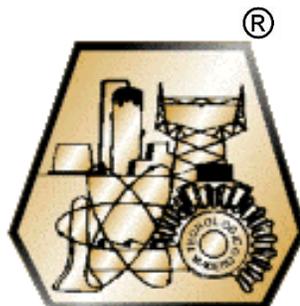


**División de Estudios de Posgrado e Investigación**



**“OBTENCIÓN DE MEZCLAS DE ASFALTO MODIFICADO  
CON SEBS Y NANOARCILLA”**

**TESIS**

Para obtener el grado de:  
**Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta:  
**I.Q. Samuel Zapién Castillo**  
G13073001

Director de Tesis:  
**Dr. José Luis Rivera Armenta**

Co-Director de Tesis:  
**M.P. María Yolanda Chávez Cinco**

"2015, Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Cd. Madero, Tamps; a **10 de Marzo de 2015**

OFICIO No.: U1.123/15  
AREA: DIVISIÓN DE ESTUDIOS  
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN  
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

**ING. SAMUEL ZAPIÉN CASTILLO**  
**NO. DE CONTROL G13073001**  
**PRESENTE**

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, el cual está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIO :	M.P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO
VOCAL :	DRA. NANCY PATRICIA DÍAZ ZAVALA
SUPLENTE:	DR. ALFREDO CASTILLO MARES
DIRECTOR DE TESIS :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA

Se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"OBTENCIÓN DE MEZCLAS DE ASFALTO MODIFICADO CON SEBS Y NANOARCILLA"**

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"®

*Ma. Yolanda Chávez Cinco*  
**M. P. MARÍA YOLANDA CHÁVEZ CINCO**  
**JEFA DE LA DIVISIÓN**



c.c.p.- Minuta  
Archivo  
MYCHC 'TLR' jar



---

**Índice de Contenido**

---

<b>RESUMEN .....</b>	<b>viii</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>ix</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>14</b>
<b>CAPÍTULO I . MARCO TEÓRICO.....</b>	<b>18</b>
<b>1.1 Antecedentes .....</b>	<b>19</b>
<b>1.2 Generalidades del asfalto .....</b>	<b>24</b>
1.2.1 Características generales del asfalto.....	24
1.2.2 Composición física y química del asfalto .....	29
1.2.3 Propósito de la modificación de asfalto .....	34
1.2.4 Fallas comunes en las carpetas asfálticas.....	36
<b>1.3 Generalidades sobre el copolímero SBS .....</b>	<b>38</b>
1.3.1 Elastómeros termoplásticos .....	38
1.3.2 Copolímeros en bloque de estireno.....	40
<b>1.4 Generalidades sobre las nanoarcillas.....</b>	<b>44</b>
1.4.1 El papel de las arcillas en la nanociencia .....	44
1.4.2 Nanocompositos poliméricos.....	47
<b>1.5 Generalidades sobre reología.....</b>	<b>49</b>
<b>CAPÍTULO II . METODOLOGÍA.....</b>	<b>55</b>
<b>2.1 Materiales.....</b>	<b>56</b>
2.1.1 Materiales y reactivos.....	56
<b>2.2 Procedimiento de preparación de materiales.....</b>	<b>60</b>
2.2.1 Preparación de las mezclas de asfalto modificado .....	60
2.2.2 Preparación del composito SEBS/nanoarcilla.....	62
<b>2.3 Técnicas de Caracterización.....</b>	<b>62</b>

2.3.1	Difracción de Rayos X.....	62
2.3.2	Viscosidad rotacional .....	63
2.3.3	Temperatura de reblandecimiento.....	66
2.3.4	Penetración.....	67
2.3.5	Separación de fases.....	70
2.3.6	Reología.....	71
2.3.7	Microscopía fluorescente.....	73
<b>2.4</b>	<b>Diseño de experimentos .....</b>	<b>74</b>
 <b>CAPÍTULO III . DISCUSIÓN DE RESULTADOS .....</b>		<b>76</b>
<b>3.1</b>	<b>Preparación del composito SEBS/C15A en la cámara de mezclado.....</b>	<b>77</b>
<b>3.2</b>	<b>Difracción de rayos X de los compositos de SEBS/C15A .....</b>	<b>82</b>
<b>3.3</b>	<b>Viscosidad rotacional.....</b>	<b>83</b>
<b>3.4</b>	<b>Temperatura de reblandecimiento.....</b>	<b>95</b>
<b>3.5</b>	<b>Penetración.....</b>	<b>98</b>
3.5.1	Determinación del índice de penetración.....	102
<b>3.6</b>	<b>Separación de fases .....</b>	<b>105</b>
<b>3.7</b>	<b>Reología .....</b>	<b>115</b>
3.7.1	Determinación de la temperatura de falla .....	121
3.7.2	Construcción de curvas maestras .....	125
<b>3.8</b>	<b>Microscopía fluorescente.....</b>	<b>138</b>
 <b>CAPÍTULO IV . CONCLUSIONES .....</b>		<b>144</b>
 <b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>		<b>149</b>

---

## Índice de Figuras

---

<b>Figura 1.1</b> Esquema general del fraccionamiento del petróleo crudo .....	26
<b>Figura 1.2</b> Representación de una "molécula asfáltica promedio" .....	30
<b>Figura 1.3</b> Clasificación de los componentes del asfalto .....	32
<b>Figura 1.4</b> Estructura micelar del asfalto .....	33
<b>Figura 1.5</b> (a) Deformaciones permanentes a altas temperaturas o roderas, (b) agrietamiento por fatiga a bajas temperaturas .....	38
<b>Figura 1.6</b> (a) Deformación plástica o permanente, (b) deformación elástica. ....	39
<b>Figura 1.7</b> Copolímeros en bloque de estireno .....	41
<b>Figura 1.8</b> Estructuras del SBS (insaturado) y SEBS (saturado). ....	42
<b>Figura 1.9</b> Estructura básica de la montmorillonita .....	45
<b>Figura 1.10</b> Dispersión (a) intercalada o (b) exfoliada, de una nanoarcilla inmersa en una matriz de asfalto. ....	46
<b>Figura 1.11</b> Modificación de la estructura laminar de una arcilla por medio de intercambio iónico.....	46
<b>Figura 1.12</b> Estructura de un PNC dispersado de manera convencional, intercalada o exfoliada. ....	48
<b>Figura 1.13</b> (a) Respuesta elástica propia de periodos cortos o a frecuencias altas, (b) respuesta de tipo fluido dada a frecuencias bajas o tiempos largos de aplicación de la carga .....	51
<b>Figura 1.14</b> Valores típicos del ángulo de fase según la identidad viscoelástica del material. ....	53
<b>Figura 1.15</b> Analogía para el módulo elástico o de almacenamiento ( $G'$ ) y el módulo viscoso o de pérdida ( $G''$ ). ....	54
<b>Figura 2.1</b> Estructuras de los agentes modificadores de diversas arcillas montmorillonitas comerciales. ....	59
<b>Figura 2.2</b> Metodología empleada para la preparación de las mezclas de asfalto modificado con SEBS y nanoarcilla. ....	61
<b>Figura 2.3</b> (a) Sistema de calentamiento con control digital de temperatura, (b) agitador mecánico utilizado para incorporar los modificadores del asfalto, (c) muestras tomadas para caracterizar la mezcla. ....	61
<b>Figura 2.4</b> Cámara de mezclado empleada en la preparación del composito. ....	62
<b>Figura 2.5</b> Vista transversal del montaje de un viscosímetro rotacional .....	64

<b>Figura 2.6</b> (a) Equipo empleado para la determinación de la viscosidad rotacional de las muestras, (b) spindle #27 y copa porta muestra utilizados para la medición de dicha propiedad.....	65
<b>Figura 2.7</b> Esquematzación de los puntos inicial y final de la prueba para la determinación de la temperatura de reblandecimiento.....	67
<b>Figura 2.8</b> Representación gráfica de la prueba de penetración. ....	68
<b>Figura 2.9</b> Identificación de los componentes del DSR empleado en el presente proyecto.....	72
<b>Figura 2.10</b> Ciclo de deformación sinusoidal que ocurre en cada oscilación de la geometría del DSR. ....	72
<b>Figura 2.11</b> Representación de una muestra observada a través de un microscopio de fluorescencia. ....	73
<b>Figura 3.1</b> Gráfica del torque (en newton-metro, Nm) con respecto al tiempo de mezclado para la preparación del composito de relación 100/10, a 190°C y 150 rpm. ....	80
<b>Figura 3.2</b> Gráfica del torque con respecto al tiempo de mezclado para la preparación del composito de relación 100/30, a 190°C y 150 rpm.....	81
<b>Figura 3.3</b> Difractograma de rayos X correspondiente a los compositos de relación 100/10 preparados a 235°C y 190°C, respectivamente. ....	83
<b>Figura 3.4</b> Viscosidad rotacional de las mezclas a 135°C respecto al porcentaje de modificador y de la relación SEBS/C15A en el proceso 1. La letra “X” representa el contenido de modificador. ....	84
<b>Figura 3.5</b> Viscosidad rotacional a 135°C de las mezclas de asfalto con respecto al porcentaje de modificador y de la relación usada SEBS/C15A en el proceso 2. ....	86
<b>Figura 3.6</b> Viscosidad rotacional a 135°C de las mezclas de asfalto con respecto al porcentaje de modificador y de la relación usada SEBS/C15A en el proceso 3 de modificación del asfalto. ....	87
<b>Figura 3.7</b> Efecto de la relación SEBS/C15A en la viscosidad de las mezclas con base en el contenido de modificador y la secuencia de adición (“s”: proceso 1, “c”: proceso 2, “n”: proceso 3). ....	88
<b>Figura 3.8</b> Viscosidad rotacional medida a 135°C, 150°C y 175°C para las muestras preparadas mediante los procesos 2 y 3 utilizando: (a) 3%, (b) 4% y (c) 6% de modificador.....	91
<b>Figura 3.9</b> Resultados de la prueba de penetración en función al porcentaje de modificador adicionado, y del proceso de mezclado. La “X” representa el porcentaje de modificación. ....	101
<b>Figura 3.10</b> Muestras de las regiones superior e inferior del tubo de la prueba de separación de fases de la mezcla 600. ....	108
<b>Figura 3.11</b> Muestras tomadas de las regiones superior e inferior del tubo de la prueba de separación de fases de la mezcla 310-n. ....	111

<b>Figura 3.12</b> (a) Representación de la propensión al envejecimiento del asfalto puro, (b) esquematización del mecanismo anti envejecimiento en asfaltos modificados con nanomateriales.....	114
<b>Figura 3.13</b> Gráficas isocrónicas de $G^*$ en función de la temperatura de las muestras: (a) modificadas solo con SEBS o bajo el esquema de mezclado 2, (b) modificadas mediante el proceso 3. ....	116
<b>Figura 3.14</b> Gráficas isocrónicas de $\tan\delta$ en función de la temperatura de las muestras: (a) modificadas solo con SEBS o bajo el esquema de mezclado 2, (b) modificadas mediante el proceso 3. ....	119
<b>Figura 3.15</b> $G^*/\sin\delta$ con respecto a la temperatura a 10 rad/s para las muestras (a) modificadas solo con SEBS o mediante el proceso 2 y (b) modificadas a través del proceso 3. ....	122
<b>Figura 3.16</b> Gráfica a escala bilogarítmica del comportamiento del módulo viscoso de la muestra de asfalto modificado identificada como 310-n en función de la frecuencia y de la temperatura. ....	127
<b>Figura 3.17</b> Efecto de la multiplicación de la frecuencia por el factor de transposición en la curva del módulo viscoso de la muestra 310-n a 58°C. ....	128
<b>Figura 3.18</b> Curva maestra de $G''$ para la muestra 310-n, con una temperatura de referencia de 52°C. ....	131
<b>Figura 3.19</b> Curvas maestras de $G^*$ para el asfalto modificado al 3% ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ). ....	132
<b>Figura 3.20</b> Curvas maestras de $G^*$ para el asfalto modificado al 4% ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ). ....	132
<b>Figura 3.21</b> Curvas maestras de $G^*$ para el asfalto modificado al 6% ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ). ....	133
<b>Figura 3.22</b> Gráfica de las curvas maestras del módulo elástico $G'$ de las muestras de asfalto modificado con nanocomposito SEBS/C15A de relación 100/10 ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ). ....	135
<b>Figura 3.23</b> Gráfica de las curvas maestras del módulo viscoso $G''$ de las muestras de asfalto modificado con nanocomposito SEBS/C15A de relación 100/10 ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ). ....	136
<b>Figura 3.24</b> Gráfica de las curvas maestras del ángulo de fase $\delta$ de las muestras de asfalto modificado con nanocomposito de SEBS/C15A de relación 100/10 ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ). ....	136
<b>Figura 3.25</b> Micrografías de fluorescencia de asfalto modificado con 3%: (a) 100/10, proceso 2, (b) 100/10, proceso 3, (c) 100/30, proceso 2 y (d) 100/30, proceso 3. Aumento: 20x. ....	141
<b>Figura 3.26</b> Micrografías de fluorescencia de asfalto modificado con 4%: (a) 100/10, proceso 2, (b) 100/10, proceso 3, (c) 100/30, proceso 2 y (d) 100/30, proceso 3. Aumento: 20x. ....	142
<b>Figura 3.27</b> Micrografías de fluorescencia de asfalto modificado con 6%: (a) 100/10, proceso 2, (b) 100/10, proceso 3, (c) 100/30, proceso 2 y (d) 100/30, proceso 3. Aumento: 20x. ....	143

---

## Índice de Tablas

---

<b>Tabla 2.1</b> Características de calidad para asfaltos de diversos grados según la SCT .....	56
<b>Tabla 2.2</b> Propiedades del asfalto virgen AC-20 utilizado en el proyecto de investigación .....	57
<b>Tabla 2.3</b> Características del polímero utilizado en el proyecto de investigación .....	58
<b>Tabla 2.4</b> Comparación de algunas arcillas montmorillonitas comerciales .....	59
<b>Tabla 2.5</b> Matriz experimental de muestras de asfalto modificado .....	75
<b>Tabla 3.1</b> Datos y resultados de los cálculos para la preparación de los compositos SEBS/C15A .....	78
<b>Tabla 3.2</b> Índice de modificación de la viscosidad rotacional a 135°C de todas las mezclas de asfalto modificado con base en la viscosidad del asfalto puro .....	93
<b>Tabla 3.3</b> Valores de temperatura de reblandecimiento (Treb) de las muestras de asfalto modificado e índices de modificación con respecto al asfalto virgen .....	96
<b>Tabla 3.4</b> Valores de penetración de las muestras de asfalto modificado, evaluada a 25°C durante 5 s con una masa de 100g. Se adjunta también el índice de modificación con respecto al asfalto virgen .....	99
<b>Tabla 3.5</b> Valores del índice de penetración de las muestras de asfalto calculadas con base en los resultados de las pruebas de temperatura de reblandecimiento y penetración mediante la ecuación 2.2 .....	103
<b>Tabla 3.6</b> Estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas de asfalto modificado con SEBS (sin C15A) .....	106
<b>Tabla 3.7</b> Estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas de asfalto modificado con nanocompositos SEBS/C15A (proceso 3) .....	110
<b>Tabla 3.8</b> Temperatura de falla de las muestras modificadas por medio de los procesos 2 y 3 .....	123
<b>Tabla 3.9</b> Factores de transposición propuestos a cada temperatura para transformar la gráfica de la figura 3.16 en una curva maestra.....	129

---

## Índice de Ecuaciones

---

(1.1) Índice de inestabilidad coloidal .....	33
(1.2) Ley de Hooke .....	50
(1.3) Ley de viscosidad de Newton .....	50
(1.4) Definición de módulo complejo .....	54
(1.5) Definición de módulo elástico .....	54
(1.6) Definición de módulo viscoso .....	54
(1.7) Definición de tangente del ángulo de fase.....	54
(2.1) Ley de Bragg.....	63
(2.2) Índice de penetración.....	69
(3.1) Fórmula para el cálculo de la fracción másica de C15A en el modificador de relación 100/10 ....	77
(3.2) Fórmula para el cálculo de la fracción másica de SEBS en los modificadores.....	77
(3.3) Fórmula para la determinación de la masa de C15A para la formulación de los modificadores compuestos.....	77
(3.4) Fórmula para la determinación de la masa de SEBS para la formulación de los modificadores compuestos.....	77
(3.5) Obtención del volumen de C15A en función a su masa y densidad .....	77
(3.6) Obtención del volumen de SEBS en función a su masa y densidad .....	77
(3.7) Cálculo del factor de llenado de la cámara de mezclado .....	77
(3.8) Fórmula para el cálculo de la fracción másica de C15A en el modificador de relación 100/30 ....	78
(3.9) Razón de cambio del torque de la cámara de mezclado respecto al tiempo.....	80
(3.10) Índice de modificación .....	92
(3.11) Ley de Stokes .....	107
(3.12) Densidad a la temperatura final en función del coeficiente de expansión térmica.....	107
(3.13) Ecuación Williams-Landel-Ferrel para el factor de transposición en curvas maestras.....	126
(3.14) Ecuación Williams-Landel-Ferrel presentada en el formato de la ecuación de una línea recta en su forma simétrica.....	129

## Resumen

---

Aproximadamente toda la producción mundial de asfalto se destina para la construcción de vías pavimentadas. El pavimento asfáltico se compone básicamente de dos constituyentes: un agregado de partículas minerales y un aglutinante asfáltico que une el agregado mineral y lo protege de la acción de agentes nocivos. Al principio de la construcción de caminos pavimentados, el asfalto convencional fue suficiente para cumplir con este propósito, pero a medida que el volumen del tráfico se incrementó y los problemas ambientales se intensificaron, los caminos preparados utilizando solo asfalto como aglutinante fueron perdiendo su integridad más prematuramente. Como consecuencia de ello, se han conducido investigaciones con el propósito de encontrar elementos modificadores del comportamiento del asfalto que promuevan su durabilidad, mejoren su desempeño en intervalos más amplios de condiciones climáticas, le confieran mayor resistencia mecánica y que reduzcan su susceptibilidad térmica.

En este estudio se prepararon compositos formados por un copolímero en bloque de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) y la nanoarcilla montmorillonita a diferentes proporciones másicas SEBS/nanoarcilla por medio de una técnica de mezclado en caliente. Los compositos se aplicaron en la obtención de mezclas de asfalto modificado con 3%, 4% y 6% en masa de aditivo. Se corroboró la pertinencia de las condiciones propuestas para la formación del composito por medio de la técnica de difracción de rayos X, cuyos resultados sugieren que la preparación presenta las características propias de un nanocomposito exfoliado, cuando el proceso de mezclado se realiza a una temperatura de 190°C.

La incorporación de los nanocompositos como agentes modificadores de asfalto condujo al aumento de todas las propiedades físicas, reológicas y de estabilidad que se evaluaron en las mezclas resultantes, con respecto a las características tanto del asfalto sin modificar, como del asfalto modificado solo con polímero. La viscosidad y la temperatura de reblandecimiento se incrementaron lo cual se interpreta como una mejoría en el efecto de resistencia del asfalto y de las propiedades del mismo a altas temperaturas. Adicionalmente, las muestras modificadas con nanocompositos demostraron ser más estables al almacenamiento que las modificadas solo con SEBS, lo cual confirma que la introducción de la nanoarcilla permite superar el problema de la separación de fases. En términos de características reológicas, las muestras en las cuales se introdujeron nanocompositos

alcanzaron los valores más altos de módulo complejo, lo cual indica que el asfalto modificado mediante este proceso tiene una naturaleza más elástica que el asfalto original. De igual forma, se obtuvieron excelentes temperaturas de falla, lo cual sustenta el hecho de que las mezclas tendrán mejor comportamiento a altas temperaturas.

La visión global de los resultados del proyecto permite concluir que esta propuesta de métodos y materiales es absolutamente funcional y efectiva, no solo por las mejoras incurridas sobre las propiedades del asfalto original, sino además porque al comparar estos resultados con los publicados en artículos de divulgación científica, se evidencia que las proporciones de los aumentos de las propiedades evaluadas, se encuentran al nivel o por encima de los resultados de investigaciones efectuadas por connotados científicos en este campo de estudio.

## Abstract

---

Almost all the worldwide production of asphalt is destined for road pavement construction. Two constituents compose concrete asphalt: an asphalt binder and an aggregate of mineral particles. The function of the asphalt is to bend the mineral aggregate while protecting it from water and other harmful agents, thus the properties and nature of this binder are closely related to the pavement performance. Initially pure conventional asphalt was good enough for this purpose, but more recently as the traffic load increased and the environmental factors worsened, road pavements prepared just with pure asphalt became useless more rapidly than before. Consequently there were conducted some studies aiming to find elements to modify the asphalt behavior in order to promote its durability, to improve its performance in a wider interval of weather conditions and to give it better mechanical resistance. Polymers were extensively used as modifiers because they are capable of transferring their properties to the asphalt, for example it was observed a greater rutting, fatigue and cracking resistance on the polymer-modified binders, as well as an important reduction of its thermal susceptibility.

Styrene-ethylene-butylene-styrene (SEBS) block copolymer and montmorillonite nanoclay composites were prepared through a melt mixing technique at different SEBS/nanoclay mass ratios for asphalt modification. Asphalt binder blends with 3%, 4% and 6% of SEBS/nanoclay modifier were obtained by means of a high shear mixer. Then, there were performed analyses by X-ray diffraction in order to determine if the conditions employed to prepare the nanocomposites were appropriate. This technique also revealed that when prepared at 190°C, nanocomposites showed an exfoliated dispersion pattern.

The asphalt binder's modification process using nanocomposites resulted in a great enhancement of its physical and rheological properties, as well as in an improvement of its storage stability, regarding both the original binder and the one modified just by SEBS. The viscosity and softening temperature of modified binder raised up, implying that its high-temperature properties and thermal resistance increased. In addition, nanocomposite-modified binder proved to be more storage-stable than that modified exclusively by SEBS. This find confirmed that nanoclay is actually lowering the phase segregation problem that had place when modification was performed using just polymers. Asphalt showed a better rheological behavior when nanocomposites were used as modifying agents. This condition, evidenced by greater values of complex modulus, means that the binder's elastic nature increased. It was

also demonstrated that the failure temperature was adequate for all samples, ratifying that high-temperature properties of asphalt were certainly enhanced.

The general balance of the project reinforces the conclusion that the experimental methods proposed through this research are functional and efficient. This conclusion was drawn not only because of the improved properties of the resulting asphalt, but also because when they were compared with data available on scientific research papers, it was clear that they are at least as good as the results of studies conducted by some of the most prestigious researchers on the field of the asphalt modification technology.

---

## Introducción

---

Casi la totalidad del asfalto producido, aproximadamente un 95% de este, encuentra su aplicación final en la construcción de pavimentos (Didier, 2009). Para fines prácticos, el concreto asfáltico, que es el material con el cual se construyen las vías pavimentadas de tránsito, presenta dos constituyentes elementales: el asfalto y un agregado de partículas minerales conformado por rocas de granito sometidas a diferentes procesos de reducción de tamaño (Paul y col., 2003). La utilidad del asfalto dentro de la constitución del pavimento es la de fungir como un agente que cohesione el agregado de partículas minerales con las que se preparan las carpetas de pavimentación; al revestir el agregado mineral y unir dichas partículas se favorece la generación de una mezcla densa e impermeable al agua, lo cual es altamente deseable en los pavimentos carreteros. La calidad de servicio de esta mezcla de asfalto se ve afectada tanto por las características de cada uno de los materiales individuales presentes en la mezcla de concreto, como por sus interacciones en el sistema considerado como un todo.

Cuando se comenzaron a construir caminos pavimentados en un primer intento por modernizar las vías de comunicación entre distintos asentamientos humanos, y mientras las circunstancias así lo permitieron, el asfalto puro convencional fue utilizado satisfactoriamente cubriendo el rol de aglutinante en los sistemas viales pavimentados; pero más tarde, las propiedades de los pavimentos construidos de esta forma resultaron inconvenientes debido a que de forma paralela al incremento del volumen de tránsito, se hizo evidente la necesidad de dar mantenimiento a las carreteras que se deterioraban con mayor rapidez en intervalos más cortos de tiempo.

Por lo tanto, para solventar esta impráctica secuencia de mantenimiento y evitar así accidentes mayores, e incluso en un intento de contrarrestar los efectos perjudiciales que ciertos factores ambientales pueden ejercer sobre el servicio de las carreteras, se han llevado a cabo algunas investigaciones con el objetivo de encontrar elementos

modificadores del asfalto convencional que mejoren el rendimiento del concreto, que susciten su larga durabilidad, que le induzcan a presentar un óptimo desempeño en intervalos más amplios de condiciones ambientales y que le confirieran características mecánicas adecuadas para cumplir con el propósito para el cual se destina. En este sentido, el problema de investigación que se abordó en este proyecto surge como respuesta a la búsqueda de sistemas conformados por uno o varios materiales, que sean capaces de transferir sus características para mejorar las propiedades finales de una mezcla asfáltica que pueda ser utilizada como aglutinante en el concreto destinado a construir vialidades, por lo tanto, hay que tomar en cuenta el contexto en el que se han desarrollado recientemente los procesos de modificación de asfaltos.

En principio se introdujo la modificación del cemento asfáltico mediante el uso de polímeros, lo cual mostró mejoras importantes en el desempeño del aglutinante convencional, por ejemplo: mayor resistencia a la deformación y a la fatiga, disminución de la susceptibilidad térmica, así como una mayor resistencia a su desintegración. A pesar de que este tipo de modificación fue considerado como una gran innovación en la tecnología de la construcción de caminos, debido a las ventajas que aportó a las propiedades finales del producto modificado en comparación al asfalto original, existe una restricción muy importante al poner en marcha este proceso de modificación, ya que debe garantizarse la compatibilidad entre el polímero y el asfalto para minimizar el riesgo de la separación de fases de la mezcla asfalto-polímero y mantener así su estabilidad durante el periodo de almacenamiento.

Existen estudios recientes sobre la modificación de polímeros con arcillas minerales de escalas nanométricas, los cuales han revelado que las nanoarcillas pueden emplearse como agente para mejorar las propiedades físicas o mecánicas del polímero o bien como relleno para reducir la cantidad utilizada del mismo. Las nanoarcillas presentan propiedades muy especiales precisamente debido a sus dimensiones del orden nanométrico. A pesar de que hay muchos materiales que se han empleado como modificadores de asfalto, los cuales incluyen varias resinas,

hules, polímeros, azufre, complejos metálicos, fibras y otros agentes químicos, en años recientes la nanotecnología ha alcanzado el campo de la modificación de asfaltos con varios tipos de nanomateriales y se han observado resultados que muestran una mejora significativa en las propiedades fundamentales del material e incluso se han logrado superar los resultados obtenidos con los métodos clásicos de modificación. Los estudios han conducido a observar propiedades de estabilidad térmica, pero más importante aún, se ha revelado el potencial de las nanoarcillas para conseguir la estabilidad que la modificación de asfalto con polímeros no había sido capaz de alcanzar.

