando barridos de deformación para encontrar el valor ideal dentro de la región lineal, posteriormente se hicieron barridos de temperatura a deformación constante para determinar los parámetros de módulo complejo (G^*), módulo elástico (G'), módulo viscoso (G''), ángulo de fase (δ), además del parámetro $G^*/\sin \delta$ que fue seleccionado como contribución de la mezcla asfáltica a la deformación permanente.

Cabe señalar que en la prueba de estabilidad al almacenamiento térmico, la mezcla con la arcilla AMMT presentó una mejora significativa.

ABSTRACT

The asphalt has a predominant role in road construction for excellent viscoelastic properties, however, has a fluid behavior at high temperatures and brittle at low temperatures. To improve these characteristics is necessary to add additives to modify their properties such as, polymers, acids, fillers and clay to name a few. In this work we used an AC20 asphalt polymer modified radial SBS (styrene-butadiene-styrene), but due to the performance that occurs in high-temperature storage was necessary to add a third component to this study chose a montmorillonite amended (AMMT) derived from the collation of an aluminum hidroxiligómero within the montmorillonite(MMT).

The asphalt was modified by 5 % in weight of SBS and different proportions of MMT and AMMT base polymer, this was realized by a mechanical agitation 1200 rpm and 180°C, studying for fluorescent microscopy his dispersion. The main properties discussed in the asphalt mix was their morphology, rheology, softening point, viscosity and thermal storage stability.

The different contents in weight used of MMT and AMMT was presented 1, 3, 6 and 9 % had a softening point and viscosity at high temperatures, but the property suffered a decrease penetration asphalt mixture, added to this rheological tests were performed to the mix, coming from full rheometric study, performing strain sweeps to find the ideal value in the linear region, then were swept at constant deformation temperature to determine the parameters of complex modules (G^*), elastic modulus (G'), viscous modulus (G''), phase angle (δ), in addition to the parameter $G^* / \sin \delta$ was selected as the contribution of the asphalt mix to permanent deformation.

It should be noted that the storage stability test temperature, mixing with the clay AMMT presented a significant improvement.

ÍNDICE DE GENERAL

RESUMEN

INTRODUCCIÓN	I
CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO	1
1.1 ANTECEDENTES	1
1.2 GENERALIDADES	2
1.3 PARTICULARIDADES DEL ASFALTO	4
1.3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO	5
1.3.2 ESTRUCTURA DE LOS ASFALTOS	6
1.3.3 RELACIÓN ENTRE CONSTITUCIÓN, ESTRUCTURA Y REOLOGÍA	8
1.3.4 ENVEJECIMIENTO DE ASFALTOS	9
1.3.5 CONSIDERACIONES GENERALES DE ASFALTOS MODIFICADOS	10
1.4 MODIFICACIÓN DEL ASFALTO POR LA ADICIÓN DE POLÍMEROS	11
1.4.1 IMPACTO DEL PESO MOLECULAR EN EL POLÍMERO	11
1.4.2 EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES	12
1.5 ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS	15
1.5.1 ARCILLAS PILAREADAS	17
1.5.2 PILARIZACIÓN	17
1.5.3 AGENTES PILAREANTES	18
1.5.4 PROPIEDADES DE MATERIALES PILAREADOS	19
1.6 REOLOGÍA	20
1.6.1 REÓMETRO DE CORTE DINÁMICO (DSR)	21
1.6.2 EFECTO DEL TIEMPO	23
1.6.3 EFECTOS DE LA TEMPERATURA	24
1.6.4 FACTORES QUE AFECTAN LA VISCOSIDAD DE DISPERSIÓN	24
1.7 VISCOSÍMETRO DE CILINDROS CONCÉNTRICOS	25
1.8 MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA	26
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA	27
2.1 MATERIALES Y REACTIVOS	27
2.1.1 MATERIALES	27
2.1.2 REACTIVOS	27
2.2 MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA MONTMORILLONITA	27
2.3 MODIFICACIÓN DE ASFALTO	29
2.4 METODOLOGÍA GENERAL PARA LA MODIFICACIÓN DE ASFALTO	31
2.5. EQUIPO UTILIZADO	35
2.5.1 CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS SBS	35
2.5.2 CARACTERIZACIÓN DEL ASFALTO AC20	36

2.5.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA ASFÁLTICA.....	39
2.5.4 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA MONTMORILLONITA.....	39
2.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS.....	40
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	42
3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MONTMORILLONITA NATURAL MMT Y MODIFICADA AMMT	42
3.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ARCILLA.....	42
3.1.2 PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ARCILLA	42
3.1.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	43
3.2 CARACTERIZACIÓN DEL ASFALTO NATURAL.....	47
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO BASE	49
3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA ASFÁLTICA.....	53
3.4.1 RESULTADOS DE ESTABILIDAD TÉRMICA.....	53
3.4.2 EFECTO DE LA VISCOSIDAD EN LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS	56
3.4.3 EFECTO DE LA AMMT Y MMT SOBRE LA PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS.....	60
3.4.4. ANÁLISIS DE LA MICROSCOPÍA FLUORESCENTE EN EL PROCESO DE MEZCLADO.	63
3.4.5. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA.....	68
CONCLUSIONES	80
RECOMENDACIONES	82
BIBLIOGRAFÍA	83

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 1.1 EFECTO DE LA CARGA EN EL ASFALTO.....	3
FIGURA 1. 2 COMPARATIVO DE COSTOS EN EL NIVEL DE SERVICIO DE UNA CARPETA ASFÁLTICA.	4
FIGURA 1.3 ESTRUCTURA MICELAR DEL ASFALTO.....	7
FIGURA 1.4 EFECTO DE LA OXIDACIÓN DE LOS ASFALTOS.....	9
FIGURA 1.5 DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES DE COPOLÍMERO SBS RADIAL	13
FIGURA 1.7 COPOLÍMERO SBS, LINEAL, RAMIFICADO Y RADIAL	14
FIGURA 1.8 ESTRUCTURA IDEALIZADA DE UNA ESMECTITA (2:1).....	16
FIGURA 1.9 ILUSTRACIÓN ESQUEMÁTICA DE UN SÓLIDO LAMINAR PILAREADO.....	17
FIGURA 1.10 ESQUEMA DE UNA ARCILLA 2:1 EXPANDIBLE PILAREADA	19
FIGURA 1.11 PROPIEDADES DE DESEMPEÑO DE LOS EQUIPOS DE PRUEBA	20
FIGURA 1.12 ESQUEMA DE FUNCIONAMIENTO DEL REÓMETRO DE CORTE DINÁMICO.....	22
FIGURA 1.13 MEDICIONES DEL DSR	23
FIGURA 1.14 VISCOSÍMETRO ROTACIONAL RV Y SUS COMPONENTES.....	26
FIGURA 2.1 FLUJO DE MEZCLADO CON ASPAS AXIALES O RADIALES	29
FIGURA 2.2 IMÁGENES DEL SISTEMA DE CALENTAMIENTO.....	30
FIGURA 2.3 METODOLOGÍA GENERAL PARA LA MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA MMT, MEZCLADO DE ASFALTO Y CARACTERIZACIÓN	31
FIGURA 2.4 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE LIMPIEZA PARA LA ARCILLA	32
FIGURA 2.5 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA.....	33
FIGURA 2.6 DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE MODIFICACIÓN DEL ASFALTO	34
FIGURA 2.7 EQUIPO PARA PRUEBA ANILLO-BOLA	36
FIGURA 2.8 EQUIPO DE PENETRACIÓN	36
FIGURA 2.9 EQUIPO PARA VISCOSIDAD BROOKFIELD.....	37
FIGURA 2.10 MICROSCOPIO CARL ZEISS.....	37
FIGURA 2.11 EQUIPO IATROSCAN.....	38
FIGURA 2.12 REÓMETRO ANTON PARA	38
FIGURA 2.13 PRUEBA DE SEPARACIÓN DE FASES	39
FIGURA 3.1 DIFRACTOGRAMAS DE RX DE MMT NATURAL, MMT SIN MODIFICAR Y MMT MODIFICADA.....	44
FIGURA 3.2. ESQUEMAS DE ESTRUCTURAS DE LÁMINAS DE ARCILLA EN ASFALTO MODIFICADO.....	45
FIGURA 3.3 DIFRACTOGRAMAS DE RX DE ASFALTO MODIFICADO CON MMT Y CON AMMT	46
FIGURA 3.4 DISTRIBUCIÓN DE PESO MOLECULAR DEL POLÍMERO SBS RADIAL	50
FIGURA 3.5 EFECTO COMPARATIVO EN LA PRUEBA DE ESTABILIDAD TÉRMICA.....	54
FIGURA 3.6 EFECTO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA AMMT Y MMT EN LA MATRIZ DE ASFALTO.....	56

<u>FIGURA 3.8 EFECTO DE LA ARCILLA MMT SOBRE LA VISCOSIDAD EN EL PROCESO DE MEZCLADO</u>	58
<u>FIGURA 3.9 EFECTO DE LAS ARCILLAS AMMT Y MMT SOBRE LA VISCOSIDAD EN LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS</u>	59
<u>FIGURA 3.10 EFECTO DE LA VISCOSIDAD EN LA MEZCLA ASFÁLTICA DEL SBS VS AMMT</u>	60
<u>FIGURA 3.11 COMPARATIVO EN EL PROCESO DE MEZCLADO DE LA ARCILLA MMT VS AMMT</u> ..	70
<u>FIGURA 3.12 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA ARCILLA AMMT EN LA MATRIZ DE ASFALTO</u>	71
<u>FIGURA 3.13 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE LA ARCILLA MMT EN LA MATRIZ DE ASFALTO</u>	71
<u>FIGURA 3.14 BARRIDOS DE FRECUENCIA DE LA MATRIZ DE ASFALTO A DIFERENTES TEMPERATURAS $\Sigma= 1\%$</u>	75
<u>FIGURA 3.15 CURVA MAESTRA DE G' DEL ASFALTO AC20 , A TR =25°C</u>	75
<u>FIGURA 3.16 CURVA MAESTRA DE G', DE LA MEZCLA ASFALTOAC20 + SBS , A TR =25°C</u>	76
<u>FIGURA 3.17 CURVA MAESTRA DE G', DE LA MEZCLA ASFALTOAC20 + 1% MMT , A TR =25°C</u> ... 76	
<u>FIGURA 3.18 CURVA MAESTRA DE G', DE LA MEZCLA ASFALTOAC20 + 1% AMMT , A TR =25°C</u> 77	
<u>FIGURA 3.19 CURVA MAESTRA DE G', DE LA MEZCLA ASFALTOAC20 + 1% AMMT + SBS , A TR =25°C</u>	77
<u>FIGURA 3.20 CURVA MAESTRA DE G', DE LA MEZCLA ASFALTOAC20 + 1% MMT+ SBS , A TR =25°C</u>	78

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 2.1 MATRIZ CON LAS DIFERENTES RELACIONES DE LAS VARIABLES CONSIDERADAS EN EL DISEÑO EXPERIMENTOS.....	41
TABLA 3.1 ANÁLISIS ELEMENTAL (AA) Y PROPIEDADES DE ARCILLAS NATURALES.....	42
TABLA 3.2 TABLA DE PROPIEDADES TEXTURALES DE MMT SIN MODIFICAR, MMT NATURAL Y AMMT	43
TABLA 3.3 ESPACIO DE INTERCALACIÓN DE LA MMT Y AMMT.....	44
TABLA 3.4 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL ASFALTO AC20 MADERO.....	47
TABLA 3.5 PROPIEDADES REOLÓGICAS DEL ASFALTO AC20 MADERO	49
TABLA 3.6 MICROSCOPIA FLUORESCENTE DEL PROCESO DE DISPERSIÓN DEL POLÍMERO DE ACUERDO AL TAMAÑO DE PARTÍCULA	51
TABLA 3.7 RESULTADO DE LA CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO SBS RADIAL	52
TABLA 3.8 RESULTADOS OBTENIDOS EN LA PRUEBA DE ESTABILIDAD TÉRMICA	54
TABLA 3.9 EFECTO DE LA ESTABILIDAD TÉRMICA DE LA AMMT Y MMT EN LA MATRIZ DE ASFALTO.....	55
TABLA 3.10 EFECTO DE LA VISCOSIDAD DE LA AMMT Y MMT SOBRE LA MATRIZ DE ASFALTO	57
TABLA 3.11 EFECTO DE LA AMMT Y MMT EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LA MEZCLA ASFÁLTICA	61
TABLA 3.12 EFECTO DE LA AMMT Y MMT EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS DEL ASFALTO.....	62
TABLA 3.13 DETALLE DE LA MICROSCOPIA EN EL PROCESO DE MEZCLADO NO.1	64
TABLA 3.14 DETALLE DE LA MICROSCOPIA EN EL PROCESO DE MEZCLADO NO.2	65
TABLA 3.15 MICROSCOPIA FLUORESCENTE DE LA ARCILLA MMT EN LA MATRIZ DE ASFALTO.....	66
TABLA 3.16 DETALLE DE LA MICROSCOPIA EN EL PROCESO DE DISPERSIÓN DE LA ARCILLA MMT Y AMMT EN LA MATRIZ DE ASFALTO	67
TABLA 3.17 ESPECIFICACIONES DEL GRADO DE DESARROLLO DE LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS (AASHTO, 2001)	69
TABLA 3.18 EFECTO DE LA MMT Y AMMT EN EL PARÁMETRO REOLÓGICO $G^*/\text{SEN } \Delta < 1$	72
TABLA 3.19 TABLA GENERAL DE CURVAS MAESTRAS DE LA FIGURA 42-47.	78

INTRODUCCIÓN

La actual demanda mundial en el uso de materiales asfálticos para aplicación en pavimentos, impermeabilizantes, etc., ha fomentado que en los últimos años, varios grupos de investigación teórica y aplicada se hayan interesado en desarrollar un conocimiento fundamental y formal sobre estos materiales. Las mezclas asfálticas al ser típicamente diseñadas con procedimientos empíricos de laboratorio, implican que la experiencia en campo se vuelva necesaria para determinar si el análisis de laboratorio tiene correlación con el desempeño del pavimento.

Entre los avances más recientes en el diseño de mezclas asfálticas en caliente para aplicación en carreteras, están los conseguidos por el programa estratégico de investigación de carreteras SHRP (Programa de investigación de autopistas estratégico), que viene verificando desde hace 20 años el desempeño de estos, esto fue emprendido por la administración Federal de carreteras (FHWA) en los Estados Unidos. El programa surgió con el fin de mejorar la funcionalidad y durabilidad en carreteras además de establecer predicciones de desempeño de pavimentos, que tiene como objetivo final contribuir a lograr pavimentos más durables y minimizar los costos de conservación y operación de los vehículos con tráfico intenso que hagan uso de la infraestructura vial (Rogelio y col, 2001).

En términos generales, los asfaltos modificados con polímero mejoran sus propiedades, como menor susceptibilidad a la temperatura, mayor intervalo de plasticidad, mayor cohesión, mejor respuesta elástica, al igual que mayor resistencia al agua y al envejecimiento. Se sabe que, en las aplicaciones para pavimentos de carreteras se emplean polímeros con bajos niveles de concentración, pero el problema principal que se presenta cuando la mezcla es almacenada sin agitación es que el polímero puede separarse del asfalto, derivado del tiempo prolongado a altas condiciones térmicas, en estos casos controlar la estabilidad del asfalto-polímero es fundamental para conseguir y conservar las propiedades de la mezcla.

Este trabajo está enfocado en la modificación del asfalto utilizando elastómeros de estireno-butadieno-estireno (SBS) de naturaleza radial y con composición porcentual 70/30 de butadieno/estireno. La constitución del asfalto utilizado es de

composición constante, cuya fuente es local y está clasificado como AC20. Para poder controlar su equilibrio térmico se realizó un estudio empleando una arcilla con gran estabilidad térmica, catalogada como MMT, donde ésta fue modificada a AMMT, derivada de la intercalación de un hidroxiloligómero de aluminio dentro de la estructura de la montmorillonita, se utilizaron diferentes proporciones para encontrar la concentración adecuada observando su comportamiento, y establecer las condiciones más favorables donde puedan conservar las propiedades óptimas de desempeño.

Es importante mencionar que por microscopía fluorescente se estudió su dispersión y morfológica la cual no siempre se obtiene de manera uniforme en todo el sistema, debido precisamente a la compatibilidad de las especies, por lo que se hace necesario de un agente compatibilizante que lo normalice (Paul y col, 2003), la proporción óptima de arcilla fue estudiada por la prueba de viscosidad, penetración y separación de fases donde esta última nos da una clara decisión por la proporción de 1% de AMMT, pero la prueba que más información detallada nos proporciona de la muestra es la de reología, en donde se analizaron varios parámetros pero principalmente el de $G^*/\text{sen } \delta$, esta fue seleccionada por SHRP para expresar la contribución de la mezcla asfáltica en la deformación permanente de la carpeta asfáltica, cuyo valor límite es 1kPa a 10 rad/s, para poder establecer así la temperatura máxima de diseño, antes de la falla permanente en la deformación de la mezcla asfáltica.

La presentación de este trabajo está constituido por 4 capítulos, en el primero se presentan los conceptos básicos y generalidades de los elementos que constituyen este proyecto, además se citan algunos de los principales trabajos que tratan de establecer el comportamiento de la mezcla con otros modificadores, y otras formas de realizar las mezclas. En el capítulo dos se describe la metodología y la caracterización de cada uno de los elementos que constituyen la mezcla así como la descripción de la preparación y las técnicas empleadas en la evaluación de la mezcla asfáltica. En el capítulo tres se presentan los resultados y sus análisis, haciendo énfasis en tratar de establecer una relación directa entre las propiedades viscoelásticas de las mezclas asfálticas con su desempeño, evaluadas por técnicas de caracterización básica. Finalmente, en el capítulo cuatro se presentan las conclusiones generales y la bibliografía consultada durante la elaboración del presente trabajo.

CAPÍTULO I. MARCO TEÓRICO

1.1 ANTECEDENTES

En la actualidad, el 95% de casi las 100 Mil toneladas de asfalto que son producidas en el mundo por año son aplicadas en la industria de pavimentos, donde esencialmente actúa como una capa en los agregados minerales para formar mezclas de asfaltos, mezclas bituminosas, concreto asfáltico o concreto bituminoso (Didier, 2009).

El concreto asfáltico es un material de pavimentación que consta de un cemento asfáltico y un agregado mineral. El cemento asfáltico o cemento asfáltico modificado actúa como un agente que aglutina las partículas de agregado convirtiéndola en una masa densa y una mezcla impermeable al agua. El desempeño de la mezcla es afectada tanto por las propiedades individuales de los componentes, como por su reacción combinada en el sistema (Paul y col, 2003).

Se han realizado algunas investigaciones para modificar las características inherentes de los asfaltos y así superar sus propiedades tanto fisicoquímicas como mecánicas, estos esfuerzos se han llevado a cabo para mejorar el desempeño del asfalto en su aplicación.

En el estudio realizado por Jianying y col., 2007 comprobó que al modificar el asfalto con una arcilla montmorilonita modificada con un catión orgánico obtiene una estructura exfoliada en la mezcla cuyo efecto le ayuda a mejorar la estabilidad en almacenaje a altas temperaturas.

En la investigación de Virginie y col., 2008 estudió que las mezclas asfálticas con polímeros, como el etilen-vinil-acetato (EVA) llegan a ser menos compatible con un asfalto envejecido, mientras que el SBS llega a ser más compatible, esto se realizó por estudios de IR, permitiéndole explicar como la oxidación y la modificación estructural del

asfalto después del envejecimiento le permite una modificación más o menos importante de la mezcla en base a su composición original.

Existen resultados donde se muestran que al utilizar un copolímero SBS lineal se presenta una distribución homogénea en un gran porcentaje de área de la mezcla, también se observan mejoras en las propiedades convencionales y mecánicas, minimizando el envejecimiento a corto y largo plazo en las propiedades tensiles (Burak y col., 2008).

Otro estudio indica que el índice de envejecimiento obtenido utilizando un análisis mecánico dinámico (DMA) fue influenciado por la temperatura y la frecuencia, este parámetro fue utilizado para evaluar el asfalto base y el asfalto modificado con un bajo contenido de polímero (3%) y no con un porcentaje alto (arriba 6%) (Xiaohu y col., 1998).

1.2 GENERALIDADES

El asfalto es el material más antiguo utilizado por el hombre en el campo de la ingeniería, por sus propiedades adhesivas e impermeabilizantes, éste se presenta como una mezcla orgánica con varios componentes químicos, es ampliamente utilizado como mezcla de agregados en el área de pavimentos debido a sus buenas propiedades visco elásticas. Desafortunadamente, los asfaltos, para aplicaciones en pavimentos presentan deformaciones a altas temperaturas y rupturas a bajas temperaturas.

En la figura 1.1 podemos observar el efecto que presentan los asfaltos modificados y sin modificar, cuando se enfrentan a tráfico pesado como a alto tránsito su efecto en la carpeta asfáltica presentan efectos muy notorios en ambas esto es medido por un factor de carga equivalente en un eje (ESALs), éste es producida por cada eje de carga estándar el cual equivale a 80KN.

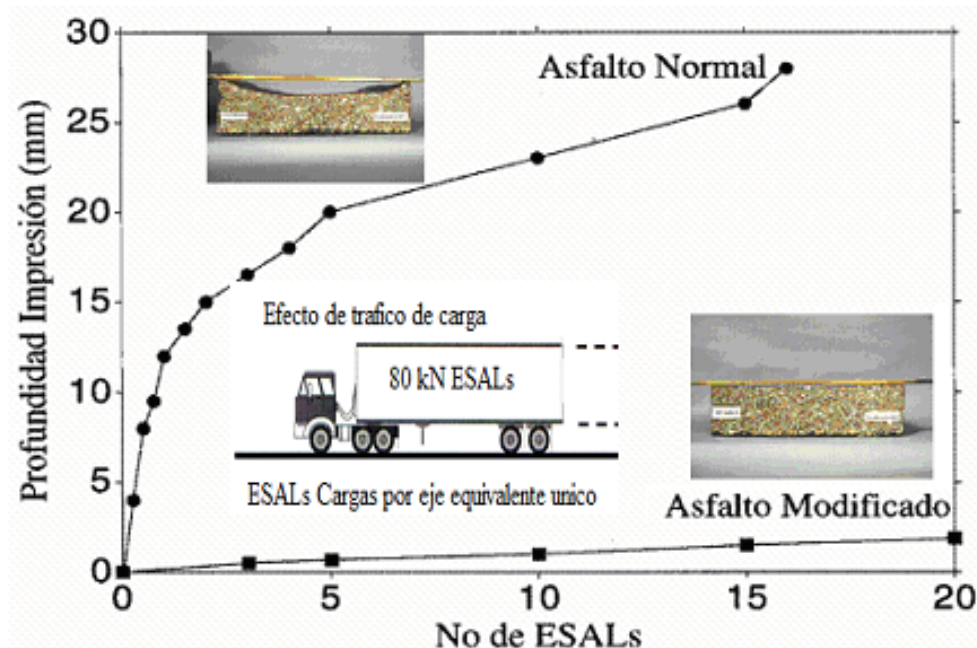


Figura 1.1 Efecto de la carga en el asfalto

Esto ha dado como resultado la necesidad de ampliar las propiedades de los asfaltos, una de las soluciones que se ha dado es la mezcla con polímeros, los más apropiados son los copolímeros constituidos con SBS, exhibiendo ventajas en la modificación a bajas concentraciones, ampliando el rango de funcionalidad, aunque presentan ciertas desventajas, como lo es el costo, la compatibilidad y dificultades de operación.

Estas mezclas generalmente son realizadas en caliente arriba de 180°C y en concentraciones abajo del 6% peso de polímero, los estudios reológicos del asfalto son esenciales para correlacionar sus aplicaciones prácticas y como simulación de su comportamiento en largos periodos de tiempo (Didier, 2009).

En la figura 1.2, se puede ver claramente que durante el tiempo de vida de servicio en la carpeta asfáltica se pueden presentar variaciones en los costos por mantenimiento, y esto puede deberse principalmente al diseño de la mezcla, el cual aumenta de manera considerable al utilizar una pobre mezcla en el pavimento.



Figura 1.2 Comparativo de costos en el nivel de servicio de una carpeta asfáltica

En la búsqueda de nuevos modificadores se ha encontrado entre otros modificadores, las arcillas de silicatos de tipo mineral, como las montmorilonitas (MMT), rectoritas (RC), vermiculitas (VMC) y kaolinitas (KC) los cuales presentan bajo costo, gran abundancia y mejoras en la estabilidad a altas temperaturas, sin embargo hay pocos reportes acerca de la modificación del asfalto con la MMT (Jianying y col., 2007).

1.3 PARTICULARIDADES DEL ASFALTO

El asfalto es un compuesto termoplástico sumamente complejo, derivado de la refinación de petróleo en crudo. Este es un material de suma importancia para la industria de la construcción por sus propiedades de consistencia adhesiva, impermeabilidad, durabilidad y sobre todo por el bajo costo, ya que es el residuo en el proceso de refinación del petróleo.

Técnicamente, el asfalto es la fracción del petróleo crudo que se destila por encima de 535°C y en la que se encuentran los componentes químicos con pesos moleculares por encima de 600 uma. Así que su obtención a partir del petróleo crudo se realiza por distintos procesos como lo son: destilación, soplado, extracción de disolventes y reconstitución.

1.3.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DEL ASFALTO

Los asfaltos están compuestos principalmente por una mezcla de moléculas de alto peso molecular, de naturaleza principalmente hidrocarbonada, con pequeñas proporciones de heteroátomos S, O, N y pequeñas cantidades de átomos metálicos (V, Ni, Fe, Ca, Mg).

Como término medio, el análisis elemental de los asfaltos procedentes de diversos crudos muestran que los asfaltos contienen: Carbono 82-88%, Hidrógeno 8-10%, Azufre 0-6%, Oxígeno 0-1.5% y Nitrógeno 0-1%. El asfalto como el petróleo crudo, es una mezcla de un enorme número de hidrocarburos diversos mezclados en proporciones muy variables.

Los enlaces químicos mantienen unidas a las moléculas, pero son relativamente débiles y fáciles de romper por calentamiento o esfuerzo de corte, esto explica la viscoelasticidad natural de los asfaltos. El enlace intermolecular se destruye cuando el asfalto se calienta, pero cuando se enfría, los enlaces vuelven a formarse y la estructura química se recupera, pero no necesariamente se recupera igual que antes del calentamiento. Todas las moléculas contenidas en los asfaltos se pueden englobar en dos categorías funcionales: polares y no polares.

La mayoría de los procedimientos que existen hacen una primera separación de los asfaltos mediante precipitación con hidrocarburos saturados de bajo peso molecular (n-pentano o n-heptano). A la fracción insoluble se le denomina asfaltenos y la soluble máltenos, estos últimos a su vez pueden dividirse en saturados, nafteno-aromáticos y polares o resinas.