En el presente proyecto de investigación se obtuvieron mezclas de asfalto modificado con el copolímero estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS) además de la nanoarcilla Cloisite® 15A, la cual pertenece a la familia de las montmorillonitas modificadas. Esta combinación de material polimérico y arcilla jamás ha sido reportada en investigaciones previas a pesar de que tanto el SEBS como la montmorillonita modificada, sí han sido utilizados exitosamente de forma independiente (solos o integrados con otros materiales) en la preparación de mezclas de asfalto modificado por métodos similares al propuesto en esta tesis. Como se discutirá con más detalle en el capítulo III de este trabajo, por medio de este estudio se pretende evaluar la pertinencia de utilizar estos dos materiales como elementos modificadores, toda vez que en las investigaciones donde se han analizado por separado, se han encontrado características altamente deseables que pueden ser cedidas al asfalto.

Además de probar esta nueva propuesta de elementos modificadores, se trabajó con la finalidad de manipular otras variables del desarrollo experimental, sobre todo aquellas relacionadas con las cantidades proporcionales de polímero y nanoarcilla que se emplearon para modificar el asfalto, pues de acuerdo con la revisión bibliográfica, se ha visto que pequeños cambios en las cantidades relativas de modificador en la mezcla total, pueden generar cambios sustanciales en las propiedades globales del material modificado.

La evaluación, tanto de la eficacia de los materiales planteados como de las proporciones de modificador sugeridas, se pudo realizar por medio de la determinación de las propiedades físicas convencionales del producto modificado, entre las que se encuentran: viscosidad rotacional, temperatura de reblandecimiento y penetración; así como la caracterización reológica del material y la determinación de la estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas por medio de la prueba de separación de fases. El análisis e interpretación de esta información, junto con la aportada por otras pruebas de apoyo, se puede consultar en la sección correspondiente a los resultados y discusión del presente documento.

Finalmente, se espera que las conclusiones emanadas de esta tesis sirvan como precedente para que aquéllos que se dedican a la aplicación de la ciencia de los materiales en el campo de la tecnología de caminos, encuentren un respaldo científico para fundamentar nuevas formas de hacer más eficiente el trabajo en materia vial.

---

# **CAPÍTULO 1 . MARCO TEÓRICO**

---

## 1.1 Antecedentes

La propuesta innovadora de este proyecto radica en el hecho de emplear dos materiales que de forma separada se han probado como eficaces en la modificación de asfaltos, pero cuya sinergia no ha sido experimentada por ningún grupo de investigación hasta el momento. Tradicionalmente los polímeros más ampliamente utilizados para la modificación de asfaltos han sido el polietileno (PE), el vinil acetato de etileno (EVA) y algunos copolímeros de estireno y butadieno, siendo el copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) el de mayor aplicación para este fin. En cuanto al uso de arcillas, la clave radica en encontrar un agente dispersante que sea compatible tanto con el polímero como con la base de asfalto con la cual se mezcla, o bien, un procedimiento asertivo en el propósito de conseguir una completa distribución del modificador en la matriz asfáltica; aun con ello, las nanoarcillas ocupan una posición preponderante en la modificación de asfalto, siendo las montmorillonitas orgánicamente modificadas con sus correspondientes estructuras laminadas, las más extensamente empleadas en estudios de este campo y con las cuales se han logrado resultados muy importantes. A continuación se presentan algunos de los antecedentes más sobresalientes que han servido como modelo para contrastar los resultados obtenidos en este proyecto.

Fang y col. (2013) estructuraron un compendio de nanomateriales aplicados a la modificación de asfalto. En este sumario de varias investigaciones se resalta que los nanomateriales se han empleado como modificadores porque su presencia en mezclas imparte propiedades especiales al producto final. En este trabajo se menciona que algunas de las propiedades más recurrentes que se buscan mejorar del asfalto convencional son sus características de adhesión, sensibilidad a la temperatura, propiedades respecto a la fricción, resistencia a la oxidación, resistencia al envejecimiento y aumento de su durabilidad. En el compendio se citan algunas de las combinaciones de materiales utilizadas por diversos investigadores de este campo, entre los cuales destacan:

- Yu y Wu quienes usaron SBS y silicatos nanométricos.
- Ye, Chen, Ma y col., quienes modificaron asfalto con nanopartículas de dióxido de silicio, dióxido de titanio y carbonato de calcio en combinación con SBS.
- Ouyang y col., reportan trabajos de modificación de asfalto para mejorar la estabilidad térmica de este, utilizando en diferentes proyectos de investigación, polietileno de baja densidad, y caolinita junto con SBS o SEBS.
- Galooyak y col., y Jahromi y Khodaii, estudiaron la influencia de montmorillonita y otras nanoarcillas en las propiedades reológicas de asfalto modificado con SBS.
- Kebritchi y col., prepararon un compuesto de polímero con carbonato de calcio y después, este fue utilizado como modificador de asfalto.
- Sureshkumar y col., utilizaron polímero EVA y un material nano-laminado para modificar el asfalto.
- Zare-Shahabadi y col., utilizaron bentonita natural y orgánicamente modificada para modificar asfalto.

Además del resumen de investigaciones relativas a la modificación de asfaltos preparado por Fang y col., existen en la literatura de divulgación científica algunas investigaciones que por su cercanía a los materiales y métodos que se utilizaron en el presente proyecto, conviene citar como antecedentes del problema de investigación planteado:

Djaffar y col. (2013) estudiaron la modificación de asfalto con SEBS en cuatro diferentes concentraciones. Sus resultados muestran que las mezclas son estables al almacenamiento si el contenido de polímero se mantenía bajo 5% en peso y también concluyeron que la inclusión del SEBS mejoró las propiedades reológicas del asfalto base al incrementar la respuesta elástica del mismo (reflejado en el aumento del módulo complejo y disminución del ángulo de fase) a bajas temperaturas, y a altas temperaturas el aumento del punto de reblandecimiento mostró mejoras sustanciales.

Pamplona y col. (2012) indagaron el efecto de las arcillas montmorillonita y vermiculita orgánicamente modificadas, en aglutinante asfáltico modificado con SBS. Reportaron resultados que evidencian un incremento en la resistencia a las deformaciones permanentes y un comportamiento reológico comparable al del asfalto modificado solo con polímero, lo cual implica una potencial reducción de costo al poder reemplazar cierta cantidad de polímero con nanoarcilla. A modo de conclusión, aseveran que la vermiculita modificada tiene mayor alcance para mejorar la homogeneidad y la estabilidad de almacenamiento de la mezcla asfalto-polímero.

Golestani y col. (2012) estudiaron los efectos de una nanoarcilla montmorillonita en la preparación de asfalto modificado con SBS de dos grados: lineal y ramificado. Los resultados conducen a determinar que la nanoarcilla mejora las propiedades físicas, el comportamiento reológico y la estabilidad al almacenamiento de los asfaltos modificados, mientras que la naturaleza lineal o ramificada del polímero contribuye a la formación de una estructura exfoliada o intercalada, respectivamente, del nanocompuesto generado.

Lai y col. (2008) prepararon nanocompositos a partir de copolímero en bloque SEBS y montmorillonita Cloisite® 20A por medio de la técnica de mezclado en caliente. Utilizaron además varias concentraciones de dos agentes compatibilizantes en base a anhídrido maleico cuya incorporación se realizó con la finalidad de mejorar la dispersión de la nanoarcilla dentro del composito. Realizaron pruebas tensiles para determinar el efecto del agente compatibilizante y descubrieron que al mantener fija la concentración de este agente, a medida que aumenta el contenido de arcilla, se mejoran las propiedades mecánicas evaluadas.

Mouillet y col. (2008) establecieron que las mezclas asfálticas adicionadas con polímeros como el EVA manifiestan una menor compatibilidad en asfaltos envejecidos, mientras que el SBS es más compatible con asfaltos de este tipo. Mediante estudios por espectroscopía infrarroja, explicaron cómo la oxidación y la modificación

estructural del asfalto después del envejecimiento permiten una modificación más o menos importante de la mezcla con base en su composición original.

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

Jiaying y col. (2007) comprobaron que al modificar el asfalto con una arcilla montmorillonita modificada con un catión orgánico se obtiene una estructura exfoliada en la mezcla cuyo efecto ayuda a mejorar la estabilidad en el almacenaje a altas temperaturas.

Polacco y col. (2006) realizaron mezclas de asfalto con copolímero SEBS a varias concentraciones de este. A pesar de que estos componentes son naturalmente incompatibles, sus resultados demuestran que cuando el contenido de polímero en la mezcla se mantenía por debajo del 4% en peso, se podían obtener mezclas con buena estabilidad al almacenamiento. Otro de los puntos investigados por estos autores es el impacto ocasionado por la adición de SEBS en las propiedades viscoelásticas del asfalto. En el caso de concentraciones bajas del polímero, se encontró que el SEBS actuaba de forma similar a un agente de relleno y por tanto no demeritaba significativamente el comportamiento viscoelástico del asfalto base, no obstante, a concentraciones más altas, se provoca que el material se torne inestable, al tiempo que se favorece la tendencia de separación de fases cuando se almacena a alta temperatura sin agitación.

Ouyang y col. (2006) modificaron asfalto con copolímero SEBS y arcilla caolinita. Encontraron que la relación SEBS/caolinita en la mezcla produce un efecto muy importante en el comportamiento del asfalto almacenado a altas temperaturas y determinaron que los asfaltos modificados eran más estables cuando la relación SEBS/caolinita estaba próxima a 100/50. Basados en su estudio, concluyen que la

caolinita puede mejorar drásticamente la compatibilidad entre el SEBS y el asfalto base cuando el polímero y la arcilla se mezclan previamente a ser incorporados a la matriz asfáltica. Esta investigación presenta el enfoque más similar a aquél con el que se trabajó en este proyecto de tesis, pues involucra tanto SEBS como una arcilla, pero esta última sin tratamiento, y por ende, sin las propiedades que se esperan explotar en una nanoarcilla.

Los resultados publicados por estos Ouyang y col. (2006), que incluyen temperatura de reblandecimiento, temperatura de falla, propiedades de almacenamiento a altas temperaturas y caracterización reológica, entre otros, se revisan ampliamente en la sección de resultados y discusión como base comparativa para interpretar los resultados obtenidos. Tanto por el volumen de investigaciones publicadas en revistas de divulgación científica relacionadas con el tema de la modificación de asfalto, como por que sus hallazgos se encuentran citados como referencia en la mayoría de los artículos consultados en la revisión bibliográfica de este proyecto, se reconoce a Ouyang y sus colaboradores como un grupo de trabajo con autoridad en la materia concerniente a esta línea de investigación.

Ouyang y col. (2005) en este otro artículo señalan que prepararon mezclas SBS/caolinita que demostraron mejorar exitosamente la estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas del asfalto modificado en comparación del modificado exclusivamente con polímero. Encontraron que la relación de SBS respecto a la arcilla tuvo un efecto muy significativo en la estabilidad al almacenamiento, mientras que el contenido de la arcilla presentó menor influencia en las propiedades mecánicas del asfalto.

Salazar-Cruz (2010) en su tesis de maestría utilizó un copolímero SBS de estructura radial y una montmorillonita tratada por medio de la intercalación de un hidroxiloligómero de aluminio para modificar asfalto AC-20. De acuerdo con los resultados de las pruebas de caracterización de las mezclas finales, observó incrementos muy considerables en propiedades cruciales del asfalto, como la

viscosidad, el punto de reblandecimiento y la temperatura de falla determinada a partir del estudio reológico del material. Debido a los buenos resultados obtenidos en dicha tesis, se deduce la eficacia del tratamiento que aplicó para la modificación de la montmorillonita natural con el catión metálico de aluminio. Además se concluyó que al utilizar una proporción de 5% en peso del polímero y concentraciones bajas de la arcilla (1 y 3% en peso) los materiales estudiados en la mezcla mostraban mayor afinidad, pues a mayores concentraciones de la arcilla, existía sedimentación del material, lo cual fue constatado por medio de difracción de rayos X y mediante el análisis morfológico de las muestras a través de microscopía fluorescente.

## **1.2 Generalidades del asfalto**

### **1.2.1 Características generales del asfalto**

La ASTM (American Society for Testing and Materials) define al asfalto como un material de color café oscuro a negro, en el cual los constituyentes predominantes reciben el nombre de bitúmenes; este material puede encontrarse formado naturalmente o bien se puede obtener por medio del procesamiento del petróleo. A su vez, el término bitumen es definido también por la ASTM como una clase de sustancias de aspecto obscuro, obtenidas de manera natural o manufacturada, compuestas principalmente por hidrocarburos de elevado peso molecular; algunas sustancias bituminosas típicas son el asfalto, la brea, el alquitrán y las asfaltitas; todas estas sustancias bituminosas se diferencian entre sí principalmente de acuerdo con el método por el cual se producen, aunque por lo regular en todos los casos se ve involucrado un proceso de destilación de aceites u otros materiales orgánicos.

Una de las fuentes más importantes de asfalto natural es la Isla Trinidad cerca de la costa noreste de Venezuela en donde existen grandes reservas naturales de este material (asfalto del Lago Trinidad). En esta región existen varios yacimientos, entre los que sobresale un depósito de asfalto de composición uniforme que ocupa una

superficie de aproximadamente 0.4 km<sup>2</sup> que se encuentra a una profundidad de 87 metros, siendo este el depósito natural de asfalto de mayor tamaño e importancia comercial. La primera aplicación de la que se tiene registro sobre asfalto utilizado en la pavimentación de caminos es precisamente la del asfalto proveniente de esta isla, que fue utilizado en Estados Unidos en el año de 1874. A principios del siglo XX también se exportaba a los Estados Unidos asfalto natural venezolano obtenido de otro depósito, el Lago Bermúdez, el cual se usó para aplicaciones de pavimentación e impermeabilización, sin embargo, el asfalto de este depósito se agotó en la década de los años cuarenta.

Otro suministro natural de asfalto son las denominadas “rocas asfálticas” que están conformadas por minerales como la arenisca o la piedra caliza que contienen de 5% a 25% de asfalto. Las rocas asfálticas pueden encontrarse en yacimientos en los estados de Texas, Alabama, Oklahoma, Colorado, California y Kentucky en los Estados Unidos, mientras que en Europa algunos depósitos ampliamente explotados se ubican en Seyssel, Francia; Ragusa, Italia; Val-de-Travers, Suiza y Vorwohle, Alemania. (Kirk-Othmer, 2006)

Hasta la época correspondiente a los primeros años del siglo XX, el asfalto que más se utilizaba era el formado naturalmente, pero a partir de entonces la principal forma de obtención de asfalto fue y sigue siendo la refinación de petróleo. En este sentido, resulta conveniente describir someramente las características principales de esta fuente no renovable de energía, pues pese a los grandes esfuerzos emprendidos para disminuir su uso y evitar las nocivas consecuencias que son provocadas por su explotación, hoy en día sigue siendo una de las sustancias más preciadas en el mundo debido a su inestimable valor no solo en el ámbito de la generación de energía, sino también porque a partir de él se obtienen productos derivados de alto interés industrial.

El petróleo es un producto natural localizado a grandes profundidades de la corteza terrestre; es una compleja mezcla de un importante número de hidrocarburos que por el método de destilación fraccionada es susceptible de ser dividida en pequeños

grupos de compuestos aprovechando sus diferentes volatilidades. La composición química del petróleo varía de acuerdo con la localización del yacimiento de donde provenga y de la antigüedad del mismo, pero el promedio establecido es de 83% a 86% de carbono y entre el 11% y 13% de hidrógeno; mientras mayor sea el contenido de carbono respecto al de hidrógeno, el crudo contiene mayor cantidad de productos pesados. Se han estudiado diferentes crudos que demuestran que entre más antiguos sean, es más factible que presenten mayor proporción de hidrocarburos gaseosos y sólidos que líquidos dentro de su composición (Marín, 2004).

El asfalto es un componente natural del petróleo. Para obtenerlo, el crudo se somete a destilación por medio de la cual se separan sus diversas fracciones y se recupera, entre otras sustancias, el asfalto. En la figura 1.1 se despliega un diagrama general sobre la obtención del asfalto a partir del petróleo crudo (Petroperú: Diagrama de flujo para asfaltos de petróleo).

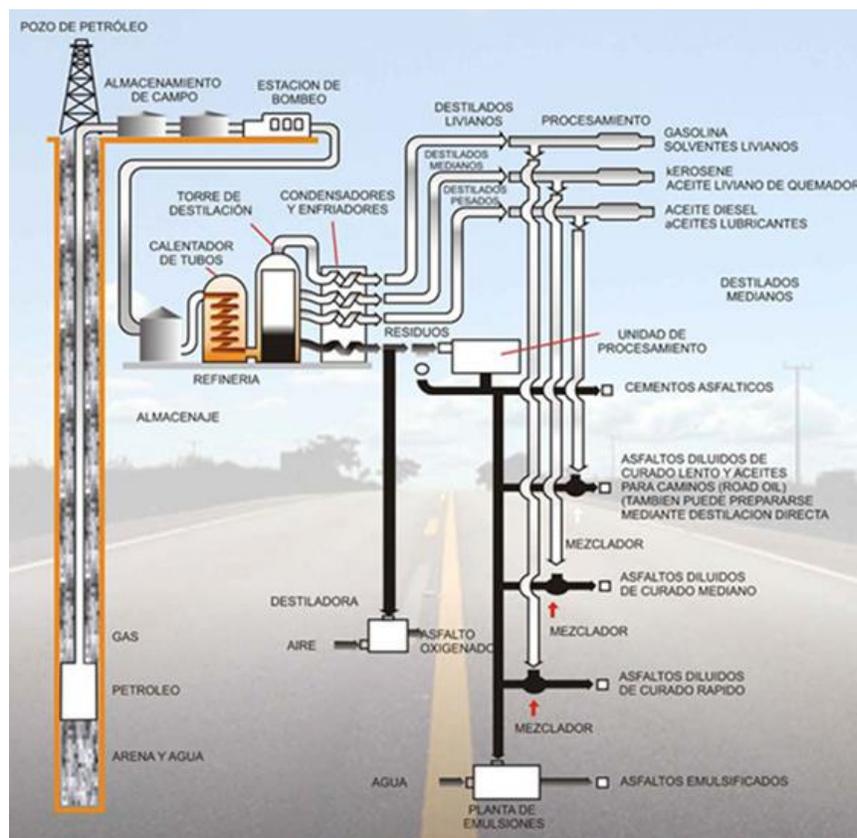


Figura 1.1 Esquema general del fraccionamiento del petróleo crudo (Petroperú).

El asfalto ha recibido su denominación por su apariencia física y por su consistencia. La palabra "asfalto" deriva del término acadio: "*assphaltu*" o "*sphallo*" que significa: resquebrajar, dividir, partir. Los griegos le asignaron el significado de: firme, estable, seguro, por sus más antiguos usos; del griego pasó al latín, luego a Francia con el término "*asphalte*" y al inglés con el término "*asphalt*" para llegar finalmente a su concepto castellano "asfalto". El betún asfáltico, ligante asfáltico, aglutinante asfáltico o sencillamente asfalto, ha encontrado aplicación desde la antigüedad; algunas de las piezas más arcaicas fabricadas en un material denominado "*mastic de bitumen*" se encuentran en el museo de Louvre, provenientes de la zona donde hoy se encuentra Irán y se estima datan de 2500 años antes de nuestra era; la similitud de la composición de fragmentos provenientes de la zona del Mar Muerto con el hallazgo de piezas próximas a El Cairo, Egipto que datan de unos 5000 años, permiten pensar en la existencia de una relación comercial entre ambas zonas desde entonces (Subiaga, 2011). Hay evidencia de que los egipcios usaban asfalto para la momificación de cuerpos humanos, de hecho la palabra "momia" se piensa que deriva del término "*mumia*" que era el vocablo con el que se refería al asfalto proveniente de la región de Judea.

El asfalto tiene un rol predominante y creciente en varios sectores debido a sus características y sobre todo por su bajo costo, ya que este es en realidad un producto de residuo que queda tras la refinación del petróleo. Las principales áreas de aplicación del asfalto son: la construcción de carreteras, la preparación de rellenos para juntas de dilatación y su uso en diversas estructuras de impermeabilización por sus excelentes propiedades viscoelásticas; desafortunadamente presenta un comportamiento completamente líquido a altas temperaturas y muy quebradizo a las bajas, lo que suele limitar su rendimiento en las aplicaciones finales a las cuales se consigna; siendo la aplicación vial aquella en donde por lo regular resultan más graves los perjuicios debido a esta clase de inconvenientes.

Gran parte de la complejidad del asfalto radica en que es un líquido termoplástico que se comporta como un sólido elástico a bajas temperaturas o cuando se le aplica

rápidamente alguna carga; por otro lado, cuando se somete a altas temperaturas o a la aplicación lenta de cargas, tiende a comportarse como un líquido viscoso. Esta clásica dicotomía que se presenta también en otros materiales viscoelásticos, revela la necesidad de trabajar en el mejoramiento del desempeño del asfalto para minimizar la posibilidad de que se generen grietas por los esfuerzos que soporta a bajas temperaturas, y a las deformaciones plásticas que tienen lugar a altas temperaturas (Wardlaw, 1992).

Por tanto, el asfalto es un material complejo que debe cumplir un doble rol en las mezclas en las que interviene; debe impartirles propiedades viscoelásticas y unir en forma durable al resto de los componentes. Estas importantes propiedades aún en la actualidad pueden definirse con buena aproximación haciendo uso de técnicas de caracterización apropiadas. En la construcción de carpetas asfálticas, el ligante debe ser lo suficientemente fluido a altas temperaturas para ser bombeado y mezclado con los agregados (material pétreo que forma el cuerpo de la carpeta de pavimentación); pero también debe ser adecuadamente rígido a temperatura ambiente para resistir la deformación debida al tránsito carretero; no obstante, tampoco debe serlo demasiado de forma tal que se evite el agrietamiento a bajas temperaturas. En consecuencia, las propiedades reológicas de los aglutinantes asfálticos son de gran importancia porque están directamente relacionadas con su desempeño en el campo.

A pesar de que aproximadamente los mil trescientos tipos de crudos conocidos se usan para obtener asfaltos, no todos producen asfaltos iguales en cuanto a su calidad y solamente cerca de un 10% de esos asfaltos se utilizan con la finalidad de aplicarse para usos viales con un rendimiento del 3%. Para mejorar esas características es necesario agregar aditivos que modifiquen sus propiedades, entre los cuales se cuentan polímeros, ácidos, rellenos y arcillas por mencionar algunos (Subiaga, 2011).

Para trabajar al respecto se han desarrollado asfaltos modificados con polímeros; estos han mostrado evidencia de una mejora sustancial en el rendimiento potencial de las carpetas asfálticas convencionales, al aumentar su resistencia a la deformación y

a la fatiga, acompañado por el detrimento de la clásica vulnerabilidad inducida por efectos térmicos. El eje focal en el desarrollo de investigación en este sentido, debe ser que se garantice minimizar el riesgo de que exista separación de fases en el asfalto modificado. En este contexto, el copolímero SBS debido a su naturaleza, se ha usado como agente modificador de asfalto, mientras que para superar el problema de la separación de fases se ha encontrado que la introducción de arcillas minerales mejora las propiedades del polímero y en general, estabiliza el asfalto modificado.

El objetivo que se persigue tras la modificación de asfaltos con polímeros, es contar con ligantes más viscosos a temperaturas elevadas, para reducir las deformaciones permanentes de las mezclas que componen las capas de rodamiento de las carreteras, es decir, aumentar su rigidez. Por otro lado se busca disminuir el fisuramiento por efecto térmico a bajas temperaturas y por fatiga, aumentando su elasticidad. Finalmente se espera contar con un ligante de mejores características adhesivas. Otras propiedades que se busca impulsar en el asfalto modificado con respecto al asfalto convencional son (Tonda, 2004):

- Mayor intervalo de plasticidad y mejora de la respuesta elástica.
- Mayor cohesión.
- Mayor resistencia a la acción del agua y al envejecimiento.

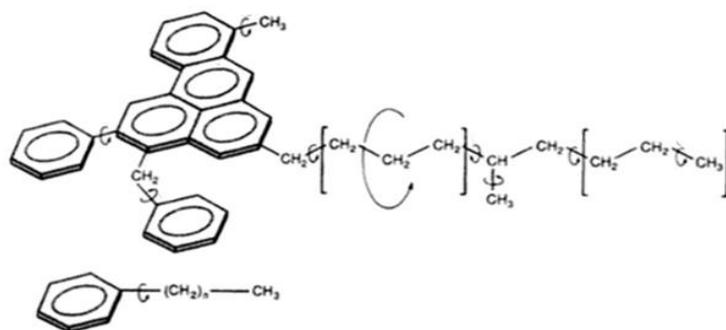
Las propiedades que los modificadores imparten dependen de los siguientes factores:

- Tipo y composición del polímero incorporado.
- Característica y estructura coloidal del asfalto base.
- Proporción relativa de asfalto y polímero.

### **1.2.2 Composición física y química del asfalto**

Como se advirtió anteriormente, el asfalto es un compuesto sumamente complejo cuya composición química es bastante variable dependiendo de su fuente de origen.

A pesar de que existen modelos de “moléculas asfálticas promedio” como la que se muestra en la figura 1.2, y que de forma convencional se acepta que en una “molécula asfáltica promedio” existen aproximadamente un 70% de carbonos alifáticos y un 30% de carbonos aromáticos, la realidad es que en la práctica la composición de muchos asfaltos diferirá considerablemente del modelo simplificado de una “molécula asfáltica promedio”. Por ejemplo, en el arreglo mostrado en la figura 1.2 no se consideran heteroátomos y aunque si bien es cierto que su presencia es mínima, no se puede obviar el hecho de que el contenido de ciertos heteroátomos es importante para entender las propiedades químicas y físicas de cada asfalto en particular (Usmani, 1997).



**Figura 1.2** Representación de una "molécula asfáltica promedio".

Algunos de los heteroátomos que suelen encontrarse con frecuencia en la constitución de los asfaltos son: azufre, oxígeno, nitrógeno y pequeñas cantidades de elementos metálicos como vanadio, níquel, hierro, calcio o magnesio. Por ejemplo, la presencia de heteroátomos como el oxígeno y el nitrógeno, aunado al contenido de anillos aromáticos, contribuye significativamente a conferir polaridad a las moléculas constituyentes, produciendo una mayor asociación de fuerzas que ejercen su influencia sobre las propiedades físicas de los asfaltos.

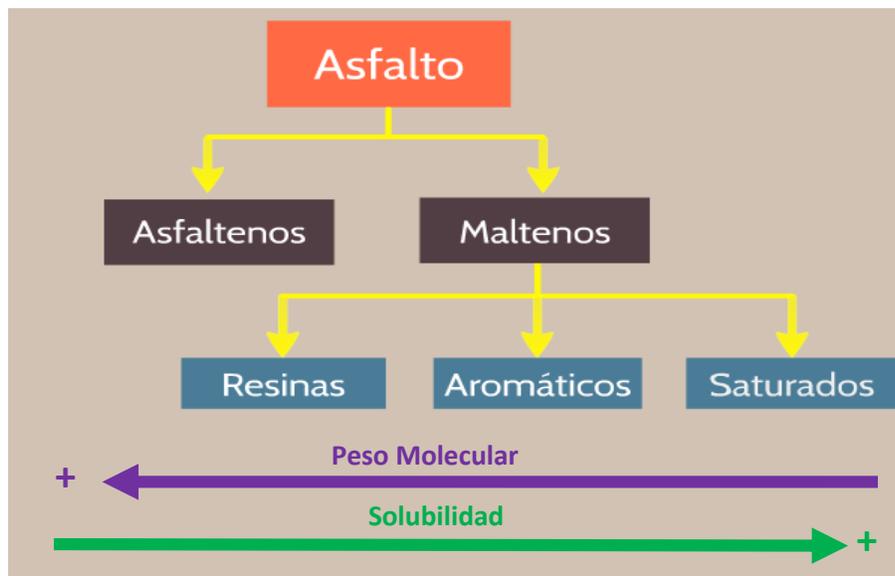
De forma técnica, el asfalto suele definirse como la fracción del petróleo que se destila por encima de 535°C, y que está integrado por componentes químicos de pesos moleculares elevados. El asfalto presenta una peculiar naturaleza viscoelástica que puede explicarse desde un punto de vista molecular. Los enlaces químicos que mantienen unidas a las moléculas que integran la estructura del asfalto son

relativamente débiles y fáciles de romper, ya sea mediante la aplicación de calor o esfuerzo de corte. Sin embargo, cuando el material se enfría los enlaces vuelven a formarse y la estructura química se recupera, mas no necesariamente igual que antes del calentamiento.

Como se mencionó anteriormente no existe una descripción absolutamente precisa sobre los compuestos que integran el asfalto. No obstante, se ha determinado una clasificación general sobre sus principales grupos de compuestos, entre los cuales pueden diferenciarse dos clases principales: los asfaltenos y los maltenos. El criterio para definir esta división es la solubilidad de ciertos compuestos presentes en el asfalto en un solvente saturado de bajo peso molecular como el n-heptano; los asfaltenos son el grupo de compuestos insolubles mientras que los maltenos representan la fracción soluble.

Los asfaltenos son compuestos de estructuras complejas aromáticas que contienen además del carbono, otros elementos químicos tales como nitrógeno, azufre y oxígeno. De forma general se reconoce que son compuestos polares, de pesos moleculares muy elevados del orden de 1000 a 100,000 uma y su proporción en el asfalto fluctúa entre el 5% y 25% en peso. Por su parte, el grupo de compuestos relativamente más ligeros que se encuentra en el asfalto son los maltenos. Éstos a su vez suelen subdividirse dentro de tres categorías de compuestos: las resinas o polares, los nafteno-aromáticos y los saturados. Las resinas o compuestos polares son materiales muy adhesivos que actúan como dispersantes o peptizantes de los asfaltenos debido a su naturaleza altamente polar. Esta fracción de compuestos presenta pesos moleculares del orden de 500 a 50,000 uma aproximadamente. Los nafteno-aromáticos son compuestos cuyos pesos moleculares oscilan entre 300 y 20,000 uma; son en general no polares y fungen especialmente como disolventes de otras cadenas hidrocarbonadas de peso molecular más elevado; estos compuestos constituyen entre el 40% y 65% de la totalidad del asfalto. Finalmente, la fracción de componentes saturados está constituida por compuestos olefínicos no polares conformados por hidrocarburos alifáticos lineales o con cadenas laterales alifáticas y

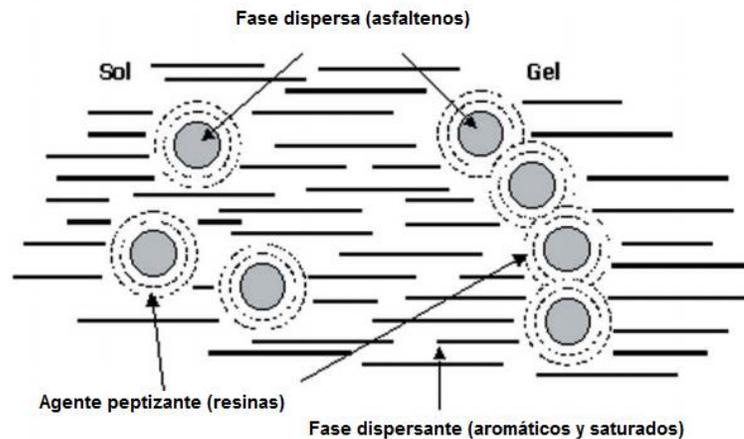
aromáticas. Este es el grupo de compuestos más ligero presente en el asfalto; su peso molecular fluctúa entre 300 y 1500 uma y representan una proporción que se encuentra aproximadamente entre el 5% y 20% del peso total del asfalto (Jahromi, 2009). En la figura 1.3 se esquematiza la clasificación de los grupos que conforman el asfalto y enseguida se describen las características principales de cada uno de ellos.



**Figura 1.3** Clasificación de los componentes del asfalto.

Los asfaltos han sido tradicionalmente descritos como sistemas coloidales formados por micelas de asfaltenos de alto peso molecular dispersas 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. Las resinas actúan como agentes peptizantes que favorecen la dispersión adecuada de las micelas de asfaltenos en el sistema coloidal. La presencia de la suficiente cantidad de resinas y aromáticos de acuerdo con el poder de solvatación hace que las micelas resultantes tengan una buena movilidad en el interior del asfalto (Figura 1.4). 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 (Salazar-Cruz, 2010).



**Figura 1.4** Estructura micelar del asfalto.

Hasta nuestros días, se han formulado varias maneras de caracterizar la estabilidad del estado coloidal de un asfalto a temperatura ordinaria, con base en el análisis químico de los grupos que lo conforman. Por ejemplo, se ha definido un índice de inestabilidad coloidal ( $I_c$ ) como la razón entre la suma de la cantidad de asfaltenos y agentes floculantes (aceites saturados) con respecto a la cantidad de compuestos peptizantes y solventes (resinas y aceites aromáticos, respectivamente) como se muestra en la ecuación 1.1 (Kirk-Othmer, 2006):

$$I_c = \frac{\text{asfaltenos} + \text{saturados}}{\text{resinas} + \text{aromáticos}} \dots\dots\dots(1.1)$$

La consistencia de las propiedades del asfalto y su dependencia con la temperatura está determinada por su contenido de asfaltenos y maltenos. La naturaleza de los cambios observados en la composición del asfalto durante su envejecimiento explica por qué la viscosidad y la temperatura de reblandecimiento aumentan y la penetración disminuye. Las principales causas de envejecimiento de un asfalto son la pérdida de compuestos volátiles, la oxidación de ciertas moléculas y la subsecuente formación de interacciones fuertes entre grupos que contienen oxígeno, así como la fotodegradación, que es la descomposición inducida por la luz ultravioleta.

Cuando el asfalto envejece, los puntos potencialmente activos de la molécula (como hidrógenos, grupos 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.

### **1.2.3 Propósito de la modificación de asfalto**

La tecnología de modificación del asfalto base a través del empleo de materiales de escalas nanométricas, se posiciona actualmente como una de las áreas más interesantes de investigación en el campo de la ingeniería de materiales sobre todo porque representa la fuerza detonante del crecimiento económico y del desarrollo de transportes y medios de comunicación. La puesta en marcha de proyectos de esta naturaleza tiene su fundamento más práctico en el hecho de que invariablemente la construcción de caminos, es un factor esencial y estratégico para el desarrollo económico y social de cualquier grupo humano moderno, pues con esta clase de obras, se logra establecer comunicación entre centros urbanos importantes e inducir el desarrollo económico de regiones geográficamente remotas. Reducir el costo y hacer más eficiente el desempeño de las obras de esta índole son preocupaciones constantes relativas al quehacer del hombre de ciencia, y es por esta razón que se esté en busca de materiales o técnicas de construcción vanguardistas que permitan disminuir el costo y aumentar las prestaciones finales de estas actividades.

Una vez referido el alcance social y económico que sustenta el desarrollo de tecnología en el área de la modificación de asfaltos, es ahora necesario describir desde una perspectiva técnica, las razones por las cuales se justifica el trabajo en esta

materia. En primera instancia, tal como se aludiera previamente, dada su compleja naturaleza física y química, el asfalto se caracteriza por variar su comportamiento según la temperatura a la que se encuentre; es por ello que a diversas temperaturas el asfalto presenta diferentes consistencias. Dicha propiedad, denominada susceptibilidad térmica, debe ser lo menor posible de modo que a bajas temperaturas y tiempos cortos de aplicación de cargas, el asfalto sea lo suficientemente flexible para evitar la formación de fisuras y a tiempos prolongados de aplicación de cargas sea resistente a la deformación. La situación ideal es aquella donde el asfalto mantiene su consistencia en un amplio intervalo de temperatura.

El término modificador es el nombre genérico para referirse a un agente que se utiliza como aditivo para ejercer influencia en una o varias de las propiedades de un material. La acción de los modificadores de asfalto es colaborar en la tendencia a que este presente las menores variaciones de consistencia posibles para los cambios de temperatura registrados; por ejemplo, se utilizan rellenos que contribuyen a evitar, o en su caso a postergar, las deformaciones plásticas o ahuellamiento producido por altas temperaturas, siendo los materiales poliméricos los modificadores que por excelencia consiguen los mejores cambios en propiedades como la viscosidad y las características reológicas de acuerdo con el grado de dispersión alcanzado, de la clase de polímero y de su compatibilidad con el asfalto. La dispersión se realiza a nivel molecular y el grado de dispersión depende de la temperatura de trabajo, del esfuerzo de corte ejercido, de la aromaticidad de los maltenos y de la cantidad de asfaltenos presentes en el asfalto base.

Cuando la modificación se realiza a bajas concentraciones de polímero existe una matriz continua de asfalto en la que se encuentra disperso el polímero, mientras que 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 su elasticidad, propiedades mecánicas, compatibilidad, estabilidad al almacenamiento térmico y envejecimiento (Botasso, 2003).

En general un agente modificador efectivo debe lograr lo siguiente en el asfalto modificado: disminuir la susceptibilidad térmica, aumentar la cohesión interna, mejorar la flexibilidad y elasticidad a bajas temperaturas, corregir el comportamiento a la fatiga y aumentar la resistencia al envejecimiento. El mejoramiento de estas características en colectivo, se traduce en la obtención de un asfalto más apropiado y resistente para las aplicaciones de construcción de pavimentos.

#### **1.2.4 Fallas comunes en las carpetas asfálticas**

En los pavimentos carreteros es muy común que ocurran fallas debido a diversas causas. El propósito final de la modificación de asfaltos, es prevenir la ocurrencia de estos daños o al menos postergarlos en forma tal que no ocasionen problemas considerables a los usuarios de las carreteras.

Una falla se define como aquella condición presentada en un pavimento que repercute en la pérdida parcial o total de las características de servicio para las cuales fue diseñado. Al respecto, sobresalen dos tipos distinguibles de fallas (Cruz, 2002):

- **Falla estructural:** Es una deficiencia del pavimento que ocasiona, inmediata o posteriormente, una reducción en la capacidad de carga de éste. En su etapa más avanzada se manifiesta como la obstrucción generalizada del pavimento. Algunas de las causas de este tipo de deterioro son: defectos atribuibles al material que conforma la carpeta asfáltica, fallas originadas en la interfaz (mal acoplamiento entre el material base y la carpeta), inestabilidad de las capas, repetición de cargas, fallas ocasionadas por agentes climatológicos, etcétera.
- **Falla funcional:** Un pavimento se considera funcional si su estructura proporciona un tránsito cómodo a los usuarios y una superficie de rodamiento adecuada. Por lo tanto una falla funcional consiste en deficiencias superficiales del pavimento que afectan, en mayor o menor grado, la capacidad del camino para proporcionar al usuario un tránsito cómodo y seguro. Por ejemplo: las

ondulaciones longitudinales, las deformaciones transversales, la textura de la superficie, el porcentaje de baches y áreas reparadas, entre otros. Los dos tipos de fallas no están necesariamente relacionados, pero puede establecerse que cuando se presenta una falla estructural, también ocurrirá en un plazo más o menos corto, una falla funcional.

Muchas de las causas que originan estas fallas y sus vías de reparación son materia de estudio de la ingeniería civil, sin embargo, desde la perspectiva de la ciencia de los materiales, donde tiene cabida el tema de la modificación de asfaltos, la interacción entre la carpeta asfáltica y los factores climatológicos como la temperatura, la radiación ultravioleta y los agentes oxidantes, es crucial si busca disminuirse la aparición de estas deficiencias. Cuando se modifica químicamente la naturaleza de un asfalto de aplicación vial, se espera que se reduzca la probabilidad de ocurrencia de dos de las principales fallas funcionales directamente relacionadas a la composición del aglutinante asfáltico:

- **Deformaciones permanentes:** También llamadas roderas o ahuellamientos, Es una depresión longitudinal de la superficie en correspondencia con la zona transitada por las ruedas. En algunos casos puede ocurrir un levantamiento del asfalto a ambos lados de la huella. Sus causas principales son: movimiento plástico de la mezcla en tiempo cálido, compactación inadecuada durante la construcción o abrasión por las ruedas. Un ahuellamiento significativo puede provocar mayores fallas estructurales. Por lo tanto, para reducir las deformaciones permanentes se debe modificar el asfalto de forma tal que se le induzca mayor resistencia mecánica en su desempeño a altas temperaturas. (Véase figura 1.5 (a))
- **Agrietamiento por fatiga:** Normalmente son una serie de fisuras interconectadas entre sí y que se encuentran en fase inicial de desarrollo. Forman muchos trozos de ángulos agudos: en etapas avanzadas del deterioro forman una "malla de gallinero" o "piel de cocodrilo". Una de las principales causas de esta falla tiene lugar cuando la mezcla asfáltica es muy rígida, lo que provoca que el material sea quebradizo; esta situación se acentúa a bajas

temperaturas, por lo cual es importante que la modificación de asfalto considere también un buen rendimiento del ligante a temperaturas bajas de servicio. (Véase figura 1.5 (b))



**Figura 1.5** (a) Deformaciones permanentes a altas temperaturas o roderas, (b) agrietamiento por fatiga a bajas temperaturas.

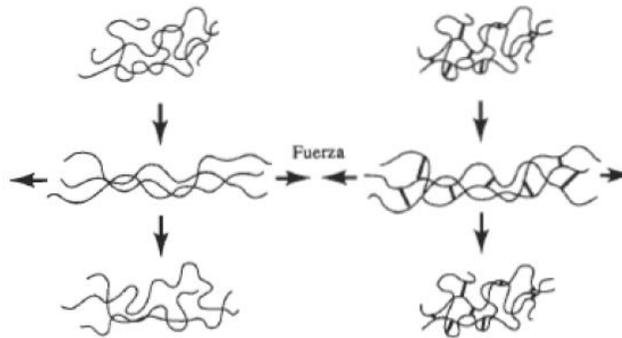
### 1.3 Generalidades sobre el copolímero SBS

#### 1.3.1 Elastómeros termoplásticos

Los elastómeros son polímeros que muestran un comportamiento elástico, es decir, presentan la habilidad de que después de ser estirados pueden regresar a su forma original. Son polímeros amorfos que a temperatura ambiente se encuentran sobre su temperatura de transición vítrea, lo que les permite ser blandos y con una excelente capacidad de deformación elástica. Una deformación plástica, en contraposición a una elástica, es aquella en la cual tras retirar la fuerza que causa la deformación, el material no recupera su forma inicial.

Los elastómeros están conformados por cadenas muy largas de monómeros que pueden ser tanto lineales como ramificadas y están entrelazadas tridimensionalmente. La capacidad elástica de estos materiales es conferida por la facultad de las cadenas para cambiar su posición por sí mismas y así distribuir la tensión que se les aplica.

Los enlaces covalentes presentes en la estructura del elastómero aseguran que este retornará a su posición original una vez que cese la aplicación de la fuerza. Cuando las cadenas no están suficientemente entrecruzadas o si existen pocos o muy débiles enlaces, la tensión aplicada puede provocar una deformación permanente. Los elastómeros pueden alargarse muchas veces su tamaño original antes de causar una rotura o deformación plástica; este porcentaje de elongación elástica varía para cada tipo diferente de material, pero existen algunos que presentan valores de elongación muy grandes y sin embargo vuelven a su longitud original sin inconvenientes. En la figura 1.6 se muestra cómo las cadenas de un material entrecruzado sufren una deformación plástica y/o elástica de acuerdo con la existencia de entrecruzamientos en su estructura molecular (Lucas Rodríguez, 2013).



**Figura 1.6** (a) Deformación plástica o permanente, (b) deformación elástica.

La gran mayoría de los elastómeros se clasifican como termoestables, es decir, son materiales constituidos por largas cadenas lineales o ramificadas con alto grado de entrecruzamiento. No tienen la habilidad para ser fundidos, pues al calentarse, en vez de fundir, comienzan a descomponerse. En general su proceso de reciclado es difícil. Sin embargo existen ciertos materiales que a pesar de ser elastómeros no son termoestables. Estos constituyen un grupo especial de materiales con propiedades importantes que se conocen como elastómeros termoplásticos (TPE).

Los elastómeros termoplásticos generalmente se comportan de manera plástica y dúctil; algunas veces son mezclas de polímeros en las que uno de los componentes es elastómero y el otro es un plástico. Estos materiales combinan las ventajas típicas

de los elastómeros y de los materiales plásticos. La diferencia principal entre los elastómeros termoestables y los elastómeros termoplásticos es el grado de entrecruzamiento de sus cadenas, y como se señaló anteriormente, el entrecruzamiento es un factor estructural crítico que contribuye a que el material adquiera mejores propiedades elásticas.

El entrecruzamiento en polímeros termoestables es posible gracias a los enlaces covalentes creados durante el proceso de vulcanización. Sin embargo, el entrecruzamiento en elastómeros termoplásticos se forma a partir de interacciones dipolares relativamente débiles o mediante puentes de hidrógeno, y ocurre solamente en una de las fases del material. Esto implica que los elastómeros termoplásticos presenten la dualidad de que a temperaturas cercanas a la ambiente se comporten como hules debido a que están entrecruzados, pero cuando son calentados los entrecruzamientos ceden, con lo que sus propiedades se asemejan a las de los plásticos, por lo cual, a diferencia de los elastómeros comunes que son difíciles de procesar, los elastómeros termoplásticos pueden ser procesados por las técnicas de moldeo convencionales utilizadas para los plásticos. Una vez que el elastómero termoplástico se enfría, puede recobrar su entrecruzamiento y su forma original. Los elastómeros termoplásticos pueden ser reciclados fácilmente debido a que estos materiales sí tienen la capacidad de ser fundidos, moldeados, extruidos y reutilizados como los plásticos. A estos materiales no es necesario agregarles agentes reforzantes, estabilizadores ni aplicarles métodos de curado, por lo cual exhiben excelentes características para usarlos en aplicaciones donde se busque modificar las propiedades físicas y mecánicas de algún material.

### **1.3.2 Copolímeros en bloque de estireno**

Los copolímeros en bloque de estireno son uno de los casos particulares de materiales elastómeros termoplásticos. Este grupo de materiales tiene un segmento de naturaleza elastomérica en el centro de su estructura y bloques de poliestireno

como grupos terminales de la misma. Se han registrado cuatro posibles tipos de arreglos de copolímeros en bloque de estireno de la forma ABA, donde la letra A representa al poliestireno, y la letra B al componente elastomérico, los cuales se presentan en el diagrama de la figura 1.7.



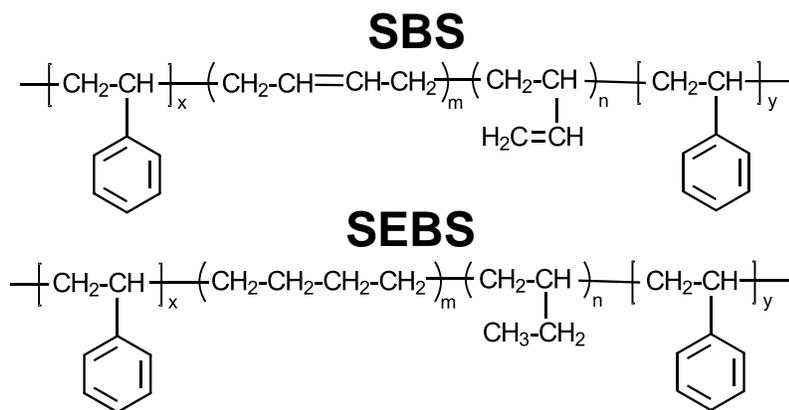
**Figura 1.7** Copolímeros en bloque de estireno.

La estructura de estos copolímeros propicia una combinación inusual de propiedades; los segmentos de poliestireno forman regiones separadas de los centros elastoméricos. A temperatura ambiente los dominios de poliestireno actúan como agentes entrecruzantes que se unen a los segmentos elastoméricos y por ende se forma una red similar a la del hule vulcanizado convencional, sin embargo a altas temperaturas, las regiones de poliestireno se suavizan lo que provoca que el material adquiera la capacidad de fluir cuando es sometido a un esfuerzo.

Los copolímeros en bloque de estireno insaturados, es decir el SBS y el SIS, son suaves y flexibles y presentan excelentes propiedades adhesivas, por lo tanto, se usan ampliamente en la industria de los adhesivos, selladores, suelas de zapatos y para aplicaciones de modificación de asfaltos. Los materiales hidrogenados, el SEBS y SEPS, que carecen de insaturación en su estructura, se utilizan en una gama similar de aplicaciones, no obstante, presentan mejores propiedades para resistir los efectos adversos del clima como su marcada resistencia a los rayos UV. Por esta razón se

usan en aplicaciones en las cuales se busca incorporar larga durabilidad a los productos, aunque también es común que se utilicen en formulaciones de adhesivos. Ambos tipos de copolímeros encuentran utilidad como modificadores de polímeros para conferir ciertos requerimientos de resistencia ambiental en los productos finales (Chemsystems, 2010).

El copolímero más ampliamente utilizado como modificador de asfalto es el SBS, ya que como elastómero termoplástico reúne convenientemente los dominios rígidos de los bloques estirénicos dispersos en una matriz blanda de butadieno, sin embargo aprovechando una importante área de oportunidad del SBS que le es causada por la presencia del doble enlace del butadieno en su región central, resulta interesante la investigación de las características que puede incorporar el SEBS al asfalto modificado. El SEBS al igual que el SBS es un elastómero termoplástico, por lo que en ese sentido, el SEBS no presenta desventaja respecto al SBS, ya que el SEBS es simplemente un SBS el cual se ha sometido a un proceso de hidrogenación mediante el cual se ha eliminado la insaturación propia de la cadena de polibutadieno, como lo ilustra la figura 1.8.



**Figura 1.8** Estructuras del SBS (insaturado) y SEBS (saturado).

El SEBS por tanto tiene una extrema resistencia al medio ambiente, a la temperatura y a la radiación ultravioleta (características que se requieren ineludiblemente en un asfalto de aplicación carretera que estará expuesto al medio

ambiente), sin perder las propiedades de un termoplástico; por ello este material es muy útil en aplicaciones en las cuales un SBS resulta ineficiente. La excelente resistencia al envejecimiento de todos los compuestos basados en SEBS es debida a la ausencia del doble enlace en la estructura polimérica, además la flexibilidad en la formulación de este polímero permite la producción de materiales con amplios intervalos de dureza para diferentes aplicaciones en la industria.

La estructura en red del asfalto modificado con polímero solo se logra si existe un balance adecuado entre compatibilidad e inmiscibilidad termodinámica entre asfalto y el polímero, es decir, no deben ser absolutamente solubles porque esto provocaría que las propiedades del asfalto se alteraran insignificadamente al adicionarle el polímero, pero tampoco pueden ser completamente incompatibles porque entonces la dispersión de los materiales sería transitoria y se daría paso rápidamente a la disociación de las fases polimérica y asfáltica. El SBS es un buen modificador de asfalto porque su estructura química y polaridad lo hacen apropiado para ser mezclado con una gran variedad de tipos de asfaltos, equilibrando los problemas de solubilidad y separación de fases. Sin embargo, el SBS como todo hule insaturado, está sujeto al envejecimiento y esto limita sus posibilidades de ser reciclado. Además el SBS tiende inevitablemente a degradarse cuando se expone al calor o a los rayos ultravioleta del sol, lo que propicia inestabilidad térmica de la estructura del asfalto modificado.

En este contexto el copolímero tribloque de estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), que se obtiene a partir del SBS, se perfila como una opción muy viable, que tiene sin embargo, sus beneficios y sus limitaciones. La saturación de las cadenas del SEBS lo hacen más rígido que el SBS y en consecuencia, como agente modificador, el SEBS puede superar al SBS en cuanto al mejoramiento de la resistencia a las deformaciones permanentes del asfalto y de la resistencia a los procesos de degradación, sobre todo la degradación térmica; sin embargo, la polaridad del SEBS es menor, lo cual podría tener efectos en la compatibilidad entre el polímero y el asfalto. La consideración anterior no necesariamente afecta todas las clases de asfaltos, lo cual es evidente ya que existen casos exitosos de publicaciones donde se han

producido asfaltos modificados con SEBS que han resultado más estables que sus correspondientes preparados con SBS. Aunque es irrevocable que el empleo de SBS es por mucho el más extendido en esta área de la investigación, el hecho de que los polímeros saturados presentan mejores condiciones que les otorgan resistencia al envejecimiento y facilidad de reciclaje, es una válida justificación para probar materiales similares al SBS pero con las ventajas que conlleva la ausencia de insaturaciones en la estructura del polímero.