- **Asfaltenos**

Son estructuras complejas de compuestos aromáticos de color negro o marrón que contienen además del carbón otros elementos químicos tales como nitrógeno, azufre y

oxígeno, en general, son compuestos polares, de alto peso molecular cuyo rango de valores fluctúa entre 600 – 300,000 uma, y éste constituye un porcentaje entre 5-25% del asfalto.

- **Resinas**

Son materiales muy adhesivos y actúan como dispersantes o peptizantes de los asfaltenos debido a su naturaleza muy polar, sus pesos moleculares varían entre 500 y 50,000 uma.

- **Aromáticos**

Los aromáticos son compuestos donde predominan las moléculas insaturadas de peso molecular de entre 300 a 2,000 uma, son no polares, con especial capacidad para actuar como disolventes de otras cadenas hidrocarbonadas de alto peso molecular.

- **Saturados**

Son aceites blancos no polares constituidos por hidrocarburos alifáticos lineales o con cadenas laterales alifática y aromáticas. El rango de peso molecular medio está comprendido entre 300 y 2,000 uma. Esta fracción representa entre un 5 - 20% del asfalto.

1.3.2 ESTRUCTURA DE LOS ASFALTOS

Los asfaltos han sido tradicionalmente descritos como sistemas coloidales formados por micelas de asfaltenos de alto peso molecular dispersas o disueltas en un medio aceitoso de menor peso molecular que son los maltenos.

Las micelas están formadas por uniones de asfaltenos con resinas aromáticas de alto peso molecular que actúa como peptizante. La presencia de la suficiente cantidad de resinas y aromáticos de acuerdo al poder de solvatación hace que las micelas resultantes tengan una buena movilidad en el interior del asfalto (figura 1.3).

Estos son conocidos como asfaltos tipo SOL. Si la fracción de aromático/resina no está presente en la suficiente cantidad como para peptizar las micelas o tienen un poder de solvatación insuficiente, los asfaltenos pueden asociarse juntos, dando lugar a estructuras irregulares abiertas en cuyos huecos internos se encuentra un fluido intermicelar de constitución variada, conocidos como asfaltos tipo GEL.

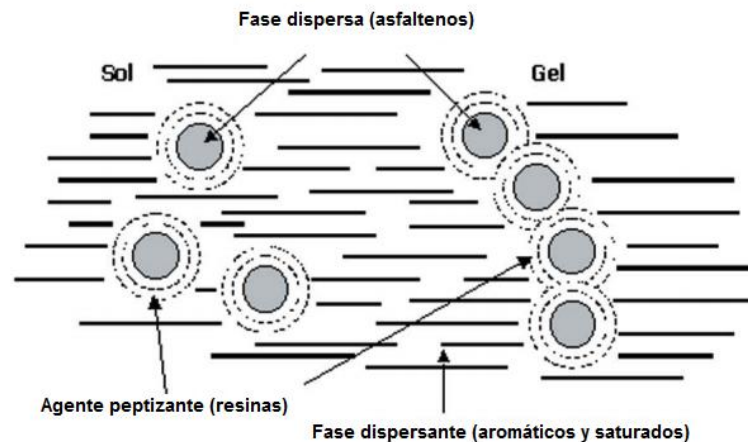


Figura 1.3 Estructura micelar del asfalto

Didier en el 2009 cuantificó el estado coloidal de un asfalto a partir de su composición química mediante el concepto de índice de inestabilidad coloidal, donde se puede interpretar el comportamiento de las micelas de los asfaltenos reflejado en la ecuación 1.1.

$$I_C = \frac{X_{asf} + X_{floc}}{X_{surf}} \dots\dots\dots (1.1)$$

Donde: X_{asf} = composición de asfaltenos.
 X_{floc} = composición de floculantes = saturados + aromáticos
 X_{surf} = composición de surfactantes = aromáticos + resinas

Cuanto más elevado sea este índice mayor será el carácter GEL y presentará una separación de fases con exudación de los aceites y precipitación de los asfaltenos, pero por el contrario, asfaltos con valores bajos de este índice presentan una estructura SOL, y una buena estabilidad coloidal.

1.3.3 RELACIÓN ENTRE CONSTITUCIÓN, ESTRUCTURA Y REOLOGÍA

Las propiedades reológicas de los asfaltos tienen una buena dependencia del contenido de asfaltenos, pero no solo se debe a la fase dispersa en un sistema coloidal, si no que los asfaltenos tienden a asociarse entre sí con los compuestos peptizante, provocando una estructura tipo GEL, lo importante de la estructura coloidal es que está relacionado con las propiedades reológicas del asfalto, así los asfaltos tipo SOL presentan un comportamiento próximo a un fluido newtoniano, mientras que el tipo GEL , tienen un comportamiento viscoelástico.

Otro parámetro que nos ayuda como un buen indicador del tipo de asfalto, es el índice de penetración (IP), en general el IP varía entre -2.6 a +8, el cual incluye a todos los tipos de asfaltos, pero para asfaltos grado pavimentos lo sitúa típicamente en un rango de -2 a +2.

Van der Poel, 1954, mostró que en reología los asfaltos con el mismo IP presentan curvas maestras similares, su modelo matemático resultó ser un poco dificultoso para este propósito, por lo que en su lugar desarrollo su famoso nomograma que puede predecir para cualquier asfalto, su módulo complejo (o creep) a cualquier temperatura y frecuencia (tiempo) conociendo solo su penetración y su punto de reblandecimiento, dando valores muy aceptables (ecuación 1.2). Se sabe que la susceptibilidad en la temperatura está definido como el cambio en la consistencia, y está directamente relacionada en función de la temperatura.

$$PI = \frac{(1952 - 500 \log Pen_{25^{\circ}C}) - 20R \& B}{(50 \log Pen_{25^{\circ}C} - R \& B - 120)} \dots\dots\dots(1.2)$$

La determinación es ahora estandarizada y su valoración es descrita en los anexos de las especificaciones europeas sobre asfaltos grado pavimento (Didier, 2009). Además este parámetro es clásico en los cálculos que han sido establecidos en el manual de Shell Bitumen Handbook (Burak y col., 2007).

1.3.4 ENVEJECIMIENTO DE ASFALTOS

La consistencia de las propiedades del asfalto y su dependencia de la temperatura viene determinada por su contenido de asfaltenos y maltenos. La naturaleza de los cambios observados en la composición del asfalto durante su envejecimiento explica el porqué la viscosidad, la temperatura de reblandecimiento y Frass aumenta y la penetración disminuye. Las principales causas de envejecimiento de un asfalto son la pérdida de volátiles, la oxidación de ciertas moléculas con la formación de interacciones fuertes entre grupos que contienen oxígeno y la luz ultravioleta (fotodegradación).

Cuando el asfalto envejece los puntos potencialmente activos de la molécula (como hidrógenos, bencílicos y sulfuros alifáticos), se convierten a través de su reacción con oxígeno en puntos alifáticos (carbonilos y sulfóxidos respectivamente). Estos puntos polares contribuyen a aumentar la interacción polar-polar conduciendo a un aumento de la viscosidad. Después de la oxidación, la interacción polar-polar conduce a la formación de cadenas, provocando una mayor ganancia de viscosidad y mayores índices de envejecimiento a través de procesos de polimerización o condensación.

Los efectos de la oxidación de la estructura del asfalto se puede resumir en: deshidrogenación, oxidación de sulfuros de alquilo a sulfóxidos, oxidación de carbonos bencílicos a carbonilos, ruptura de cadenas con la consiguiente formación de ácidos orgánicos, todos estos procesos conducen al aumento de aromaticidad, polaridad, acidez y condensación de las moléculas (Figura 1.4).

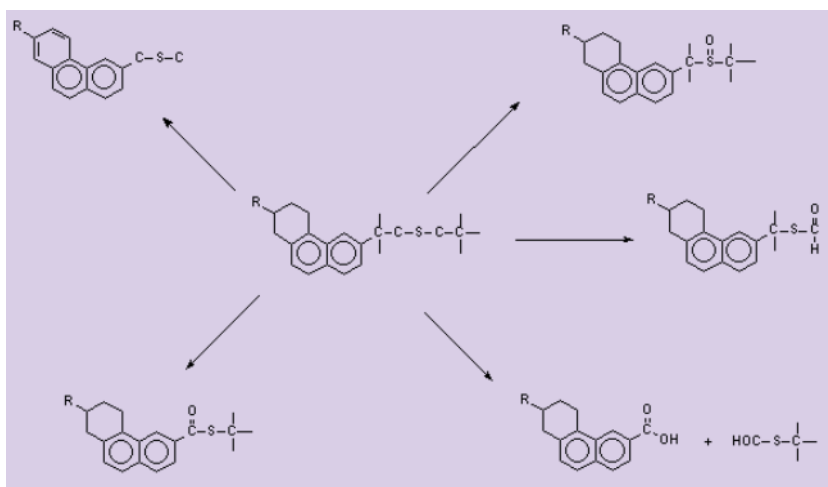


Figura 1.4 Efecto de la oxidación de los asfaltos

1.3.5 CONSIDERACIONES GENERALES DE ASFALTOS MODIFICADOS

Los agentes modificadores utilizados en los asfaltos, modifican el comportamiento reológico del mismo. Se puede decir que un asfalto modificado es un ligante hidrocarbonado resultante de la interacción física y/o química de los polímeros con el asfalto. Un asfalto puede modificarse con rellenos minerales, cauchos, plásticos o hidrocarburos naturales.

Los asfaltos se caracterizan por variar su comportamiento según a la temperatura a la que se encuentren; es por ello que a distintas temperaturas el asfalto presenta diferentes consistencias, propiedad que se denomina **susceptibilidad térmica**, lo cual debería ser lo más baja posible de modo que a bajas temperaturas y tiempos cortos de aplicación de cargas sean lo suficientemente flexibles para evitar el fisuramiento y a tiempos prolongados de aplicación de cargas sean resistentes a las deformaciones. La situación ideal es aquella de aquel asfalto que mantiene su consistencia en un amplio intervalo de temperatura.

La acción de los modificadores es colaborar en la tendencia a que el asfalto presente las menores variaciones de consistencia para los cambios de temperatura registrados. Se diferencian distintas acciones según sea el tipo de modificador, por ejemplo en la utilización de rellenos se reducen las deformaciones plásticas o ahuellamiento producidas por alta temperatura. En el caso de los polímeros se logran dispersiones de los mismos en el asfalto, que de acuerdo al tipo de polímero y su compatibilidad con el asfalto base será el tipo de dispersión.

La dispersión se realiza a nivel molecular y el grado de dispersión depende de la temperatura de trabajo, el esfuerzo de corte ejercido, de la aromaticidad de los maltenos del asfalto base y la cantidad de asfaltenos presentes.

En general un agente modificador logra, disminuir la susceptibilidad térmica, aumenta la cohesión interna, mejora la flexibilidad y elasticidad a bajas temperaturas, mejora el comportamiento a la fatiga y aumenta la resistencia al envejecimiento.

Cuando hay bajas concentraciones de polímeros existe una matriz continua de asfalto en la que se encuentra disperso el polímero, a altas concentraciones de polímero se invierten las fases. Esta estructura da origen al cambio de comportamientos en los asfaltos modificados. Los ensayos que se realizan a un asfalto modificado sirven para evaluar la elasticidad, propiedades mecánicas, compatibilidad, estabilidad al almacenamiento térmico y envejecimiento (Botasso y col., 2003).

1.4 MODIFICACIÓN DEL ASFALTO POR LA ADICIÓN DE POLÍMEROS

Los polímeros son sustancias orgánicas de alto peso molecular que logran hidratarse e hincharse dentro del asfalto. Así por ejemplo tenemos los cauchos, de comportamiento elastomérico. Algunos polímeros generan cadenas lineales, otros en bloque y algunos más específicos en forma radial, pero en general la macrodispersión lograda consta de un sistema de dos fases una de ellas es donde el polímero se dispersa sin ejercer efecto alguno y la otra absorbe los aceites malténicos y se hinchan.

De los principales grupos de elastómeros termoplásticos: poliuretano, poliéter–poliéster copolímeros olefínicos, y copolímeros estirénicos en bloque, este último es el que ha presentado el más importante potencial cuando se mezcla con el asfalto.

La síntesis de este tipo de copolímeros se puede llevar a cabo por vía polimerización aniónica en solución, utilizando iniciadores de alquil litio, ya que estos pueden ser utilizados con excelente control sobre las dimensiones moleculares, incluyendo el peso molecular, la distribución de peso molecular y el tamaño de los bloques de poliestireno y polibutadieno, así como una gran diversidad de estructuras y arquitecturas.

1.4.1 IMPACTO DEL PESO MOLECULAR EN EL POLÍMERO

Los polímeros a diferencia de los compuestos de bajo peso molecular, no tienen un peso molecular único, sino que poseen una distribución de pesos moleculares. Este hecho complica el estudio de la física de polímeros, la cual tiene que ser estadística. Por ello se utiliza el peso molecular promedio. Sin embargo, el promedio de pesos moleculares puede representar o incluir pesos muy distintos.

La **polidispersidad** indica el grado de variación, o amplitud de una campana gaussiana que representa los pesos moleculares de un polímero. La polidispersidad es muy diferente en un polímero obtenido por polimerización de radicales libres que uno obtenido por polimerización aniónica, o por polimerización catiónica.

La razón por la cual la polidispersidad en la polimerización por radicales libres es mayor, se debe a lo estadístico del crecimiento de las cadenas de polímero, determinado por los radicales libres, estos radicales cuya inestabilidad es alta y tienden a reaccionar rápidamente provocan alta ramificación de las cadenas y un crecimiento poco ordenado y terminación de cadenas con diferente grado de polimerización. En cambio, la polimerización aniónica, debido al orden y la regularidad de la reacción, así como su cinética de reacción, produce una polidispersidad muy baja. Se ha visto que mientras mayor sea el peso molecular del copolímeros el nivel de reforzamiento del asfalto (módulos reológicos) se incrementan, sin embargo, la facilidad de dispersión del copolímero en el asfalto disminuye.

1.4.2 EFECTO DE LA DISTRIBUCIÓN DE PESOS MOLECULARES

En una polimerización ideal se espera que todo el monómero de estireno quede insertado en el bloque del poliestireno del copolímero de estireno-butadieno, sin embargo, parte del estireno de la reacción queda fuera de la estructura principal del copolímero, el llamado **poliestireno libre**, disminuyendo el contenido de estireno en el bloque, lo que provoca en el asfalto modificado, disminución en la propiedades de desempeño.

La cuantificación del contenido del dibloque SB y el poliestireno libre (figura 1.5), así como el nivel de acoplamiento SBS se puede determinar mediante el análisis de cromatografía de permeación en gel.

En la distribución de pesos moleculares para copolímeros que usan agentes acoplantes de cadenas poliméricas, una característica importante es el nivel de acoplamiento.

Las características que hacen a estos materiales más versátiles están relacionadas con lo que se podría llamar arquitectura molecular, ya que mientras los materiales SBR tradicionales poseen arreglos aleatorios de monómeros en su molécula y ramificaciones, los copolímeros estirénicos en bloque (lineales y radiales), comúnmente denominados "Cauchos Termoplásticos", pueden ser producidos por una sucesiva operación secuencial controlada de la polimerización del estireno-butadieno-estireno (SBS), también son realizados de forma tribloque, multibloque (ramificados) y en forma de estrella o radiales (Figura 1.7).

Los bloques de monómero que conforman la estructura SBS, particularmente los de poliestireno (que actúan como dominios de poliestireno), hacen que las interacciones intermoleculares sean puntos de enlace entre las moléculas, una vez dispersas en el asfalto y particularmente en las regiones aromáticas de éste, donde la base de la modificación se lleva a cabo mediante la formación de redes.

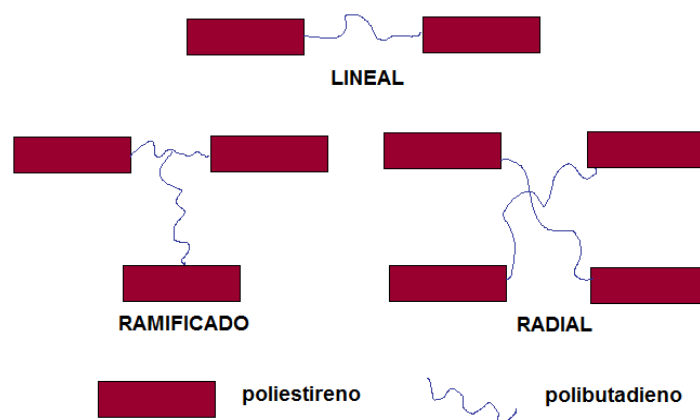


Figura 1.7 Copolímero SBS, lineal, ramificado y radial

Una vez que el polímero se ha dispersado en el asfalto, realizando esto por encima del punto de transición del poliestireno (100°C), el cual reblandece debilitando sus dominios éste se logra disociar desde bajos esfuerzos de corte, permitiendo una buena disolución, fijándose los bloques de estireno en los dominios aromáticos del asfalto. Con el enfriamiento los dominios se reasocian, provocando que la resistencia y la elasticidad se restauren nuevamente. Por este motivo es un material termoplástico.

El copolímero radial SBS, puede contribuir a la aportación de las propiedades elásticas y tensiles en un amplio rango de temperatura en la mezcla asfáltica, por lo que el SBS es

uno de los aditivos más promisorios en la modificación del asfalto. Desafortunadamente el SBS está destinado a separarse del asfalto, cuando es almacenado a alta temperatura, esto constituye un obstáculo en la modificación de asfaltos para pavimentos.

Para resolver este problema muchas investigaciones se han realizado, como lo es la adición de carbón activado, pero el proceso de reacción en la mezcla no ha sido controlado fácilmente y la técnica de proceso es por demás complicada (Chunfa y col., 2005).

Las arcillas de silicato son un tipo de mineral de bajo costo y gran abundancia, el cual consiste de una capa laminada de silicatos tetraédricos unidos a una lámina de hidróxidos octaédricos. Principalmente incluyen la montmorillonita (MMT), rectorita (REC), vermiculita (VMT) y kaolinita (KC). Cabe mencionar que han sido pocos los reportes en la actualidad acerca de la preparación del asfalto modificado con MMT (Jianying y col. 2007)

1.5 ESTRUCTURA DE LAS ARCILLAS

Se define como arcilla a una roca finamente dividida constituida esencialmente por minerales arcillosos cristalino, pero pudiendo contener también minerales que no son considerados minerales arcillosos (calcita, dolomita, cuarzo y otros), materia orgánica y otras impurezas.

Químicamente los minerales arcillosos son silicatos de aluminio/magnesio hidratados pudiendo contener otros elementos como hierro, calcio, sodio, potasio y otros de estructura cristalina laminar o fibrosa (Sibebe y col., 1998).

Bentonita es el nombre genérico comercial de un grupo de minerales arcillosos cuyo componente principal lo constituyen las esmectitas. Estos minerales son aluminosilicatos laminares bidimensionales. Su estructura básica es del tipo 2:1; está formada por dos capas de tetraedros de Si^{4+} , y una capa octaédrica de $\text{M} = \text{Al}^{3+}$, Mg^{2+} o $\text{Fe}^{2+,3+}$ como se muestra en la figura 1.8 (Tuesta y col, 2005).

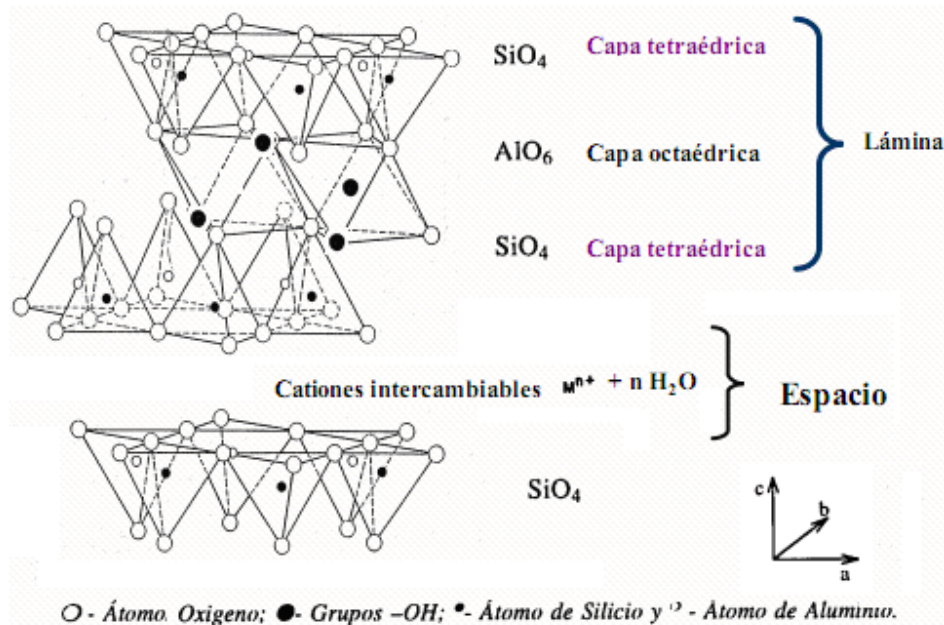


Figura 1.8 Estructura idealizada de una Esmectita (2:1)

En muchas clases de sólidos laminares, las láminas poseen carga eléctrica debido a sustituciones isomórficas de iones de distinta carga en la red, para alcanzar la neutralidad electrónica de la estructura, iones de carga contraria, normalmente solvatados por agua u otras moléculas polares, ocupan la región interlaminar y se conoce como iones de compensación. La eliminación de las moléculas de solvatación por desgasificación a temperaturas elevadas dan lugar a un colapso en la región interlaminar, especialmente si los iones compensadores son pequeños, pero si los iones compensadores son relativamente grandes pueden tener función de pilares y prevenir el colapso dando lugar a sólidos llamados *sólidos laminares pilareados*.

Los sólidos laminares pilareados pueden ser descritos como compuestos intercalados que cubren tres criterios importantes.

1. Las especies interlaminares deben ser robustas para promover la expansión vertical entre las láminas (d_1) (figura 1.9) y prevenir el colapso de esta durante la calcinación.
2. Los pilares deben estar lo suficientemente separados (d_2) (figura 1.9), para permitir el acceso a moléculas.
3. Las láminas deben ser lo suficientemente rígidas para mantener la deseada separación entre los pilares (Sibeles y col., 1998).

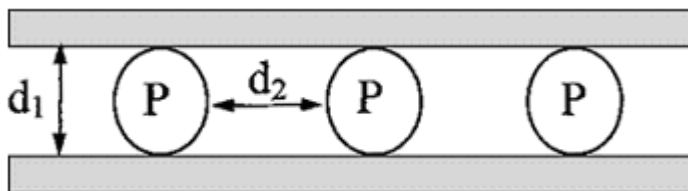


Figura 1.9 Ilustración esquemática de un sólido laminar pilareado

1.5.1 ARCILLAS PILAREADAS

Dentro del grupo de minerales de la arcilla, las esmectitas han sido las más utilizadas en la preparación de materiales pilareados. Podemos observar que las láminas crecen en las direcciones de los ejes a y b, y pueden estar apiladas con algún orden o no a lo largo del eje c (figura 1.8), y entre las láminas se encuentran cationes interlaminares compensadores de carga hidratados. Cuando un mineral arcilloso del tipo esmectita anhidro se pone en contacto con agua o ambientes húmedos, los cationes se hidratan y el espaciado basal aumenta en un proceso llamado *hinchamiento* interlaminar. En esas condiciones, los cationes interlaminares son susceptibles a ser cambiados por otros cationes por una reacción química estequiométrica llamada de *intercambio catiónico*. El espaciado entre las láminas varía con la naturaleza del catión interlaminar, con la cantidad de agua disponible y con la presencia de otras moléculas polares. La esmectita más utilizada en la pilarización es la montmorillonita cuya fórmula teórica es: $M_x^+(Si_8)^{IV}(Al_{4-x}Mg_x)^{VI}O_{20}(OH)_4$ donde M^+ es el catión intercambiable y x es la carga de la lámina (Sibebe y col., 1998).

1.5.2 PILARIZACIÓN

El proceso de pilarización consta de la preparación del agente pilareante (oligomerización) y de la pilarización propiamente dicha, que consiste en el intercambio catiónico de los cationes de la arcilla por los oligómeros preparados. Se producen arcillas pilareadas por la intercalación tanto de cationes organometálicos complejos como de polihidroxidaciones que por calentamiento posterior generan compuestos estables. La preparación del agente pilareante puede ser realizada por síntesis interna o externa, donde se obtienen arcillas pilareadas con hidróxidos y compuestos organometálicos de diversos elementos químicos (Al, Fe, Ni, Ti, Cr, Bi, Zr, U, Mn, V,

Nb), originando después de la calcinación óxidos estables del catión correspondiente (Sibeles y col., 1998).

En general las variables del proceso de pilarización son:

- a) Propiedades de la arcilla, como composición y localización de la carga de la lámina.
- b) La solución oligomérica.
- c) El proceso de intercambio catiónico, la pilarización propiamente dicha.
- d) Tratamientos posteriores como: secado, lavado. etc

Los materiales pilareados obtenidos en la bibliografía presentan espacios basales que varían de 16.4 a 28.4Å calculados a través de análisis de rayos X y áreas BET de 200 a 500 m²/g estos valores son obtenidos por adsorción de N₂, los rangos se deben a las condiciones de preparación que influyen en el resultado final (Sibeles y col., 1998).

1.5.3 AGENTES PILAREANTES

Una gran variedad de cationes polinucleares han sido utilizados en la preparación de arcillas pilareadas, como los mencionados en la sección anterior. Los parámetros más importantes que afectan la formación y las propiedades de estos cationes polinucleares son:

- a) La concentración del ión metálico
- b) La basicidad o grado de hidrólisis ($r = \text{OH}/\text{M}$)
- c) Temperatura de preparación
- d) Tiempo y temperatura de envejecimiento
- e) Método de preparación

En este proyecto se utilizó un reactivo pilareante a base de aluminio, el cual puede ser utilizado en una solución base/ AlCl_3 hidrolizado preparado a relaciones molares de OH/Al entre 1.0 y 2.5. La forma exacta de estas especies no es conocida. Se sabe que la especie existente en mayor cantidad es el ión de Keggin [$\text{Al}_{14}\text{O}_4(\text{OH})_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$].

La basicidad afecta directamente en la formación de cationes monoméricos, y decrece gradualmente con el aumento de la basicidad.

La distribución de aluminio en solución entre las diferentes especies depende de la temperatura de preparación, las especies poliméricas de Al se ven favorecida a altas temperaturas (Sibele y col., 1998).

1.5.4 PROPIEDADES DE MATERIALES PILAREADOS

Estos dependen en gran parte de la metodología utilizada, del material pilareante y de la arcilla utilizada, hasta aquí solo hemos tratado propiedades como el área superficial y el espacio basal, cabe mencionar que la estabilidad térmica y la acidez son muy importantes desde el punto de vista de la aplicación de estos materiales.

La estabilidad térmica en general podemos indicar que depende de la estabilidad de las láminas, del pilar, de la unión pilar-lámina y de la densidad de los pilares en el espacio interlaminar figura 1.10 (Sibele y col., 1998).