## **1.4 Generalidades sobre las nanoarcillas**

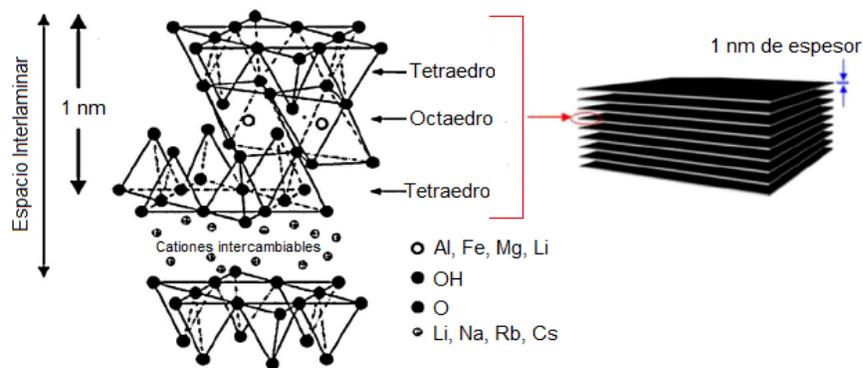
### **1.4.1 El papel de las arcillas en la nanociencia**

Los nanomateriales son aquellos elementos a los cuales se les ha reducido su tamaño a escalas nanométricas, generándoles propiedades físicas únicas debido al incremento de la relación área/masa y a las energías superficiales producidas. Generalmente, los materiales inorgánicos cuyas dimensiones se encuentran en el intervalo de 1 a 100 nm son considerados nanomateriales que a su vez pueden clasificarse con base en su geometría, de ahí que existan nanomateriales esféricos como las nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos; nanomateriales fibrosos como los nanotubos de carbono o los alambres metálicos y un tercer grupo de nanomateriales en forma de láminas, como el grafito, las hojas de grafeno y las arcillas naturales.

El cambio en las propiedades de un material macroscópico respecto a su correspondiente nanopartícula se origina debido al efecto que se produce al incrementar la relación de área específica/volumen del material, lo que causa que haya más átomos en la superficie de la partícula con energías libres de importancia para afectar muy considerablemente las características eléctricas, magnéticas y termodinámicas de la nanopartícula (Gutiérrez-Wing, 2006).

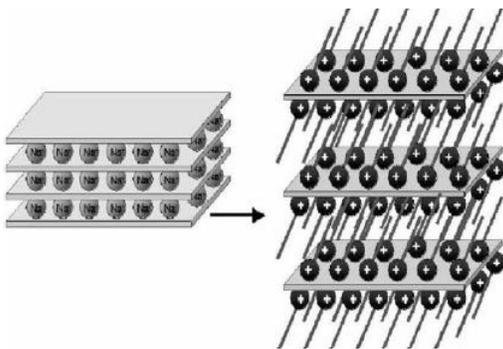
De todos los nanomateriales conocidos, las arcillas naturales atraen un interés muy particular debido a su arreglo geométrico en forma de láminas o capas, además de que son naturalmente abundantes. Sus unidades constitutivas son múltiples capas apiladas de silicatos y defectos cristalinos con especies iónicas intercambiables en el espacio interlaminar; la eliminación de estos iones da lugar a un colapso en la región que se encuentra entre las láminas, especialmente si los iones compensadores son pequeños, pero si los iones compensadores son relativamente grandes pueden tener función de pilares que previenen el colapso dando lugar a estructuras llamadas sólidos laminares pilareados.

La estructura de las arcillas consiste de tetraedros de sílica ( $\text{SiO}_4$ ) enlazados a octaedros de alúmina ( $\text{AlO}_6$ ) de diversas maneras. Una relación típica en las arcillas minerales es de 2:1 del tetraedro con respecto al octaedro. El grupo de minerales arcillosos cuyo componente principal son las esmectitas recibe el nombre genérico de bentonita, y tiene la estructura básica de aluminosilicato descrita previamente. La más común de estas arcillas es la montmorillonita (que recibe su nombre por la localidad de Montmorillon, Francia, lugar donde por primera vez fue descrita, en el año de 1847), cuya estructura se despliega en la figura 1.9. Entre la gran variedad de arcillas existentes, las montmorillonitas organofílicas destacan por su habilidad de hinchamiento y adaptación en medios orgánicos. Estas características pueden conducir a la formación de suspensiones estables de estructura continua cuando se combinan con otro material.

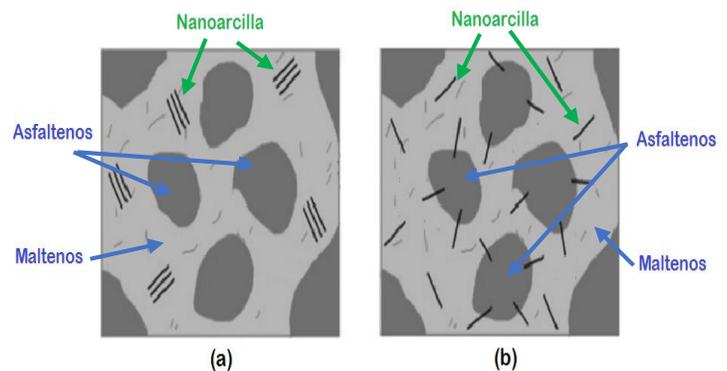


**Figura 1.9** Estructura básica de la montmorillonita.

El potencial de expansión de los espacios interlaminares de la montmorillonita se determina por su capacidad de intercambio catiónico (CEC), la cual es una característica de este tipo de arcillas y es indicativa de la cantidad de iones presentes entre las superficies de las láminas. Por ejemplo, la capacidad de intercambio catiónico de la montmorillonita varía de 80 a 120 meq/100 g, mientras que por ejemplo el valor de CEC para la caolinita, otro tipo de arcilla, fluctúa entre 3 y 5 meq/100 g. Por ello cuando los cationes del espacio interlaminar de una montmorillonita son intercambiados, existe la posibilidad de dar lugar a una exfoliación o dispersión de la arcilla en forma de finas partículas o incluso de láminas simples. La separación de la arcilla resulta en una nanoarcilla con una gran superficie activa que puede tener valores de hasta 700-800 m<sup>2</sup>/g, lo cual ayuda a intensificar la interacción entre la arcilla y el medio que la rodea. Esta particularidad de las nanoarcillas se explota al ser usada como modificador de asfalto, pues lo que se busca al adicionarla es lograr una exfoliación completa, de tal forma que el asfalto (y el polímero modificador) puedan interactuar libremente con cada lámina simple de la nanoarcilla (Jahromi, 2009). Las figuras 1.10 y 1.11 ilustran el fenómeno anterior.



**Figura 1.10** Modificación de la estructura laminar de una arcilla por medio de intercambio iónico.



**Figura 1.11** Dispersión (a) intercalada o (b) exfoliada, de una nanoarcilla inmersa en una matriz de asfalto.

---

### 1.4.2 Nanocompositos poliméricos

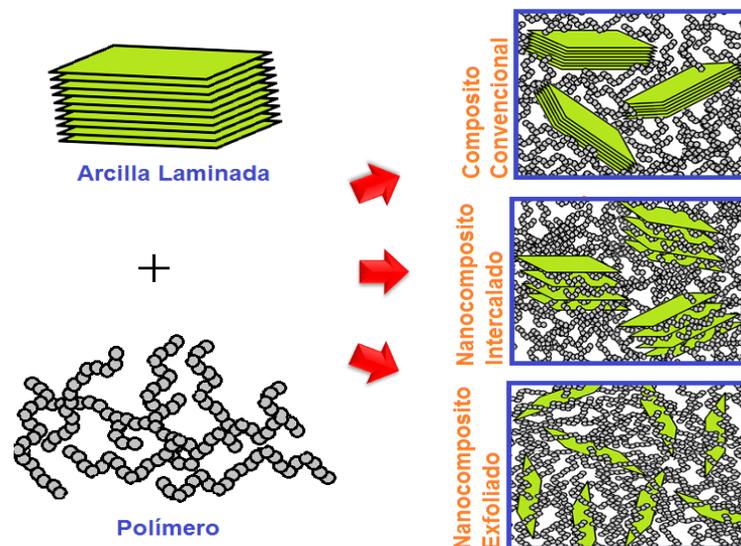
Los nanocompositos poliméricos (PNC, por sus siglas en inglés) se comenzaron a estudiar en la década de los años sesenta, sin embargo su invención se atribuye al centro de investigación Toyota Central R&D Labs Inc., en el año de 1985 cuando prepararon exitosamente el composito formado por Nylon-6 y montmorillonita. Desde entonces, los nanocompositos poliméricos han atraído gran atención tanto para fines académicos como industriales, por lo cual la nanotecnología se ha convertido en uno de los temas de mayor vanguardia en el ámbito de la investigación científica.

Los nanocompositos, antes llamados compositos híbridos o moleculares, consisten básicamente en la mezcla de uno o más polímeros con silicatos laminados cuyas capas tienen un espesor aproximadamente del orden de 1 nm y una relación superficial muy grande. Si los silicatos se dispersan apropiadamente a lo largo de la matriz polimérica, el área disponible para la interacción del polímero y el material laminado es mucho mayor que si la mezcla se realizara con rellenos convencionales de escalas macro o micrométricas. Para que un composito macro o micrométrico sea funcional, las cantidades porcentuales de relleno que se utilizan en las formulaciones varían entre el 20% y 40% en peso, mientras que en el caso de los nanocompositos, una formulación típica considera porcentajes máxicos alrededor de 2% a 5% por lo general. Por lo tanto, uno de los mayores beneficios conseguidos al preparar nanocompositos es que cuando fungen como modificadores de algún otro material basta usarlos en pequeñas cantidades, lo cual resulta económicamente interesante, y en adición a ello, logran mejorar muy significativamente las propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de los materiales modificados.

La simple mezcla de un polímero y una arcilla no asegura necesariamente la producción de un nanocomposito. El grado de dispersión de los materiales a nivel nanométrico depende tanto de las propiedades químicas de los componentes, como del método de mezclado dispuesto. Las arcillas naturales suelen ser miscibles con polímeros hidrofílicos, sin embargo, para mejorar aún más la compatibilidad de la

arcilla con el polímero, suelen utilizarse reacciones de modificación de la arcilla que consisten básicamente en un intercambio iónico con surfactantes catiónicos que incrementan el carácter hidrofóbico de los silicatos; de manera análoga, la presencia de grupos polares en el material polimérico es un factor que ayuda a dispersar la arcilla en la red polimérica. El grado de la interacción entre el polímero y la arcilla determinará el nivel final de dispersión, y dependiendo de la morfología del material obtenido pueden resultar diferentes categorías de compositos (Merusi, 2012):

- **Composito convencional:** Consiste en la mezcla macroscópica del polímero y la arcilla, con bajo nivel de interacción entre los materiales.
- **Nanocomposito intercalado:** En el cual las macromoléculas pueden introducirse entre las láminas del silicato, incrementando la distancia basal o interlaminar, pero que no necesariamente implica la destrucción de la estructura cristalográfica original de la arcilla.
- **Nanocomposito exfoliado:** En los cuales se separa la arcilla en láminas individuales que pueden dispersarse libremente en la matriz polimérica. En la práctica, se ha observado que muchos nanocompositos formados no son ni totalmente intercalados ni completamente exfoliados, sino que se presenta una mezcla de ambos patrones de distribución. En la figura 1.12 se puede observar gráficamente la estructura de estas dispersiones.



**Figura 1.12** Estructura de un PNC dispersado de manera convencional, intercalada o exfoliada.

---

Los nanocompositos pueden prepararse por diversos métodos, entre los cuales sobresalen la técnica de mezclado en caliente, la polimerización in situ y la intercalación en solución. En la técnica de mezclado en caliente se someten los materiales a elevadas temperaturas y se recurre a altos esfuerzos de corte en una cámara de mezclado mecánica para lograr la dispersión de los materiales; la polimerización in situ, como su nombre lo sugiere, implica un proceso de mezcla de monómeros con arcilla, la cual posteriormente se induce a una reacción de polimerización; por su parte, el intercalado en solución utiliza un sistema de tres componentes que además del polímero y la arcilla incorpora un agente capaz de disolver el polímero y delaminar la arcilla y una vez que se forma el nanocomposito la mezcla se manipula con la finalidad de remover el disolvente por algún método como la evaporación. (Polacco, 2006).

Por consiguiente, una de las decisiones más importantes que deben concretarse al trabajar en un proyecto perteneciente a esta línea de investigación habrá de ser la selección del método de mezclado para la formación del composito, para lo cual se deberán considerar criterios como el tipo de polímero y arcilla a utilizar, los equipos disponibles, y la factibilidad de usar algún solvente apropiado, entre otros.

## **1.5 Generalidades sobre reología**

La reología es una ciencia muy vasta que proporciona información sumamente valiosa cuando se trabaja con materiales complejos como los asfaltos y los polímeros. Por esta razón se confiere un apartado especial en esta sección del trabajo de investigación a la descripción de los conceptos básicos de este campo del conocimiento.

Se puede definir a la reología como la ciencia del flujo y la deformación de la materia, es decir, trata de predecir el sistema de fuerzas que es necesario para producir cierta deformación en un material. La reología se utiliza para estudiar

---

relaciones fundamentales, llamadas relaciones constitutivas, entre esfuerzos (fuerza por unidad de área), deformación o elongación (cambio de forma del material) y tiempo. Estas relaciones son propiedades características de cada material en específico.

Hay dos extremos característicos del comportamiento reológico de los materiales: los sólidos ideales y los fluidos ideales, los cuales desde el punto de vista de la reología presentan comportamientos meramente elásticos o puramente viscosos, respectivamente. Las relaciones entre esfuerzos y deformación en estos materiales se rigen por las leyes clásicas de la mecánica y el flujo de fluidos, por ejemplo para los sólidos, Robert Hooke desarrolló en 1678 una teoría sobre elasticidad que lo condujo a la ecuación 1.2 comúnmente referida como “ley de Hooke”, que describe el comportamiento mecánico ideal por el cual el esfuerzo ( $\tau$ ) y la deformación ( $\gamma$ ) se relacionan por medio de una constante de proporcionalidad conocida como módulo ( $G$ ); por su parte Isaac Newton en 1687, hizo lo propio para los líquidos en flujo estable introduciendo la que se conoce como “ley de viscosidad de Newton”, expresada en la ecuación 1.3, que describe el comportamiento de flujo ideal de una sustancia de forma tal que el esfuerzo ( $\tau$ ) y la velocidad de la deformación ( $\gamma'$ ) se relacionan por medio de una constante de proporcionalidad llamada viscosidad ( $\eta$ ).

$$\tau = G \cdot \gamma \quad \dots\dots\dots (1.2)$$

$$\tau = \eta \cdot \gamma' \quad \dots\dots\dots (1.3)$$

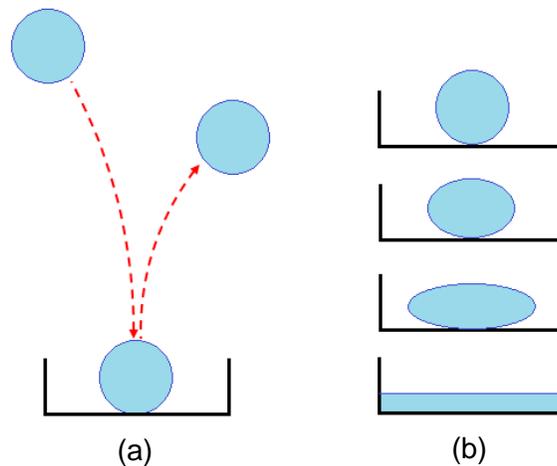
Tanto la ley de Hooke como la de Newton son principios lineales, es decir, asumen proporcionalidad directa entre el esfuerzo y la deformación o la velocidad de deformación, sin importar la magnitud del esfuerzo. Sin embargo, existen muchos materiales que obedecen estas leyes solo dentro de un limitado intervalo de esfuerzos, pues en general la mayoría de los materiales se comportan de forma no lineal. El comportamiento de la mayoría de los polímeros y el asfalto se sitúa entre los sólidos elásticos y los líquidos viscosos, es decir, son materiales viscoelásticos.

Aun para materiales viscoelásticos, hay una región de viscoelasticidad lineal, lo cual significa que si la deformación administrada es pequeña o se aplica lentamente, los

---

arreglos moleculares nunca estarán lejos del equilibrio, por lo tanto la respuesta mecánica es solo un reflejo de procesos dinámicos a nivel molecular los cuales continúan constantemente, incluso para sistemas en equilibrio. Éste es el dominio de la viscoelasticidad lineal: las magnitudes de esfuerzo y deformación están relacionadas linealmente y su comportamiento al igual que para cualquier líquido se describe completamente por una función sencilla de tiempo.

En el caso de los extremos clásicos, lo importante es el valor de los esfuerzos, deformación y velocidad de deformación, ya que la respuesta es independiente de la carga. Por el contrario, para un material viscoelástico a tiempos cortos (altas frecuencias) de aplicación de carga, la respuesta es de tipo sólido y a tiempos largos (bajas frecuencias) la respuesta es de tipo líquido. Esta dependencia con el tiempo se muestra en la figura 1.13.



**Figura 1.13** (a) Respuesta elástica propia de periodos cortos o a frecuencias altas, (b) respuesta de tipo fluido dada a frecuencias bajas o tiempos largos de aplicación de la carga.

Por lo tanto, cuando se aplica un esfuerzo a un material, este puede responder de dos maneras: estirándose o fluyendo. El flujo es irreversible a la deformación cuando el esfuerzo es retirado; por el contrario, la elasticidad es reversible a la deformación pues al retirar el esfuerzo el cuerpo deformado recobra su forma original; y como ya se mencionó antes, los materiales viscoelásticos muestran ambos comportamientos: flujo y elasticidad.

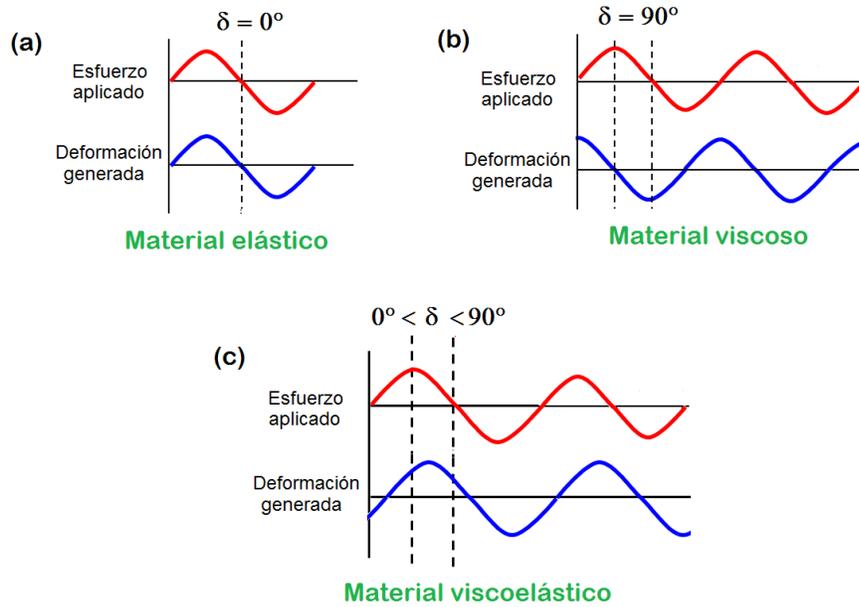
---

Muchos modelos de flujo han sido propuestos y se usan para el tratamiento de datos experimentales o para descubrir el régimen 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, la ley de potencias, por mencionar algunos (Salazar-Cruz, 2010).

Una forma de medir el comportamiento reológico de un material es a través de una técnica dinámico-mecánica en la cual se aplica un estímulo sinusoidal a la muestra (deformación o esfuerzo) y se mide la respuesta del material (en forma de deformación o esfuerzo). Además se mide el ángulo de fase ( $\delta$ ) que existe entre el estímulo aplicado a la muestra y su deformación, el cual puede variar, como se ilustra en la figura 1.14, entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  de acuerdo con el tipo de naturaleza reológica del material en cuestión. En muestras puramente elásticas, el estímulo aplicado y la respuesta obtenida presentan la misma curva periódica lo cual implica que el ángulo de fase entre una y otra es  $\delta = 0^\circ$ , mientras que por otro lado, en materiales totalmente fluidos (referidos también como materiales viscosos) el ángulo de fase que ocurre entre la curva representativa del estímulo con respecto a la de respuesta es igual a  $\delta = 90^\circ$ .

Sin embargo, en los materiales clasificados como viscoelásticos, el ángulo de fase siempre tendrá un valor mayor que  $0^\circ$  pero menor que  $90^\circ$ ; por esta razón, el ángulo de fase es un factor determinante para conocer con precisión la magnitud de la componente viscosa y de la componente elástica de un material, ya que existen sustancias que aunque presentan valores idénticos de módulo complejo pueden poseer ángulos de fase que no sean iguales; por ende, esta sola característica es suficiente para revelar que dichos materiales son totalmente distintos reológicamente, porque la manera en que están distribuidas sus dos componentes es diferente.

Con la finalidad de describir la naturaleza reológica de un material se suelen emplear diversos parámetros que reflejan el tipo de comportamiento que presenta. A continuación se definen algunas de esas propiedades.



**Figura 1.14** Valores típicos del ángulo de fase según la identidad viscoelástica del material.

Al esfuerzo o tensión en una prueba dinámica de reología se le suele llamar esfuerzo complejo ( $\sigma^*$ ) y este puede ser separado en dos componentes vectoriales: una componente llamada esfuerzo elástico ( $\sigma'$ ) y otra denominada esfuerzo viscoso ( $\sigma''$ ). La componente elástica del esfuerzo se encuentra en fase con la deformación y es una medida que indica qué tan parecido es el comportamiento del material al de un sólido elástico. Por su parte, la componente viscosa del esfuerzo se encuentra en fase con la velocidad de deformación y es una medida del grado en que un material se comporta como un líquido ideal.

Como se refirió anteriormente, los esfuerzos y deformaciones están relacionadas por medio de constantes llamadas módulos. Los módulos son parámetros característicos de cada material, por ello es muy frecuente encontrarlos reportados en análisis de reología en lugar de sus correspondientes esfuerzos.

El módulo complejo ( $G^*$ ) es definido como una medida de la resistencia global de un material a sufrir deformación y se calcula dividiendo el esfuerzo complejo entre la deformación (ecuación 1.4). El módulo elástico o de almacenamiento ( $G'$ ) es una medida indicativa de la elasticidad del material, o bien, de la capacidad del material

para almacenar la energía que recibe (ecuación 1.5). El módulo viscoso o de pérdida ( $G''$ ) mide la habilidad del material para disipar energía que se pierde en forma de calor (ecuación 1.6). Con la finalidad de esclarecer la diferencia entre el módulo elástico y el módulo viscoso, en la figura 1.15 se presenta una pelota que se suelta hacia el suelo (sin impulso) y rebota hasta cierta posición que es menor a la altura original. Mientras más parecidas sean las posiciones inicial y final de la pelota, mayor será su módulo elástico, lo cual indica que tiene una excelente capacidad para almacenar la energía potencial gravitacional que tiene en virtud de su posición. La porción de la altura que no alcanza a cubrir la pelota resulta debido a que existe cierta pérdida de energía; esta magnitud se representa a través del módulo viscoso.

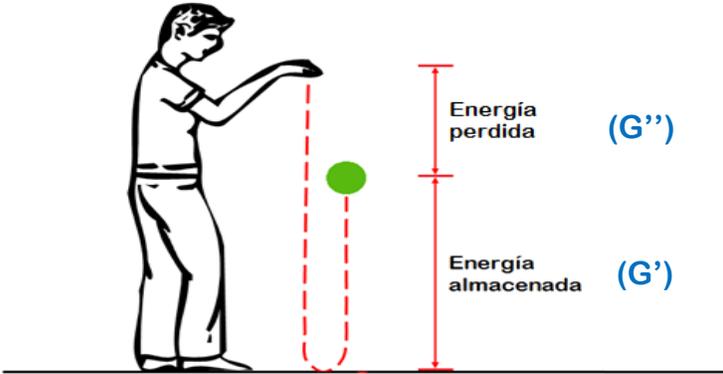
Otro parámetro viscoelástico de gran importancia es la tangente delta ( $\tan \delta$ ), la cual es una medida del amortiguamiento del material a formas de energía como vibraciones o sonido, y es una relación vectorial que indica la dirección del módulo complejo en función de los módulos elástico y viscoso (ecuación 1.7).

$$G^* = \frac{\sigma^*}{\gamma} \dots\dots\dots (1.4)$$

$$G' = G^* \cos \delta \dots\dots\dots (1.5)$$

$$G'' = G^* \sin \delta \dots\dots\dots (1.6)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \dots\dots\dots (1.7)$$



**Figura 1.15** Analogía para el módulo elástico o de almacenamiento ( $G'$ ) y el módulo viscoso o de pérdida ( $G''$ ).

---

# **CAPÍTULO 2 . METODOLOGÍA**

## 2.1 Materiales

### 2.1.1 Materiales y reactivos

- Asfalto (AC-20 Refinería Madero)
- Copolímero SEBS lineal (Calprene® H 6170, Dynasol)
- Nanoarcilla Cloisite® 15A (montmorillonita modificada)
- Glicerina USP (*United States Pharmacopeia*)
- Solvente DELCIT (Solvente dieléctrico cítrico, Coprotam)

#### 2.1.1.1 Descripción del Asfalto AC-20

Para el desarrollo de este proyecto de investigación se empleó un asfalto AC-20 que recibe su nomenclatura por las siglas en inglés correspondientes a “*Asphalt Cement*” (cemento asfáltico) y el número indica su grado de viscosidad dinámica evaluada a 60°C. En la tabla 2.1 se describen algunos requisitos de calidad para diferentes cementos asfálticos contemplados en la norma N-CMT-4-05-001/00 de Materiales para Pavimentos emitida por la Secretaría de Caminos y Transportes (SCT).

**Tabla 2.1**  
Características de calidad para asfaltos de diversos grados según la SCT.

Características	Unidades	Clasificación del Asfalto			
		AC-5	AC-10	AC-20	AC-30
Viscosidad dinámica a 60°C	$Pa \cdot s$	$50 \pm 10$	$100 \pm 20$	$200 \pm 40$	$300 \pm 60$
Viscosidad cinemática a 135°C	$mm^2/s$	175	250	300	350
Viscosidad Saybolt-Furol a 135°C	s, mínimo	80	110	120	150
Penetración a 25°C	$10^{-1}mm$ , mínimo	140	80	60	50
Temperatura de inflamación Cleveland	°C, mínimo	177	219	99	99
Temperatura de reblandecimiento	°C	37 – 43	45 – 52	48 – 56	50 – 58

El asfalto AC-20 es relativamente ligero pero espeso, es decir, aunque su consistencia es como la de cualquier asfalto, no requiere de un gran esfuerzo de corte para manipularlo; además presenta un aroma sulfuroso suave. Este tipo de asfalto fue seleccionado para ser evaluado en el proyecto de investigación, principalmente porque es el que se produce en la localidad. La producción de asfalto AC-20 en el país se lleva a cabo en las siguientes refinerías:

- **Zona norte:** Refinerías de Cadereyta, Nuevo León y de Cd. Madero, Tamaulipas.
- **Zona Oriente:** Refinería de Salamanca, Guanajuato y de Tula, Hidalgo.
- **Zona Sur:** Refinería de Salina Cruz, Oaxaca.

Todas las caracterizaciones realizadas a las mezclas de asfalto modificado, que se reseñarán más adelante en este capítulo, también se realizaron al asfalto AC-20 puro, ya que estos datos constituyen el blanco experimental a partir del cual se puede establecer una comparación para dimensionar el efecto de los modificadores en el asfalto original. En la tabla 2.2 que se adjunta a continuación, se muestran las características del asfalto AC-20 virgen, que servirán como referencia en la discusión de resultados.

**Tabla 2.2**

Propiedades del asfalto virgen AC-20 utilizado en el proyecto de investigación.

Características		Unidades	Método	Valor
Penetración		$10^{-1}mm$	ASTM D-5	78
Temperatura de reblandecimiento		$^{\circ}C$	ASTM D-36	55
Viscosidad Brookfield	135 $^{\circ}C$	<i>cp</i>	ASTM D-4402	537.5
	150 $^{\circ}C$	<i>cp</i>		302.5
	175 $^{\circ}C$	<i>cp</i>		100
Separación de Fases		$\Delta^{\circ}C$	ASTM D-5892	0
Índice de Penetración		--	Ecuación 2.2	-1.0
Saturados		%	Análisis SARA (Salazar-Cruz, 2010)	8.38
Aromáticos		%		37.15
Resinas		%		26.33
Asfaltenos		%		28.15
Índice Coloidal		--	Ecuación 1.1	0.58

### 2.1.1.2 Descripción del SEBS

Se seleccionó un copolímero SEBS (nombre comercial Calprene H 6170) proporcionado por la compañía Dynasol Elastómeros. Este material es un copolímero termoplástico de Etileno-Butileno/Estireno con contenido total de estireno de 33% y estructura lineal, preparado por medio de un proceso de polimerización en solución, presentado en forma de pellets porosos. Según la hoja técnica otorgada por el proveedor, es excelente para aplicaciones destinadas a la formulación de compuestos y la modificación de plásticos, además de presentar una extraordinaria resistencia al ozono. Otros datos técnicos del material, proporcionados por el fabricante, se muestran en la tabla 2.3.

**Tabla 2.3**

Características del polímero utilizado en el proyecto de investigación.

Características	Unidades	Método	Valor típico
Viscosidad en tolueno 5.23%	cSt	MA 04-3-003	80
Viscosidad Brookfield 10%, 25°C	cp	MA 04-3-064	2300
Materia volátil	%, máx	ASTM D-5668	0.5
Color Hunterlab	máx	ASTM D-1925-70	3
Estireno total (sobre polímero)	%	MA 04-3-062	33
Dureza	°Shore A	ASTM D-2240	76
Saturación	%	RMN	>99

### 2.1.1.3 Descripción de la nanoarcilla

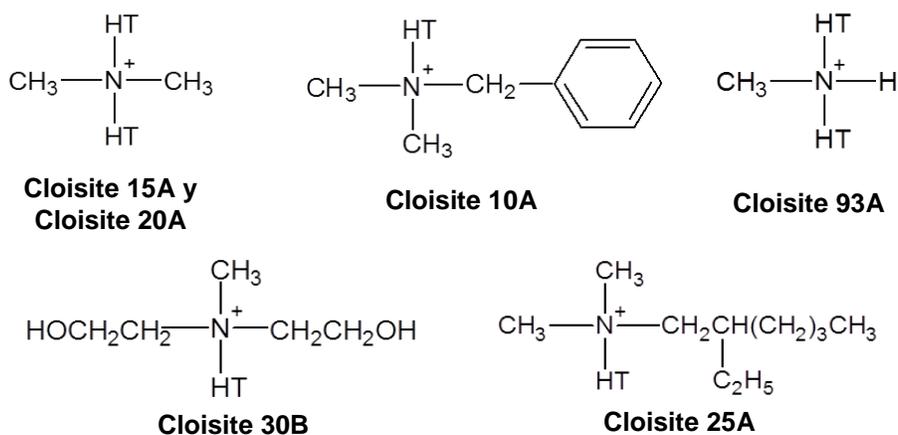
De acuerdo con la investigación documental se llegó a la determinación de usar una arcilla montmorillonita modificada con una sal cuaternaria de amonio, pues tomando como referencia algunos trabajos disponibles en la literatura de investigación científica (incluidos en el apartado 1.1 de esta tesis), las arcillas naturales no son tan eficientes como aquéllas que están modificadas. Lo anterior es resultado de que las arcillas modificadas poseen espacios interlaminares propensos a favorecer una mejor dispersión de la arcilla en la matriz en la cual se incorpora, tal como se detalló en la

sección 1.4 del presente trabajo. El nombre comercial de la montmorillonita utilizada es Cloisite® 15A de Southern Clay Products, Inc. Respecto a otras arcillas comerciales (véase tabla 2.4), la Cloisite® 15A manifiesta propiedades interesantes como su espacio interlaminar (obtenido mediante la ubicación del pico característico  $d_{001}$  por difracción de rayos X). Adicionalmente, la naturaleza química de su modificador es ideal para este trabajo dado que su estructura representa un importante impedimento estérico que potencialmente facilita la dispersión de la nanoarcilla en láminas individuales (véase figura 2.1). Por su parte, la distribución porcentual típica del tamaño de las partículas de la arcilla utilizada es la siguiente: 10% < 2 nm, 50% < 6 nm y 90% < 13 nm.

Tabla 2.4

Comparación de algunas arcillas montmorillonitas comerciales.

Tipo de arcilla	Concentración del Modificador (meq/100 gr de arcilla)	Densidad aparente (lb/ft <sup>3</sup> )	Espaciado interplanar (Å)
Cloisite® Na <sup>+</sup>	92.6	12.45	11.7
Cloisite® 30B	90	14.25	18.5
Cloisite® 10A	125	10.21	19.22
Cloisite® 25A	95	12.08	18.6
Cloisite® 93A	90	10.56	23.6
Cloisite® 20A	95	7.35	24.2
Cloisite® 15A	125	10.79	31.5



**Figura 2.1** Estructuras de los agentes modificadores de diversas arcillas montmorillonitas. La letra T representa un compuesto integrado por hidrocarburos pesados (65% de C<sub>18</sub>, 30% de C<sub>16</sub> y 5% de C<sub>14</sub>)

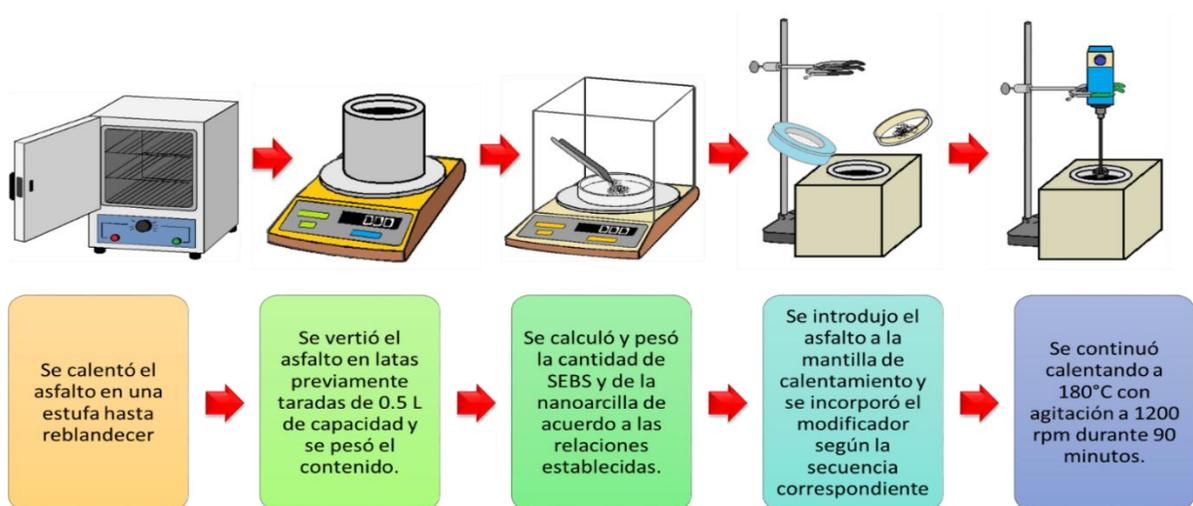
## 2.2 Procedimiento de preparación de materiales

### 2.2.1 Preparación de las mezclas de asfalto modificado

La preparación de las mezclas de asfalto fue realizada mecánicamente, haciendo uso de un equipo de agitación de alto esfuerzo de corte con un eje mezclador vertical, marca *IKA-WERKE* modelo *RW16 basic*. Con la finalidad de que el reactor se mantuviera sometido a calentamiento homogéneo, se usó una mantilla térmica que consiste de un bloque de acero inoxidable fundido de 16x16x14 cm, que contiene un pozo de 8.5 cm de diámetro y 6 cm de profundidad en el centro, con una muesca en la periferia inferior de 5 mm de ancho por 3 mm de profundidad. Además posee 2 perforaciones a cada extremo del pozo para la colocación de las resistencias marca *Hot watt* 200 W a 115 V, ligadas a un controlador *Yokogawa* modelo *UT14E* y un termopar tipo K. Como reactor se dispuso de una lata de hierro con capacidad de 500 mL.

El asfalto AC-20 se calentó y fue vertido en las latas, las cuales se pesaron debidamente. Se calcularon y pesaron la nanoarcilla Cloisite® 15A y el SEBS de acuerdo con los diferentes porcentajes y relaciones másicas establecidas en el diseño experimental. La lata con el asfalto se precalentó durante un periodo de una hora para asegurar que la transferencia de calor del sistema de calentamiento al asfalto fuera completa. Una vez alcanzada la temperatura de operación, las preparaciones se realizaron por medio del procedimiento de mezclado en caliente a 180°C, con agitación mecánica a una velocidad de 1200 rpm durante un período de 90 minutos. Obsérvese la figura 2.2 en la que se esquematiza gráficamente este proceso.

Se manejó el contenido en peso de modificador en el asfalto como una variable de investigación. Los porcentajes considerados fueron: 3%, 4% y 6% en peso. A su vez, este modificador estuvo compuesto por SEBS y nanoarcilla en las siguientes relaciones másicas (SEBS/nanoarcilla): 100/0, 100/10 y 100/30. Por último, otra variable para la preparación de las mezclas fue el orden en que se adicionaron los componentes al asfalto: primero la Cloisite® 15A y después el SEBS; primero el SEBS y después la Cloisite® 15A; o bien, incorporando previamente el SEBS y la nanoarcilla para formar un compuesto y con él efectuar la modificación.



**Figura 2.2** Metodología empleada para la preparación de las mezclas de asfalto modificado con SEBS y nanoarcilla.

En la figura 2.3 (a-c) se aprecian algunas imágenes del proceso de obtención de las mezclas de asfalto modificado con SEBS y C15A.



(a)



(b)



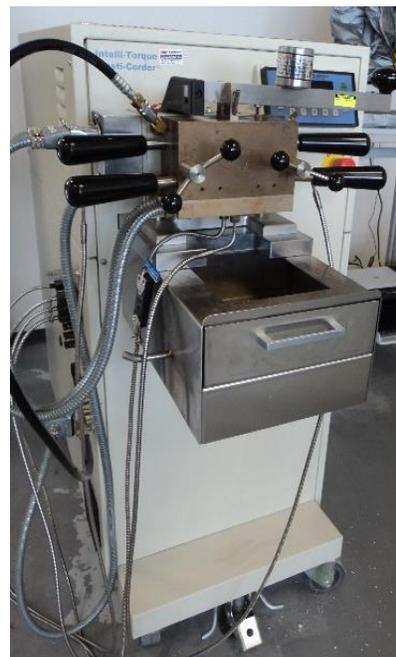
(c)

**Figura 2.3** (a) Sistema de calentamiento con control digital de temperatura, (b) agitador mecánico utilizado para incorporar los modificadores del asfalto, (c) muestras tomadas para caracterizar la mezcla.

## 2.2.2 Preparación del compuesto SEBS/nanoarcilla

Como se mencionó anteriormente, la tercera secuencia de adición contemplada para la modificación del asfalto se basó en la obtención de un compuesto formado a partir de SEBS y nanoarcilla, preparado a relaciones másicas 100/10 y 100/30 (gramos de SEBS/arcilla). Una vez obtenido el compuesto, se utilizó para la modificación del asfalto.

Para la formación del compuesto se empleó una cámara de mezclado *Intelli-Torque Plasti-Corder* marca *C.W. Brabender Instruments, Inc.* (véase la figura 2.4), y se operó a una temperatura de 190°C y 150 rpm durante 13 minutos. El producto generado en la cámara de mezclado se caracterizó y se aplicó para modificar el asfalto, siguiendo la metodología indicada previamente.



**Figura 2.4** Cámara de mezclado empleada en la preparación del compuesto.

## 2.3 Técnicas de Caracterización

### 2.3.1 Difracción de Rayos X

La técnica de caracterización de difracción de rayos X se utilizó para obtener información acerca del patrón de dispersión de la nanoarcilla en el compuesto preparado con SEBS y nanoarcilla. Las pruebas fueron realizadas en un difractómetro de rayos X, *Xpert MPD Philips*,  $\theta - 2\theta$ , empleando una fuente de radiación de cobre de 1.54 Å.

Los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Como incluso los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfirieran constructivamente sería muy pequeña de no ser porque los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal está determinada por la ley de Bragg (ecuación 2.1), en la que se relaciona la longitud de onda del haz de rayos X ( $\lambda$ ), el ángulo de difracción ( $\theta$ ) y la distancia entre cada serie de planos atómicos de la red cristalina ( $d$ ), según la siguiente expresión, en donde  $n$  representa el orden de difracción:

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

El fundamento de esta técnica radica en que el espacio basal entre las láminas que conforman la nanoarcilla puede estimarse por medio de la posición del pico  $d_{001}$  de un difractograma de rayos X. Esta técnica genera información que está estrechamente vinculada al tipo de dispersión de la nanoarcilla, que puede darse de forma intercalada o exfoliada. En cuanto más exfoliado sea el patrón de dispersión de la arcilla en la mezcla preparada, mayor será la intensidad y eficiencia de la interacción entre los elementos de la misma. En el difractograma de rayos X se espera ver una disminución de la intensidad del pico característico, lo cual es indicativo de la formación de un compuesto a escala nanométrica (nanocomposito) de dispersión intercalada; mientras que la desaparición total del pico sería reflejo de una distribución completamente exfoliada de la arcilla en el nanocompuesto.

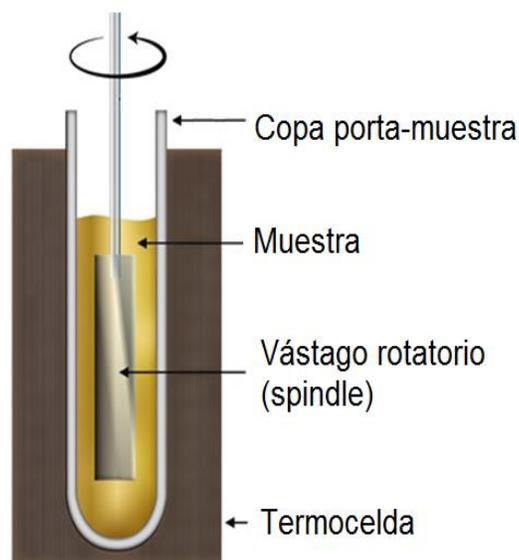
### 2.3.2 Viscosidad rotacional

La viscosidad en términos generales es una medida de la fricción interna de un fluido lo cual le origina cierta resistencia a fluir. Esta fricción se manifiesta cuando se provoca que una capa del fluido se mueva respecto al resto. Mientras más grande sea

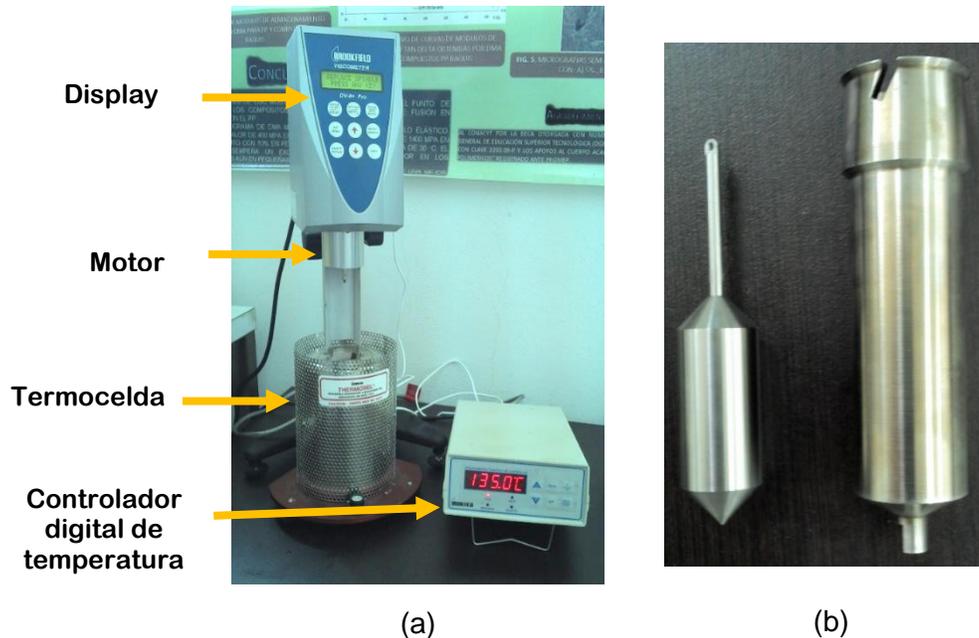
la fricción, se requerirá más fuerza para causar este movimiento, es decir, mayor esfuerzo cortante.

La viscosidad rotacional, conocida también como viscosidad dinámica o viscosidad rotacional Brookfield, es útil para determinar la viscosidad aparente de una sustancia; en el caso particular del asfalto, el análisis se suele realizar a altas temperaturas, lo cual permite conocer sus características de compactación y mezclado.

El viscosímetro Brookfield consiste de dos cilindros coaxiales entre los cuales se coloca el fluido, como lo muestra la figura 2.5. 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. La viscosidad rotacional se determina mediante el par de torsión requerido para mantener constante la velocidad de rotación del vástago, mientras está sumergido en la muestra analizada, ya que la fuerza requerida para hacer girar el rotor del equipo es proporcional a la viscosidad del material. Los componentes del viscosímetro Brookfield utilizado, así como los accesorios empleados, se observan en la figura 2.6.



**Figura 2.5** Vista transversal del montaje de un viscosímetro rotacional.



**Figura 2.6** (a) Equipo empleado para la determinación de la viscosidad rotacional de las muestras, (b) spindle #27 y copa porta muestra utilizados para la medición de dicha propiedad.

Se realizaron mediciones de esta propiedad a las temperaturas de 135°C, 150°C y 175°C, tomando como referencia el método ASTM D4402, con un viscosímetro marca Brookfield modelo DV II +Pro. De acuerdo con la norma, se establecieron las condiciones de trabajo que se describen en seguida.

Selección de “*spindle*” (vástago rotor) se efectuó de acuerdo con las siguientes consideraciones:

- Asfaltos no modificados a temperatura  $\geq 135^{\circ}\text{C}$ : spindle 21
- Asfalto modificado muy viscoso a temperatura  $\geq 135^{\circ}\text{C}$ : spindle 27, 28 o 29.
- Asfaltos por debajo de  $100^{\circ}\text{C}$ : spindle 29

El tamaño de muestra recomendado para cada tipo de vástago es:

- Para el spindle 21: 8.5 g
- Para el spindle 27: 10.5 g
- Para el spindle 28: 11.0 g
- Para el spindle 29: 12.5 g

El procedimiento que se siguió para la ejecución de esta prueba consiste en fijar la temperatura con el controlador y esperar a que la termocelda alcance dicho valor. Una vez que lo consigue, se introduce la copa de acero que contiene la cantidad de muestra agregada según lo estipulado por la norma, y se permite que la muestra adquiera la temperatura de la termocelda dejándola en precalentamiento a lo largo de 30 minutos; de igual forma se debe introducir el *spindle* para que se acondicione durante 10 minutos. Posteriormente se monta el sistema de medición y en el monitor se selecciona el número de *spindle* y su velocidad de rotación. Se enciende el motor del viscosímetro, ajustando la velocidad de tal forma que el torque tenga un valor aceptable, entre 10% y 90%; si el torque no se ciñe en este intervalo, se debe probar utilizar un *spindle* diferente. La lectura de viscosidad se debe tomar por triplicado en un periodo de 60 segundos, reportándose el promedio de esas tres lecturas.

### **2.3.3 Temperatura de reblandecimiento**

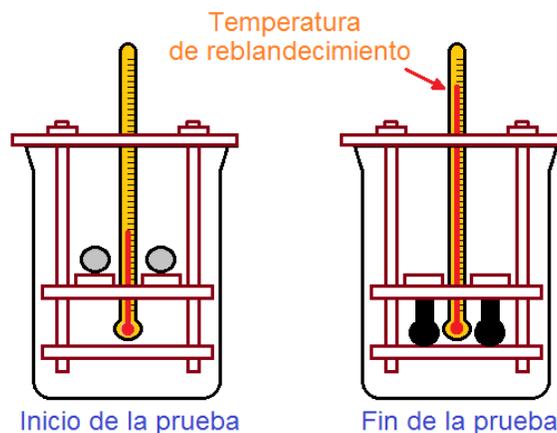
Esta técnica consiste en determinar la temperatura de ablandamiento de un material, es decir, una característica análoga a la temperatura de fusión de una sustancia pura. La importancia de la medición de esta propiedad surge ya que el ablandamiento de los materiales asfálticos generalmente no se efectúa en un momento o a una temperatura definidos. A medida que la temperatura aumenta, el asfalto suele transitar de un estado frágil o excesivamente espeso, a uno líquido o menos viscoso de forma gradual e imperceptible; es por ello que la temperatura de reblandecimiento se debe determinar bajo condiciones no arbitrarias definidas, para que los resultados obtenidos puedan ser comparables.

Esta prueba se realizó en concordancia al método ASTM D36, en el cual se señala el uso de los siguientes materiales:

- Un anillo de bronce de 5/8" de diámetro interior y 1/4" de altura.
- Una esfera de acero de 3/8" de diámetro y con peso entre 3.45 g y 3.55 g.
- Un recipiente de vidrio que pueda ser calentado.

- Un termómetro normalizado graduado.
- Glicerina grado USP.

El método se basa en encontrar la temperatura a la cual la esfera de acero produce una deformación, bajo condiciones estandarizadas, debido a la acción del peso de la esfera y a la temperatura en la muestra de asfalto, como se muestra en la figura 2.7.



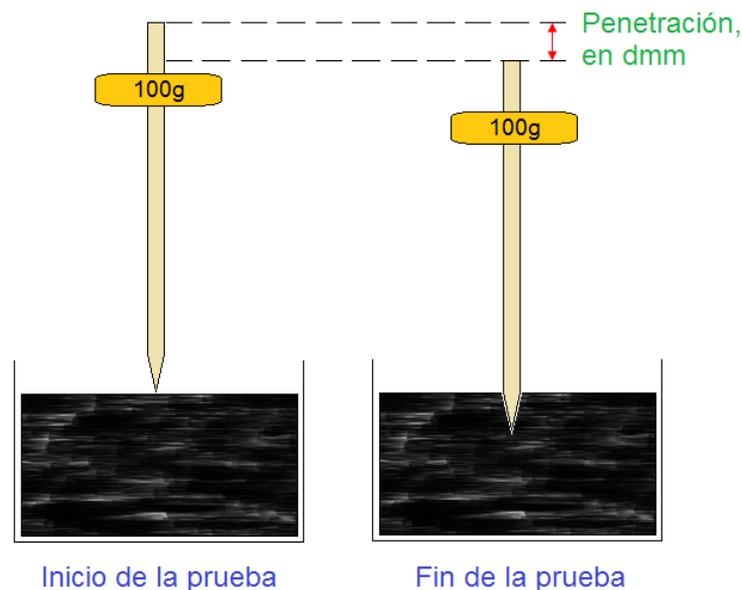
**Figura 2.7** Esquematación de los puntos inicial y final de la prueba para la determinación de la temperatura de reblandecimiento.

El proceso que se siguió para realizar esta prueba consiste en rellenar los anillos de bronce con la muestra de asfalto y remover el exceso de material. Estos anillos se colocan en la estructura de medición, inmersos en glicerina. La temperatura inicial del sistema debe ser 30°C y se debe permitir que la estructura y las muestras se acondicionen a la temperatura de inicio durante 15 minutos, para en seguida someterlo a calentamiento a razón de 5°C/min. Debe registrarse la temperatura necesaria para que la esfera descienda y haga contacto con la placa inferior del soporte. La prueba debe realizarse por duplicado y se reporta el promedio de los dos resultados.

### 2.3.4 Penetración

Este ensayo fue ideado por H.C. Bowen en 1888 a través del uso de un equipo, mismo que con algunas modificaciones aún se utiliza actualmente. Este ensayo es de aplicación universal y es aún utilizado para clasificar a los asfaltos (Subiaga, 2011).

La prueba toma como referencia la norma ASTM D5, y fue realizada con el apoyo de la empresa Dynasol Elastómeros (equipo digital marca *Koehler* modelo K95500). El método consiste en medir la profundidad, reportada en décimas de milímetro, a la cual es capaz de incidir verticalmente una aguja estándar en la muestra asfáltica, medida bajo condiciones normalizadas de temperatura, carga y tiempo. De acuerdo con los términos establecidos por la norma, el peso ejercido sobre la muestra debe ser de 100 g a una temperatura de 25 °C durante un periodo de 5 s, tal como lo ilustra la figura 2.8. Esta prueba refleja la rigidez puntual de la mezcla a una temperatura dada, y por consiguiente, alude a la resistencia de la mezcla asfáltica a las deformaciones (Salinas, 2006).



**Figura 2.8** Representación gráfica de la prueba de penetración.

Una ligera desviación en la temperatura de operación de la prueba de penetración, puede ocasionar errores muy significativos, por lo que la muestra debe introducirse a un baño de temperatura constante y permitir que se alcance dicha temperatura.

Existe una variante de esta prueba, para materiales menos resistentes, en la cual se corre el método a 4°C, se coloca una pesa extra de 100 g en la aguja y el tiempo de medición es de 60 s en lugar de 5 s.

### 2.3.4.1 Índice de penetración

Debido a que el asfalto es un material que a baja temperatura se comporta como un sólido, a altas temperaturas como un líquido viscoso y a temperaturas intermedias tiene propiedades viscoelásticas, se ha introducido el concepto de índice de penetración (también conocido como índice de susceptibilidad térmica o de Pfeiffer-Van Doormal), el cual relaciona la temperatura de reblandecimiento y el valor de penetración del asfalto.