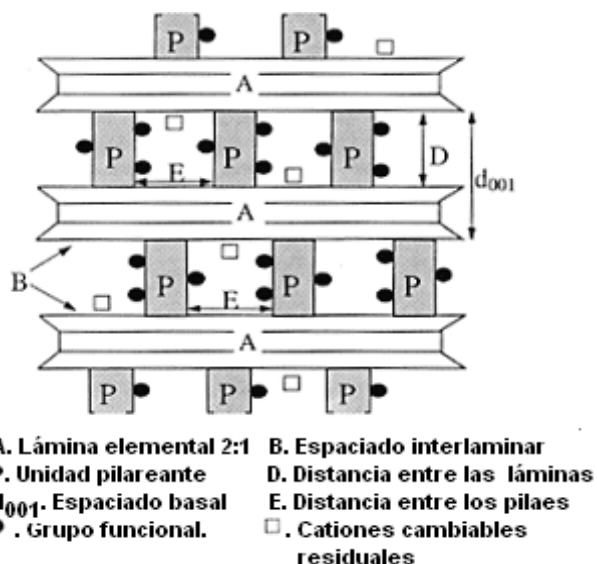


Figura 1.10 Esquema de una arcilla 2:1 expandible pilareada

En este trabajo se intenta darle una aplicación a la arcilla tipo MMT como modificador en el asfalto con polímero, para minimizar la separación de estos por el efecto térmico, previa purificación y modificación estructural de la MMT a través de un tratamiento químico y térmico, dándole primero una intercalación con un complejo organometálico para poder realizar un aumento en su espacio basal, dando estructuras que alcanzan una gran estabilidad térmica por encima de los 600°C.

El objetivo principal de este trabajo es la caracterización de las propiedades fundamentales de los asfaltos modificados (morfología, reología y envejecimiento) y los factores que afectan dicha modificación. Existen diversos equipos de prueba que pueden simular las propiedades de desempeño de las mezclas como lo muestra la figura 1.11.

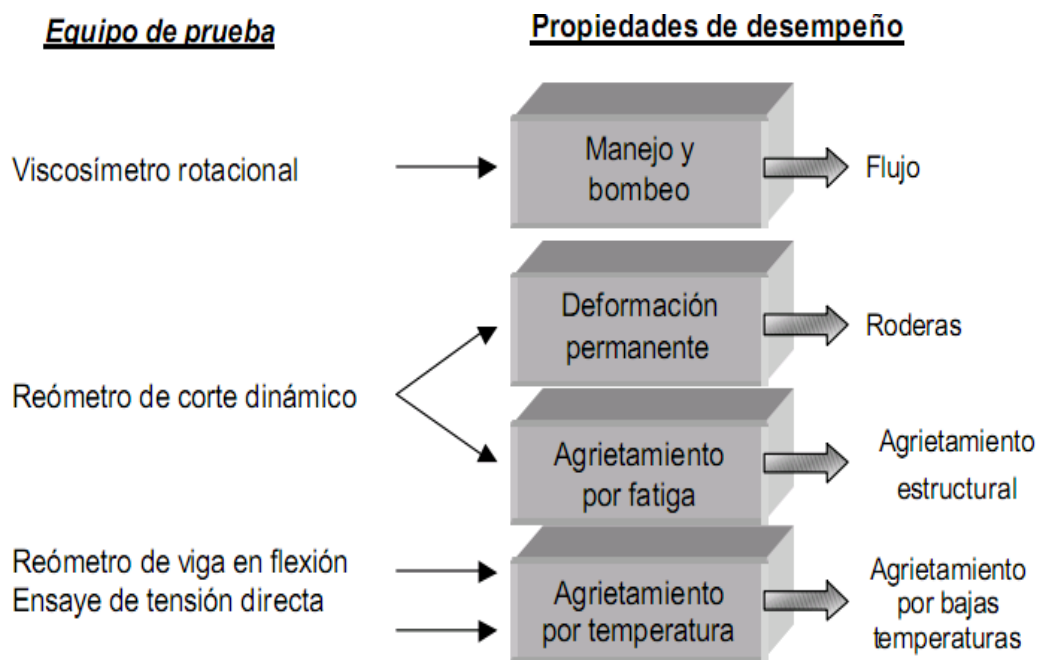


Figura 1.11 Propiedades de desempeño de los equipos de prueba

1.6 REOLOGÍA

La reología se puede definir como la ciencia del flujo y la deformación de los materiales, para muchos fluidos simples la reología involucra la medición de la viscosidad, esta depende de la temperatura y la presión hidrostática. Sin embargo, la reología de los polímeros es mucho más compleja ya que los fluidos poliméricos presentan un comportamiento no ideal, además de poseer un comportamiento viscoso a la cizalla complejo, los fluidos poliméricos presentan propiedades elásticas, fenómenos de esfuerzos normales y viscosidades tensiles pronunciadas. Todas estas propiedades reológicas dependen de la velocidad de corte, el peso molecular, la estructura del polímero, la concentración de varios aditivos, así como de su temperatura. El comportamiento reológico influye en el comportamiento mecánico del objeto terminado,

el tipo y grado de orientación molecular determina en gran medida el parámetro reológico.

Los fenómenos de elasticidad son propiedades características de la reología de polímeros de alto peso molecular. Estos fenómenos se manifiestan por medio de módulos elásticos, efectos de esfuerzos normales e hinchamiento, la causa básica de la elasticidad es la orientación de los segmentos moleculares durante el flujo. El peso molecular del polímero y su distribución son factores de importancia primaria en todos los aspectos de la reología de polímeros fundidos.

Existen métodos comunes para realizar mediciones reológicas, estos son velocidad controlada y esfuerzo controlado. Si bien ambos métodos tienen sus ventajas se prefiere el método de esfuerzo controlado donde se mide la deformación de los materiales bajo una fuerza conocida (esfuerzo), debido a que los resultados obtenidos se correlacionan con el mundo real, incluyendo sedimentación, extrusión, bombeo y hundimiento debido a la gravedad (Nielsen, 1997).

1.6.1 REÓMETRO DE CORTE DINÁMICO (DSR)

Se han utilizado una gran variedad de instrumentos para la medición de viscosidad y propiedades reológicas de los materiales, estos instrumentos son capaces de medir las propiedades reológicas como una función de la temperatura y la velocidad de corte. Para medir el comportamiento de las mezclas asfálticas donde estas dependen del tiempo de aplicación de la carga y la temperatura, el equipo que es capaz de dominar esta medición es conocido como reómetro de corte dinámico (DSR), mide las propiedades reológicas (módulo complejo de corte y ángulo de fase, entre otras), en un rango que va desde temperaturas bajas hasta altas.

En este trabajo solo se realizarán las mediciones de temperaturas intermedias a altas, debido a la limitante en los accesorios periféricos de los equipos. Para materiales líquidos y fundidos pueden utilizarse diferentes geometrías para realizar la medición, que pueden ser geometría de cono y plato o plato paralelo, la decisión de utilizar alguno de los dos radica básicamente en la viscosidad del material de prueba, para materiales muy fluidos se recomienda la utilización de geometrías de cono-plato, y para materiales más viscosos la utilización de geometrías de plato paralelo, bajo este principio se

decidió la utilización de una geometría de plato paralelo para este estudio. La operación básica del DSR en el asfalto, se desarrolla cuando se aplasta una muestra entre dos placas paralelas (sándwich); una es fija y otra oscila hacia delante y hacia atrás. La parte oscilante parte del punto A y se mueve hacia B. Desde el punto B, la placa oscilante retrocede y pasa por el punto A en su recorrido hacia C y luego la placa vuelve al punto A. Este movimiento se define como un ciclo y es el principio básico del análisis de esfuerzo controlado (figura 1.12)

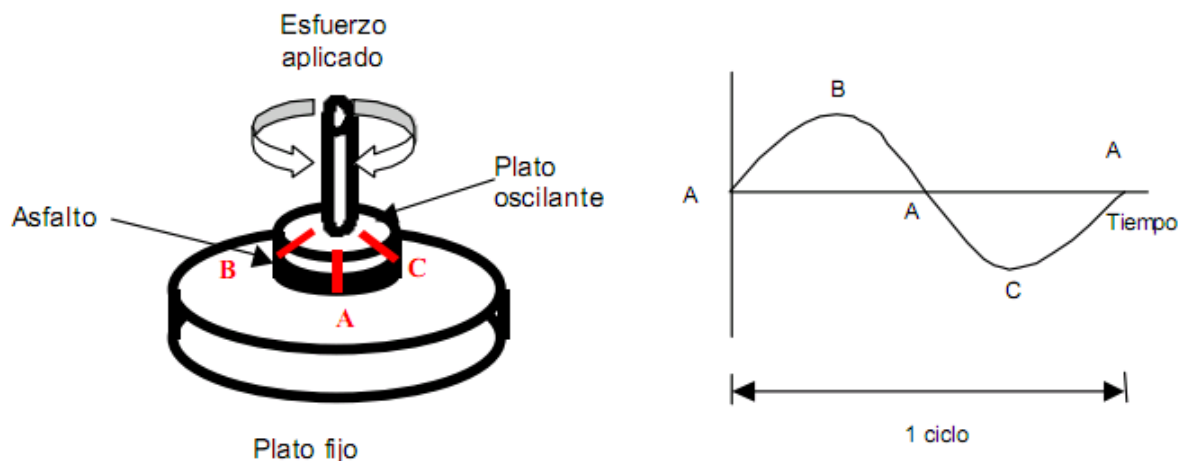


Figura 1.12 Esquema de Funcionamiento del reómetro de corte dinámico

El DSR se utiliza para caracterizar el comportamiento viscoso y elástico de la mezcla asfáltica, por medio del módulo complejo de corte (G^*) y el ángulo de fase (δ). G^* es una medida de la resistencia total de un material a la deformación, cuando se expone repetidamente a presiones de corte, y consta de dos componentes: elástico (G' , recuperable) y viscoso (G'' , no recuperable), y (δ , delta) es la cantidad relativa de la deformación recuperable y no recuperable, estos valores dependen altamente de la temperatura y la frecuencia de carga. La reología puede ser definida en dos tipos: flujo y elasticidad. El flujo es irreversible a la deformación, cuando el esfuerzo es retirado, la elasticidad es reversible a la deformación, el cuerpo deformado recobra su forma original. Los materiales viscoelásticos muestran ambos comportamientos flujo y elasticidad.

En la figura 1.13, se representan los módulos complejos de los asfaltos A y B, cuando estos son cargados, parte de su deformación es elástica y parte es viscosa, por lo que se considera un material viscoelástico. Aunque ambos asfaltos tienen la misma G^* , B es

mas elástico que A, debido a que δ es menor, el ejemplo muestra que solamente G^* no puede describir el comportamiento del asfalto el valor de δ también es necesario. Cuando $\delta=90$ se dice que el material es completamente viscoso, y cuando $\delta=0$ es íntegramente elástico.

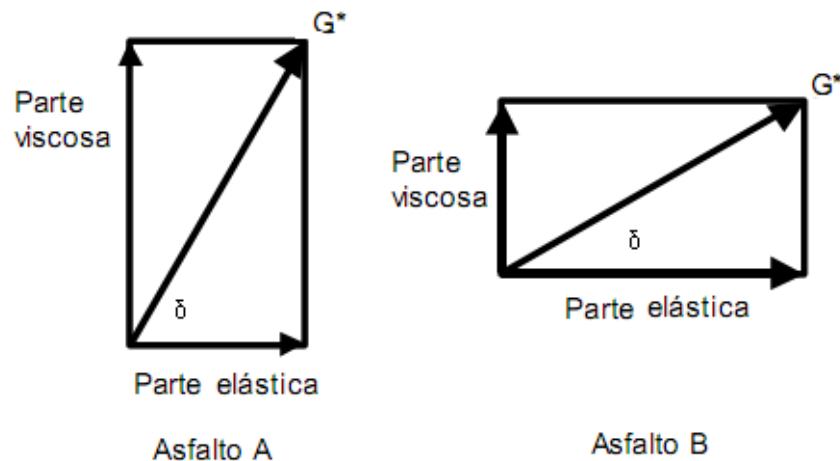


Figura 1.13 Mediciones del DSR

Muchos modelos de flujo, han sido propuestos y se usan para el tratamiento de datos experimentales o para el descubrimiento del tratamiento de flujo. Probablemente no existen modelos ajustados al comportamiento reológico sobre un material a un rango extendido de velocidades de corte. Sin embargo estos modelos pueden resumir los datos reológicos y frecuentemente son encontrados en artículos relacionados con la reología de líquidos, por ejemplo el modelo de flujo Newtoniano, el Bingham, ley de potencias, por mencionar algunos (Kroschwitz, 1990).

1.6.2 EFECTO DEL TIEMPO

Además del comportamiento no lineal descrito, muchos fluidos muestran un efecto que depende del tiempo. Algunos fluidos incrementan en viscosidad (reopexia) o decremento de la viscosidad (tixotropía) con el tiempo cuando es cortado a una velocidad de corte constante.

Algunos ejemplos de materiales tixotrópicos son pastas de almidón, gelatina, mayonesa y pinturas de látex. Las mediciones de viscosidad – tiempo, durante o después del corte puede ser usado para mostrar los efectos que dependen del tiempo. La causa del comportamiento que dependen del tiempo incluyen cambios irreversibles

(entrecruzamiento de cadenas, coagulación, degradación e inestabilidad mecánica) y cambios reversibles que involucran el rompimiento y la deformación de agregados coloidales y retículos, Los efectos que dependen del tiempo se miden, determinando el debilitamiento del esfuerzo de corte, como una función del tiempo a una o más constantes de velocidades de corte (Kroschwitz, 1990).

1.6.3 EFECTOS DE LA TEMPERATURA

Además de depender frecuentemente de la existencia de parámetros tales como esfuerzo de corte, velocidad de corte y tiempo, la viscosidad es altamente sensible a cambios de temperatura. Muchos materiales decrecen en viscosidad cuando se incrementa la temperatura, la dependencia es logarítmica y puede ser substancial (arriba del 10% de cambio / °C. Esta implicación es importante para el procesamiento y manejo de polímeros, así como para las mediciones de viscosidad. Una expresión común para relacionar la viscosidad y la temperatura es la ecuación de Andrade (ecuación 1.3 y 1.4):

$$\eta = Ae^{B/T} \dots\dots\dots(1.3)$$

$$\eta = A10^{B/T} \dots\dots\dots(1.4)$$

donde A y B son características constantes del polímero u otro material y T es la temperatura absoluta. La estimación de la viscosidad de un polímero a una temperatura dada, requiere el conocimiento de la viscosidad a otras temperaturas. Este dato permitirá calcular las constantes A y B, subsecuentemente la determinación de las viscosidades a otras temperaturas intermedias (Kroschwitz, 1999).

1.6.4 FACTORES QUE AFECTAN LA VISCOSIDAD DE DISPERSIÓN

Otro factor que afecta a la viscosidad de dispersión es la concentración. Una dispersión de partículas no esféricas tiende a ser más viscosa que la pronosticada, si el movimiento Browniano es suficientemente grande para mantener al azar la orientación de las partículas.

Sin embargo, a bajas temperaturas, el solvente es alto en viscosidad y el movimiento Browniano es pequeño y la alineación de la partícula en el flujo da como resultado bajas viscosidades (Kroschwitz, 1999).

1.7 VISCOSÍMETRO DE CILINDROS CONCÉNTRICOS

La prueba del viscosímetro rotacional se usa para determinar las características de fluidez de la mezcla asfáltica para proveer alguna garantía de que éste pueda ser bombeado y ser fácilmente manejable en la refinería, terminal o planta de fabricación de mezclas asfálticas. El flujo es una de las propiedades de un líquido que es definida como la resistencia a fluir, por ejemplo la viscosidad, sus unidades tradicionales son los poises o dinas/cm² y en las SI son los pascuales por segundo, las unidades de esfuerzo de corte son pascuales (1Pa = 1 dinas/cm²) y Newton / m² (1N/m² = 1 Pa). Para la velocidad de corte, las unidades en ambos sistemas son por segundo (s⁻¹).

El viscosímetro de cilindros coaxiales o concéntricos se conoce como un instrumento básico para medir la viscosidad, es un buen instrumento para líquidos de baja viscosidad, soluciones de polímeros y plastisoles. En este instrumento el fluido se coloca en un espacio anular entre los dos cilindros. En una versión del aparato, el cilindro rota a una velocidad constante, mientras que el torque que actúa en la parte exterior o interior del cilindro se mide con un transductor. En otra versión un torque constante se aplica al cilindro interior mientras que la velocidad de rotación se mide mediante una clase de tacómetro.

La viscosidad rotacional se determina mediante el par requerido para mantener una velocidad de rotación constante de un vástago mientras se sumerge en una muestra de cemento asfáltico a una temperatura constante. Este par es directamente relacionado con la viscosidad del asfalto. Desde que la viscosidad del asfalto se utiliza para asegurar que el asfalto tiene suficiente fluidez para bombear y mezclarse con el agregado, el viscosímetro se emplea para medir el asfalto original o almacenado. El viscosímetro puede también manejarse para desarrollar esquemas de temperatura-viscosidad, en estimaciones de temperatura de mezclado y compactación en los diseños de mezclas.

En la figura 1.14 se muestra un viscosímetro rotacional coaxial, el cual está descrito en la norma ASTM D-4420 “Método estándar para la determinación de viscosidad en asaltos usando el thermosel de brookfield”.

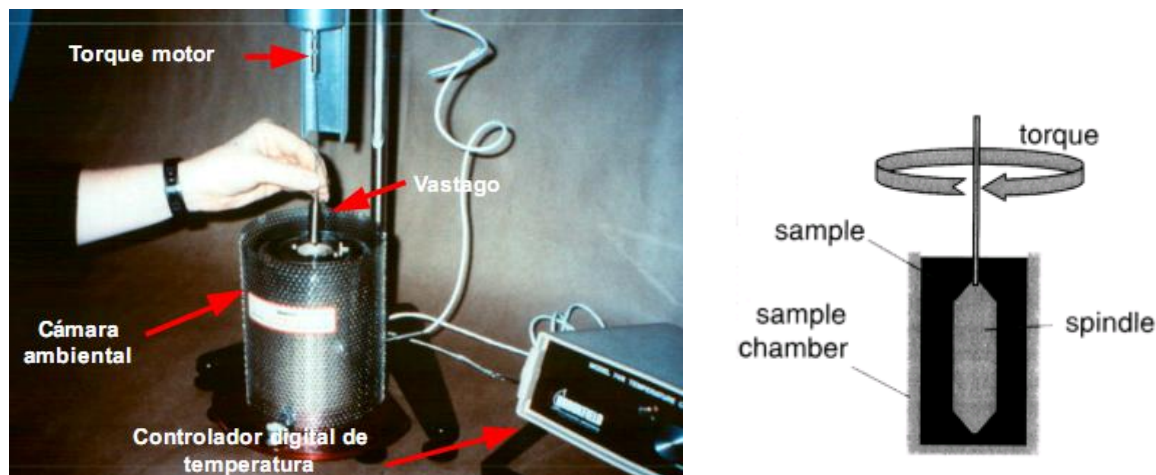


Figura 1.14 Viscosímetro rotacional RV y sus componentes

1.8 MICROSCOPIA DE FLUORESCENCIA

En la descripción, de la interacción de la microestructura entre el asfalto y el polímero, el término morfología es frecuentemente usado. La Microscopia de Fluorescencia ha sido ampliamente usada para investigar la morfología de las mezclas asfálticas con el polímero.

Las muestras para Microscopia Fluorescente son preparadas utilizando un método de preparación estándar, involucrando un procedimiento de calentamiento y homogenización, donde se toma una muestra en una superficie de preferencia transparente, colocándole una cubierta para evitar la contaminación de la muestra.

La Microscopia de Fluorescencia está basada sobre el principio de la incidencia de la luz ultravioleta sobre la mezcla, donde los polímeros dispersos se hinchan debido a la absorción de algunos constituyentes de la fase asfáltica, cuando las radiaciones absorbidas son transformadas provocan el efecto de fluorescencia. Visualmente podemos observar en la imagen la fase rica en asfalto color oscuro o negro, mientras que la fase rica en polímero aparece clara (Burak y col., 2007).

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 MATERIALES Y REACTIVOS

2.1.1 MATERIALES

1. SBS (S-411 Dynasol)
2. Asfalto (AC-20 Madero)
3. MMT montmorillonita (Arcilla mineral de Durango, México)

2.1.2 REACTIVOS

1. Glicerina USP
2. Cloruro de sodio (CAS 7647-14-5)
3. Cloruro de aluminio (CAS 7784-13-6)
4. Agua destilada
5. Agua desionizada

2.2 MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA MONTMORILLONITA

Previo al proceso de modificación de la arcilla, ésta se purificó con agua destilada con el fin de eliminar el cuarzo y otros materiales sólidos, siendo posteriormente centrifugada y secada a 120°C por un periodo de 12 horas (Ramos y col., 2003). El proceso de pilareamiento consiste básicamente en un tratamiento químico y térmico que comprende cinco pasos primordiales:

1. Pre-expansión
2. Intercambio catiónico
3. Lavado y filtrado
4. Secado
5. Calcinación

El primer paso consistió en una solubilización e hidratación de los iones interlaminares presentes en la arcilla natural (Na^+ , Ca^+ , K^+). La suspensión de la arcilla se preparó por la adición de 100 ml de NaCl 0.01 M por gramo de arcilla, agregado a un vaso de precipitado de 1000 ml marca Pyrex agitando la muestra hasta desaparecer los grumos

formados en la solución. Dicha solución se dejó reposar por un periodo de 24 horas para permitir la formación de un gel en el fondo del recipiente.

El paso dos, es donde se llevó a cabo el intercambio catiónico con un hidroxiloligómero de aluminio. La solución oligomérica se preparó por una adición lenta de una solución de NaOH 0.1M a otra solución de AlCl_3 0.1M. El proceso de mezclado de dicha solución causó una floculación en la muestra y posteriormente se calentó a una temperatura de 90°C por un espacio de 24 horas manteniendo una agitación constante para su óptima maduración (García y col.,2007).

Para llevarse a cabo la intercalación de la arcilla, se agregó la solución oligomérica de aluminio a la arcilla con una relación de OH/Al de 2.0 Al/g de arcilla, expandida previamente con la solución de NaCl 0.01 M por medio de un goteo lento, el gel formado se llevó a un proceso de maduración por un periodo de 4 horas a 50°C .

Posterior al tiempo de intercalación el líquido sobrenadante se removió por medio de filtrado, para posteriormente iniciar los lavados. Este proceso se llevó a cabo con agua desionizada en repetidas ocasiones hasta que se observó que dejó de presentar precipitaciones de iones Cl^- , determinando esto con una solución de nitrato de plata 0.1N hasta no observar turbidez. Cuando ya no se observan iones cloruros la muestra arcillosa se colocó en una cápsula de porcelana para iniciar su proceso de secado.

El proceso de mezclado fue lento y gradual para evitar daños en la estructura de la arcilla modificada. Por lo que se inició entonces el proceso de eliminación de humedad en varios pasos, primero a 40°C durante 12 horas, después se incrementó hasta una temperatura de 70°C por otras 12 horas y finalmente a 120°C por espacio de 12 horas.

El punto final de la síntesis del pilareamiento fué la calcinación de la muestra, la cual se realizó de manera gradual.

Primero de $25\text{--}300^\circ\text{C}$ con una rampa de temperatura de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo isotérmicamente a 300°C por un periodo de 2 horas, después de este tiempo se llevó a 500°C con una rampa de temperatura de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo isotérmicamente por un periodo de 3 horas, todo esto se realizó con un flujo de aire a 3 lts/hr, esto con el objetivo de estabilizar los pilares de la arcilla.

Para determinar el efecto de esta modificación estructural se realizaron pruebas de difracción de Rayos X y la determinación del área superficial (BET).

2.3 MODIFICACIÓN DE ASFALTO

El asfalto utilizado para la realización de este trabajo fue proporcionado por Refinería Madero clasificado como AC20. El polímero empleado para esta investigación y modificar el asfalto es un polímero SBS radial proporcionado por Dynasol (S-411), el cual fue molido previamente antes de ser incorporado al asfalto. Al fin de obtener un menor tamaño y así aumentar el tamaño de área superficial para poder obtener un mejor mezclado y disminuir el tiempo de dispersión, se utilizó un equipo de triturado marca Krups modelo 203 con doble aspa, controlando el tamaño del material molido a través de un tamiz No. 8.

El asfalto se modificó mecánicamente empleando un agitador de bajo esfuerzo de corte marca IKA modelo RW16 con un eje vertical que posee en su extremo inferior unas paletas con un ángulo de inclinación tal, que permite que el flujo del asfalto circule en forma de espiral vertical produciendo el ascenso y descenso de las partículas a la vez que se produce el movimiento de rotación (figura 2.1).

Se realizaron pruebas preliminares a fin de determinar las mejores condiciones de funcionamiento del dispersor, como: cantidad de asfalto que se va a trabajar en el reactor (latas de fierro de 500 ml), temperatura de operación, altura del agitador (de la base hacia arriba) y velocidad de mezclado.

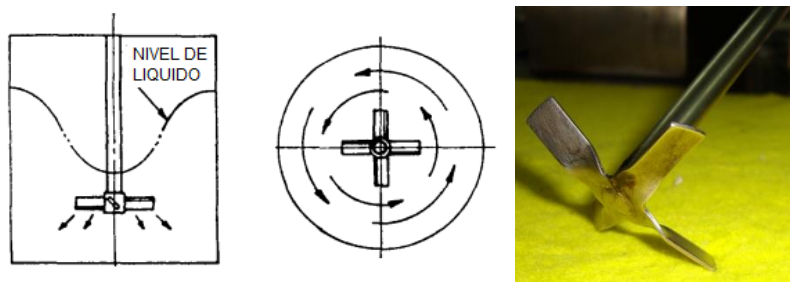


Figura 2.1 Flujo de mezclado con aspas axiales o radiales

El sistema de calentamiento fue diseñado de manera tal, que se pudiera obtener un calentamiento homogéneo en el reactor y que no existieran gradientes de temperatura

significativos en el proceso de mezclado, para esto se utilizó un bloque de acero inoxidable fundido de 16x16x14 cm, al cual se le realizó un pozo de 8.5 cm de diámetro y 6 cm de profundidad en el centro del bloque, con una muesca en la periferia inferior de 5 mm de ancho por 3 mm de profundidad, se realizaron 2 perforaciones a cada extremo del pozo para la colocación de las resistencias marca Hot watt 200W a 115V, ligadas a un controlador Yokogawa modelo UT14E y un termopar tipo K (figura 2.2).