En 1936 Pfeiffer observó una relación lineal entre el logaritmo de la penetración y la temperatura de reblandecimiento cuya pendiente se relaciona con la susceptibilidad térmica del asfalto al representar el logaritmo de la penetración en función de la temperatura. De dicha representación se dedujo que los asfaltos tienen una penetración de 800 en su punto de reblandecimiento. Aunque la aproximación falla cuando se presentan asfaltos complejos, frecuentemente el índice de penetración ha servido para identificar de modo general los asfaltos. La ecuación 2.2 es la expresión conocida como índice de penetración o de susceptibilidad térmica, donde  $IP$  es el índice de penetración que varía aproximadamente entre  $-2.6$  y  $8$ ,  $P$  es el valor de la penetración de la muestra medida a  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  según la norma ASTM D5 y  $T_{reb}$  es el punto o temperatura de reblandecimiento obtenido según la norma ASTM D36 (Subiaga, 2011):

$$IP = \frac{500 \log(P) + 20 T_{reb} - 1951}{120 - 50 \log(P) + T_{reb}} \dots\dots\dots (2.2)$$

Los asfaltos con un  $IP$  menor a  $-2$  son considerados resinosos, asfaltos cuyo  $IP$  es mayor a  $2$  son considerados del tipo gel y asfaltos con  $IP$  entre  $-2$  a  $2$  son usualmente clasificados como de tipo sol (Kirk-Othmer, 2006).

En términos de la susceptibilidad térmica, este índice varía desde  $-3$  para asfaltos muy susceptibles a la temperatura hasta  $7$  para materiales poco susceptibles a la temperatura. Para aplicaciones de uso vial, los asfaltos que son menos susceptibles a la temperatura toman valores de  $IP$  positivos y los más susceptibles, valores negativos, en general en el intervalo de  $-0.5$  a  $1.5$ . (Subiaga, 2011).

### 2.3.5 Separación de fases

Esta prueba mide la estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas del asfalto modificado, lo cual manifiesta la compatibilidad entre el asfalto y los agentes modificadores, y en general, es un parámetro crítico para evaluar la eficiencia de la modificación. Esta prueba se realiza adicionando el asfalto modificado a un tubo de aluminio el cual es sometido a condiciones extremas de temperatura para propiciar su envejecimiento. Finalmente se toman muestras de la parte superior e inferior del contenido del tubo y se mide una propiedad, como el punto de reblandecimiento, la viscosidad o parámetros reológicos. Mientras más cercanos entre sí se encuentren los valores de la propiedad medida, mejor será la estabilidad al almacenamiento del asfalto.

La medición de la separación de fases se llevó a cabo siguiendo la norma ASTM D5892, en la cual se indica lo siguiente: el asfalto modificado debe ser calentado hasta que esté lo suficientemente fluido para después verter 50 g de él dentro de un tubo de aluminio de 25 mm de diámetro y 144 mm de altura, el cual debe sellarse y mantenerse en forma vertical. Posteriormente el contenedor de aluminio se coloca en una estufa a  $163 \pm 6^{\circ}\text{C}$  por un periodo de 48 horas. Al final del periodo de calentamiento se remueve el contenedor del horno y se debe colocar inmediatamente en un congelador a  $-7 \pm 6^{\circ}\text{C}$  por un mínimo de 4 horas para solidificar la muestra. Una vez que se remueve el tubo del congelador, debe colocarse en una superficie plana y se corta en tres porciones iguales; la sección media se descarta, mientras que las partes superior e inferior se colocan en cápsulas en una estufa a  $163 \pm 6^{\circ}\text{C}$  el tiempo necesario para que estén lo suficientemente fluidas con el objetivo de ser vertidas en anillos y proceder a efectuar la prueba de temperatura de reblandecimiento. Se debe reportar el punto de reblandecimiento de las porciones superior e inferior de la muestra; si la diferencia de las temperaturas es menor a  $3^{\circ}\text{C}$ , la muestra presenta buena estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas, de lo contrario se clasifica como inestable (Djaffar y col., 2013).

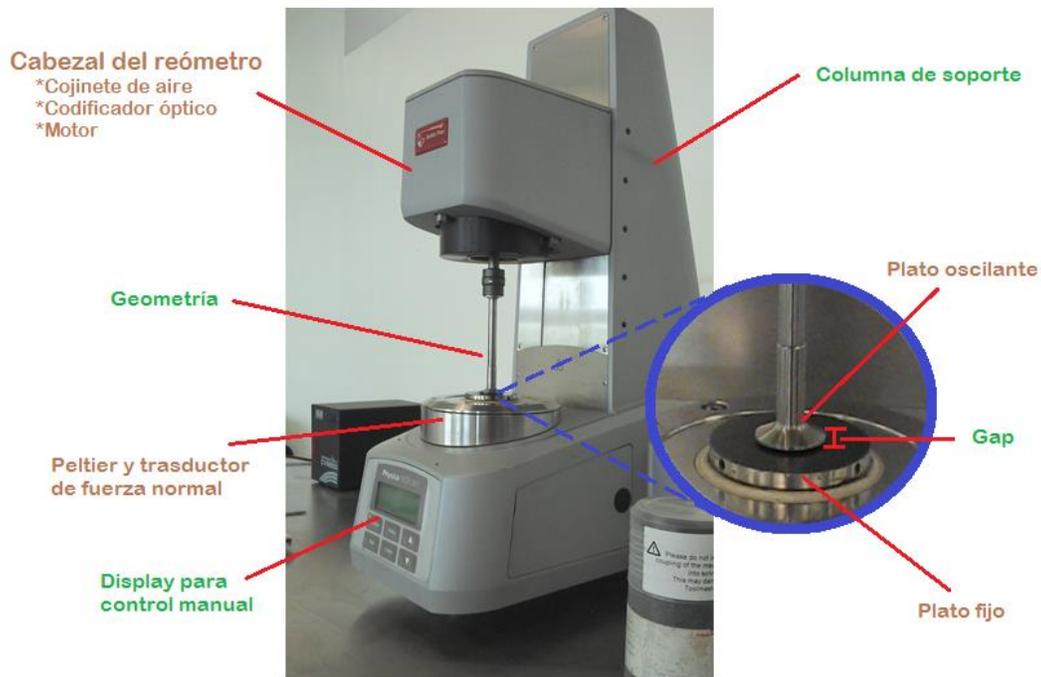
### 2.3.6 Reología

A partir de la relación del esfuerzo aplicado y la deformación generada, se obtienen: el módulo complejo ( $G^*$ ), que refleja las propiedades viscoelásticas del material lo cual implica el nivel de resistencia que puede ofrecer cuando se somete a repetidos esfuerzos de corte; el módulo elástico ( $G'$ ) o de almacenamiento, el módulo viscoso ( $G''$ ) o de pérdida, el ángulo de fase ( $\delta$ ) que relaciona el módulo viscoso y el módulo elástico y es por tanto una indicación del balance o combinación de las respuestas elástica y viscosa del material, y el parámetro  $G^*/\sin(\delta)$  que se utilizó para determinar la temperatura de falla de acuerdo con lo establecido por el Programa Estratégico de Investigación en Carreteras (SHRP por sus siglas en inglés), el cual está relacionado directamente con la resistencia del asfalto al ahuellamiento cuando es usado en aplicaciones viales; la temperatura de falla (o  $T_{SHRP}$ ) del asfalto es aquella que corresponde al punto en que la relación  $G^*/\sin(\delta)$  es igual a 1 *KPa*.

En su conjunto, todas las mediciones reológicas se obtienen para evaluar la resistencia de la mezcla asfáltica a la deformación por corte en un intervalo viscoelástico lineal y están íntimamente ligadas a la resistencia a las deformaciones permanentes y a la fatiga (Djaffar, 2013).

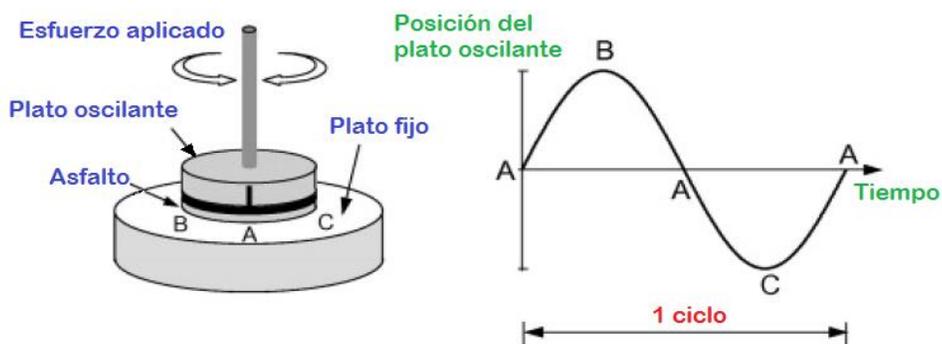
Para la medición de este tipo de propiedades se suele usar un equipo conocido como reómetro de corte dinámico (DSR) el cual es capaz de medir las características reológicas de los materiales como una función de la temperatura y de la velocidad de corte. El equipo puede utilizar diversas geometrías para realizar la medición, entre las que se encuentran la geometría de cono y plato o la de platos paralelos. El criterio para decidir alguna geometría se basa en la viscosidad de la muestra: para materiales muy fluidos se recomienda utilizar una geometría de cono y plato, mientras que para sustancias más viscosas se sugiere el uso de la geometría de platos paralelos.

En el presente proyecto se utilizó un DSR marca *Anton Paar MCR300*, el cual se muestra en la figura 2.9, con una geometría tipo plato paralelo de diámetro 25 mm y un gap de 1 mm (distancia entre la geometría y el plato fijo).



**Figura 2.9** Identificación de los componentes del DSR empleado en el presente proyecto.

El procedimiento seguido, según el método AASHTO T315 y AASHTO PP1, exige colocar la muestra entre la geometría y la placa fija y compactarla hasta que alcance la medida propuesta de gap. La geometría es un accesorio oscilante que parte del punto A y se mueve hacia B (figura 2.10). Desde el punto B, la placa oscilante retrocede y pasa por el punto A en su recorrido hacia C y luego la vuelve al punto A. Este movimiento se define como un ciclo y es el principio básico del análisis de esfuerzo controlado (Salazar-Cruz, 2010).



**Figura 2.10** Ciclo de deformación sinusoidal que ocurre en cada oscilación de la geometría del DSR.

La prueba se condujo mediante un barrido de frecuencias angulares desde  $0.01 \text{ rad/s}$  hasta  $250 \text{ rad/s}$ , en un intervalo de temperaturas que abarcó de  $52^\circ\text{C}$  hasta  $100^\circ\text{C}$  para las muestras producidas bajo el proceso convencional de incorporación de los modificadores y de  $52^\circ\text{C}$  a  $118^\circ\text{C}$  para la mezcla modificada con nanocompositos. De acuerdo con las metodologías de referencia, se fijó un valor de 10% de deformación y saltos de  $6^\circ\text{C}$  entre lecturas.

### 2.3.7 Microscopía fluorescente

La fluorescencia es un fenómeno que se experimenta cuando una muestra absorbe e irradia luz con una diferencia de tiempo del orden de nanosegundos. El principio de operación de esta técnica se fundamenta en la irradiación de la muestra con una banda de longitudes de onda y posteriormente el equipo separa la luz fluorescente emitida que es mucho más débil que la proveniente de la fuente original. Como resultado, las partes fluorescentes de la muestra brillan contra un fondo oscuro con suficiente contraste para permitir la detección (Von Binderling, 2011).

En la figura 2.11 se presenta un esquema del proceso anterior. En tal imagen se ilustra la función del filtro de excitación que se utiliza para seleccionar longitudes de onda específicas, mientras que el filtro de barrera permite el paso de la luz fluorescente emitida y de forma simultánea bloquea la luz reflejada. Esta técnica, que permite determinar el nivel de dispersión y compatibilidad entre los componentes de las mezclas, fue realizada gracias al apoyo de la empresa Dynasol Elastómeros, por medio de un microscopio marca *Carl Zeiss* Modelo *Axiotech* n/s 180935, óptica: 20x).



**Figura 2.11** Representación de una muestra observada a través de un microscopio de fluorescencia.

## 2.4 Diseño de experimentos

Con base en los antecedentes, las proporciones en masa de modificador en el asfalto deben mantenerse por debajo del 5% ya que concentraciones más altas tienden a producir inestabilidad al almacenamiento a altas temperaturas. Por ello se decidió trabajar exclusivamente en un intervalo bajo de concentración de modificadores (3% y 4% en peso) y solo se seleccionó una concentración alta a modo de referencia (6% en peso). También se manejó como variable la relación elastómero a nanoarcilla considerada para la preparación del modificador del asfalto; conforme lo consultado bibliográficamente se recomiendan proporciones muy bajas de arcilla en las mezclas, por lo que se establecieron las relaciones másicas SEBS/Cloisite®15A siguientes: 100/0 (solo SEBS), 100/10 y 100/30. Otra de las variables independientes involucradas en la experimentación fue la secuencia de incorporación de los modificadores en la matriz de asfalto: una en la que se adicionó primero la nanoarcilla, otra en la que se incorporó primero el SEBS y una última en la que se utilizó el nanocomposito previamente preparado para modificar el asfalto. En la tabla 2.5 se representa la matriz experimental donde pueden visualizarse todas las variables independientes de la experimentación y la nomenclatura de cada muestra.

A cada método de incorporación de los componentes de las mezclas se le asignará un número mediante el cual serán referidos en las secciones subsecuentes con el objeto de facilitar el análisis y discusión de los resultados:

- **Proceso 1:** Secuencia de mezclado directo en que se adiciona primero el SEBS al asfalto, y después se incorpora la C15A.
- **Proceso 2:** Secuencia de mezclado directo en que se adiciona primero la C15A al asfalto, seguido por la incorporación del SEBS.
- **Proceso 3:** Secuencia de preparación en la que primero se obtiene un composito formado por SEBS y C15A para después ser utilizado en la modificación de asfalto como un solo material compuesto.

**Tabla 2.5**  
Matriz experimental de muestras de asfalto modificado.

Contenido de modificador	Relación másica SEBS/C15A	Secuencia de incorporación	Nomenclatura	
0%	--	--	BCO	
3%	100/0	Sólo SEBS	300	
		Proceso 1: Primero SEBS	310-s	
		Proceso 2: Primero C15A	310-c	
	100/10	Proceso 2: nanocomposito	310-n	
		Proceso 1: Primero SEBS	330-s	
		Proceso 2: Primero C15A	330-c	
100/30	Proceso 2: nanocomposito	330-n		
	100/0	Sólo SEBS	400	
		Proceso 1: Primero SEBS	410-s	
Proceso 2: Primero C15A		410-c		
4%	100/10	Proceso 2: nanocomposito	410-n	
		Proceso 1: Primero SEBS	430-s	
		Proceso 2: Primero C15A	430-c	
	100/30	Proceso 2: nanocomposito	430-n	
		100/0	Sólo SEBS	600
			Proceso 1: Primero SEBS	610-s
Proceso 2: Primero C15A	610-c			
6%	100/10	Proceso 2: nanocomposito	610-n	
		Proceso 1: Primero SEBS	630-s	
		Proceso 2: Primero C15A	630-c	
	100/30	Proceso 2: nanocomposito	630-n	

---

# **CAPÍTULO 3 . DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

---

### 3.1 Preparación del composito SEBS/C15A en la cámara de mezclado

La preparación del composito se realizó en una cámara de mezclado con capacidad máxima de 60 cm<sup>3</sup>, velocidad máxima de torque de 150 rpm y temperatura máxima de operación de 400°C. A pesar de que la cámara de mezclado tiene una capacidad límite de 60 cm<sup>3</sup>, es recomendable llenar a lo sumo el 90% del volumen admisible para evitar la saturación del compartimento y favorecer un mezclado adecuado. Por esta razón, y atendiendo a los valores de densidad de los materiales usados, el composito se preparó en cargas de 50 g en total (SEBS + C15A).

A continuación se presentan las fórmulas (ecuaciones 3.1 a la 3.8) aplicadas para la determinación de las cantidades proporcionales de cada componente y en la tabla 3.1 que se adjunta en seguida a ellas, se muestra un resumen de los resultados de dichos cálculos.

- Determinación de la fracción másica de C15A y SEBS en la formulación 100/10:

$$x_{C15A} = \frac{10 \text{ gr}}{10 \text{ gr} + 100 \text{ gr}} \dots\dots\dots(3.1) \quad \text{Donde:}$$

$$x_{SEBS} = 1 - x_{C15A} \dots\dots\dots(3.2) \quad \begin{matrix} x_{C15A}: & \text{Fracción másica de} \\ & \text{C15A, adimensional.} \\ x_{SEBS}: & \text{Fracción másica de} \\ & \text{SEBS, adimensional.} \end{matrix}$$

- Determinación de la masa real de C15A y SEBS para la formulación 100/10.

$$m_{C15A} = m_T * x_{C15A} \dots\dots\dots(3.3) \quad \text{Donde:}$$

$$m_{SEBS} = m_T * x_{SEBS} \dots\dots\dots(3.4) \quad \begin{matrix} m_{C15A}: & \text{Masa real de C15A, en gramos.} \\ m_{SEBS}: & \text{Masa real de SEBS, en gramos.} \\ m_T: & \text{Masa total de la carga en la} \\ & \text{cámara de mezclado, en gramos.} \end{matrix}$$

- Cálculo del volumen de C15A y SEBS y del factor de llenado de la cámara:

$$V_{C15A} = \frac{m_{C15A}}{\rho_{C15A}} \dots\dots\dots(3.5) \quad \text{Donde:}$$

$$V_{SEBS} = \frac{m_{SEBS}}{\rho_{SEBS}} \dots\dots\dots(3.6) \quad \begin{matrix} V_{C15A}: & \text{Volumen de C15A, en cm}^3. \\ V_{SEBS}: & \text{Volumen de SEBS, en cm}^3. \\ \rho_{C15A}: & \text{Densidad de C15A, en g/cm}^3. \\ \rho_{SEBS}: & \text{Densidad de SEBS, en g/cm}^3. \\ F: & \text{Factor de llenado de la} \\ & \text{cámara, \%}. \end{matrix}$$

$$F = \frac{V_{C15A} + V_{SEBS}}{V_C} \times 100\% \dots\dots\dots(3.7) \quad \begin{matrix} V_C: & \text{Volumen de la cámara, en} \\ & \text{cm}^3. \end{matrix}$$

Para obtener el composito de relación 100/30 se aplicaron las mismas ecuaciones (3.1 a la 3.7), salvo la ecuación 3.1 que fue reemplazada por la ecuación 3.8 incluida a continuación, debido a que en lugar de contemplarse diez gramos de arcilla, se requirieron treinta gramos de ella para formar la relación deseada.

$$x_{C15A} = \frac{30 \text{ gr}}{30 \text{ gr} + 100 \text{ gr}} \dots\dots\dots (3.8)$$

**Tabla 3.1**

Datos y resultados de los cálculos para la preparación de los compositos SEBS/C15A.

	Parámetro	C15A	SEBS	Masa total (g)	Volumen total (cm <sup>3</sup> )	Factor F (%)
Relación 100/10	Fracción masa	0.091	0.909	50	52.7	88
	Masa (g)	4.55	45.55			
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.66	0.91			
	Volumen (cm <sup>3</sup> )	2.74	49.95			
Relación 100/30	Fracción masa	0.231	0.769	50	49.2	82
	Masa (g)	11.55	38.45			
	Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.66	0.91			
	Volumen (cm <sup>3</sup> )	6.96	42.25			

Las cantidades calculadas de cada componente se incorporaron en un recipiente libre de humedad y se verificó que la cámara estuviera acondicionada a la temperatura de trabajo. El proceso de introducción de los componentes a la cámara de mezclado se realizó por medio de una tolva de alimentación y se dio seguimiento a la tendencia del torque requerido por la cámara de mezclado para realizar su función. De acuerdo con lo reportado por investigadores de este campo, se recomienda utilizar tiempos bajos de homogenización en la cámara de mezclado (Lai, 2008; Ouyang, 2006), puesto que al estar sometido el sistema a condiciones altas de temperatura y velocidad de rotación, se genera un historial térmico en el material que afecta sus propiedades.

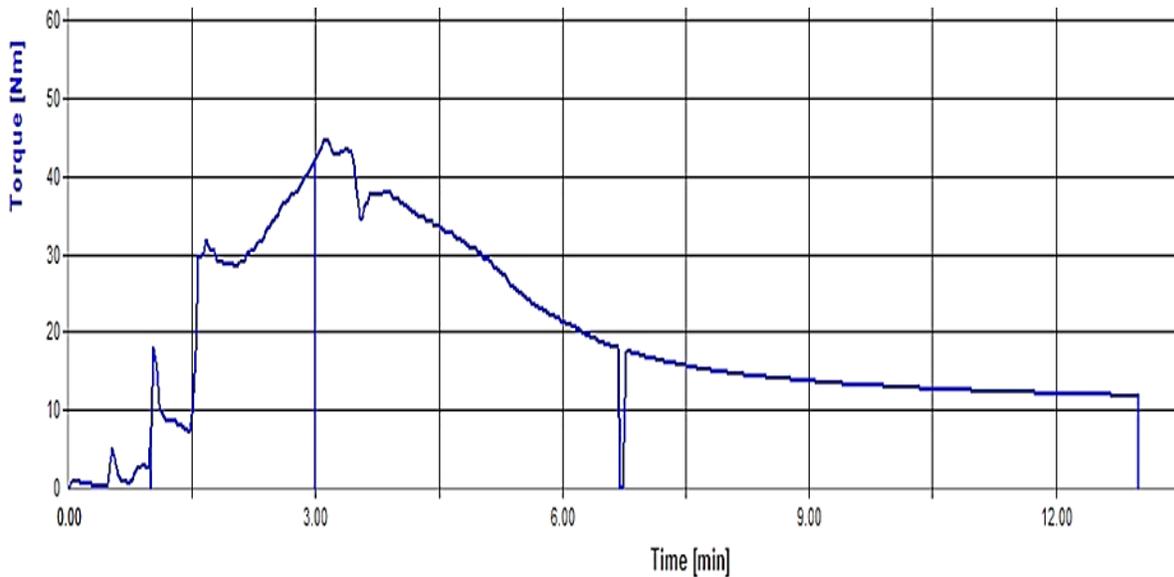
En este proyecto se utilizó un tiempo de mezclado de 13 minutos y 190°C para la preparación de los compositos (en principio se probó también la temperatura de 235°C para uno de los compositos pero como se mostrará en la discusión de los resultados

de difracción de rayos X, se descartó el material preparado a esta temperatura). Ouyang y colaboradores prepararon materiales compuestos por SEBS y arcilla caolinita con un proceso que sirvió de base para este trabajo, pues como se mencionó previamente, su grupo de investigación ha publicado varios artículos desarrollando proyectos sobre la modificación de asfaltos con polímeros y con composites formados por polímero y arcilla. Estos autores utilizaron un tiempo de mezclado de solo cinco minutos y una temperatura de 160°C para incorporar el polímero y la arcilla, sin embargo, bajo estas condiciones los materiales utilizados en este trabajo experimental no logran siquiera integrarse aceptablemente. A pesar de que la presente investigación tiene un enfoque muy similar al de Ouyang y colaboradores, sus condiciones de operación resultan ineficientes para este trabajo ya que ellos emplean un SEBS de menor contenido de estireno (30%, contra 33% utilizado en este proyecto) lo cual tiene repercusiones muy significativas en la resistencia mecánica y térmica del hule, por lo cual es razonable que ellos empleen condiciones más moderadas de tiempo y temperatura. Por su parte, Lai y colaboradores prepararon composites de SEBS y montmorillonita Cloisite®20A por el mismo método de mezclado en caliente pero aumentando el tiempo de mezclado a 10 minutos y 190°C de temperatura.

En la figura 3.1 se exhibe la gráfica de monitoreo del torque respecto al tiempo de mezclado empleado en la preparación del composite de relación 100/10. Se puede observar que el torque máximo (aproximadamente 45 Nm) se consigue poco después de los tres minutos y una vez alcanzado ese punto la tendencia de la curva es decreciente. La explicación de este comportamiento radica en que el SEBS y la C15A son introducidos a temperatura ambiente, por lo que la cámara de mezclado que está programada para operar a 190°C, tarda en transferir calor suficiente para que la temperatura del sistema se mantenga uniforme; por esta razón, al principio la tendencia del torque es incremental, no obstante, cuando los materiales adquieren la temperatura de trabajo, el polímero comienza a reblandecer y con ello, el esfuerzo requerido por el equipo para mezclar los materiales es cada vez menor.

Al comienzo del intervalo en que la curva de la figura 3.1 es decreciente, es decir, en el periodo entre 3 min y 4.5 min, el cambio del torque es muy pronunciado,

aproximadamente  $-11 \text{ Nm}$ , lo cual equivale a una razón de cambio del torque respecto al tiempo de  $-7.3 \text{ Nm/min}$  (véase ecuación 3.9). Si ahora se analiza la pendiente de la curva casi al final del tiempo de mezclado, por ejemplo en el intervalo que comienza en 10.5 min y acaba en 12.0 min la variación del torque es menos notable, de apenas  $-1 \text{ Nm}$ , lo cual representa un ritmo de cambio más sutil, calculado en  $-0.7 \text{ Nm/min}$ . Cabe mencionar que la señal que se lee aproximadamente a los 7 minutos representa un momento en que se mantuvo presionada la tolva de alimentación.



**Figura 3.1** Gráfica del torque (en newton-metro, Nm) con respecto al tiempo de mezclado para la preparación del compuesto de relación 100/10, a  $190^{\circ}\text{C}$  y 150 rpm.

El cálculo de la razón de cambio del torque respecto al tiempo viene dado por:

$$\frac{\Delta\tau}{\Delta t} = \frac{\tau_2 - \tau_1}{t_2 - t_1} \dots\dots\dots(3.9)$$

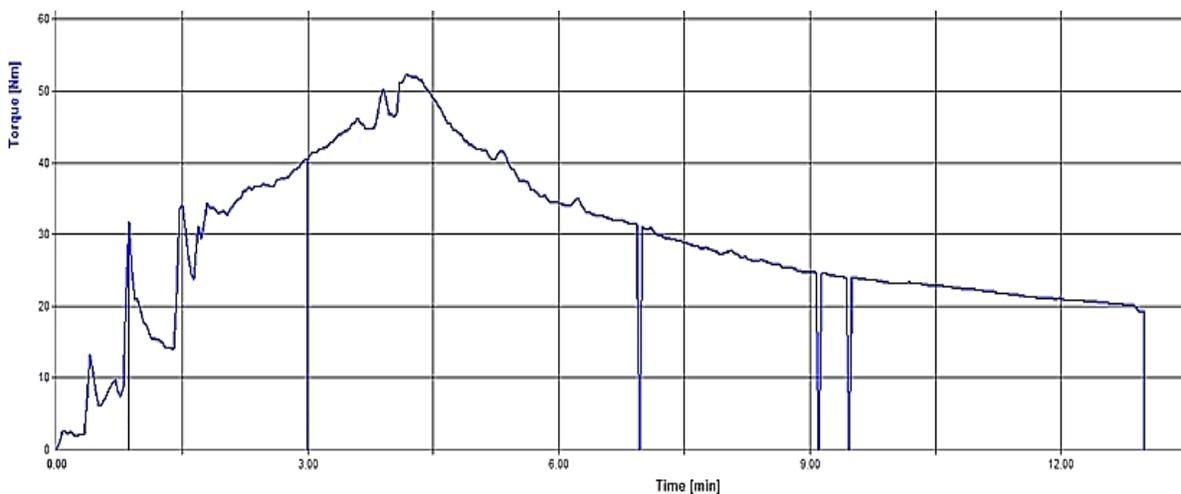
Donde:

- $\Delta\tau/\Delta t$ : Razón de cambio del torque respecto al tiempo, en Nm/min.
- $\tau_2, \tau_1$ : Torque final e inicial, en Nm.
- $t_2, t_1$ : Tiempo final e inicial, en min.