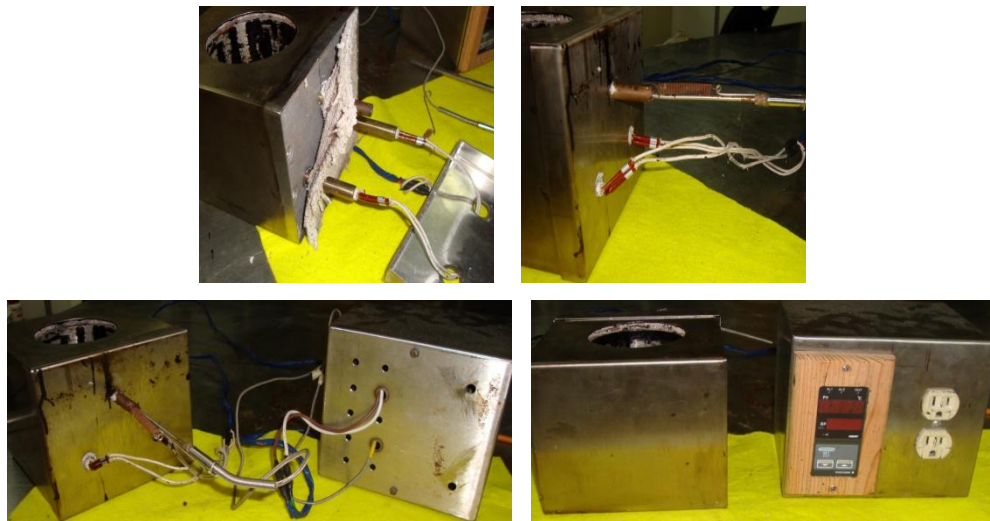


Figura 2.2 Imágenes del sistema de calentamiento

Como reactor se utilizó una lata de fierro de 500 ml, las condiciones del proceso fueron a 180°C y 1200 rpm. En la mecánica de operación primero se precalentó el bloque por un periodo de una hora hasta que el bloque equilibra su temperatura, después se fundió el asfalto por un periodo de 30 min a 180°C y se aditivó el asfalto espolvoreando los materiales en los distintos porcentajes hasta su total dispersión, iniciando con velocidades bajas de corte y aumentando gradualmente hasta llegar a 1500 rpm.

Se estudió primero el tiempo de dispersión del polímero en el asfalto hasta encontrar un tiempo de dispersión óptimo de 90 min, posteriormente se estableció el tiempo de dispersión de la arcilla encontrando un periodo óptimo de 90 min, esto se realizó para estandarizar las condiciones de operación, los tiempos de dispersión se analizaron de manera visual por microscopia fluorescente, durante todo el proceso la dispersión de la

mezcla fue monitoreada cada 30 min, y al término del tiempo de mezclado se tomaron muestras para las pruebas de:

1. Índice de penetración
2. Punto de reblandecimiento (R&B)
3. Viscosidad Brookfield (135, 160 y 190°C)
4. Pruebas reológicas
5. Separación de fases
6. Microscopía fluorescente

Esto quedó definido con el fin de observar el efecto que podrían causar en la estructura final de la arcilla. De manera general se muestra la metodología utilizada para la realización de este estudio (figura 2.3), y en forma más específica se detalla el diagrama de flujo en cada una de las partes del proceso de este estudio, figura 2.4, 2.5 y 2.6.

2.4 METODOLOGÍA GENERAL PARA LA MODIFICACIÓN DE ASFALTO

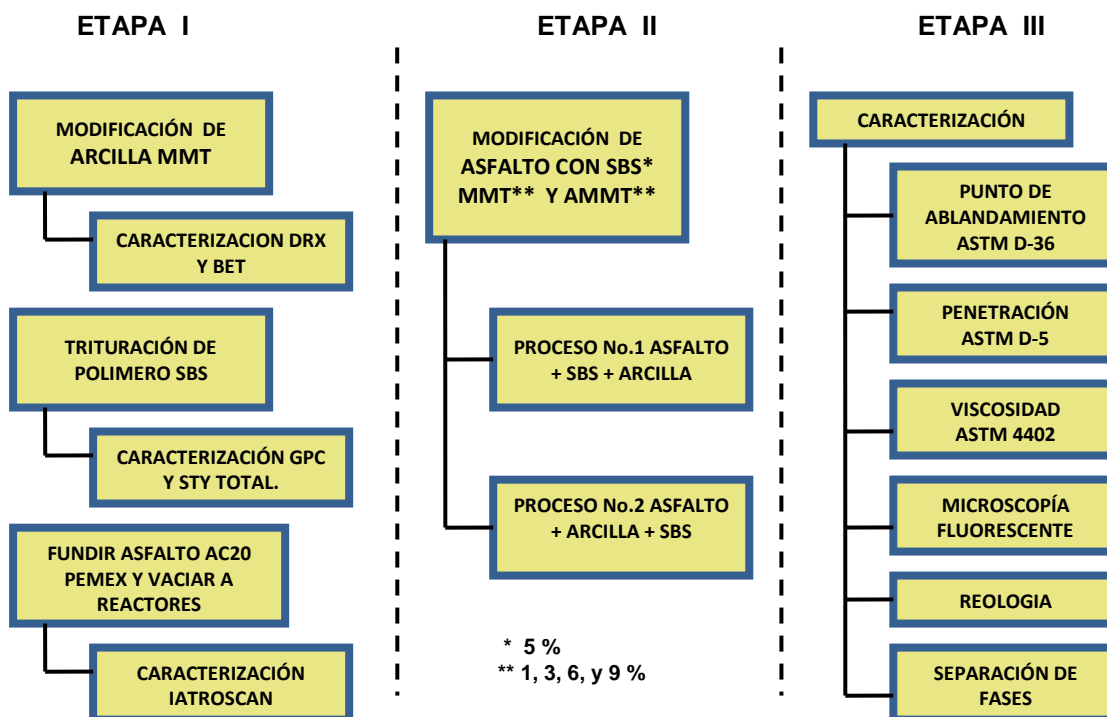


Figura 2.3 Metodología general para la modificación de la arcilla MMT, mezclado de asfalto y caracterización

PROCESO DE LIMPIEZA PARA LA ARCILLA



Figura 2.4 Diagrama de flujo del proceso de limpieza para la arcilla

PROCESO DE MODIFICACIÓN DE LA ARCILLA

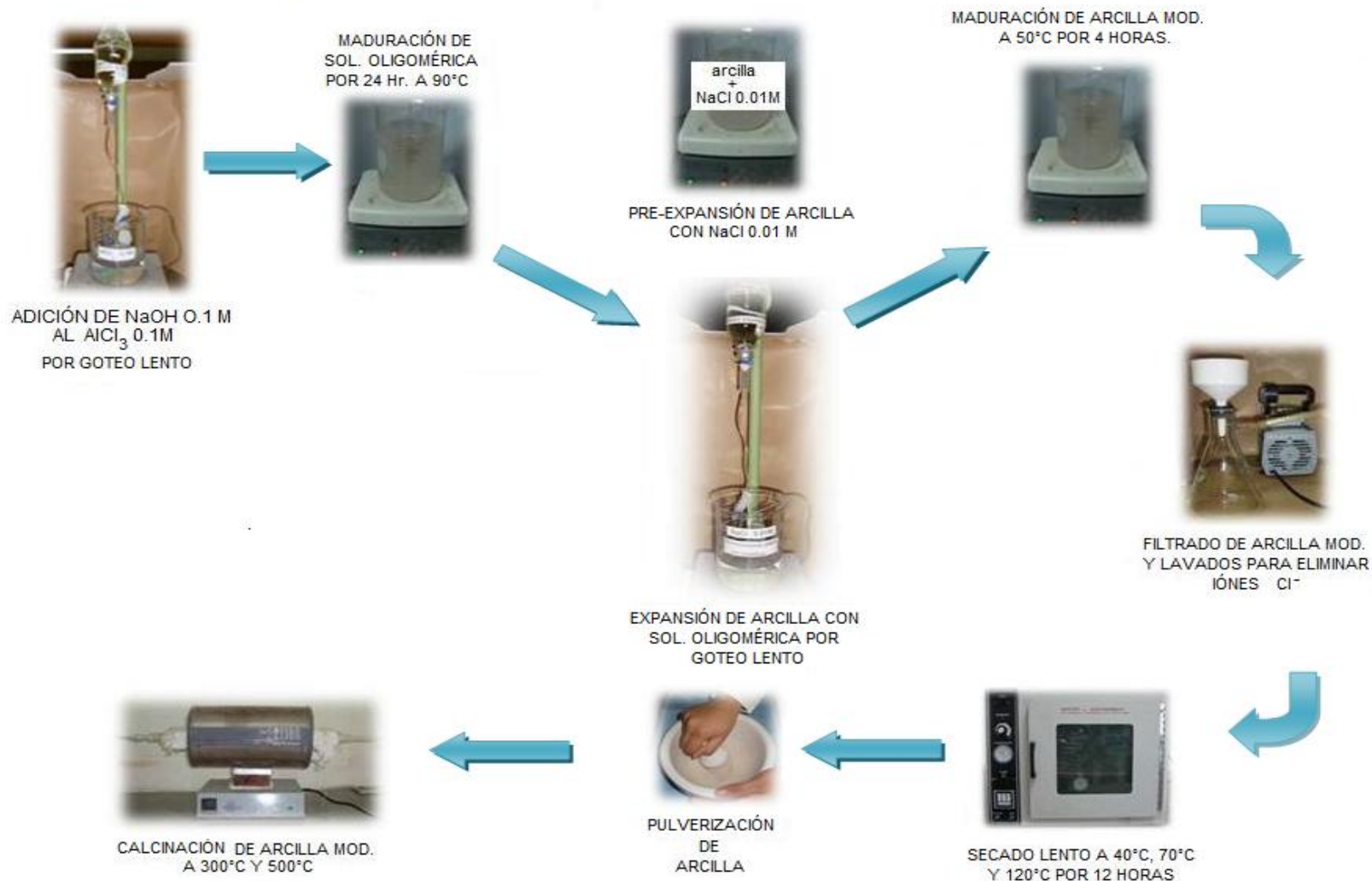


Figura 2.5 Diagrama de flujo del proceso de modificación de la arcilla

PROCESO DE MODIFICACIÓN DEL ASFALTO

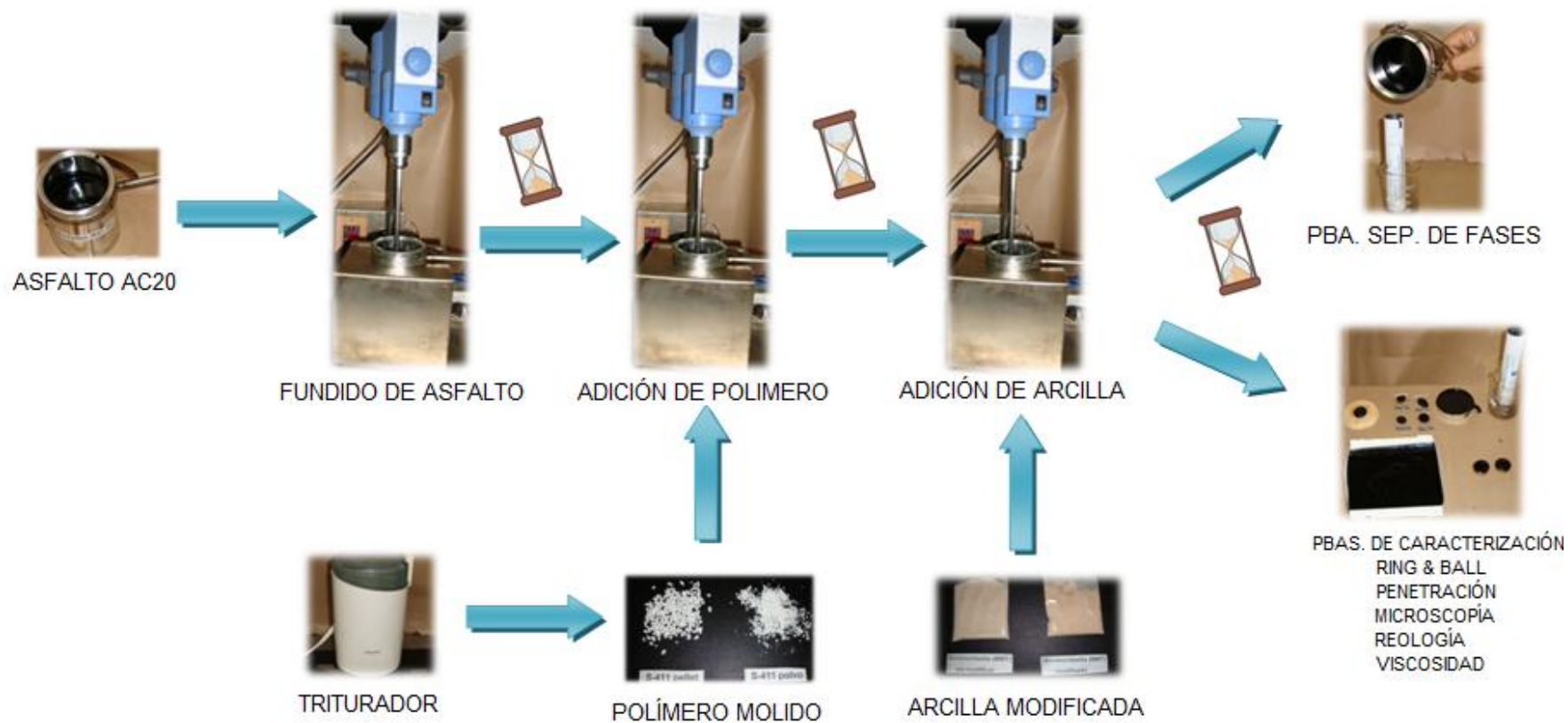


Figura 2.6 Diagrama de flujo del proceso de modificación del asfalto

2.5. EQUIPO UTILIZADO

2.5.1 CARACTERIZACIÓN DE COPOLÍMEROS SBS

Para conocer la caracterización del copolímero SBS (S-411 Dynasol), se utilizó el siguiente equipo.

- **Cromatografía de permeación en gel (GPC)**, determina la distribución de pesos moleculares (M_n, M_w, M_z, M_p , polidispersidad), nivel de acoplamiento y contenido de poliestireno libre. Se utilizó un cromatógrafo HP1100, con una columna Shodex KF-804 marca Waters. Se pesó 10 mg de polímero en 10 ml de tetrahidrofurano (THF), de esta solución se inyectaron 25 μ ml, la temperatura en la columna se fijó en 40°C y el flujo en la fase móvil se mantuvo en 1ml/min.
- **Espectroscopía infrarrojo con transformadas de Fourier (FTIR)**, se empleó para cuantificar el nivel de saturaciones vinílicas de tipo 1,2-Butadieno además del estireno total, se pesó 10 mg de copolímero SBS en 10 ml de bisulfuro de carbono (CS_2). Esta solución se colocó en el porta muestra y se midió. El equipo es marca Nicolet modelo Magna 560.
- **Índice de refracción**, se utilizó para determinar el contenido de estireno total del copolímero SBS, se realizó un película lo más delgada posible prensándola a 1 ton y 200°C en una prensa marca UMA-100, se tomó una tira de 1cm de ancho por 3 cm de largo y se midió en un equipo de índice de refracción a 25°C marca Bauch & Lomb.
- **Contenido de estireno en bloque**, se realizó por una técnica de hidrólisis oxidativa, la técnica consiste en disolver 1 g de copolímero SBS en 25 ml de orto-dicloro-benceno, se calienta a total disolución y se le adiciona tetra óxido de osmio el cual hace una reacción de hidrólisis oxidativa, este paso se lleva a cabo en un periodo de 15 min a 120°C, se deja enfriar, y el producto resultante se agrega a metanol acidulado realizándose una aglomeración de partículas que son filtradas y secadas, este residuo es el estireno en forma de bloque que se encuentra presente en la estructura del copolímero.

2.5.2 CARACTERIZACIÓN DEL ASFALTO AC20

Se realizó la caracterización básica del asfalto virgen así como también su composición química y reológica.

- **Análisis de Punto de Ablandamiento**, esta técnica determina la temperatura de ablandamiento del material, se utilizó un vaso de precipitado de 800 ml, glicerina USP, parrilla de calentamiento y accesorio estándar (figura 2.7), esta prueba se realizó bajo el método ASTM 36.



Figura 2.7 Equipo para prueba Anillo-Bola

- **Penetración**, por este método se determinó cierto modo de rigidez puntual que consigue la muestra a una temperatura fijada, en este caso fue a 25°C, la muestra se ambientó por 2 horas y posteriormente se midió con una aguja y una pesa de 50 g cuyo peso total es de 100g, el equipo utilizado fue marca Koehler modelo K95500 bajo el método ASTM D5 (figura 2.8).



Figura 2.8 Equipo de penetración

- **Viscosidad dinámica**, esta técnica determina la viscosidad aparente del asfalto a altas temperaturas, se realizó con un viscosímetro marca Brookfield modelo DVII a 135, 160 y 190°C por el método ASTM D4402 (figura 2.9).



Figura 2.9 Equipo para viscosidad Brookfield

- **Microscopía Fluorescente**, permite determinar el nivel de dispersión y compatibilidad entre los componentes esta técnica se realizó con un microscopio marca Carl Zeiss Mod. Axiotech n/s 180935 (figura 2.10), con una óptica de 50x.



Figura 2.10 Microscopio Carl Zeiss

- **Composición química**, esta técnica determina la composición SARA (saturados, aromáticos, resinas y asfaltenos) del asfalto mediante el equipo IATROSCAN MK-5 n/s 581804 (figura 2.11), por medio de un detector de ionización de flama.



Figura 2.11 Equipo Iatroscan

- **Propiedades Reológicas**, mediante la relación del esfuerzo con la deformación se determinan las propiedades viscoelásticas, módulo complejo G^* , módulo elástico G' , módulo viscoso G'' , la relación entre ellas δ , su rigidez expresada por $G^*/\text{sen}\delta$, por mencionar algunas, las pruebas fueron realizadas en forma oscilatoria a 12% de deformación y una frecuencia de 10 rad/seg bajo el método AASHTO T315, por medio del reómetro modelo 501 MCR de Anton Paar (figura 2.12).



Figura 2.12 Reómetro Anton Paar

2.5.3 CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA ASFÁLTICA

Además de realizar todas las pruebas anteriores especificadas para el asfalto virgen se agrega una prueba adicional.

- **Separación de fases**, esta prueba determina la compatibilidad del asfalto-polímero a altas temperaturas en estado estable, se realizó adicionando 50 g de la mezcla a un tubo colapsible de aluminio, ésta se envejece a 163°C por un periodo de 48 hr. Al término se enfría a 3°C y se secciona en tres partes, se descarta la de en medio y se determina el punto de ablandamiento en la parte superior e inferior de la probeta figura 2.13 (Jianying y col.,2007).



Figura 2.13 Prueba de separación de fases

2.5.4 CARACTERIZACIÓN DE LA ARCILLA MONTMORILLONITA.

Las arcillas son caracterizadas en su composición química, su estructura cristalográfica y sus propiedades texturales.

- **Absorción atómica**, determina la composición química de la arcilla relativa a los óxidos presentes en ella, para esto se utilizó un equipo de absorción atómica marca Scientific Equipment de México S. A. de C. V. modelo GBC 932 AA.
- **Difractómetro de rayos X**, determina la distancia interlaminar y la cristalinidad de la arcilla antes y después del pilareo. La distancia interlaminar de los sólidos fueron calculadas mediante la ecuación de la ley de Bragg (ecuación 2.1), en un equipo

modelo D800 Advance, marca BRUKER AXS con una fuente de excitación de rayos X de CuK α 1(1.5406 Å) obtenida a 35 KV y 25 mA.

$$2d \sin \theta = \lambda \dots\dots\dots(2.1)$$

Donde:

- d= Distancia interplanar de la estructura cristalográfica.
- θ = Ángulo de incidencia entre el plano y el rayo.
- λ = Longitud de onda

- **Adsorción de Nitrógeno (BET)**, El área específica, la distribución de poros y diámetro de poro fueron determinados por adsorción física de nitrógeno se utilizaron 0.200 mg de muestra sometándose posteriormente a un tratamiento a vacío a 5 mmHg en un equipo automatizado QUANTA CHROME, modelo AUTOSORB-1. El cálculo de los parámetros arriba descritos fueron desarrollados mediante la técnica BET (Brauner, Emmet y Teller) (Melo, 1995).

2.6 DISEÑO DE EXPERIMENTOS

Con base en antecedentes de Gordon, 2008 en modificaciones de asfaltos, cuando el SBS es mezclado con el asfalto las concentraciones más convenientes van de 5-7% en peso, formando una red polimérica en la mezcla y modificando significativamente las propiedades del asfalto. Para este trabajo se consideró fijar el porcentaje a 5% en peso de polímero base asfalto, se realizó una matriz experimental del porcentaje de arcilla modificada y sin modificar a 1, 3, 6 y 9% peso base polímero. Además se analizó la variable de la adición de materiales, donde primero se incorporó el polímero y posteriormente los diferentes porcentajes de las arcillas MMT y AMMT denominándolo proceso No.1 y para el proceso No.2 se optó en adicionar primero los diferentes porcentajes de arcilla y posteriormente se adicionó el polímero.

Por último, se realizó una serie de experimentos con los porcentajes de arcillas previamente utilizadas, en donde solo se ve el impacto de ellas en el asfalto, para así poder inferir el efecto de esta en la mezcla. En la tabla 2.1 se observan todas las variables independientes mencionadas en este proyecto.

Tabla 2.1 Matriz con las diferentes relaciones de las variables consideradas en el diseño experimentos

UNIDADES			Proceso No.1		Proceso No.2	
	ASFALTO AC20	POLIMERO SBS	Arcilla sin Modificar**	Arcilla Modificada**	Arcilla sin Modificar**	Arcilla Modificada**
	% EN PESO					
1	100	-----	-----	-----	-----	-----
2	95	5	-----	-----	-----	-----
3	95	5	1	-----	-----	-----
4	95	5	3	-----	-----	-----
5	95	5	6	-----	-----	-----
6	95	5	9	-----	-----	-----
7	95	5	-----	1	-----	-----
8	95	5	-----	3	-----	-----
9	95	5	-----	6	-----	-----
10	95	5	-----	9	-----	-----
11	95	5	-----	-----	1	-----
12	95	5	-----	-----	3	-----
13	95	5	-----	-----	6	-----
14	95	5	-----	-----	9	-----
15	95	5	-----	-----	-----	1
16	95	5	-----	-----	-----	3
17	95	5	-----	-----	-----	6
18	95	5	-----	-----	-----	9
19	99	-----	-----	-----	1	-----
20	97	-----	-----	-----	3	-----
21	94	-----	-----	-----	6	-----
22	91	-----	-----	-----	9	-----
23	99	-----	-----	-----	-----	1
24	97	-----	-----	-----	-----	3
25	94	-----	-----	-----	-----	6
26	91	-----	-----	-----	-----	9

** % en base peso polímero.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MONTMORILLONITA NATURAL MMT Y MODIFICADA AMMT

3.1.1 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LA ARCILLA

Para asegurar el tipo de arcilla utilizada, se realizó la caracterización de la composición relativa de los óxidos presentes en la arcilla, efectuados mediante la técnica de absorción atómica (AA), esto es importante determinarlo debido que al identificar el tipo de arcilla, se podrá intuir las propiedades que puedan influir en las mezclas asfálticas, la composición descrita en la tabla 3.1, nos muestra que es una arcilla de tipo sódico, esto nos da una idea de su poder de hinchamiento, ya que las bentonitas sódicas son las que tienen la mayor capacidad de hinchamiento, lo cual nos ayuda a predecir que en el proceso de pilareado se pueda lograr una alta eficiencia en la modificación, como también una mayor probabilidad de distribución de pilares de aluminio a lo largo de las láminas de arcilla.

Tabla 3.1 Análisis elemental (AA) y propiedades de arcillas naturales

Composición	Cantidad
SiO ₂	66.61
Al ₂ O ₃	20.99
MgO	4.24
CaO	0.64
Fe ₂ O ₃	2.76
K ₂ O	0.63
Na ₂ O	4.13

3.1.2 PROPIEDADES TEXTURALES DE LA ARCILLA

La expansión del espacio interlamilar afecta directamente el aumento de la superficie del sólido, esto se observa en los resultados de área específica donde la MMT natural

presenta un cambio significativo modificándola de 30 a 103 m²/g como lo muestran los datos de la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Tabla de propiedades texturales de MMT sin modificar, MMT Natural y AMMT

Muestra	Área Específica (m ² /g)	Vol. prom. de poro (cm ³ /g)	Diámetro prom. de poro (Å)
MMT sin modificar	27	0.20	169
MMT Natural	30	0.12	124
AMMT	103	0.17	143

Normalmente se consideran como macroporos los poros que se encuentran en un rango de 200 a 10 000 Å y microporos a los que son menores de 20 Å, en nuestro caso los valores no rebasan los 200 Å por lo que se encuentra en la clasificación de mesoporos, pero es necesario aclarar que la nomenclatura de macro y microporos es únicamente para diferenciar los poros grandes de los pequeños.

Podemos deducir que la arcilla al sufrir un pilareamiento aumenta el volumen total de poros y microporos y subsecuentemente de área específica.

Durante la modificación de las bentonitas al expandirlas con el elemento metálico en este caso de Al, existen variables que fueron modificadas, esto podrá marcar una diferencia con respecto a la arcilla sin modificar MMT, y se podrá evaluar su efecto en la mezcla con asfalto.

3.1.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los análisis de los polvos por difractogramas de DRX para las muestras identificadas como MMT natural, MMT sin modificar y MMT modificada (AMMT), indican principalmente la presencia de montmorillonita y cuarzo, figura 3.1. Los datos indican un alto grado de cristalinidad para la MMT que concuerdan con los difractogramas de Jianying y col., 2007. El primer pico, se asigna para d_{001} el cual cambia a un ángulo más bajo de la escala 2θ para AMMT, esto sucede cuando es ampliado el espacio entre las láminas de la arcilla por el ion metálico utilizado en la pilarización. Este espacio puede ser calculado de acuerdo a la ecuación de Bragg (ecuación 2.1).

Los datos obtenidos de los difractogramas de RX, fueron escaneados de 1.5 - 70° con pasos de 0.02° a una velocidad de 0.6s y una $\lambda = 0.154\text{nm}$, la figura 3.1 muestra el pico cristalino de la MMT a $2\theta = 7$ donde $d_{001} = 1.26\text{nm}$ y de la AMMT a $2\theta = 4.9$ donde $d_{001}=1.80\text{nm}$, los cuales están puntualizados en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3 Espacio de intercalación de la MMT y AMMT

Muestras	$2\theta(^{\circ})$	d(nm)	d(Å)
MMT natural	6.9	1.28	12.8
MMT sin modificar	6.2	1.42	14.2
AMMT	4.9	1.8	18

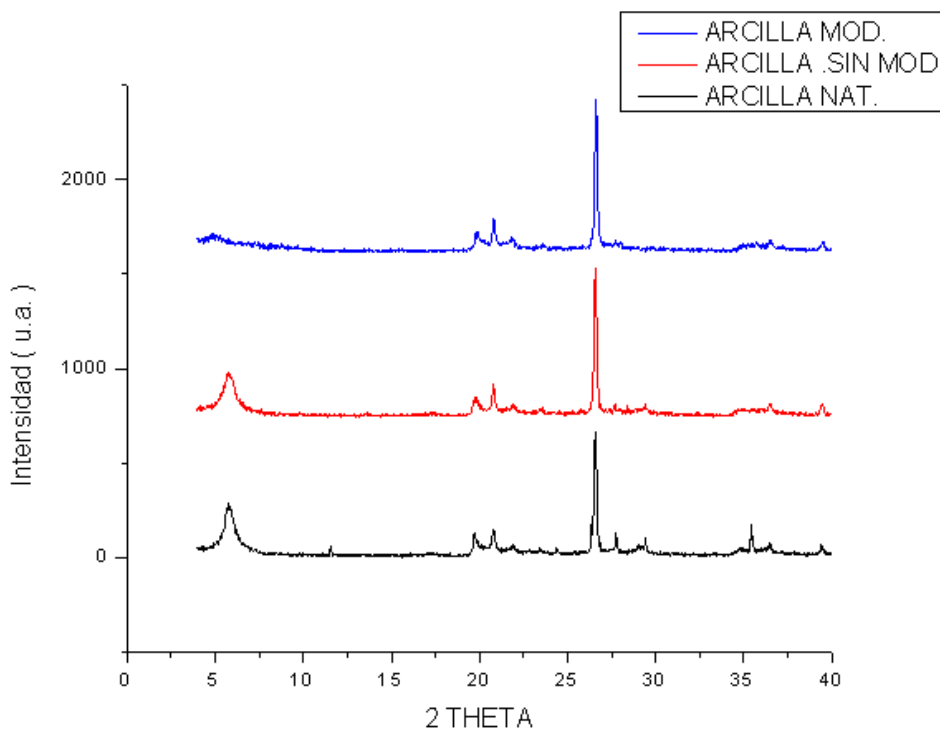


Figura 3.1 Difractogramas de RX de MMT Natural, MMT sin modificar y MMT modificada.

Estos resultados pueden explicar la diferencia de microestructura entre la MMT natural, MMT sin modificar y la AMMT. Esta diferencia que existe entre la distancia interlaminar de MMT natural y MMT sin modificar de 12.8 a 14.2 Å (debido a que es la misma arcilla sin ningún proceso previo), puede explicarse por el contenido de agua que pudo haber quedado entre las láminas durante el proceso de la limpieza de esta última, donde se utilizó agua destilada para la eliminación del cuarzo, pero al realizar la modificación con el hidroxiloligómero de Al⁺ y llevándolo posteriormente hasta su calcinación se eliminó cualquier radical OH⁻ que pudo haber quedado en la estructura de la arcilla, por este motivo la AMMT llega a una abertura final de 18 Å, la cual es otorgada por el pilar de aluminio que se encuentra intercalado entre sus láminas.

En la figura 3.2 se presenta una estructura intercalada que corresponde a una estructura multicapa donde las cadenas de asfalto son insertadas dentro del espacio de las capas de la arcilla MMT, la estructura exfoliada corresponde a estructuras deslaminadas donde las láminas individuales no están lo suficientemente cerca para interactuar con la galería de cationes que las constituyen (Jianying y col, 2007).

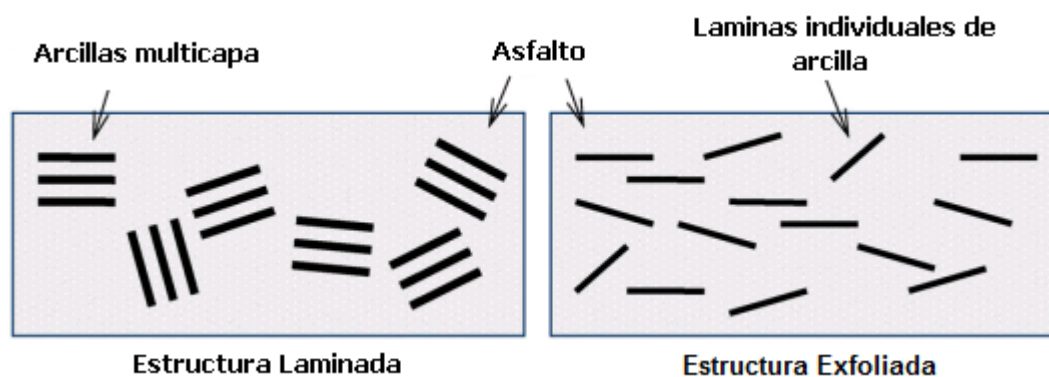


Figura 3.2. Esquemas de estructuras de láminas de arcilla en asfalto modificado

Este tipo de estructuras pilareadas como la AMMT provee beneficios para el paso de moléculas grandes como las del asfalto o polímero, pero además debido al esfuerzo de mezclado provoca una deslaminación de la estructura proporcionándole nuevas propiedades, esto no se presenta en las mezclas asfálticas con arcillas sin modificar debido a que la deslaminación resulta un proceso difícil de realizar debido a la fuerza de interacción que existen entre las láminas de la arcilla MMT. Cuando las capas de la arcilla AMMT pueden ser deslaminadas durante el proceso de mezclado presentan una

estructura exfoliada, esto puede comprobarse mediante un análisis de DRX, debido a que esta prueba nos muestra la cristalinidad que puedan presentar los componentes de la mezcla, en el siguiente gráfico (figura 3.3), se presenta un comparativo de mezclas asfálticas con la arcilla AMMT y otro con arcilla MMT. La primera AMMT no presentan ninguna cristalinidad por lo tanto ningún pico o deflexión de la curva, mientras que con la arcilla MMT se pueden presentar deflexiones o picos más o menos pronunciados que denotan cierta cristalinidad en la estructura, de acuerdo a Jianying y col., 2007 esto puede deberse a que en la arcilla MMT se presentan capas que son hidrofílicas y los espacios entre ellas son pequeños, mientras que en la AMMT se encuentran ampliadas por pilares en este caso de aluminio, lo cual provoca que la microestructura de las láminas sea modificada llegando a presentar características lipofílicas. De ahí que muchas de las capas de la arcilla AMMT puedan ser deslaminadas durante el proceso de mezclado y den forma a una estructura exfoliada.

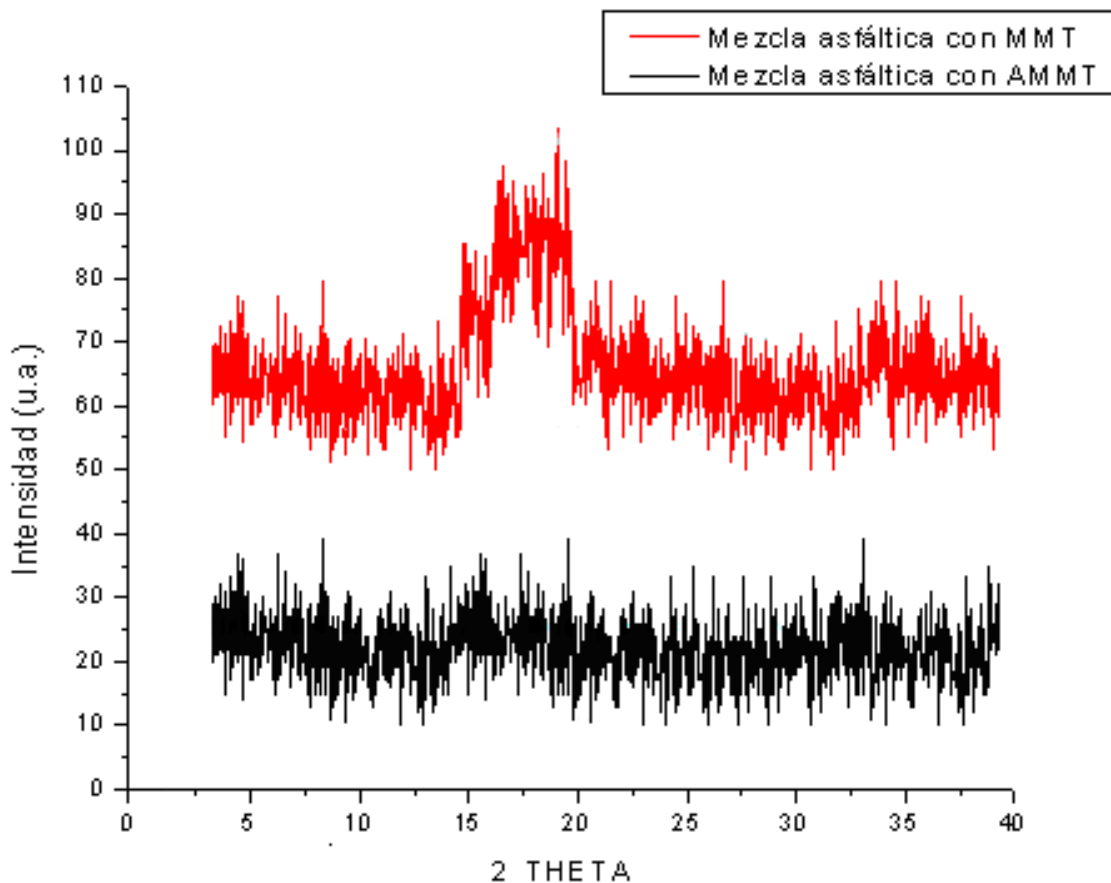


Figura 3.3 Difractogramas de RX de asfalto modificado con MMT y con AMMT

3.2 CARACTERIZACIÓN DEL ASFALTO NATURAL

El asfalto utilizado para este proyecto fue proporcionado por PEMEX Madero, el cual es identificado como AC20, para esto se realizaron métodos de análisis estandarizados tales como penetración, punto de ablandamiento (R&B), viscosidad rotacional, composición química, así como la separación de fases que pueda presentar en almacenamiento estable a altas temperaturas, estos resultados son presentados en la tabla 3.4.

Tabla 3.4 Propiedades físicas y químicas del asfalto AC20 Madero

Características	Unidades	Método*	Resultado
Penetración	dmm	ASTM D-5	78
Temperatura de ablandamiento (R&B)	°C	ASTM D-36	44
Viscosidad 135°C	Cps	ASTM D-4402	520
Brookfield 160°C			187.5
190°C			75
Separación de fases SUP	°C		62
(R&B) INF			69
ΔT			7
Índice de penetración	-----	***	-1.82
Saturados	%		8.38
Aromáticos	%		37.15
Resinas	%		26.33
Asfáltenos	%		28.15
Índice coloidal	-----	*****	1.16

*** Gordon D., 2003.

***** Didier L., 2009.

Es necesario determinar las características originales del asfalto de estudio para así, poder ver el efecto de la modificación con el polímero SBS radial y la arcilla modificada AMMT.

Se observa que el asfalto por sí solo presenta una separación de fases, probablemente debido a la degradación térmica que presentan algunos de los componentes, esto debido al sobrecalentamiento del material, provocando la volatilización de los componentes ligeros y en consecuencia se forma una inestabilidad en el coloide, provocando una migración de los asfaltenos al fondo del recipiente de prueba, generando una diferencia de densidades en la composición global del tubo (Didier, 2009), los parámetros como la penetración,

punto de ablandamiento y viscosidad Brookfield presentan una conformidad en base a los rangos establecidos por la norma N-CTM-4-05-002/06.

Al estudiar el índice de penetración el cual relaciona el parámetro de penetración y punto de ablandamiento (ecuación 2 referido en el marco teórico), observamos que el valor obtenido de -1.82, el cual entra en el rango de clasificación para asfalto grado pavimento que va de -2 a +2. (Gordon, 2003).

La determinación es ahora estandarizada y su valoración es descrita en el anexo de las especificaciones europeas sobre asfaltos grado pavimento (Didier, 2009).

Otro parámetro de interés, es donde podemos interpretar el comportamiento de las micelas de los asfaltenos, las cuales pueden estar dispersas o totalmente interconectadas en la estructura química del asfalto el parámetro del cual hablamos es el **índice coloidal** o inestabilidad, introducido por Gaestel y col., 1971, el cual quedó definido por la ecuación 1.1, referida en el marco teórico, para esto es necesario centrarse en la composición química específicamente en las fracciones SARA, donde la composición de floculantes sería por lo tanto la mezcla de saturados y aromáticos, mientras que en la composición de surfactantes sería la mezcla de aromáticos y resinas (Didier, 2009). El índice coloidal típico de asfaltos para pavimentos se encuentra en un rango de 0.5 a 2.7, al comparar el valor obtenido de 1.16 del asfalto en mención con el rango antes mencionado podemos deducir que presenta las características necesarias para poder ser mezclado con el polímero SBS radial y arcilla MMT.

Es importante mencionar que en la caracterización de las propiedades reológicas se desarrollaron por el método ASSHTO PP1 para poder determinar el comportamiento de la matriz asfáltica (tabla 3.5) y poderlo comparar con las diferentes modificaciones que se le realizaron, esto se realizó con respecto a los módulos G^* , G' y G'' del asfalto, las condiciones de medición especificadas en este método son 12% de deformación y 10 rad/seg con saltos de 6 °C estos barridos se realizaron hasta igualar el parámetro $|G^*|/\sin(\delta)$ a 1 Kpa, se observa que una tendencia de los parámetros de G^* , G' y G'' los cuales conforme aumenta la temperatura 6°C, estos valores disminuyen aproximadamente a la mitad, mostrando su degradación por efecto térmico y al momento de igualar el parámetro de $|G^*|/\sin(\delta)$ a 1 Kpa obtenemos la temperatura de falla del

asfalto, de acuerdo a lo establecido por la SHRP ya que este parámetro fue correlacionado para determinar en la mezcla asfáltica la deformación permanente.

Tabla 3.5 Propiedades reológicas del asfalto AC20 Madero

Propiedades reológicas					
Temperatura de prueba (°C)	52	58	64	70	76
G* /sen(delta) (Kpa)	15	6.4	2.9	1.4	0.72
Ángulo de Fase (°)	72	75	78	79	77
Módulo Complejo G*(Kpa)	13.8	6.19	2.84	1.37	0.70
Módulo elástico G' (Kpa)	4.32	1.58	0.598	0.265	0.152
Módulo viscoso G'' KPa)	13.1	5.98	2.78	1.34	0.69
Factor Damping	3.04	3.77	4.65	5.06	4.51
Viscosidad Compleja (Pa's)	1380	619	284	137	70.3
T _{falla} (°C)	73.5				

3.3 CARACTERIZACIÓN DEL POLÍMERO BASE

Los resultados de la caracterización del polímero utilizado para este proyecto, fueron realizados por cromatografía de permeación en gel (GPC), para determinar principalmente el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de las cadenas del polímero, el índice de polidispersidad indica que las moléculas de este polímero presentan un tamaño semejante en la distribución de sus pesos moleculares, lo que teóricamente nos ayuda para la mezcla con el asfalto, debido a que el tiempo de dispersión entre ellas sería muy similar, este valor proviene del cociente del peso molecular promedio en masa, con respecto al peso molecular en número.

Al analizar la base de datos que muestra el cromatograma GPC del polímero radial (figura 3.4) podemos determinar que, el porcentaje de acoplado es 91.93%, el copolímero lineal es de 7.98% y el poliestireno libre (nombre designado al estireno que queda fuera de la estructura principal del copolímero) es de 0.084%.

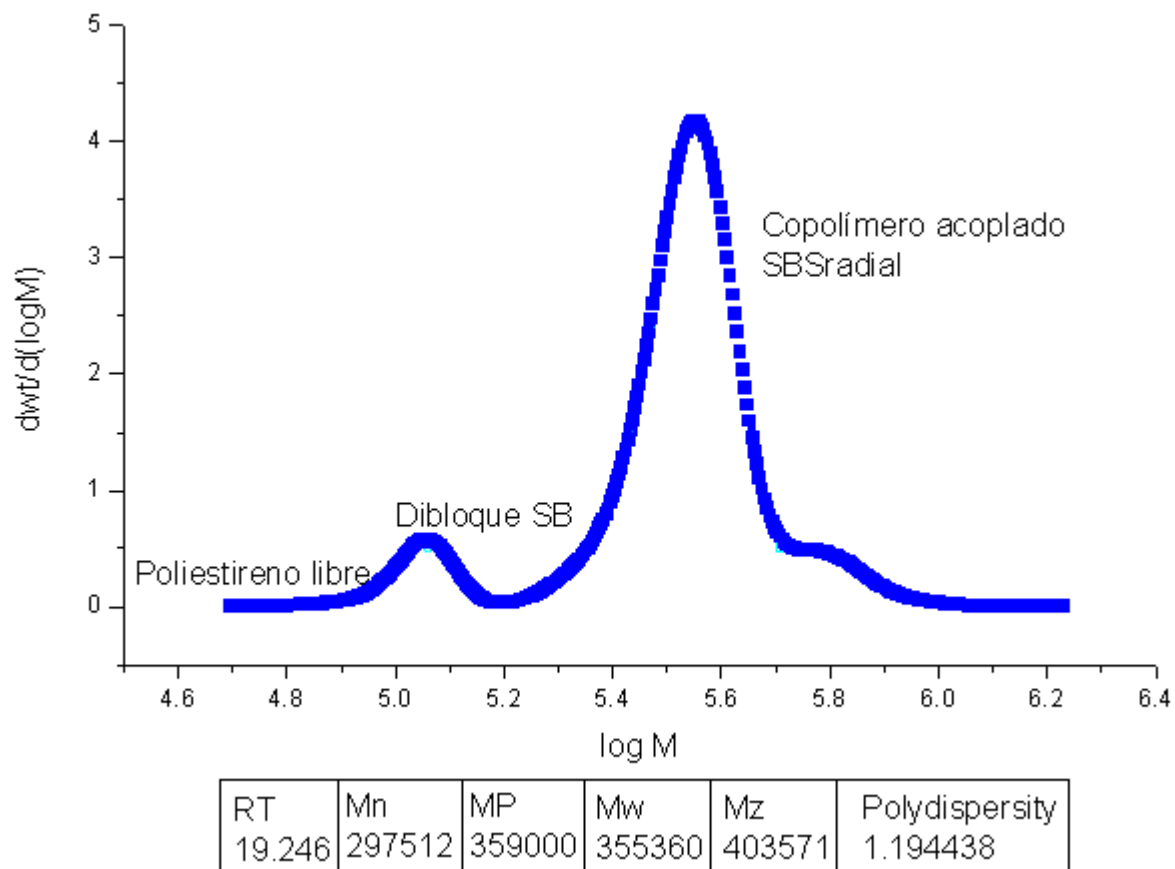


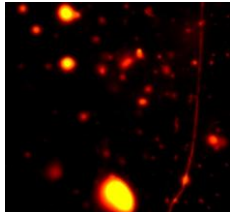
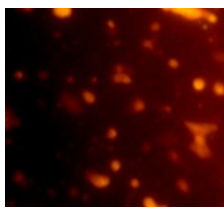
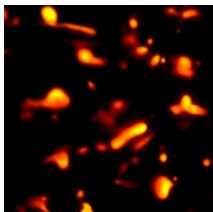
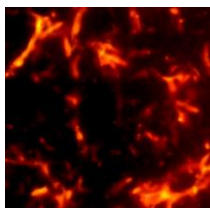
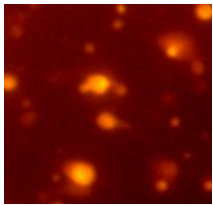
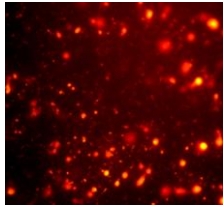
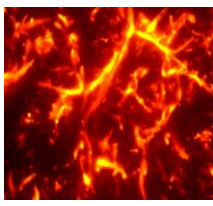
Figura 3.4 Distribución de peso molecular del polímero SBS radial

Cabe mencionar que la dispersión también fue favorecida con la reducción física de la partícula, aumentando con esto el área superficial de contacto y así, poder minimizar el tiempo de dispersión.

Podemos observar en la tabla 3.6, un comparativo que muestra claramente la mejora en los tiempos de dispersión del polímero cuando se mezcló en su tamaño original comercial el cual se midió previamente por medio de tamices para utilizar un tamaño estandar de partículas, se utilizó las que pasaban por el tamiz No. 8 y fueron retenidas por el tamiz No.12 (8/12), el mismo proceso se realizó para el material molido, utilizando un tamaño de partículas que pasaban el tamiz No. 20 y se retenían en el tamiz No.25 (20/25), con esto se confirmó que al aumentar el área superficial de las partículas puede mejorar el tiempo de dispersión del polímero SBS radial en el asfalto, pasando de un tiempo de dispersión de 120 min a 90 min.

Es necesario mencionar que la temperatura de mezclado utilizada fue de 180°C tomando este parametro como referencia de Gionanni y col., 2008, se decidió así debido a que esta se encuentra por encima del punto de transición del poliestireno (100 °C), donde éste reblandece debilitando sus dominios logrando disociarlos desde bajos esfuerzos de corte, permitiendo una buena disolución, con base en esto se fijó una velocidad de mezclado de 1500 rpm, rango máximo de velocidad alcanzado por el agitador mecánico utilizado.

Tabla 3.6 Microscopía Fluorescente del proceso de dispersión del polímero de acuerdo al tamaño partícula

Tiempo (min.)	30	60	90	120
Asfalto + 5% SBS SIN MOLER				
Asfalto + 5% SBS MOLIDO				

Por el análisis de microscopía fluorescente podemos observar la dispersión de los aditivos y la morfología que van presentando, donde la fase dispersa (imagen clara) se presenta en menor proporción en forma de pequeñas gotas esféricas, las cuales se muestran dispersas dentro de la matriz de asfalto (imagen oscura), y conforme pasa el tiempo este porcentaje de dispersión aumenta hasta presentar una distribución más continua y uniforme, con esta caracterización se tomó la decisión de utilizar el polímero triturado para el desarrollo del diseño de experimentos contemplado para este estudio y fijar un tiempo de mezclado de 90 minutos para el polímero en la matriz de asfalto. También fue necesario caracterizar el porcentaje de estireno total y de estireno en bloque presentes en la estructura, esto se realizó por Espectroscopía Infrarrojo por transformadas de Fourier (FTIR) e hidrólisis oxidativa respectivamente, en la tabla 3.7 se presentan a detalle estos resultados.

Tabla 3.7 Resultado de la caracterización del polímero SBS radial

Propiedades	Unidades	Método	Resultados
Mp	Kg/mol-1	-----	359000
Mw	Kg/mol-1	-----	355360
Polidispersidad	%	-----	1.19
Mn	Kg/mol-1	-----	297512
Mz	Kg/mol-1	-----	403571
Estireno Total	%	ASTM D-5775	30
Estireno en Bloque	%	NM 202-07	28.92

Adicional a esto podemos observar que el contenido de estireno total en este polímero es el adecuado para constituir las redes físicas elastoméricas de acuerdo con Didier, 2009, el estireno en bloque nos indica el porcentaje total del estireno acoplado en la estructura del copolímero, y de acuerdo con la cantidad observada en la tabla 3.4, se puede inferir que los bloques de estireno se pueden fijar en los dominios aromáticos del asfalto.

Didier, 2009, también refiere que con el enfriamiento, los dominios se reasocian provocando que la resistencia y la elasticidad se restauren nuevamente lo que le da la característica de material termoplástico, con todo lo anterior se puede inferir que el copolímero radial SBS, puede contribuir a la aportación de las propiedades elásticas y tensiles en un mayor rango de temperatura en la mezcla asfáltica.

Aunado a esto es importante resaltar que el anillo bencénico del estireno es el que explica la apariencia brillante en la Microscopía Fluorescente, aunque el butadieno también presenta cierta fluorescencia debido básicamente a sus dobles enlaces conjugados.

Por todo lo anterior, para este estudio se definió emplear un copolímero radial con las características antes descritas a una concentración del 5%, estudiando el tiempo de dispersión y su punto de adición en la matriz de asfalto.

3.4 CARACTERIZACIÓN DE LA MEZCLA ASFÁLTICA

El asfalto fue modificado con base en la metodología antes descrita, cada mezcla preparada se sometió a diversas pruebas. Como primer punto se analizan los datos obtenidos en la prueba de estabilidad térmica.

3.4.1 RESULTADOS DE ESTABILIDAD TÉRMICA

En la prueba de estabilidad térmica cuyos resultados se muestran en la tabla 3.8 y figura 3.5, el asfalto modificado con la arcilla AMMT presenta una mejora considerable con respecto a la mezcla de asfalto con polímero SBS, y conforme aumenta el porcentaje de arcilla en el proceso de mezclado 2 esta diferencia va disminuyendo, sin embargo en el proceso de mezclado 1 con la misma arcilla la tendencia es contraria, esto podría deberse al efecto de dispersión de la arcilla AMMT en la matriz de asfalto la cual es mucho más eficiente, que cuando esta se le adiciona a la mezcla de asfalto polímero.

Es oportuno hacer mención que el efecto de la arcilla AMMT reflejó un impacto considerable en la viscosidad precisamente en el proceso de mezclado 2, ya que ésta aumentó casi al doble a 135°C, y esta diferencia aumenta proporcionalmente conforme aumenta el porcentaje de la arcilla AMMT en la mezcla asfalto-SBS, el efecto en este parámetro podría ser consecuencia de la interacción de la arcilla AMMT con el polímero disperso en la matriz, quizás por un efecto de entrecruzamiento, es necesario mencionar que el efecto presentado a muy bajas concentraciones hace suponer un efecto de saturación con el material, debido a que en las concentraciones de 6 y 9% de arcilla se observa una sedimentación del material en cantidad considerable, aunque este impacto es más significativo con la arcilla MMT.

Al comparar el efecto entre la arcilla AMMT y MMT se observa claramente que la que presenta mejores resultados en la prueba de separación de fases es la arcilla AMMT pero solo a bajas concentraciones y esto puede deberse a que en la mezcla hay un punto de saturación de la arcilla presentando sedimentación a altos porcentajes de 6 y 9 % en peso, ocasionando con esto que la mezcla no represente la realidad en la composición de los aditivos.