Si bien el torque no llega a ser netamente constante en el dominio de tiempos considerados, si fue posible demostrar por medio de los cálculos previamente referidos, que la razón de cambio del requerimiento de torque con respecto al tiempo disminuyó significativamente, lo cual implica que el SEBS y la C15A usados en la

formulación 100/10, alcanzaron un nivel de homogenización apropiado, ya que si por el contrario los materiales fueran inmiscibles, la mezcladora solo los estaría desplazando uno con respecto al otro sin integrarlos, por lo que el torque se comportaría de manera inestable.

En la figura 3.2 se muestra la gráfica del torque con respecto al tiempo de mezclado de la preparación del composito de relación 100/30. La tendencia del torque sigue un patrón de comportamiento similar al descrito anteriormente para la figura 3.1, solo es preciso destacar que a diferencia de lo explicado para el composito previo, en esta preparación el torque máximo es mayor y se alcanza más tarde (aproximadamente  $52 \text{ Nm}$  cuando han transcurrido poco más de 4 min). El aumento, tanto de la magnitud del torque máximo como del tiempo necesario para alcanzarlo, se debe a que en este composito se usó más arcilla que en el composito 100/10. Al haber mayor cantidad de arcilla presente, el esfuerzo demandado para incorporarla apropiadamente en el hule es naturalmente mayor. Esta premisa se confirma al comparar el área bajo la curva de las figuras 3.1 y 3.2 que es mayor en el caso de la figura 3.2. Esta noción que matemáticamente se interpreta al igual que una integral definida, implica que el torque totalizado desde el comienzo hasta los trece minutos de mezclado, es mayor en el caso del composito 100/30, con lo que se comprueba que el equipo requiere más esfuerzo para homogenizar esta preparación.



**Figura 3.2** Gráfica del torque con respecto al tiempo de mezclado para la preparación del composito de relación 100/30, a  $190^{\circ}\text{C}$  y 150 rpm.

De forma análoga a lo que se detalló anteriormente, la disminución del torque es más notoria al principio del intervalo en que la gráfica es decreciente que al final del tiempo de mezclado, por ejemplo, en el intervalo de 4.5 min a 6.0 min la diferencia del torque es de  $-16 Nm$  equivalente a una razón de cambio de  $-10.7 Nm/min$ , mientras que en el lapso comprendido entre 10.5 min y 12.0 min existe un cambio de  $-2 Nm$  que a su vez corresponde a una tasa de cambio de  $-1.3 Nm/min$ ; este notable decrecimiento en las velocidades de cambio se interpreta como una buena dispersión de los materiales al final del tiempo de mezclado.

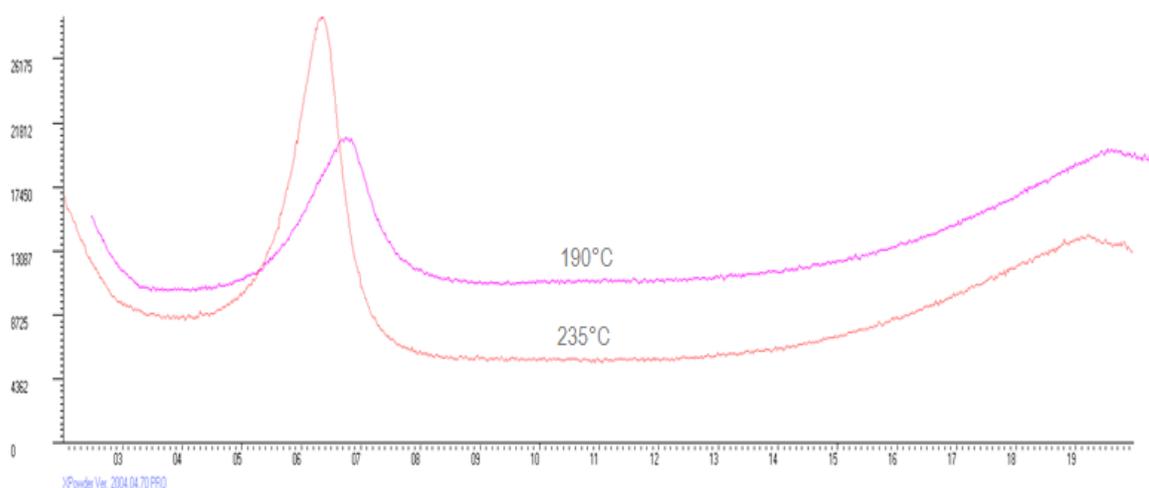
### **3.2 Difracción de rayos X de los compositos de SEBS/C15A**

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica que se emplea para determinar las fases cristalinas presentes en un material. La arcilla montmorillonita presenta un pico característico asignado al plano de difracción  $d_{001}$  en  $2\theta = 7^\circ$  como se puede apreciar en difractogramas disponibles en artículos de divulgación científica (Pamplona, 2012; Salazar-Cruz, 2010).

Se señaló anteriormente que la preparación del composito (100/10) se realizó a dos temperaturas:  $190^\circ C$  y  $235^\circ C$  pero esta última quedó descartada, no solo por los inconvenientes comprometidos al trabajar a temperaturas muy altas (posible degradación térmica de los materiales, requerimientos energéticos mayores, riesgos de seguridad, etc.) sino porque a su vez los resultados del difractograma de rayos X del material preparado a  $235^\circ C$  no reflejan una buena dispersión de la C15A en el SEBS, tal como lo ilustra la figura 3.3.

En la figura 3.3 se aprecia que el patrón de difracción de la arcilla presente en el composito obtenido a  $235^\circ C$  presenta su pico característico más intenso que el correspondiente al material compuesto preparado a  $190^\circ C$ . Este fenómeno de disminución de la intensidad del pico característico de un material aparece siempre que se pierde parte del orden estructural del mismo, lo cual es altamente deseable en el campo de la preparación de nanomateriales.

En este sentido, el pico menos intenso indica que el arreglo cristalográfico de la arcilla presente en el compuesto preparado a 190°C se ha perdido prácticamente, por lo que se demuestra la existencia de una exfoliación parcial de las láminas individuales de la arcilla en la matriz polimérica y por consiguiente, se tiene evidencia para asegurar que este material compuesto es en realidad un nanocomposito. Por el contrario, la estructura de la arcilla presente en el compuesto obtenido a 235°C se afectó menos, lo que implica la formación de un compuesto convencional o intercalado y como se explicó en la sección 1.4.2 de la presente tesis, las propiedades potenciales de un compuesto de esta naturaleza no son de tanto impacto como las de un nanocomposito.

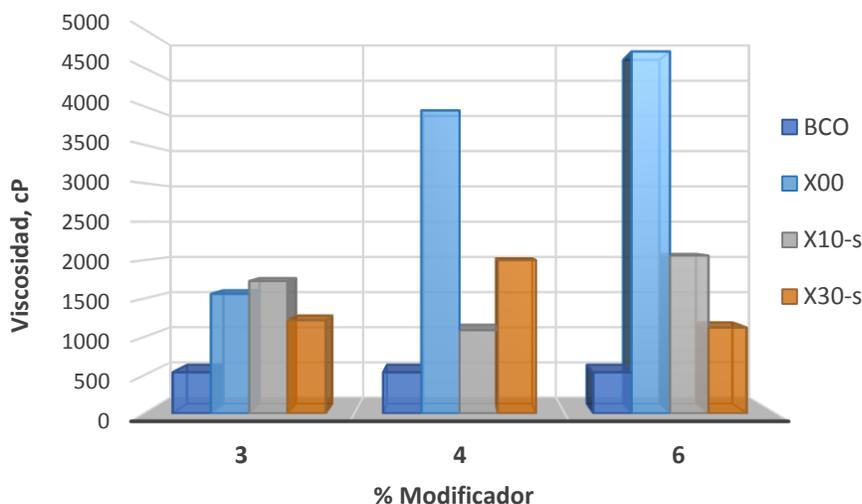


**Figura 3.3** Difractograma de rayos X correspondiente a los compuestos de relación 100/10 preparados a 235°C y 190°C, respectivamente.

### 3.3 Viscosidad rotacional

En la figura 3.4 se grafican los resultados de viscosidad rotacional de las diferentes mezclas de asfalto preparadas a través del proceso 1 de adición en el que se incorpora primero el SEBS. La serie de datos identificada con el código “BCO” representa la viscosidad del asfalto puro que no ha recibido tratamiento de modificación (537.5 cp), por lo que al tomarlo como referencia se observa que la modificación tanto solo con SEBS (serie X00) como con SEBS y C15A (series X10-s y X30-s) es eficiente en el

propósito de aumentar la viscosidad del asfalto original, lo cual se traduce en el mejoramiento de la consistencia del mismo y está relacionado directamente con el ofrecimiento de una mejor resistencia mecánica a altas temperaturas.



**Figura 3.4** Viscosidad rotacional de las mezclas a 135°C respecto al porcentaje de modificador y de la relación SEBS/C15A en el proceso 1. La letra “X” representa el contenido de modificador.

En la misma figura se aprecia además que el mejor valor de viscosidad de las mezclas por lo regular es alcanzado cuando la modificación se realiza solo con SEBS, excepto cuando el contenido de modificador se mantiene al 3%; en tal caso el mayor valor corresponde a la mezcla 310-s, es decir, la modificada a 3% con SEBS y C15A a razón de 100/10. No obstante, la diferencia entre esta muestra y su análoga preparada solo con SEBS es insignificante (de apenas 170 cp) en comparación con la magnitud de la diferencia entre los dos mejores valores de viscosidad en las mezclas de 4% y 6% de modificador (aproximadamente 2000 cp y 2700 cp, respectivamente).

Este patrón de comportamiento (obtención del mejor valor de viscosidad cuando el asfalto se modifica solo con polímero y no con polímero y arcilla) concuerda con los resultados obtenidos por Pamplona y colaboradores (2012). La diferencia entre sus resultados y los obtenidos en este trabajo, es que si bien su mayor valor de viscosidad también lo alcanzan por lo general cuando la modificación se realiza solo con polímero, la variación entre la viscosidad de esas mezclas y aquellas en las que incorporan arcilla

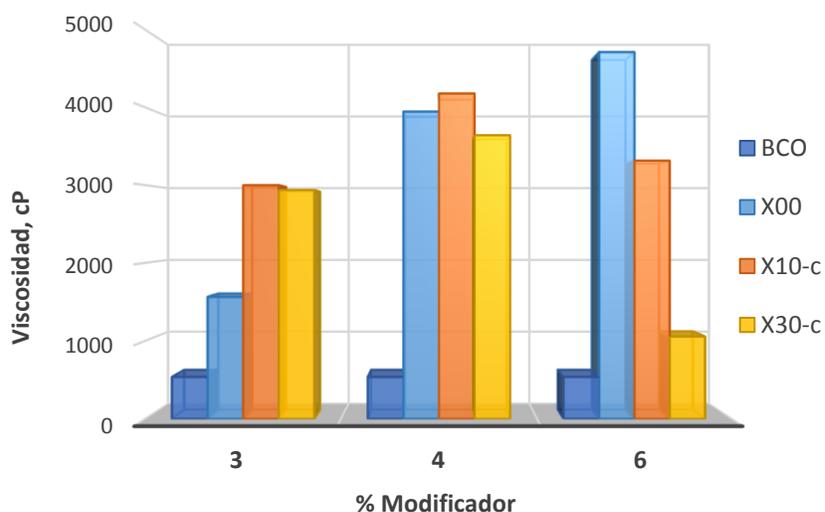
no es tan drástica como la que se percibe en las muestras 400 y 600 de la figura 3.4. Pamplona y colaboradores (2012) también encontraron una preparación con polímero y arcilla con mejor viscosidad que la modificada solo con polímero, sin embargo la mejoría es mucho más significativa que la obtenida en los resultados de modificación al 3% de la figura 3.4. Por estos motivos, se determina que el proceso 1 es ineficiente, dado que al introducir arcilla a la mezcla, se provoca un detrimento sustancial de la viscosidad del asfalto. Estos resultados conducen a deducir que la inclusión de arcilla a través de esta secuencia de adición perjudica las propiedades del asfalto base.

Los resultados de la viscosidad de las muestras de asfalto modificado preparadas mediante el protocolo de adición en que se mezcla primero la arcilla C15A (proceso 2), se presentan en la figura 3.5. Las series de datos identificadas como “BCO” y “X00” son las mismas en todos los ensayos de viscosidad rotacional porque corresponden al asfalto virgen y al modificado solo con SEBS y se presentan en las dos gráficas subsecuentes a modo de referencia. En este sentido, los resultados máximos mostrados en la gráfica de la figura 3.5 no se dan cuando la modificación del asfalto se realiza solo con polímero como en la figura 3.4, sino que en general se presentan cuando se incluye C15A (excepto a 6% de contenido de modificador). Este comportamiento es una señal de que la interacción de la arcilla con el sistema es mejor cuando ésta se incorpora al asfalto antes que el polímero, por lo que bajo este esquema de mezclado, se halla mayor conformidad con los mejores resultados de Pamplona y colaboradores (2012). Tal como se refirió previamente, el efecto positivo de la incorporación de la arcilla se pierde al usar 6% de modificador. De acuerdo a lo concluido por Salazar-Cruz (2010), este fenómeno está asociado a que al usarse altos porcentajes de modificador, este tiende a sedimentarse, con lo cual su efecto se disipa.

A pesar de ello, cabe mencionar que el abatimiento de la viscosidad a causa de la adición de arcilla no es tan pronunciado como el evidenciado en las muestras análogas de la figura 3.4; por ejemplo, mientras que en la figura 3.4 la viscosidad disminuye aproximadamente 2700 cp entre la muestra 600 y la 610-s, en la figura 3.5 la diferencia entre las muestras 600 y 610-c se reduce prácticamente a la mitad, a 1400 cp. Del análisis se desprende que esta secuencia de adición es mucho más provechosa en

cuanto al efecto de la arcilla en la viscosidad del asfalto modificado, lo cual se explica en términos del tamaño de partícula de los modificadores.

Cuando se practica el proceso 1 de adición, el primer componente en ser mezclado con el asfalto es el SEBS, que se encuentra en forma de grumos; debido al tamaño macroscópico de este soluto, el asfalto se satura rápidamente por lo que al adicionarle la C15A en segundo término, su dispersión e interacción con el medio circundante son más precarios. El caso opuesto se manifiesta cuando se incorpora primero la C15A y después el SEBS: la nanoarcilla cuyo tamaño de partícula es muy fino (el 90% de las partículas de C15A tienen un tamaño medio menor a  $13 \mu m$ ) se distribuye fácilmente en el asfalto, razón por la cual al adicionar el SEBS, este se integra de manera apropiada y en global, la modificación provoca mejores efectos en la viscosidad de las mezclas.

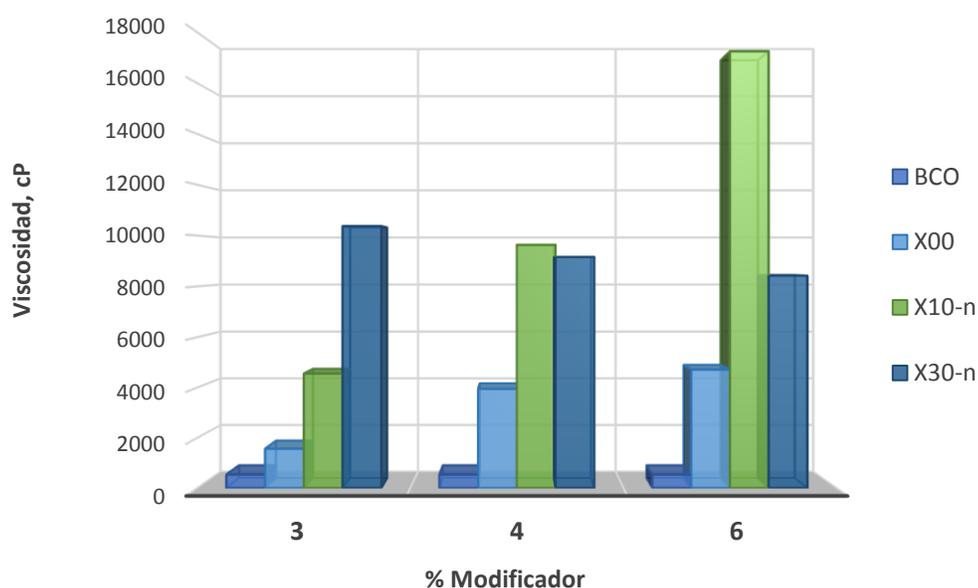


**Figura 3.5** Viscosidad rotacional a  $135^{\circ}C$  de las mezclas de asfalto con respecto al porcentaje de modificador y de la relación usada SEBS/C15A en el proceso 2.

La figura 3.6 ilustra los resultados de viscosidad para las mezclas de asfalto modificado con el nanocomposito formado por SEBS y C15A (proceso 3). Se puede apreciar que las magnitudes de las mediciones de viscosidad para las series X10-n y X30-n alcanzan niveles considerablemente altos y en todos los casos, sin excepción, se supera la viscosidad de las mezclas de asfalto modificado solo con SEBS (los

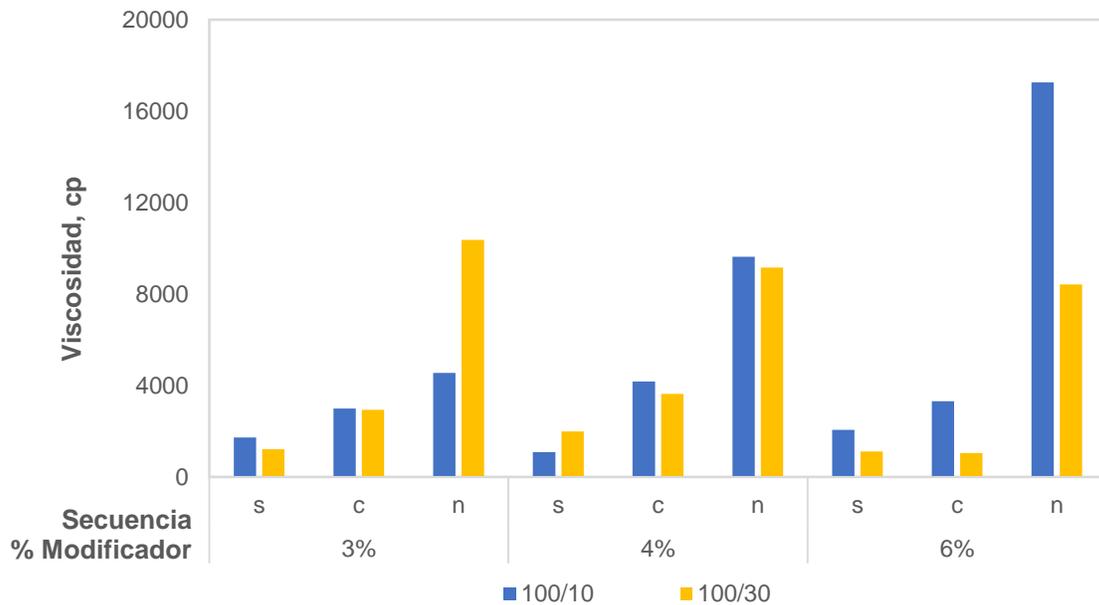
mejores resultados de la modificación con nanocompositos al 3%, 4% y 6% exceden 8800 cp, 5900 cp y 12500 cp, respectivamente, sus referencias correspondientes), hecho que no se pudo lograr al utilizarse el primer proceso de mezclado y que se consiguió solo a bajo contenido de modificador por medio el segundo método de mezclado.

En este orden de ideas, la incorporación de arcilla presenta una influencia óptima en la viscosidad del asfalto cuando se realiza la formación previa del nanocomposito entre SEBS y C15A; este comportamiento es clásico de los nanomateriales, toda vez que cuando se logra producir un material de este tipo, sus propiedades aventajan considerablemente las características de un compuesto similar pero obtenido por medio de los métodos convencionales de preparación (Fang y col., 2013). Por lo tanto, el proceso 3 de modificación de asfalto suscita que el patrón del mejoramiento de la viscosidad concuerde con la tendencia hallada por Pamplona y colaboradores (2012) en sus mejores resultados, y como consecuencia, se aprovecha plenamente la incorporación de la arcilla.



**Figura 3.6** Viscosidad rotacional a 135°C de las mezclas de asfalto con respecto al porcentaje de modificador y de la relación usada SEBS/C15A en el proceso 3 de modificación del asfalto.

En la figura 3.7 se visualiza que a un mismo contenido de modificador, la variación incremental de la viscosidad se atribuye exclusivamente al cambio en la secuencia de adición dado que el resto de las variables de operación se mantienen constantes.



**Figura 3.7** Efecto de la relación SEBS/C15A en la viscosidad de las mezclas con base en el contenido de modificador y la secuencia de adición (“s”: proceso 1, “c”: proceso 2, “n”: proceso 3).

En la figura 3.7 también destaca la comparación entre los efectos de las relaciones 100/10 y 100/30 de modificador SEBS/C15A. Se observa que prácticamente en todas las mezclas preparadas, la viscosidad superior corresponde a la relación 100/10. Para explicar este comportamiento, es necesario recordar la naturaleza del polímero empleado como modificador. Los elastómeros termoplásticos como el SBS o el SEBS se han usado tradicionalmente como modificadores de viscosidad, puesto que cuando se dispersan en el asfalto, sus bloques de estireno forman dominios estructurales rígidos, al mismo tiempo que las moléculas del asfalto interactúan con la fase de butadieno del elastómero; estas condiciones estimulan la transferencia del carácter elástico del polímero al asfalto modificado, lo cual se refleja entre otros aspectos, en el aumento de la viscosidad del material (Polacco, 2006).

El fenómeno anterior se evidencia en los resultados presentados en la figura 3.7 en el sentido en que entre más polímero contenga el asfalto modificado, se espera un mayor valor de viscosidad de la mezcla en cuestión. Por esta razón los modificadores preparados a razón 100/10 son en general más eficientes que sus análogos formulados a 100/30 dado que la cantidad relativa de polímero en el modificador es mayor para la relación 100/10 que para la proporción 100/30, en donde se sustituye más elastómero por arcilla. Este mismo comportamiento ha sido reportado por otros investigadores, quienes concluyen que usar cantidades excesivas de montmorillonita en las formulaciones de nanocompositos, puede destruir la estructura elástica de los asfaltos modificados (Golestani y col., 2012).

Sin embargo se presentaron dos excepciones, es decir, muestras cuyo valor más alto de viscosidad lo obtuvieron al ser modificadas con la relación 100/30 (muestras 330-n y 430-s). Este comportamiento atípico no es del todo insólito, ya que una situación similar se encuentra en los resultados publicados por investigadores como Ouyang y colaboradores (2006) o los de Golestani y colaboradores (2012).

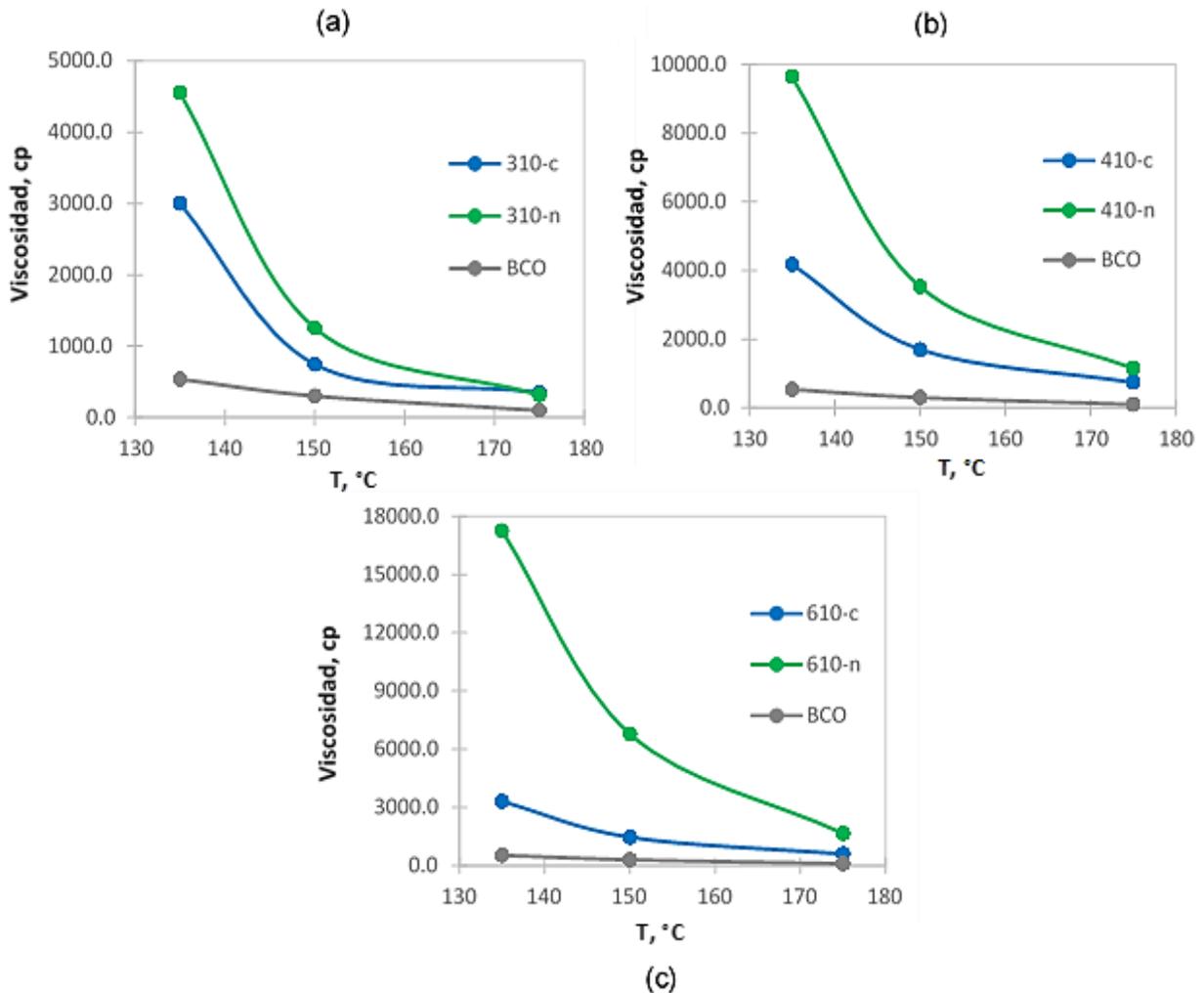
De acuerdo con los resultados reportados por Ouyang y colaboradores (2006), si bien el mejor valor de viscosidad es alcanzado cuando se utiliza la razón más baja de SEBS/caolinita, la de 100/10 (lo cual es consistente con lo hallado en los resultados de este proyecto), del resto de las relaciones que incorporan arcilla, la de mejor viscosidad es la que contiene menor cantidad relativa de SEBS (100/70). Se concluye que a pesar de que definitivamente no es el escenario óptimo, hay ocasiones en que al usar menos polímero la viscosidad crece si se sustituye por cantidades adicionales de arcilla, como consecuencia de las interacciones electrostáticas que ésta puede experimentar con la matriz; pero una vez más, se aclara que esta situación es una excepción a la regla, ya que naturalmente se espera que al disminuir la cantidad de polímero decrezca la viscosidad del asfalto y además se ha visto que al aumentar la presencia de arcilla en las mezclas, se dificulta la formación de la red entre el SEBS y la matriz asfáltica que es responsable de impartir mayor carácter elástico del asfalto, con lo que se genera un detrimento en las propiedades finales de la mezcla (Ouyang, 2006).