Tabla 3.8 Resultados obtenidos en la prueba de estabilidad térmica

DESCRIPCIÓN DE MUESTRA			SEPARACIÓN DE FASES (°C)			
			INF.	SUP.	DIF.	
VARIABLES A CONSIDERAR	ASFALTO VIRGEN		69	62	7	
	ASFALTO + 5% SBS		119	68	51	
5 % SBS	PROC. No.1	AMMT (%)	1	75	52	23
			3	112	80	32
			6	110	71	39
			9	115	71	44
		MMT (%)	1	112	72	40
			3	115	74	41
			6	111	80	31
			9	111	75	36
	PROC. No.2	AMMT (%)	1	96	78	18
			3	109	90	19
			6	96	82	14
			9	87	85	2
		MMT (%)	1	109	89	20
			3	112	82	30
			6	102	82	20
			9	109	78	31

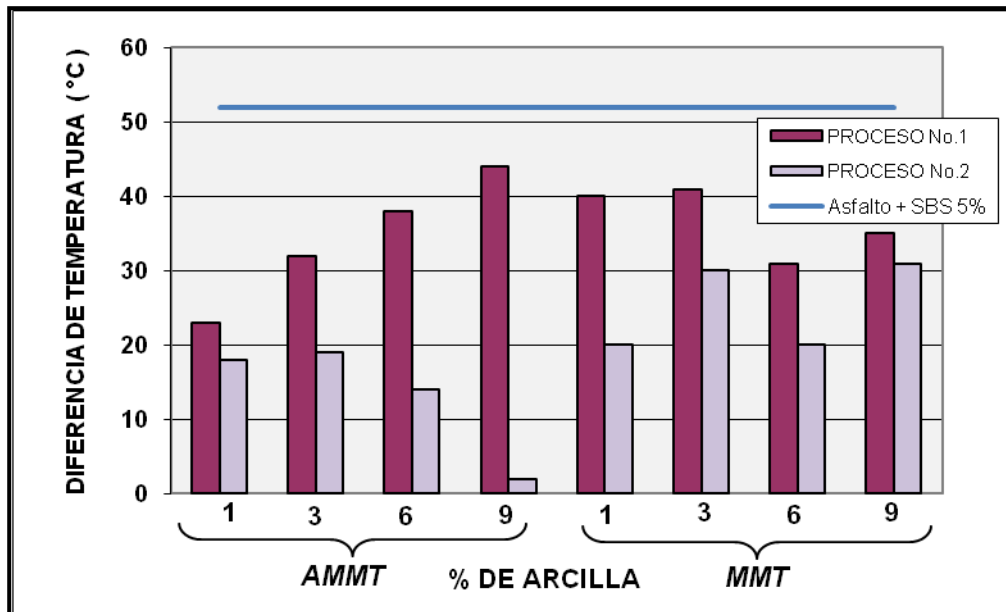


Figura 3.5 Efecto comparativo en la prueba de estabilidad térmica

Por la sedimentación presentada en las mezclas al 6 y 9% en peso de arcilla AMMT y MMT, se decidió descartar estas experimentaciones debido a que no representan la realidad de la muestra a analizar. Es importante mencionar que los requisitos de calidad para mezclas asfálticas realizadas con asfaltos AC20 modificados SBS (N-CTM-4-05-002/06), fija un máximo diferencial de temperatura de 3°C, por lo que el objetivo propuesto no se logró, sin embargo el modificador utilizado para este propósito presentó una mejora considerable de este parámetro, generando con esto una línea de investigación para continuar este estudio. A pesar de estos resultados se continuó con la realización de las mezclas de las arcillas AMMT y MMT en la matriz de asfalto para ver el efecto que estas presentan.

Tabla 3.9 Efecto de la estabilidad térmica de la AMMT y MMT en la matriz de asfalto

MUESTRA		SEPARACIÓN DE FASES (°C)		
		INF.	SUP.	DIF.
ASFALTO VIRGEN		69	62	7
AMMT (%)	1	78	77	1
	3	76	74	2
MMT (%)	1	79	75	4
	3	83	75	8
ASFALTO + 5% SBS		119	68	51

En la tabla 3.9 y en la figura 3.6 se observa el efecto de la adición de la arcilla AMMT en la matriz de asfalto presenta un diferencial de temperatura en la prueba de separación de fases de un dígito, lo que infiere ser una mezcla homogénea a envejecimiento térmico estacionario, donde el mejor resultado obtenido fue al 1% de concentración de arcilla AMMT, donde estos resultados son óptimos para ser aceptados bajo la norma N-CTM-4-05-002/06.

Esto puede deberse principalmente a la modificación estructural de la AMMT generando una mezcla exfoliada o deslaminada lo que provoca un efecto homogéneo. Las mayores diferencias se presentan en las mezclas con la arcilla MMT y a altas concentraciones se observa el efecto de sedimentación en la mezcla generando poca repetibilidad en los resultados.

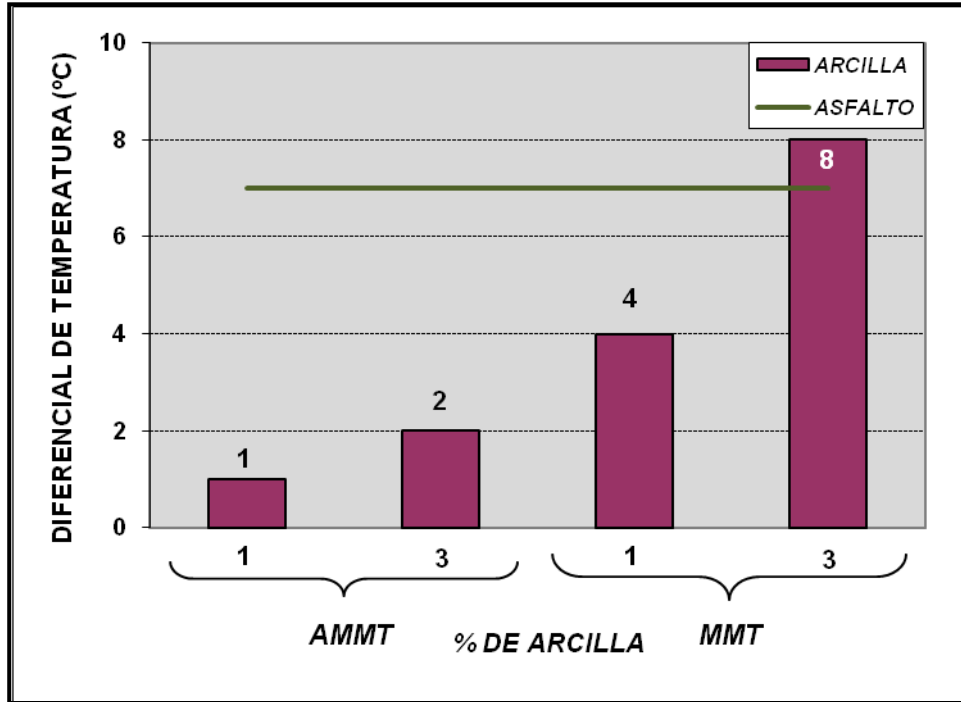


Figura 3.6 Efecto de la estabilidad térmica de la AMMT y MMT en la matriz de asfalto

3.4.2 EFECTO DE LA VISCOSIDAD EN LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS

En la tabla 3.10, se observa el efecto de las arcillas MMT y AMMT sobre la viscosidad, la cual incrementó rápidamente a bajas concentraciones, este impacto se observa de un modo más evidente en el proceso de mezclado 2, cabe aclarar que el efecto es más definido 135°C (figura 3.7).

Para la arcilla AMMT la viscosidad disminuye conforme incrementa la proporción de ésta en la mezcla asfáltica, mientras que en la arcilla MMT este efecto se ve reflejado hasta la concentración de 3% y después el parámetro disminuye, este comportamiento puede explicarse por la dispersión de las arcillas en el asfalto ya que a bajos contenidos de la arcilla MMT no existe una obstrucción significativa en la mezcla asfáltica y hasta que este contenido incrementa a un 3% en peso es cuando se manifiesta un dominio de la estructura intercalada mientras que a bajos contenidos de la arcilla AMMT. Este efecto se observa diferenciado de manera significativa debido quizás a la exfoliación de las láminas de la arcilla modificada permitiendo una obstrucción significativa al movimiento de las cadenas moleculares del asfalto, al observar el efecto que presenta esta arcilla AMMT con respecto a la utilizada por Jianying y col.,2007 donde el utilizó una MMT modificada con

un ión de octadecil amonio y el efecto que ésta presenta sobre el parámetro de viscosidad es de un aumento gradual al incrementar el contenido de ésta, pero al llegar al 6% de concentración en peso éste efecto se detiene argumentando que es debido a la completa exfoliación de las láminas de la arcilla modificada cuya relación con respecto al asfalto impide las coacciones geométricas dentro del limitado espacio disponible en la matriz de asfalto lo que ocasiona que el incremento de la viscosidad sea más lenta.

Es importante mencionar que a las concentraciones de 6 y 9% se presenta cierta sedimentación de la arcilla en la mezcla lo que puede generar poca repetibilidad en el resultado, los ensayos se realizaron a 20 rpm y una vez alcanzada la temperatura de medición (30 min) se toman 5 minutos con el husillo (S-27) girando para que esta homogenice, se realizan tres mediciones con un intervalo de 1 minuto y se toma el promedio, para que la medición sea válida el torque debe estar entre 10-98%.

Tabla 3.10 Efecto de la viscosidad de la AMMT y MMT sobre la matriz de asfalto

DESCRIPCIÓN DE MUESTRA			VISCOSIDAD BROOKFIELD (°C)			
			135	160	190	
VARIABLES A CONSIDERAR	ASFALTO VIRGEN		520	187.5	75	
	ASFALTO + 5% SBS		5125	700	250	
5 % SBS	PROC. No.1	AMMT (%)	1	6550	1600	537.5
			3	5963	1300	312.5
			6	3650	1063	337
			9	2662	1063	312.5
		MMT (%)	1	3425	787.5	225
			3	5338	1237	275
			6	4375	1025	300
			9	2325	600	175
	PROC. No.2	AMMT (%)	1	11150	2588	700
			3	10263	2275	612.5
			6	10850	2213	587.5
			9	4912	775	275
		MMT (%)	1	3575	925	300
			3	11888	2838	800
			6	3400	950	400
			9	5250	920	250

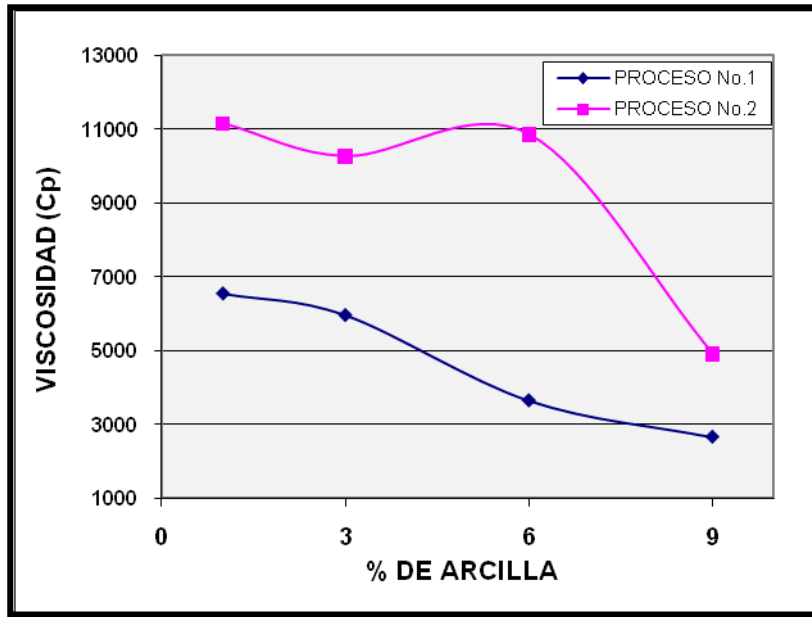


Figura 3.7 Efecto de la arcilla AMMT sobre la viscosidad en el proceso de mezclado

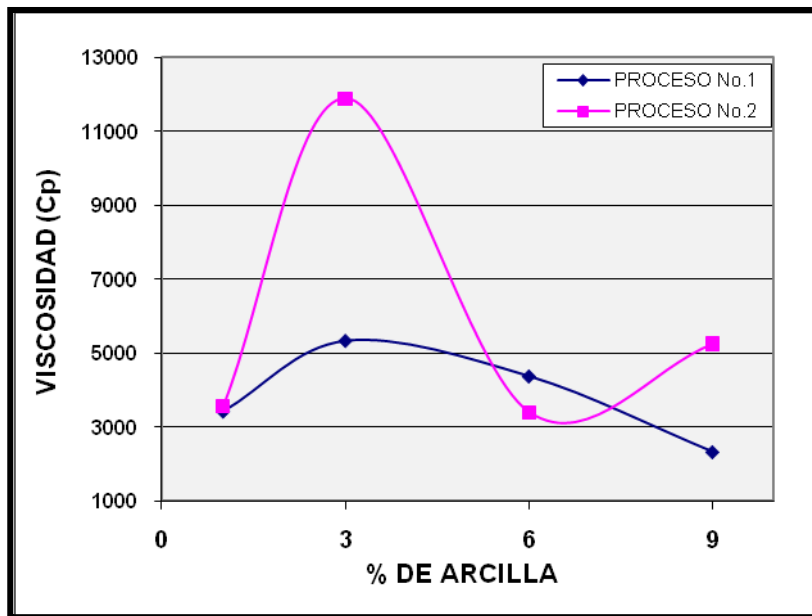


Figura 3.8 Efecto de la arcilla MMT sobre la viscosidad en el proceso de mezclado

En la figura 3.7 y 3.8 se observa el efecto de la arcilla AMMT y MMT sobre la viscosidad para determinar el impacto en el proceso de mezclado donde se observó en ambas una gran interacción con respecto a la matriz asfáltica, esto deja claramente establecido que el proceso de mezclado No.2 es la mejor opción para la realización de la mezcla debido al efecto que transmite a la viscosidad estableciendo una rápida interacción de las arcillas con respecto a la matriz de asfalto, observándose esto con el aumento en su viscosidad.

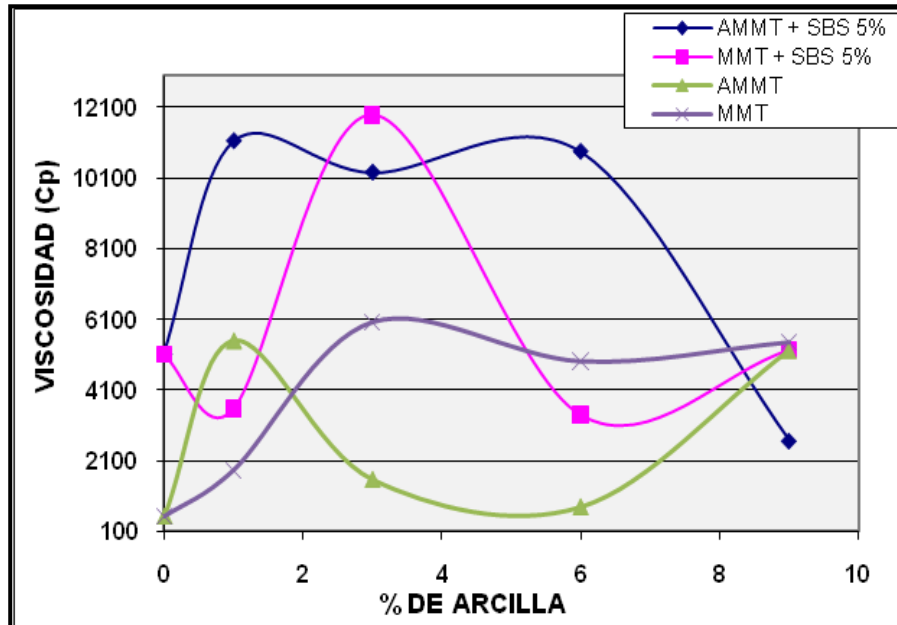


Figura 3.9 Efecto de las arcillas AMMT y MMT sobre la viscosidad en las mezclas asfálticas

En la figura 3.9, se puede observar el rápido efecto que provoca la arcilla AMMT al 1% de concentración y al avanzar la concentración de ésta, el efecto se ve disminuido quizás debido a que se tiene un máximo de interacción sobre la matriz asfáltica ya que según Jianying y col., 2007 el espacio se ve disminuido para seguir interactuando las láminas exfoliadas dentro de la matriz de asfalto por la alta relación de estas con respecto al asfalto, en contraste el impacto que se observa con la arcilla MMT es un poco más lento debido a que a bajas concentraciones de éste no se percibe un gran impedimento entre las moléculas de sus cadenas pero al aumentar su concentración el efecto se hace más evidente sobre la matriz asfáltica y a altas concentraciones (6 y 9%) el efecto se ve disminuido por el problema antes mencionado de sedimentación, con base en lo anterior queda una línea de investigación que explorar para concentraciones menores al 1% de la arcilla AMMT y poder determinar así un rango de concentración óptima, así como también disminuir la concentración de polímero en la matriz de asfalto y obtener los parámetros dentro de la norma N-CTM-4-05-002/06, y así poder explotar el proyecto en la sección de mercado de modificación de asfaltos.

Por último es interesante observar el perfil de viscosidades que presenta la mezcla asfalto + SBS 5% con respecto a la mezcla de asfalto + AMMT 1% (figura 3.10), ya que son muy similares con lo que se puede inferir que el grado de modificación efectuado en la AMMT al 1% provoca un efecto tal, que podría ser comparado al impacto que presenta el

porcentaje de polímero SBS en la matriz de asfalto, sin embargo hasta este punto es muy pronto establecer esto como un hecho, ya que este estudio está limitado por el rango de temperaturas de medición que van de los 25 a los 100°C, lo que queda abierta nuevamente otra línea de investigación para determinar el comportamiento de estas mezclas hacia las bajas temperaturas así como también el estudio completo de la metodología SHRP.

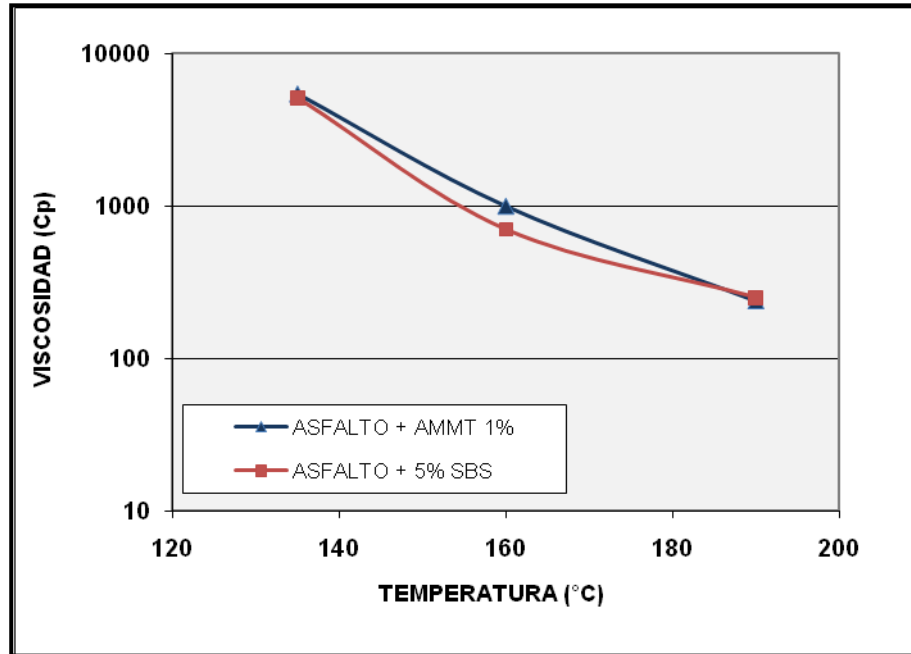


Figura 3.10 Efecto de la viscosidad en la mezcla asfáltica del SBS vs AMMT

3.4.3 EFECTO DE LA AMMT Y MMT SOBRE LA PROPIEDADES FÍSICAS DE LAS MEZCLAS ASFÁLTICAS

El efecto de las propiedades físicas en las diferentes proporciones de la arcilla MMT sobre la mezcla asfáltica es mostrado en la tabla 3.11, donde se observa un incremento en el punto de ablandamiento al aumentar el contenido de la arcilla MMT, exceptuando las altas proporciones (6 y 9 %) debido al problema de sedimentación que se presenta en la mezcla, además de solo analizar el proceso de mezclado 2 por el impacto observado sobre ésta variable ampliamente mencionado en la sección anterior.

Se observa que en la propiedad de penetración se presenta un decremento de la arcilla AMMT con respecto a la MMT tomando como referencia la mezcla de asfalto + SBS, esto puede deberse al espacio presenta en la mezcla la estructura intercalada de la arcilla MMT

no así la arcilla AMMT debido a que por su deslaminación los espacios moleculares que puede presentar en la matriz asfáltica se ven obstaculizados por las láminas dispersas provocando la disminución de este parámetro al 1%, es necesario especificar que el parámetro de la penetración se ve afectado de manera considerable al adicionar aditivos, más aún si los materiales presentan una buena compatibilidad con ésta por tal motivo en la matriz de asfalto el valor es mucho mayor debido que al hacer incidir la aguja al material ésta no enfrenta ningún obstáculo ingresando más profundamente y obteniendo así un valor más alto.

Tabla 3.11 Efecto de la AMMT y MMT en las propiedades físicas de la mezcla asfáltica

DESCRIPCIÓN DE MUESTRA			R & B (°C)	Penetración (dmm)	
VARIABLES A CONSIDERAR			ASFALTO VIRGEN	41	78
			ASFALTO + 5% SBS	79	35
5% SBS	PROC. No.2	AMMT (%)	1	93	19
			3	92	22
	MMT (%)	1	88	34	
		3	90	18	

Es importante mencionar que un valor bajo en la penetración indica una mayor dureza en la mezcla asfáltica a temperatura ambiente, cuyo efecto puede ser explicado por la dispersión de la estructura intercalada en la arcilla MMT y la estructura exfoliada en la arcilla AMMT.

Al aumentar la concentración de la arcilla AMMT en el asfalto este parámetro aumenta pero este efecto podría considerarse imperceptible debido a que la técnica tiene un margen de error de ± 4 unidades, no así en la arcilla MMT debido a que al aumentar su concentración al 3% se presenta un disminución de este parámetro debido al efecto considerable de su dispersión en la matriz asfáltica.

Por otro lado el efecto de la arcilla AMMT presenta una mejora considerable sobre la propiedad de punto de ablandamiento con respecto al asfalto virgen y al asfalto modificado con SBS no así en la arcilla MMT debido a que el efecto se presenta en una menor proporción, esto puede deberse a que las capas individuales de la arcilla AMMT presentan

una estructura exfoliada lo que produce una estructura de red ampliamente observada por microscopía fluorescente generando una obstrucción entre las cadenas del asfalto lo que provoca el aumento de esta propiedad.

Cabe mencionar que tanto el parámetro de punto de ablandamiento como la penetración no presentan un efecto considerable de cambio con respecto al aumento de su concentración para cada una de las arcillas, quizás debido al porcentaje de error que presentan las técnicas como por ejemplo, la técnica del punto de ablandamiento cuyo % de error es de ± 2 unidades, por lo que un cambio dentro de este margen podría considerarse constante.

En la tabla 3.12 se presenta el efecto de la penetración como el punto de ablandamiento de la arcilla AMMT sobre la matriz de asfalto, donde esta nos muestra una tendencia similar a la observada en la prueba de viscosidad, debido a que también en la concentración de 1% de AMMT se observa una mejora considerable con respecto al blanco, se observa también que el punto de ablandamiento va disminuyendo conforme se incrementa la proporción de arcilla AMMT, cabe mencionar que este efecto no muestra una tendencia lineal y a altas concentraciones se observa una saturación del material produciendo sedimentación. Acerca de los resultados que se presentan en la prueba de penetración es importante mencionar el efecto que se genera con la arcilla AMMT, ya que conforme incrementa su concentración en la matriz asfáltica la muestra va presentando menos endurecimiento quizás provocado por la estructura exfoliada de la arcilla.

Tabla 3.12 Efecto de la AMMT y MMT en las propiedades físicas del asfalto

MUESTRA		R & B (°C)	Penetración (dmm)
ASFALTO VIRGEN		41	78
AMMT (%)	1	83	17
	3	76	32
	6	60	44
	9	75	30
MMT (%)	1	74	22
	3	81	17
	6	75	31
	9	81	17
ASFALTO + 5% SBS		79	35

El grado de modificación que presenta la MMT en la propiedad de punto de ablandamiento exhibe un incremento conforme aumenta la proporción de la arcilla en la matriz de asfalto, alcanzando su máxima modificación en la concentración al 3% debido a que se descarta la proporción de 6 y 9% por presentar sedimentación, lo que ocasiona que la mezcla no sea representativa a esas proporciones.

Por otro lado el efecto de la penetración se ve afectado con el incremento de la concentración de arcilla debido a que su dureza aumenta hasta alcanzar una concentración de 3% y en proporciones mayores a esta las muestras se consideran poco confiables por la sedimentación que presentan, esto podría deberse a la estructura intercalada que genera la arcilla MMT en la matriz asfáltica dejando pocos espacios vacíos entre las moléculas del asfalto.

3.4.4. ANÁLISIS DE LA MICROSCOPIA FLUORESCENTE EN EL PROCESO DE MEZCLADO.

En la tabla 3.13, se muestran las imágenes de la microscopía fluorescente del proceso de mezclado 1, realizadas con una óptica de 50x, donde se observa la fase continua de la matriz de asfalto en color oscuro y la fase dispersa de las partículas de polímero SBS y arcilla en color claro, es necesario comentar que en algunos casos se requirió el uso de ciertos filtros para poder obtener una imagen más clara de la muestra, de ahí el color rojo, amarillo y verde.

Las imágenes representan claramente el cambio de la morfología de la mezcla conforme transcurre el tiempo de mezclado, las partículas de polímero se hinchan con la fracción compatible de la matriz de asfalto hasta alcanzar una propagación homogénea y continua. Una característica importante que se observa es que cuando la fase dispersa se presenta en forma continua, lo que en la imagen se observa como red, esto provoca un aumento en las propiedades inherentes de la matriz asfáltica.

En la tabla 3.14, las imágenes corresponden al proceso de mezclado 2, al final de las mezclas (180 minutos) se presentan en su gran mayoría una fase más continua, principalmente cuando se observa la adición de la arcilla AMMT, presentándose más claro en la proporción de 1 y 3 %, ya que la imagen representa una estructura de red. Con base en estos resultados se puede inferir que a la adición óptima de las arcillas es en este proceso.

Tabla 3.13 Detalle de la microscopía en el proceso de mezclado No.1

Tiempo (minutos)	30	60	90	120	150	180
Asfalto + SBS al 5%						
Asfalto + 5% SBS + 1% AMMT						
Asfalto + 5% SBS + 1% MMT						
Asfalto + 5% SBS + 3% AMMT						
Asfalto + 5% SBS + 3% MMT						
Asfalto + 5% SBS + 6% AMMT						
Asfalto + SBS + 6% MMT						
Asfalto + 5% SBS + 9% AMMT						
Asfalto + 5% SBS + 9% MMT						

Tabla 3.14 Detalle de la microscopía en el proceso de mezclado No.2

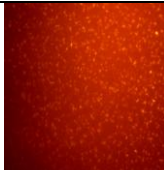
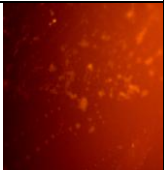
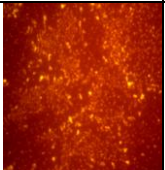
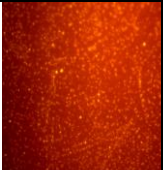
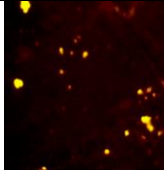
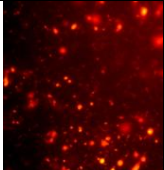
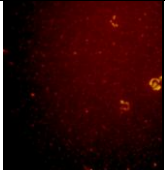
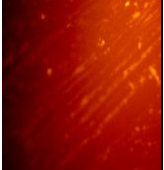
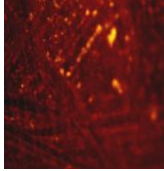
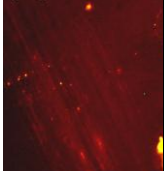
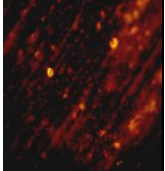
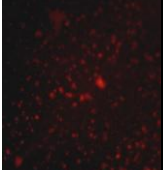
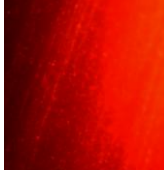
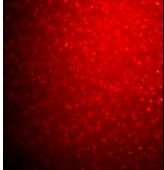
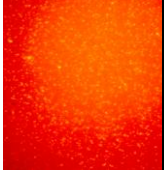
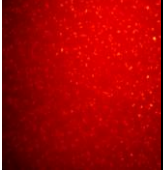
Tiempo (seg)	30	60	90	120	150	180
Asfalto + SBS al 5%						
Asfalto + 1% AMMT+ 5% SBS						
Asfalto + 1% MMT+ 5% SBS						
Asfalto + 3% AMMT+ 5% SBS						
Asfalto + 3% MMT+ 5% SBS						
Asfalto + 6% AMMT+ 5% SBS						
Asfalto + 6% MMT+ 5% SBS						
Asfalto + 9% AMMT + 5% SBS						
Asfalto + 9% MMT + 5% SBS						

Es interesante observar las imágenes que presentan las arcillas AMMT y MMT en la matriz de asfalto ya que presentan fluorescencia, en la mezcla asfáltica con SBS sabemos que la razón de este efecto es debido a la presencia de anillo bencénico de estireno y también a la combinación de las dobles ligaduras del butadieno, en este caso también existen electrones apareados que al excitarse con la luz ultravioleta brincan a otros niveles de energía generando una nube de electrones que emiten luz fluorescente.

Las imágenes muestran un gran efecto de dispersión en el proceso de mezclado de la arcilla MMT sobre la matriz de asfalto, donde la fase dispersa se presenta de manera continua, lo que provoca una inversión de fases.

Estas redes presentan mejoras en las propiedades inherentes de asfalto, contribuyendo al aumento de viscosidad debido a la falta de movilidad de las moléculas del asfalto a altas temperaturas, aumento del punto de reblandecimiento, una mejora substancial en la propiedad de separación de fases así como también en sus propiedades reológicas. Estas estructuras en red muestran la fase morfológica continua, marcan la cantidad óptima de arcilla, el tiempo óptimo de mezclado, (Tabla 3.15).

Tabla 3.15 Microscopía Fluorescente de la arcilla MMT en la matriz de asfalto

Tiempo (minutos)	30	60	90	120
Asfalto + 1% MMT				
Asfalto + 3% MMT				
Asfalto + 6% MMT				
Asfalto + 9% MMT				

En la tabla 3.16, se muestra una gran diferencia en las mezclas con la arcilla AMMT sobre la matriz de asfalto, ya que exhiben un cambio muy claro en su morfología ya que presentan redes mucho más continuas en un menor tiempo de mezclado, generando además grandes cambios en la mayoría de las propiedades del asfalto.

Las proporciones óptimas de mezclado son al 1 y 3 %, ya que al 6 y 9% presentan cierta sedimentación de partículas. Al correlacionar estas micrográficas con los resultados previamente obtenidos, podemos concluir que la mejor proporción a utilizar, es al 1% de AMMT y 90 minutos de tiempo de mezclado, ya que es donde se presenta la fase más homogénea .

Tabla 3.16 Detalle de la microscopia en el proceso de dispersión de la arcilla MMT y AMMT en la matriz de asfalto

Tiempo (minutos)	30	60	90	120
Asfalto + 1% AMMT				
Asfalto + 3% AMMT				
Asfalto + 6% AMMT				
Asfalto + 9% AMMT				

3.4.5. CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

Las propiedades reológicas de las mezclas asfálticas se determinaron por medio de métodos mecánicos dinámicos consistentes en barridos de frecuencia y temperatura, en análisis de tipo oscilatorio dentro de la respuesta de la región viscoelástica lineal.

Los análisis oscilatorios fueron realizados por un reómetro dinámico mecánico de Anton Paar, utilizando una geometría de plato paralelo de 25 mm de diámetro con un gap de medición de 1 mm.

El procedimiento efectuado para preparar las muestras de análisis se realizó de manera similar en cada uno de los casos, vertiendo la mezcla caliente finalizada en moldes de silicón de 25 mm, una vez enfriadas se removieron del molde y se colocaron entre el plato base del reómetro y la geometría de medición, el plato superior se bajó gradualmente hasta llegar a 25 μm arriba del gap, para poder estandarizar así la cantidad de muestra en la medición, esto se realizó a 60°C en cada una de las muestras, primero para no forzar el equipo en alcanzar el gap y también para manejar el mismo historial térmico, al encontrarnos en este punto, se enrasa con una espátula caliente el exceso de material que existe entre los platos, y finalmente se llega lentamente al gap requerido, permitiendo así dejar un exceso constante alrededor de la geometría de medición.

La geometría fue seleccionada en base a las condiciones de operación, debido a que la geometría de 8 mm generalmente se utiliza para temperaturas bajas entre -5 y 35°C y la de 25 mm de intermedias a altas entre 25 y 80°C.

Las propiedades reológicas que fueron medidas en las mezclas fueron G^* *módulo complejo*, G' *módulo elástico*, G'' *módulo viscoso*, δ *ángulo de fase* y en base a las pruebas SHRP el parámetro $G^*/\sin \delta$ que expresa la contribución de la deformación permanente de la mezcla asfáltica.

Al comparar el parámetro $G^*/\sin \delta \leq 1$ establecido por la especificación Super pave (Tabla 3.17), determinamos la temperatura de falla de la mezcla así como su grado de desempeño (PG, *performance grade*) a altas temperaturas.

Es necesario puntualizar que para este estudio se realizaron solo las pruebas para la mezcla asfáltica original, esto quiere decir sin realizarle ningún proceso de envejecimiento posterior.

Tabla 3.17 Especificaciones del grado de desarrollo de las mezclas asfálticas (AASHTO, 2001)

Grado	PG 46-			PG 52-						PG 58-				PG 64-				PG 70-				PG 76-				PG 82-													
	34	40	46	10	16	22	28	34	40	46	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	40	10	16	22	28	34	10	16	22	28	34		
Temperatura máxima de uso del pavimento (°C)	46			52						58				64				70				76				82													
Temperatura mínima de uso del pavimento (°C)	-34	-40	-46	-10	-16	-22	-28	-34	-40	-46	-16	-22	-28	-34	-40	-10	-16	-22	-28	-34	-40	-10	-16	-22	-28	-34	-40	-10	-16	-22	-28	-34	-10	-16	-22	-28	-34		
	Betún original																																						
Punto de inflamación mínimo	230 °C																																						
Viscosidad	Máximo 3 Pa.s a 135 °C																																						
DSR, T mínima (°C): G* / sen δ > 1,00 KPa	46			52						58				64				70				76				82													
	Residuo de película fina																																						
Pérdida de masa	≤ 1,00 %																																						
DSR, T mínima (°C): G* / sen δ > 2,20 KPa	46			52						58				64				70				76				82													
	Resido PAV																																						
T de envejecimiento	90			90						100				100				100 (110)				100 (110)				100 (110)													
DSR, T mínima (°C): G* · sen δ < 5000 KPa	10	7	4	25	22	19	16	13	10	7	25	22	19	16	13	31	28	25	22	19	16	13	34	31	28	25	22	19	37	34	31	28	25	22	40	37	34	31	28
BBR, T mínima (°C): S < 300,0 Mpa, m > 0,300	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30
Tensión directa, T mínima (°C): Deformación rotura > 1,00 %	-24	-30	-36	0	-6	-12	-18	-24	-30	-36	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30	0	-6	-12	-18	-24	-30

DSR	Plato	GAP	Esfuerzo
Betún original	PP 25	1,000 μm	120 Pa
Residuo de película fina	PP 25	1,000 μm	220 Pa
Residuo PAV	PP 8	2,000 μm	50000 Pa

Con base en la caracterización básica analizada anteriormente, se ha observado que la mejor concentración utilizada en las mezclas asfálticas es la de 1%. Al realizar un comparativo de esta proporción en el proceso de mezclado (figura 3.11), se puede observar que el efecto que presenta la arcilla modificada AMMT al 1% en el proceso 2, muestra una fuerte afinidad entre la arcilla AMMT y la matriz asfáltica, debido a la modificación realizada en la estructura interna de la arcilla MMT, donde se generó un espacio interlaminaar mas amplio por medio de un pilar de aluminio, permitiendo el paso de las moléculas de asfalto y que, aunado al esfuerzo mecánico realizado en el mezclado provoca una exfoliación en la mezcla lo cual genera altos módulos en el comportamiento reológico, donde su tendencia es ampliamente marcada en todo el barrido de temperaturas medido.

Este comportamiento no se presenta de manera similar en el proceso de mezclado 1, debido a que en temperaturas intermedias se presenta una tendencia menor en los cambios de módulos que a altas temperaturas, quizás debido a que no se realiza una completa exfoliación de la arcilla AMMT en la matriz de asfalto impedido principalmente por el efecto del copolímero SBS.

Con base en lo anterior podemos establecer que si existe un gran efecto en la adición de los materiales a la matriz asfáltica, quedando demostrado que el asfalto presenta más afinidad con la arcilla que con el polímero.

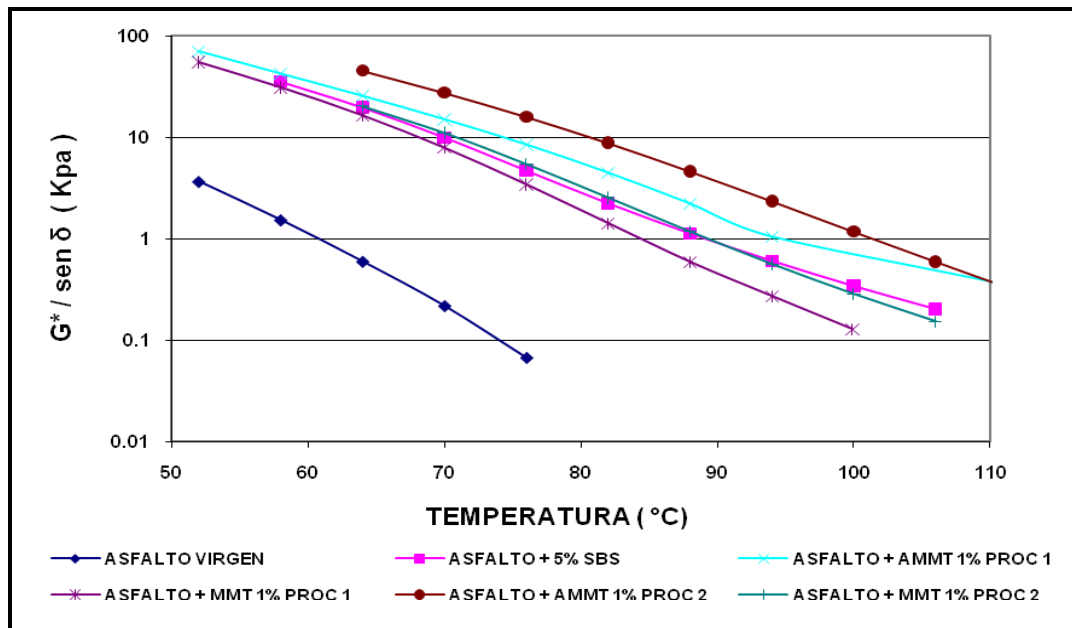


Figura 3.11 Comparativo en el proceso de mezclado de la arcilla MMT vs AMMT

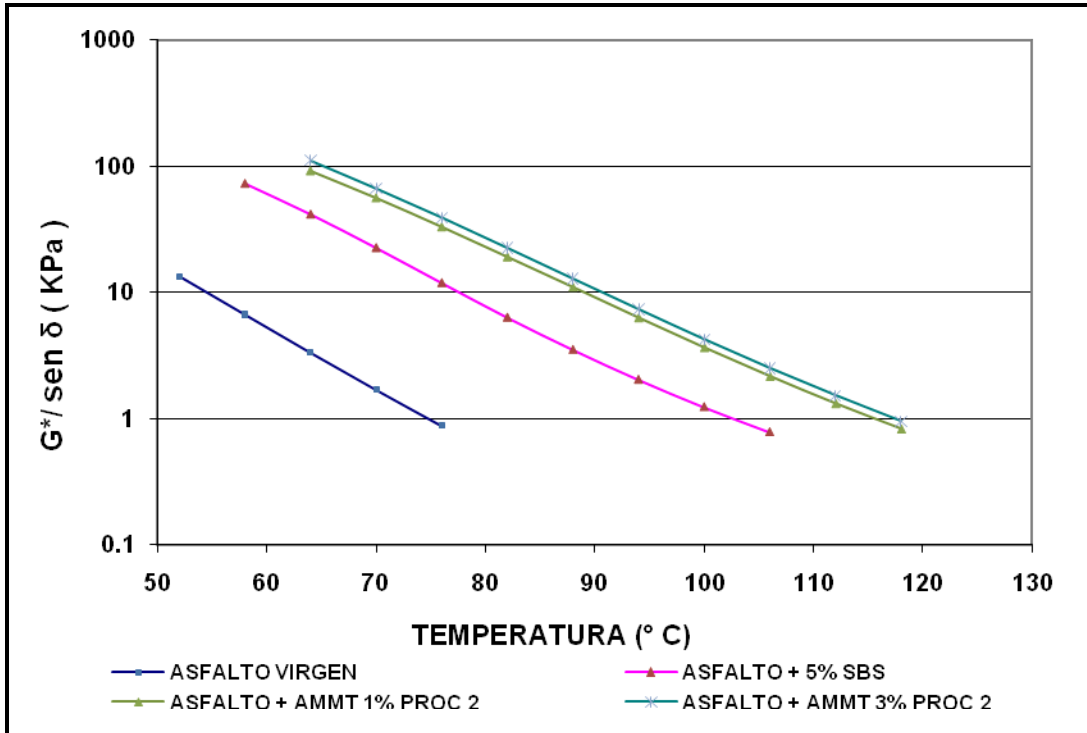


Figura 3.12 Efecto de la concentración de la arcilla AMMT en la matriz de asfalto

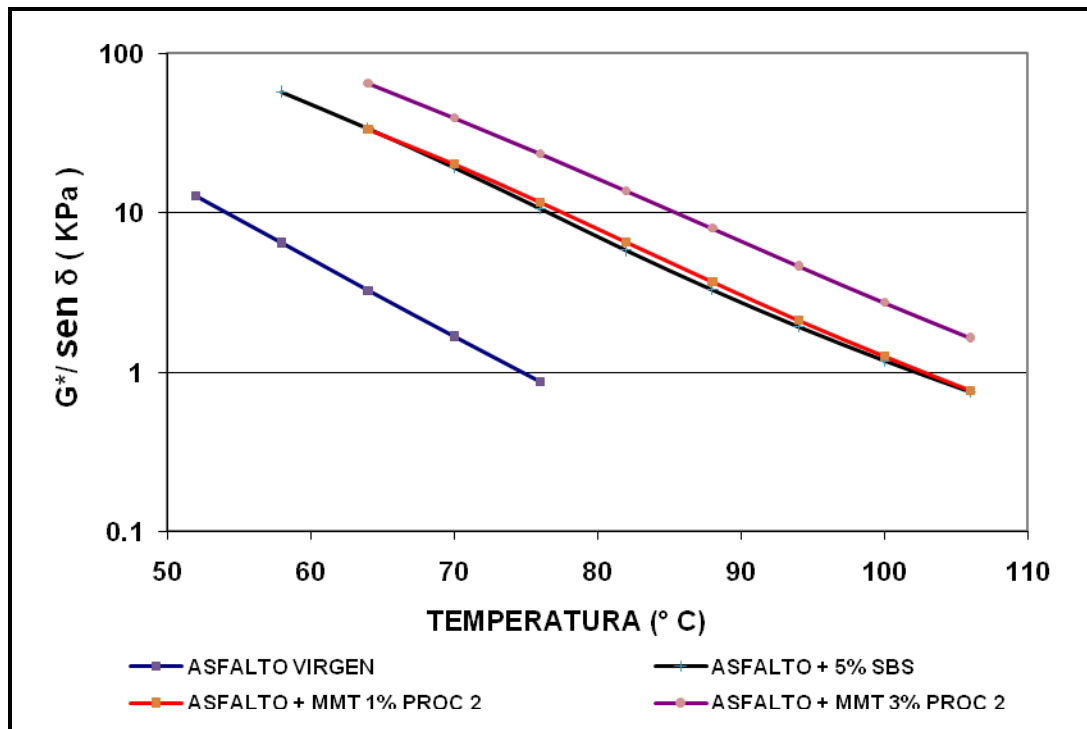


Figura 3.13 Efecto de la concentración de la arcilla MMT en la matriz de asfalto

El efecto de la concentración de la arcilla AMMT sobre la mezcla asfáltica (figura 3.12) no se afectó de manera significativa en el comportamiento reológico, debido a que hay una intercalación de la matriz de asfalto entre el espacio interlaminar de la arcilla, el cual no se afectó de manera relevante en las concentraciones de 1 y 3%, cabe mencionar que fueron descartadas las muestras de 6 y 9% en este estudio debido a que presentaban sedimentación al momento de realizar el mezclado, determinando con esto que el comparativo no podría ser representativo.

En el caso de la arcilla MMT (figura 3.13) el comportamiento reológico es muy similar al esperado con la adición de rellenos convencionales, debido a que a bajas concentraciones las partículas permanecen separadas unas de otras y a altas temperaturas no presenta gran obstrucción en la matriz asfáltica, esta situación cambia cuando la concentración aumenta, debido a que las partículas no pueden ser dispersas completamente en la mezcla asfáltica por lo que interactúa una con otra formando una serie continua que afecta significativamente a todas las propiedades reológicas.

En esta serie de datos también fueron descartadas las concentraciones de 6 y 9% por presentar el mismo comportamiento.

Tabla 3.18 Efecto de la MMT y AMMT en el parámetro reologico $G^*/\text{sen } \delta \leq 1$

	Asfalto AC20	Asfalto +SBS	MMT				AMMT			
			1	3	6	9	1	3	6	9
T_{falla} (°C)	75	103	103	110	100	105	116	117	113	102

En la tabla 3.18, observamos el efecto de la concentración de la arcilla MMT con respecto al parámetro reológico que contribuye a la deformación permanente en el asfalto ($G^*/\text{sen } \delta \leq 1$), indicándonos la temperatura máxima de diseño en la carpeta asfáltica, la cual esta relacionada con la temperatura promedio de los siete días mas cálidos que se presentan en un año. La arcilla AMMT muestra una diferencia significativa con respecto a la arcilla

MMT, así como también a la mezcla asfalto-SBS, está presenta temperaturas mucho más altas con respecto a la arcilla MMT a las mismas concentraciones, lo que expone una mejora considerable a la resistencia de la deformación, esto puede ser contribuido al incremento del módulo complejo G^* y al decremento del ángulo de fase.

Las mezclas asfálticas son muy susceptibles a altas temperaturas y al lograr alcanzar una temperatura lo suficientemente alta empiezan a fluir como un fluido Newtoniano, cuando las curvas maestras son habilitadas en función de un material dinámico, uno puede estimar el inicio del flujo newtoniano.

Para la construcción de estas curvas maestras, es necesario determinar barridos de amplitud para obtener la región lineal del material de medición en un ciclo constante. Donde se realizan gráficos de G' vs σ a tres diferentes frecuencias que contemplen el barrido de frecuencia a analizar, y hacerlo al menos para dos temperaturas dentro del barrido de medición.

La dependencia de la frecuencia de las mezclas asfálticas en término de G' módulos de almacenamiento han sido establecidos para realizar las curvas maestras reológicas, referenciadas a la temperatura de 25°C, utilizando el principio de superposición tiempo temperatura.

Durante el proceso de la construcción de las curvas, se requiere obtener un factor de cambio horizontal a_T el cual es descrito por Williams-Landel-Ferry (WLF) (Giovanni y col., 2008).

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_r)}{(c_2 + T - T_r)} \dots\dots\dots(6)$$

Donde :

T= Temperatura de medición

Tr = Temperatura de referencia.

c_1 y c_2 = son constantes

Por lo tanto las variables de dependencia para las funciones maestras dinámicas (G' , G'' , G^* , J' , J'' etc.) y $w = wa_T$, donde w es la frecuencia del análisis dinámico a una temperatura constante, donde uno puede transformar los dominios de frecuencia, en dominios de temperatura o de tiempo. Así que para el arreglo del análisis de frecuencia, w_0 , y la forma de WLF de a_T (ecuación 6) uno obtiene la siguiente transformación.

$$T = T_r + \frac{c_2 [\log(w_0) - \log(w)]}{[c_1 - \log(w_0) + \log(w)]} \dots\dots\dots(3.1)$$

Con la ayuda de la ecuación 3.1, y todas las a sumisiones básicas satisfactorias, el experimento dinámico puede ser transformado por experimentos en los cuales las muestras son probadas por entradas harmónicas con arreglos de frecuencia (w_0) y una variación de temperatura con pequeñas rampas de cambio (Giovanni y col., 2008).

En la figura 3.14, se muestra el barrido de temperatura del asfalto AC20 realizado en un rango de frecuencia de 250 a 0.16 rad/seg a 1 % de deformación en un rango de temperatura de 25 a 100°C, y a continuación en la (figura 3.15) se muestra la transformación de la curva maestra de dicho análisis a una $T_r = 25^\circ\text{C}$.

Esa misma secuencia se siguió para la muestra asfalto AC20 + SBS (figura 3.16), asfalto AC20 + 1% MMT (figura 3.17), asfalto AC20 + 1% AMMT (figura 3.18), asfalto AC20 + 1% AMMT + SBS (figura 3.19) y por último asfalto AC20+ 1% MMT + SBS (figura 3.20).

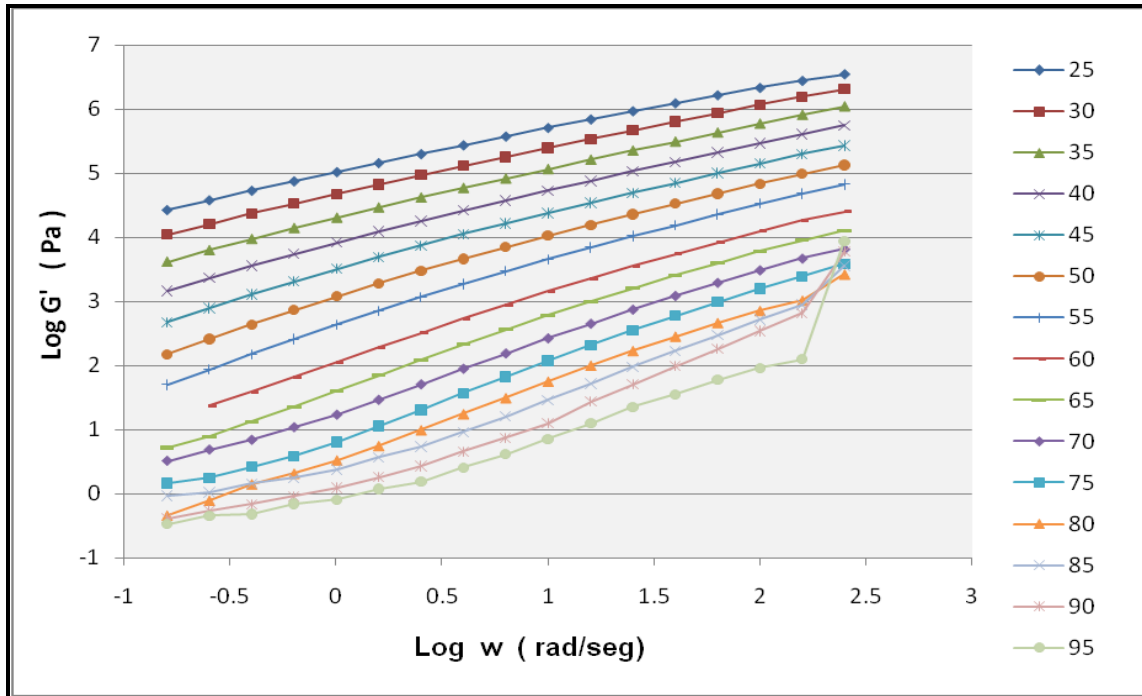


Figura 3.14 Barridos de frecuencia de la matriz de asfalto a diferentes temperaturas $\sigma=1\%$

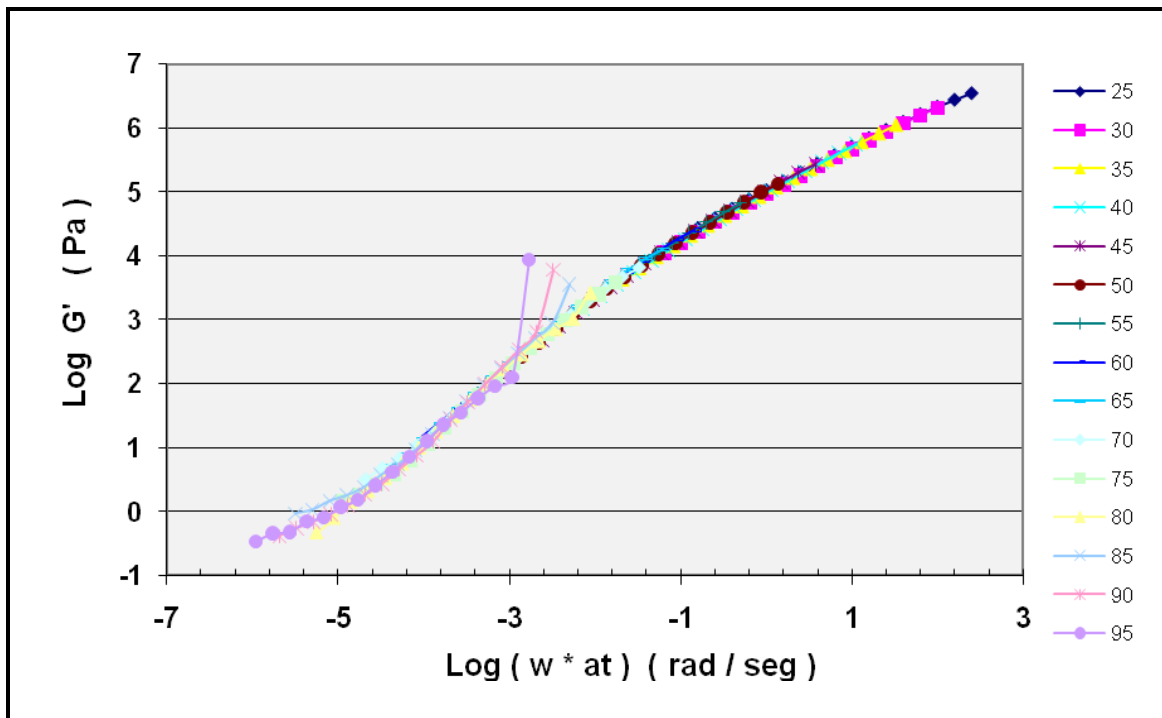
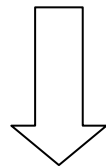


Figura 3.15 Curva maestra de G' del asfalto AC20 , a $Tr = 25^{\circ}C$

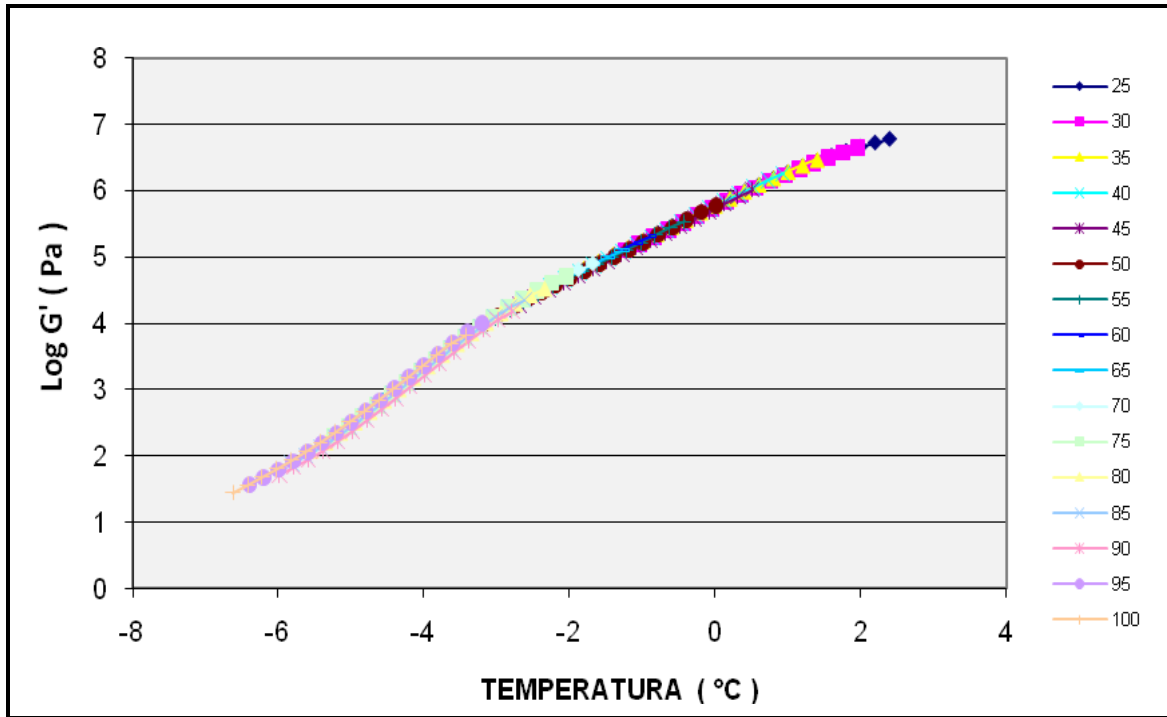


Figura 3.16 Curva maestra de G' , de la mezcla AsfaltoAC20 + SBS , a $T_r = 25^\circ\text{C}$

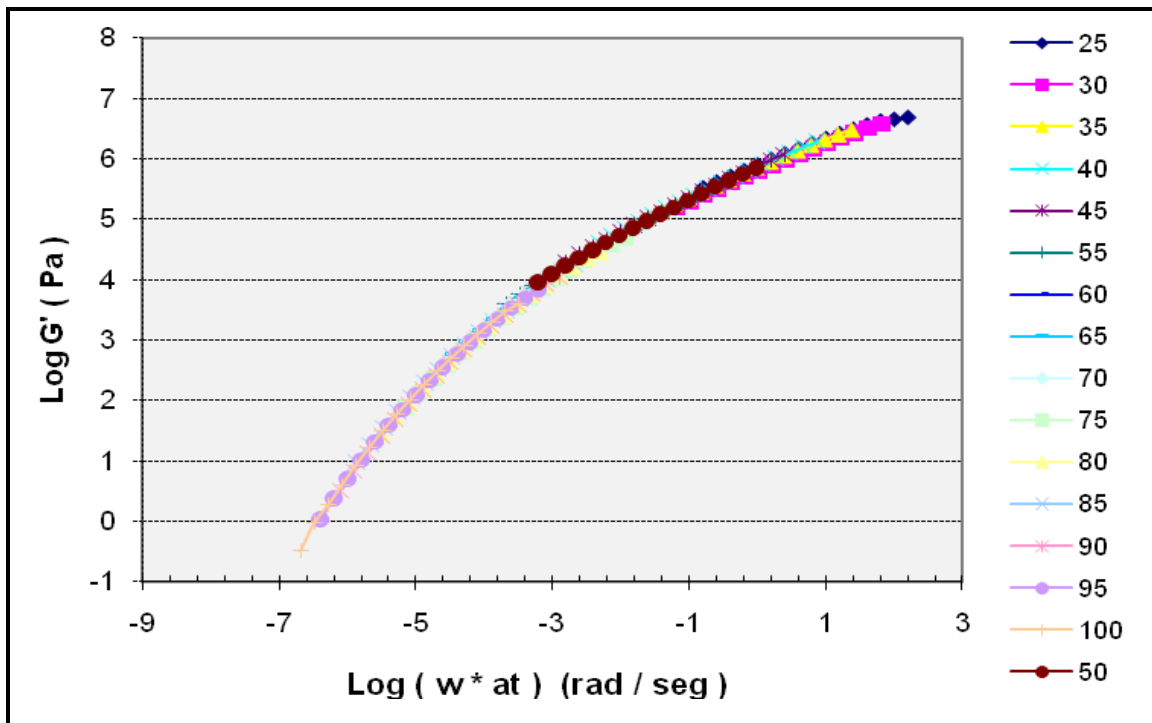


Figura 3.17 Curva maestra de G' , de la mezcla AsfaltoAC20 + 1% MMT , a $T_r = 25^\circ\text{C}$

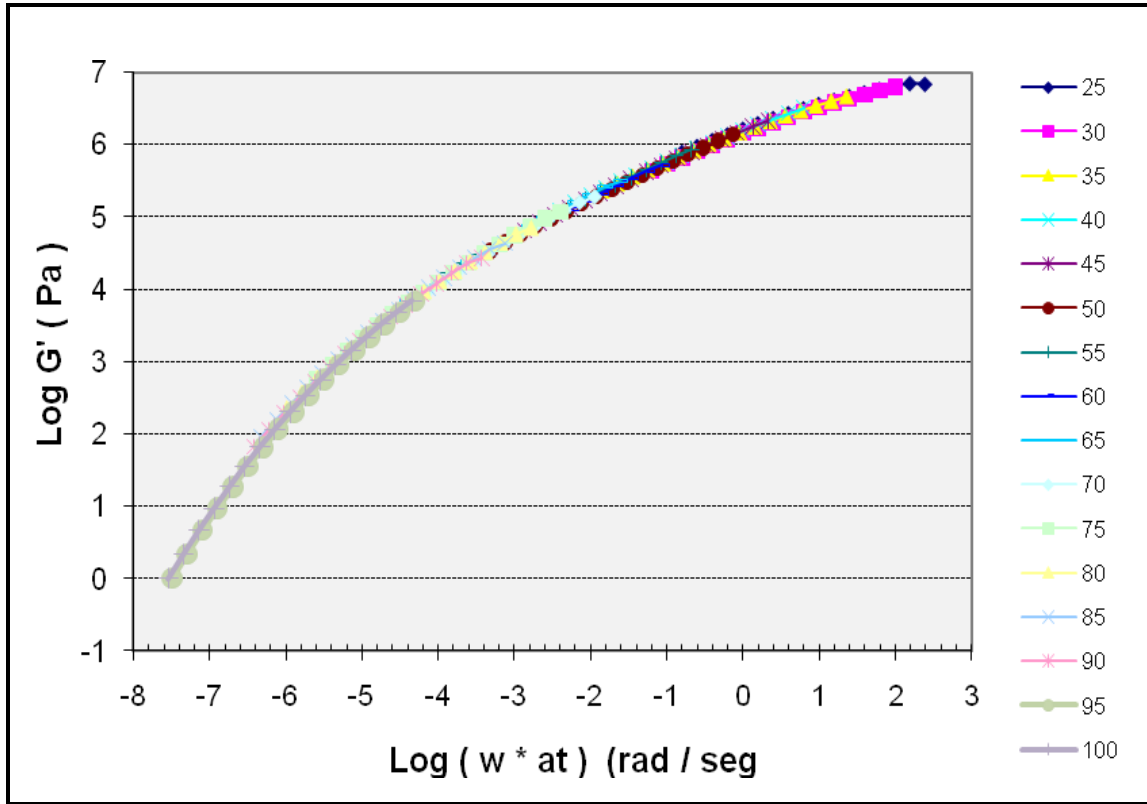


Figura 3.18 Curva maestra de G' , de la mezcla AsfaltoAC20 + 1% AMMT , a $T_r = 25^\circ\text{C}$

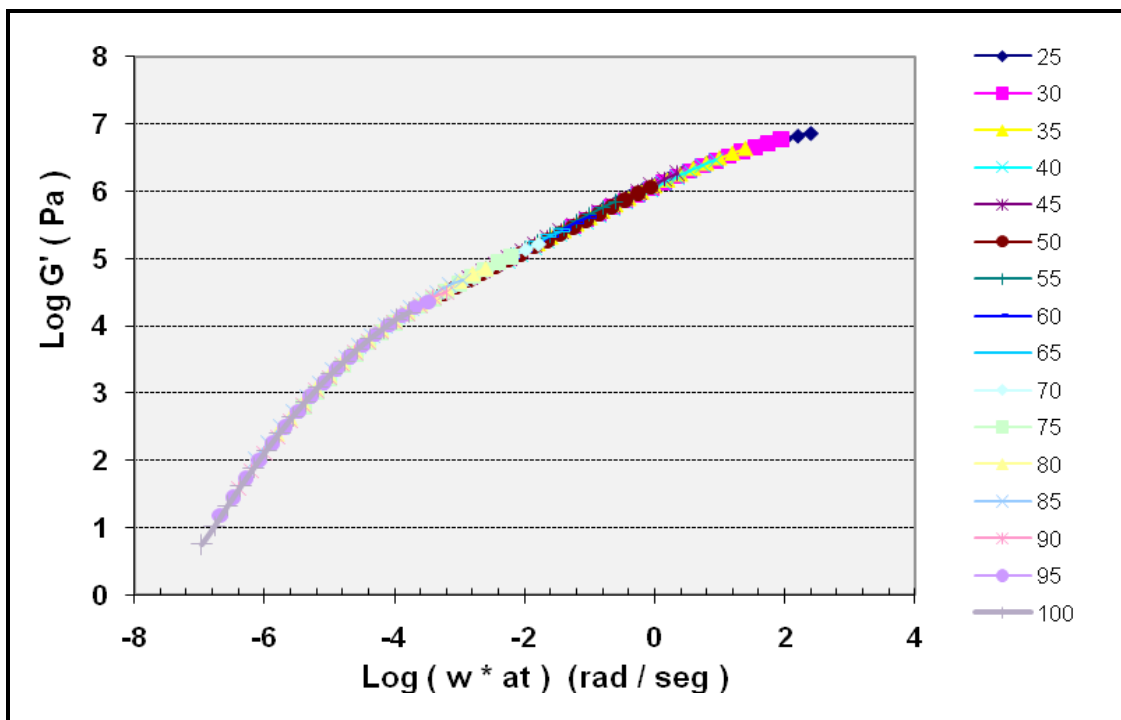


Figura 3.19 Curva maestra de G' , de la mezcla AsfaltoAC20 + 1% AMMT + SBS , a $T_r = 25^\circ\text{C}$

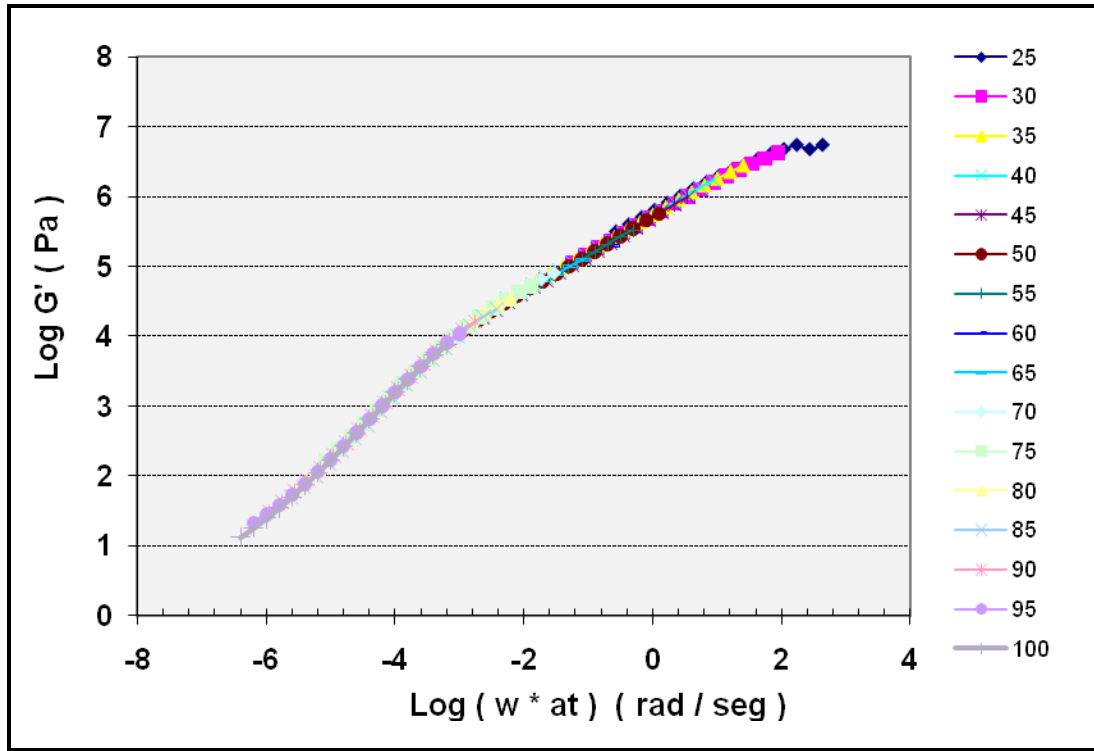


Figura 3.20 Curva maestra de G', de la mezcla AsfaltoAC20 + 1% MMT+ SBS , a Tr =25°C

Tabla 3.19 Tabla General de curvas maestras de la figura 42-47

	ASFALTO	ASFALTO + SBS	ASFALTO + MMT	ASFALTO +AMMT	ASFALTO + MMT + SBS	ASFALTO + AMMT + SBS
Log (G')	Log (w * at)					
6.54	2.39	2.39	2.39	2.397	2.39	2.397
6.04	1.51	0.51	-0.4	-0.52	0.4	-0.05
4.99	-0.06	-1.48	-1.62	-2.4	-1.28	-2.2
4.02	-1.4	-3.18	-3.03	-4.22	-3.0	-4.17
2.99	-2.25	-4.42	-4.08	-5.34	-4.19	-5.16
1.98	-3.28	-5.62	-5.08	-6.14	-5.19	-5.96
0.96	-3.96		-5.88	-7.54		-6.76
0.09	-4.96		-6.48			
-0.47	-5.96					

Todas las muestras estudiadas son presentadas en la tabla 3.19, donde se observa en forma globalizada el comportamiento que presenta cada una de las curvas maestras, con respecto al cambio de década del módulo elástico, esta curvas presentan un desplazamiento hacia las bajas frecuencias, pero un detalle significativo es la muestras identificada como Asfalto + 1% AMMT la cual al disminuir el módulo elástico, presenta un comportamiento similar o ligeramente superior a la muestras identificada como Asfalto + 1% AMMT + SBS, cuyo comportamiento solo es atribuido a las partículas de la arcilla AMMT sobre la matriz de asfalto, por lo que se puede suponer que la adición de material polimérico no le proporciona una mejora considerable a la mezcla asfáltica.

Quizás por la inserción de las moléculas asfálticas entre las láminas de la arcilla modificada, lo que le resta la posibilidad de realizar una adecuada interacción con el copolímero de SBS, y así poder lograr potencializar sus propiedades reológicas.

Se presenta un comportamiento muy similar en las mezclas identificadas como Asfalto + 1% MMT y Asfalto + 1% de MMT + SBS, quizás debido a alta afinidad que presenta la arcilla con respecto a la matriz asfáltica.

Este tipo de análisis elimina el problema que se presenta en el análisis de barridos de frecuencia, en donde todos los equipos de medición presentan un limitado rango de trabajo.

CONCLUSIONES

Con base en todos los resultados presentados anteriormente, se concluye que las arcillas AMMT, MMT y el polímero SBS radial utilizados para modificar la matriz de asfalto presentaron una buena afinidad con ésta.

Al aumentar el área superficial del copolímero SBS radial por medio de un proceso de triturado, se alcanzó reducir el tiempo de 120 a 90 minutos de mezclado entre este y la matriz asfáltica, logrando observar este efecto por medio del análisis de microscopía fluorescente.

La modificación de la arcilla montmorillonita con el ión metálico de aluminio expandió el espacio entre láminas de 12.8 a 18 Å así como también su área superficial aumentó de 27 a 103 m²/g.

La prueba de separación de fases presentó un impacto substancial a una concentración de 1% de AMMT sobre la mezcla asfalto + SBS de 51 a 18°C, sin embargo no se logró alcanzar el objetivo planteado para este estudio ya que la norma N-CTM-4-05-002/06 marca una diferencia que no debe ser mayor a 3 unidades. Sin embargo se logró comprobar que la mayor afinidad se presentó entre el asfalto y la arcilla AMMT, donde la mejor proporción fue la de 1% que reflejó una diferencia de una unidad.

También se determinó que el mejor proceso de mezclado fue cuando se adicionó primero la arcilla y posteriormente el polímero SBS denominado proceso No.2, por el incremento significativo que presentó en todas las propiedades aquí analizadas, como por ejemplo penetración, punto de ablandamiento, separación de fases, viscosidad y parámetros reológicos.

Las mezclas asfálticas con la arcilla AMMT presentaron estructuras exfoliadas y con la arcilla MMT estructuras intercaladas esto se comprobó con los difractogramas de rayos X, debido a la presencia de cierta cristalinidad en la mezcla con MMT y de una constitución amorfa con la mezcla de AMMT (espectro plano). La morfología que presentaron las mezclas con AMMT muestran una imagen más continua de la fase dispersa sobre todo al 1% en peso, lo que es indicativo de un gran efecto de dispersión de la arcilla AMMT no así

con la arcilla MMT debido a que este efecto se logró ver hasta un porcentaje de 3% en peso, observando esto por espectroscopía fluorescente.

Las diferentes morfologías obtenidas de las arcillas AMMT y MMT cuando son mezcladas con asfalto + SBS y asfalto determinan los enlaces que permanecen entre estos los aditivos afectando significativamente a todas las propiedades, por ejemplo la prueba de penetración con al arcilla AMMT al 1% + asfalto + SBS origina un valor de 19 dmm y con MMT hasta alcanzar una proporción del 3% revela un valor de 18 dmm esta misma tendencia se observa en la mezcla con AMMT al 1% + asfalto.

En la propiedad de punto de ablandamiento el efecto se presenta de manera muy similar que en la propiedad de penetración donde la mezcla al 1% de AMMT muestra un valor de 93°C y con MMT hasta alcanzar el porcentaje de 3% se obtiene un valor de 90°C.

Todas las mezclas al 6 y 9% fueron descartadas por presentar sedimentación y no dar confiabilidad al realizar las pruebas correspondientes.

En la prueba de viscosidad se observó que con la arcilla AMMT 1% + asfalto + SBS se presentó un incremento en la viscosidad hasta 11150 Cp, y con la MMT se logró este rango de valor 11888 Cp solo hasta alcanzar un porcentaje del 3%, ocasionado esto probablemente por el grado de exfoliación que presenta la arcilla AMMT.

Por otro lado, se presentaron diferencias importantes cuando se estudiaron las propiedades reológicas de las mezclas. Las curvas maestras obtenidas por el método WLF se desarrollaron en la región viscoelástica lineal donde se pudo confirmar que el orden de adición de los componentes tiene un efecto significativo en la estructura interna de la mezcla (Proceso No.2) de ahí su diferencia en el comportamiento reológico.

Lo más relevante que se observó en el comportamiento reológico es cuando se consideró la mezcla de polímero y asfalto en forma separada, donde se observó que este último presentó una gran compatibilidad con la arcilla AMMT debido a que en el gráfico de curva maestra se muestra un $\text{Log}(w \cdot a)$ 7.54 rad/seg mientras que para la mezcla de asfalto + AMMT + SBS se obtiene un valor de -6.76 rad/seg cuando el $\text{Log } G' = 1$, por lo que se concluye que la presencia de la arcilla AMMT no afectó de manera considerable a ésta última

RECOMENDACIONES

Tomando en cuenta las evaluaciones obtenidas se concluye que este estudio presenta la necesidad de desarrollar nuevas líneas de investigación como lo son:

- Investigar % menores al 1% de la arcilla AMMT.
- Disminuir el % de polímero SBS radial, así como probar otro tipo de materiales.
- Analizar nuevas arcillas que sean estables a altas temperaturas.
- Estudiar nuevos métodos de modificación de arcillas.
- Y principalmente realizar en forma completa la caracterización SHRP reflejada en la tabla 3.17 que incluye el envejecimiento acelerado de la muestra, así como también el estudio de su comportamiento a bajas temperaturas para obtener la clasificación PG (grado de desarrollo).

BIBLIOGRAFÍA

Melo B. A., "Síntesis y caracterización de bentonitas expandidas con Al y Ti empleados como soportes de catalizadores en la Hidrodesulfuración del Tiofeno" Tesis de maestría, (1995) 36-48.

Ana F. I., Elsa F. S., Fredy R. L. "Caracterización fisicoquímica y morfológica de asfaltos modificados con material reciclado", Ing. Univ. Bogotá (Colombia), 13 (1):, (2009), 45-70.

A. García, R. E. Contreras, R. García-Alamilla, G. Sandoval, E. Moctezuma, "Degradación de soluciones acuosas de fenol empleando arcilla pilareada con aluminio e impregnadas con cobre y hierro", XCMC-Congreso Mexicano de Catálisis Villahermosa Tabasco (2007), 25-28.

A.Pérez- Lepe, F.J.Mártinez-Boza,C. Gallegos, O. González, M.E. Muñoz y A. Santamaría. "Influence of processing conditions on the rheological behaviour of polymer-modified bitumen" Fuel 82, (2003).

Botasso H., González R., Rosato M., Rebollo O. y Rivera J." Asfaltos modificados fijación de residuos contaminantes" Facultad Regional La Plata, Bs. As. Argentina, (2003).

Brindley G. W. and Semples R.E., "Cáliz Mineral", Vol. 12 (1997), 229.

Burak S., Giray I., "Analysis of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumen using fluorescent microscopy and conventional test methods", Journal of hazardous Materials 150 (2008), 424-432.

Chunfa O., Shifeng W., Yon Z. y Yinxi Z. "Preparation and properties of styrene-butadiene-styrene copolymer/kaolinite clay compound and asphalt modified with the compound" Polymer Degradation and Stability 87 (2005), 309-317.

C. Ramos, G. Sandoval, J. Domínguez, R. García, J. Melo, "Evaluación catalítica de arcillas sulfónicas en alquilación de isoparafinas con C₄ oleofinas" Rev. Mex. de Ing. Quím., año/vol.(2003)/2, núm 001.

Didier L., "The colloidal of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification", Advances in colloid and interface Science 145,(2009), 42-82.

Erika G. Tuesta, Magali Vivas, Rosario Sun y Abel Gutarra., "Modificación química de arcillas y su aplicación en la retención de colorantes" Rev. Soc. Quím. Perú, 71, N°1, (2005), 26-36.

Gaestel C. Smadja R., Lamminan KA., Contribution a la connaissance des propriétés des bitumes routiers. Revue Générale des Routes et Aérodrômes 466, 1971, 85-97.

Gionanni P., Pavel K., Sara F., Jiri S., Dario B. y Ludovit Z. "Rheological properties of asphalt/SBS/clay blends " European Polymer Journal 44, 2008.

Gordon D. , "Rheological properties of styrene butadiene styrene polymer modified road bitumen", Fuel 82(2003), 1709-1719.

Gordon D. Airey, Musarrat H. Mohammed, Caroline Fichter , " Rheological characteristics of synthetic road binder" Fuel 87, 2008.

Heshmat A. "Polymer modifiers for improved performance of asphalt mixture" Texas transportation institute 1995.

Hernández G., "Estudio de compatibilidad entre elastómeros termoplásticos de estireno-butadieno en asfalto y efectos de modificación", Tesis de maestría, (2005), 58-64.

Jianyng Y., Xuan Z., Shaopeng W., Lin W. y Gang Liu, "Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts", Materials Science and Engineering A 447, (2007) 233-238.

Kroschwitz, Concise Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Wiley, 1999, 994-998.

Lahav N., Shami V. and Shabtaì J., "Clays and Clays Minerals, Vol. 26 (1978), 107.

Nielsen, L.E., Polymer Rheology, Marcel Dekker, Inc. New York and Basel, (1997).

N-CTM-4-05-002/06 Características de los materiales, parte 4. Materiales para pavimentos, SCT (2006).

Paul G., José A. Gómez y Horacio D. "Algunos aspectos de la densificación de mezclas asfálticas con el compactador giratorio" Publicación Técnica No.228 SCT, Qro. (2003).

Pinnavaia T. J., "Intercalated Clays", Cta Rev. Sci. En., Vol. 220 (1986), 365.

Rogelio R., Víctor C., Miguel M. y Genoveva H. "Desarrollo de aditivos para asfáltos modificados con bajos contenidos de Hule" Publicación técnica No.160 SCT, Qro, (2001).

Sibele B., Avelino C. y Vicente F. "Materiales laminados pilareados: preparación y propiedades " Publicación técnica española, (1998).

Van Der Poel C., A General System describing the visco-elastic properties of bitumens and its relation to routine test data. J Appl Chem 4; (1954); 221-36.

Virginie M., Jerome L., Françoise D., Jean P., Laurence L., "Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers" Fuel 87, (2008) 1270-1280.

Xiaohu L. y Ulf I. "Chemical and rheological evaluation of ageing properties of SBS polymer modified bitumens" Fuel Vol. 77 (1998) 961-972.