Para hacer un comparativo entre las dos secuencias de adición que resultaron ser más efectivas sobre la viscosidad de las mezclas asfálticas (proceso 2 y proceso 3), se midió la viscosidad de algunas muestras seleccionadas a temperaturas mayores (150°C y 175°C) y así conocer el efecto que la temperatura ocasiona en la viscosidad de las mezclas preparadas por métodos distintos de incorporación.

En la figura 3.8 (a-c) se presentan los gráficos de la viscosidad evaluada a 150°C y 175°C y además incluyen las lecturas de viscosidad previamente presentadas, a 135°C. En todas las muestras examinadas, al incrementarse la temperatura la viscosidad disminuye, lo cual se fundamenta en el hecho de que todos los fluidos sufren expansión volumétrica cuando experimentan un aumento de temperatura. Dado que el volumen y la densidad son propiedades inversamente proporcionales, cuando el volumen del fluido aumenta, simultáneamente su densidad se reduce. Esta reducción de densidad implica que existan menos moléculas por unidad de volumen que puedan transferir impulso desde una capa de fluido hacia el resto de las capas. Como resultado, se afecta la velocidad de las distintas capas, por lo que la viscosidad del fluido disminuye. (Águeda, 2012).

Otro efecto que puede observarse en las gráficas de la figura 3.8 (a-c) es que en todas las mezclas las lecturas de viscosidad a 135°C se encuentran más apartadas unas de otras que cuando la medición se efectúa a 175°C. Esto indica que la influencia de la modificación con SEBS y C15A es menos significativa a medida que aumenta la temperatura, como se nota en la proximidad del final de la tendencia decreciente de las curvas. La explicación de este fenómeno se encuentra en estricta concordancia con lo que se detalló previamente, en cuanto a que al aumentarse la temperatura existen menos partículas por unidad de volumen en el material, independientemente de si estas partículas son inherentes al material, o si fueron adicionadas en forma de agentes modificadores. Aunque aparentemente el empobrecimiento del efecto de los modificadores a altas temperaturas se pudiera interpretar negativamente, lo cierto es que sucede exactamente lo contrario, debido a que es necesario que la viscosidad sea alta a las temperaturas de servicio de los pavimentos para que no sufran deformaciones, pero en los procesos de transporte, bombeo y mezclado, la viscosidad

del asfalto debe ser menor para hacerlo más manejable; de ahí que sea conveniente que el modificador ejerza influencia notoria en la viscosidad del asfalto a temperaturas moderadamente altas (como las máximas temperaturas ambiente), pero que a temperaturas mayores (como las de procesamiento, por encima de 135°C) su efecto sea prácticamente inadvertido.



**Figura 3.8** Viscosidad rotacional medida a 135°C, 150°C y 175°C para las muestras preparadas mediante los procesos 2 y 3 utilizando: (a) 3%, (b) 4% y (c) 6% de modificador.

Soportando la discusión generada a partir de la figura 3.8, los resultados obtenidos por Pamplona y colaboradores (2012) proponen que la viscosidad de sus asfaltos modificados manifestó un patrón de descenso comparable al detallado en la figura 3.8. Dichos investigadores efectuaron las mediciones de viscosidad a las mismas

temperaturas de 135°C, 150°C y 175°C, y concluyeron que los asfaltos modificados con 5% de SBS/montmorillonita o con 5% de SBS/vermiculita presentan viscosidades superiores a la del asfalto original, especialmente a bajas temperaturas, al igual que lo denotado por los resultados de este proyecto de investigación.

Finalmente, otro aspecto que sobresale de los resultados de viscosidad rotacional al compararlos con lo hallado por otros investigadores como Ouyang y col. (2006), o Pamplona y col. (2006), es que en este proyecto los modificadores propuestos inducen cambios considerablemente mayores con relación a la propiedad del asfalto base original. Si bien no debe perderse de vista que cada proyecto de investigación utiliza materiales con características y procedencias completamente disímiles, llama la atención que los materiales planteados para efectuar la modificación, en combinación con el asfalto estudiado en este trabajo, provocaron un efecto impactante en el propósito de aumentar la viscosidad del asfalto de referencia.

Para establecer una comparación válida, se debe referenciar la viscosidad de las mezclas modificadas con respecto a la del asfalto virgen utilizado en este proyecto. Dicha relación se establece por medio del índice de modificación, el cual proporciona una medida cuantitativa de la eficiencia del tratamiento y permite construir comparaciones entre los resultados de este trabajo y los de otros investigadores. Este cálculo, para cualquier propiedad, viene dada por la ecuación 3.10:

$$\text{Índice de modificación} = \frac{\text{Propiedad del asfalto modificado}}{\text{Propiedad del asfalto virgen}} \times 100\% \quad \dots\dots (3.10)$$

Cuando el índice de modificación es mayor a 100% significa que la propiedad del asfalto modificado supera la del asfalto original, mientras que un valor inferior a 100% implica que la propiedad medida en el asfalto modificado es más baja que la propiedad primigenia del asfalto sin modificar.

En la tabla 3.3 se incluyen los valores del índice de modificación para la viscosidad de las mezclas de asfalto. En este sentido, por ejemplo considerando el primer porcentaje de la tabla 3.3 que pertenece a la muestra 300, la cifra de 290.8% expresa

que de la viscosidad de la muestra modificada con 3% de SEBS equivale al 290.8% de la viscosidad del asfalto virgen; dicho de otra forma, la viscosidad de la muestra 300 es aproximadamente el triple (casi el 300%) de la viscosidad del asfalto base. Otra interpretación posible para este valor, es que la magnitud del aumento conseguida por la muestra 300 es de 190.8%, el cual se calcula restando el valor de la relación de modificación menos 100%.

El resto de los porcentajes incluidos en la tabla 3.3 explican de manera análoga la correspondencia entre la viscosidad de la muestra modificada en cuestión, y la del asfalto virgen. En las secciones subsecuentes, de igual forma se recurre a este índice para establecer comparaciones adecuadas entre los resultados de este y otros proyectos semejantes.

**Tabla 3.2**

Índice de modificación de la viscosidad rotacional a 135°C de todas las mezclas de asfalto modificado con base en la viscosidad del asfalto puro.

<b>Código de muestra</b>	<b>Índice de modificación (%)</b>
<b>300</b>	290.8
<b>310-s</b>	321.7
<b>310-c</b>	558.1
<b>310-n</b>	846.6
<b>330-s</b>	226.4
<b>330-c</b>	546.5
<b>330-n</b>	1930.3
<b>400</b>	734.1
<b>410-s</b>	202.4
<b>410-c</b>	777.5
<b>410-n</b>	1793.1
<b>430-s</b>	372.1
<b>430-c</b>	677.5
<b>430-n</b>	1703.9
<b>600</b>	876.8
<b>610-s</b>	383.3
<b>610-c</b>	616.7
<b>610-n</b>	3210.9
<b>630-s</b>	208.7
<b>630-c</b>	196.3
<b>630-n</b>	1566.6

Pamplona y colaboradores (2012), al usar SBS y vermiculita o montmorillonita reportan valores de viscosidad que corresponden a índices de modificación de aproximadamente 320% para su preparación de 4% SBS sin arcilla, 304% para su muestra modificada al 5% por cantidades másicas iguales de SBS y vermiculita, y 365% de proporción registrado en el asfalto modificado con 5% de cantidades másicas iguales de SBS y montmorillonita. Si se comparan dichos porcentajes con los que se muestran en la tabla 3.3, se advertirá que los aumentos proporcionales obtenidos por Pamplona y colaboradores son equiparables a los resultados de la secuencia que resultó ser la menos eficiente en este proyecto (proceso 1). Esta situación tiene su origen en que el enfoque de la investigación de Pamplona y colaboradores (2012) no consideró la secuencia de adición de componentes como una variable del experimento, sino que agregaron el polímero y la arcilla directamente al asfalto sin explorar otras posibilidades de mezclado potencialmente más efectivas, como la preparación previa de un nanocomposito según lo que apuntan los resultados de la presente tesis. Sin embargo, de su trabajo es importante destacar que se encontró que la montmorillonita presenta un efecto ligeramente mayor que el inducido por la vermiculita, cuando son usadas a la misma proporción junto con SBS para modificar el asfalto.

Por su parte, Ouyang y colaboradores (2006) al modificar asfalto con nanocompositos formados por SEBS y caolinita, generaron resultados cuyos mejores valores corresponden a aproximadamente un índice de modificación de 498% para la viscosidad de una muestra modificada al 6% 100/0, 412% para la mezcla 6% 100/50 y 257% para la muestra de 4% 100/10, los cuales superan los valores conseguidos mediante el proceso 1 de adición de modificadores de este proyecto, pero que a su vez, se sitúan muy por debajo de los resultados de su secuencia de adición análoga (proceso 3).

En este caso la amplia diferencia entre sus resultados y los logrados con los nanocompositos de este trabajo, se atribuye al tipo de arcilla seleccionada por Ouyang y colaboradores (2006), debido a que la eficiencia de la modificación al emplear nanocompositos está íntimamente relacionada con el grado de dispersión de la arcilla

en el nanomaterial. En este sentido, la propiedad conocida como capacidad de intercambio catiónico, que es una medida que representa la facilidad de la nanoarcilla para exfoliarse, es mucho más baja para la caolinita que para la montmorillonita; esto explica la factibilidad de producir dispersiones más adecuadas cuando se usa montmorillonita. Aunado a este factor, Ouyang y colaboradores (2006) no presentan resultados de técnicas de caracterización que fundamenten el hecho de que su material formado sea en realidad un nanocomposito exfoliado, por lo que su preparación pudo haber consistido ya sea de un nanocomposito intercalado, o incluso de un composito convencional, los cuales no ofrecen las bondades propias de un nanocomposito.

### **3.4 Temperatura de reblandecimiento**

En la tabla 3.4 se muestran los resultados de la determinación de la temperatura de reblandecimiento ( $T_{reb}$ ) para todas las preparaciones de asfalto modificado, al igual que la correspondiente al asfalto sin modificar, cuya temperatura de reblandecimiento se registró en 52°C. Este valor se sitúa dentro del intervalo concretado en la norma N-CMT-4-05-001-05 expedida por la Secretaría de Caminos y Transportes (SCT) sobre la calidad de materiales asfálticos, en donde se establece que el requisito de calidad para el cemento asfáltico clasificado como AC-20 debe fluctuar entre 48°C y 56°C. Cabe resaltar que el valor experimental encontrado fue precisamente la media aritmética de los límites superior e inferior que dispone la norma.

Se advierte que las temperaturas más altas correspondientes a cada porcentaje de modificador, son alcanzadas cuando la modificación se realiza por medio del proceso 3 y los resultados menos efectivos tienen lugar cuando el asfalto se modifica a través de la secuencia de adición 1, los cuales se ubican incluso por debajo de las mezclas modificadas exclusivamente con SEBS. Este comportamiento es equivalente al patrón observado en los resultados de viscosidad rotacional, por lo que se ratifica por medio de una segunda técnica de caracterización, la disfuncionalidad del proceso de adición 1 y la preponderancia de la modificación por medio de la secuencia 3, situación que a

su vez permite asumir que los nanocompositos se obtuvieron de forma adecuada, ya que la intensidad de las mejoras introducidas por la modificación realizada con ellos, corresponde a las proporciones características de los agentes modificadores de escalas nanométricas.

En la tabla 3.4 se anexan también los índices de modificación para la temperatura de reblandecimiento de cada muestra de asfalto modificado con relación al asfalto puro. Dicha información es útil para resaltar otro punto importante del análisis de esta prueba, debido a que si bien todos los procesos de modificación aumentaron la temperatura de reblandecimiento del material base, este incremento no fue de órdenes de magnitud tan elevados como en el caso de la viscosidad rotacional.

**Tabla 3.3**

Valores de temperatura de reblandecimiento ( $T_{reb}$ ) de las muestras de asfalto modificado e índices de modificación con respecto al asfalto virgen.

Código de muestra	$T_{reb}$ (°C)	Índice de modificación (%)
<b>BCO</b>	52	--
<b>300</b>	64	116.4
<b>310-s</b>	64.75	117.7
<b>310-c</b>	64	116.4
<b>310-n</b>	71	129.1
<b>330-s</b>	64	116.4
<b>330-c</b>	63.25	115.0
<b>330-n</b>	81	147.3
<b>400</b>	73	132.7
<b>410-s</b>	65.25	118.6
<b>410-c</b>	71.75	130.5
<b>410-n</b>	78.75	143.2
<b>430-s</b>	63	114.5
<b>430-c</b>	72.25	131.4
<b>430-n</b>	78.5	142.7
<b>600</b>	76.25	138.6
<b>610-s</b>	74	134.5
<b>610-c</b>	83.25	151.4
<b>610-n</b>	88.5	160.9
<b>630-s</b>	70	127.3
<b>630-c</b>	70.5	128.2
<b>630-n</b>	81	147.3

En la prueba de viscosidad rotacional se descubrió que incluso en el menor de los resultados al menos se duplicaba el valor correspondiente al asfalto virgen, mientras que en el ensayo de temperatura de reblandecimiento, ni el mayor de los valores se aproxima siquiera esa proporción. Esta situación sugiere que la dependencia de la temperatura de reblandecimiento con respecto a la modificación del asfalto no es tan fuerte como lo es para la viscosidad rotacional.

Algunos otros investigadores han igualmente encontrado que la temperatura de reblandecimiento de los asfaltos modificados sufre cambios sutiles con respecto a su asfalto base, de acuerdo con los resultados publicados al respecto por Ouyang y colaboradores (2006) en su trabajo de modificación de asfalto con SEBS y caolinita, por Pamplona y colaboradores (2012) en su tratamiento de asfalto con SBS y montmorillonita o vermiculita, así como por Golestani y colaboradores (2012) quienes realizaron lo propio con SBS y C15A.

El índice de modificación de la temperatura de reblandecimiento de los asfaltos modificados con respecto al asfalto virgen de cada investigación de referencia, presenta un nivel semejante a lo que se reportó en este proyecto. En este trabajo dicho índice representa un 131% en promedio, mientras que para las investigaciones de Ouyang (2006), Pamplona (2012) y Golestani (2012), sus valores medios son de 124%, 113% y 125%, respectivamente, lo cual alude a que es recurrente que la temperatura de reblandecimiento no se vea afectada tan intensamente por la modificación de los asfaltos. No obstante, la metodología y los materiales propuestos en este trabajo de investigación inducen, en general, resultados superiores a los de los investigadores citados.

A pesar de que Ouyang y colaboradores (2006) al igual que Golestani y colaboradores (2012), utilizaron materiales similares y un protocolo de modificación semejante al proceso 3 seguido en este trabajo (preparación previa de un nanocomposito por el método de mezclado en caliente), los resultados son más favorables para este proyecto que los reportados por dichos investigadores.

Para establecer una comparación sobre un solo factor, se calculó el promedio del porcentaje de la temperatura de reblandecimiento únicamente para los asfaltos modificados con nanocompositos, es decir, excluyendo los resultados de los asfaltos modificados solo con polímero y las modificaciones mediante los procesos 1 y 2. Bajo esta premisa, los índices medios resultan ser 145% para este trabajo, 118% para Ouyang y colaboradores (2006) y 123% para Golestani y colaboradores (2012), con lo que se hace más notoria la prevalencia de los resultados de este proyecto. La clave de estas diferencias radica en el nivel de dispersión logrado al preparar el nanocomposito.

### **3.5 Penetración**

Como regla general, si se espera que la modificación de asfalto cause un incremento en la consistencia del material, necesariamente debe ocurrir un descenso en sus valores de penetración, dado que a medida que el asfalto fortalece su consistencia, se reduce la posibilidad de que objetos ajenos incidan en él. En la tabla 3.8 se muestran los valores de la prueba de penetración que se llevaron a cabo en este estudio, así como el índice de modificación calculado para cada muestra.

Según la información presentada en la tabla 3.4 los asfaltos modificados presentan una mejor consistencia que el material original, pues se observa que sus valores de penetración son considerablemente más bajos que el del asfalto de referencia. Dichos valores equivalen en promedio, a un índice de modificación del 58% en esta propiedad y además, de acuerdo con el cálculo de la mediana de los índices, se determinó que la mitad de las muestras de asfalto modificado presentan una relación de modificación del 60% o menor, lo que implica que la mayoría de las muestras consiguen disminuir al menos en un 40% la penetración del asfalto virgen.

**Tabla 3.4**

Valores de penetración de las muestras de asfalto modificado. Se adjunta también el índice de modificación con respecto al asfalto virgen.

Código de muestra	Penetración (dmm)	Índice de modificación (%)
<b>BCO</b>	44	--
<b>300</b>	26.5	60
<b>310-s</b>	28	64
<b>310-c</b>	30.7	70
<b>310-n</b>	26.9	61
<b>330-s</b>	28.5	65
<b>330-c</b>	34.4	78
<b>330-n</b>	19.5	44
<b>400</b>	22	50
<b>410-s</b>	28.2	64
<b>410-c</b>	22.9	52
<b>410-n</b>	24.4	55
<b>430-s</b>	26.6	60
<b>430-c</b>	27.4	62
<b>430-n</b>	25.1	57
<b>600</b>	22.2	50
<b>610-s</b>	21.5	49
<b>610-c</b>	17.7	40
<b>610-n</b>	23.8	54
<b>630-s</b>	28.8	65
<b>630-c</b>	28.9	66
<b>630-n</b>	26.1	59

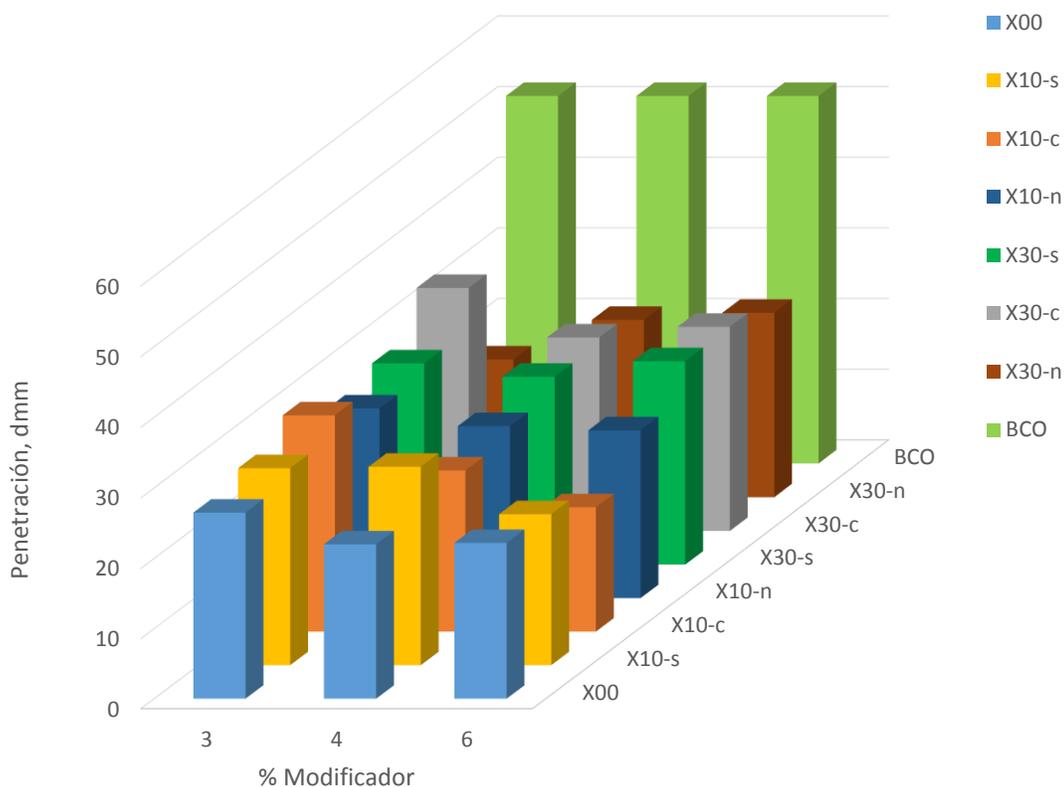
Los resultados de esta prueba están en un nivel que concuerda con lo encontrado en las publicaciones de referencia. Mientras que en este proyecto se calculó un índice de modificación medio de 58%, que es equivalente a afirmar que en promedio el tratamiento de modificación consigue reducir en 42% el valor de la penetración del asfalto virgen, en el trabajo de Ouyang y colaboradores (2006) sus resultados presentan un índice de modificación promedio de 58% (42% de disminución), en tanto que el estudio de Golestani y colaboradores (2012) refleja un índice de 60% (40% de reducción) y en cuanto a Djaffar y colaboradores (2013) tal índice es calculado en 52% (48% de descenso).

Como en este preciso análisis se espera un índice de modificación inferior al 100%, a medida que el índice es cada vez más bajo se concluye que el efecto de la modificación es más importante. En este orden de ideas, aun cuando los cuatro índices promedio presentados son próximos entre sí, cabe destacar que en este caso el mejor índice corresponde a la información publicada por Djaffar y colaboradores (2013), quienes trabajaron asfalto modificado con SEBS, sin arcilla.

Recurriendo nuevamente a la tabla 3.4, se nota que las muestras a las que solo se les adicionó SEBS (300, 400, 600) se encuentran entre los tres resultados más bajos de penetración dentro de las muestras que contienen un mismo porcentaje de modificador, lo cual indica que en sentido general, las mezclas preparadas exclusivamente con polímero suelen ostentar los mejores valores de penetración, como lo apuntan los resultados de Djaffar y colaboradores (2013).

Aun cuando la viscosidad y la temperatura de reblandecimiento no se ven mermadas por la introducción de la arcilla, para efectos de la penetración se deduce que su incorporación no es capaz de inducir cambios positivos tan significativos. Esto es consecuencia probablemente del tamaño de partícula y de la presentación tan fina en que se encuentra este material, que a diferencia de la modificación realizada exclusivamente con hule, le imposibilita dotar de mayor consistencia a la matriz asfáltica.

Para ilustrar la diferencia en los efectos provocados por cada proceso de adición de los modificadores, se incluye en la figura 3.9, una gráfica con los resultados de la prueba de penetración. En dicha figura se evidencia el fenómeno anteriormente discutido, sobre que los asfaltos modificados únicamente con SEBS (serie X00) suelen exhibir la penetración más baja (o de las más bajas) en comparación con las muestras modificadas conjuntamente con SEBS y C15A. También se observa que a medida que se incrementa el contenido de modificador, en general se tiende a reducir la penetración del asfalto, como lo sugiere la comparación entre las barras de una misma secuencia de adición.



**Figura 3.9** Resultados de la prueba de penetración en función al porcentaje de modificador adicionado, y del proceso de mezclado. La “X” representa el porcentaje de modificación.

La disminución de la penetración relacionada al aumento de modificador es coherente con el hecho de que al añadir modificador al asfalto, este gana más consistencia. Sin embargo, se aprecia que dicha disminución no es demasiado drástica, lo cual insinúa la posibilidad de que exista una concentración límite por encima de la cual la adición de modificador sea despreciable en términos de sus efectos en los valores de penetración del asfalto.

Una apreciación similar se estableció en el análisis de los resultados de la prueba de temperatura de reblandecimiento, ya que en esa propiedad se detectó que el aumento logrado por los agentes modificadores no fue tan sustancial como el que se obtuvo en la prueba de viscosidad. No obstante, esta situación no implica la inoperancia de la propuesta del proyecto, ya que tanto en el caso de la temperatura de reblandecimiento como en el de penetración, se vincularon los resultados obtenidos

con los existentes en los artículos científicos de referencia, y se encontraron coincidencias e incluso algunas mejoras. Por estas razones, es posible concluir que la temperatura de reblandecimiento y la penetración son dos variables que no se ven afectadas primordialmente por el contenido de modificador presente en el asfalto.

### **3.5.1 Determinación del índice de penetración**

Algunos de los ensayos que se han desarrollado para examinar propiedades viscoelásticas son ampliamente usados en la determinación de algunas relaciones ingenieriles útiles, ya que estas propiedades pueden relacionarse con la estructura inherente a los materiales asfálticos.

Por ejemplo, la fracción de compuestos de mayor peso molecular que conforma el asfalto, los asfaltenos, se encuentra dispersa dentro de él y tal grado de dispersión depende del contenido y la naturaleza del resto de los componentes. Una mayor aromaticidad de las fracciones de los compuestos del asfalto, así como temperaturas elevadas conducen a que el asfalto manifieste condiciones de carácter viscoso. Una condición más elástica resulta del predominio de componentes de naturaleza parafínica, lo cual es evidenciado cuando se observan incrementos en el módulo elástico, o empíricamente, cuando la penetración es relativamente grande a cierta temperatura de reblandecimiento. En este sentido, el índice de penetración (IP) ha sido extensamente empleado como medida del grado de dispersión del sistema coloidal del asfalto (Kirk-Othmer, 2006).

Conforme a lo expuesto anteriormente, se introduce el concepto de susceptibilidad térmica que se define como la propensión del asfalto a sufrir cambios en su consistencia en función de la temperatura (Djaffar y col, 2013). Este parámetro suele calcularse en términos del índice de penetración, el cual es un indicador cuantitativo de la acción combinada de los resultados de penetración y temperatura de reblandecimiento. Dichos valores calculados para las muestras preparadas en este trabajo, se presentan en la tabla 3.5 que se anexa a continuación.

**Tabla 3.5**

Valores del índice de penetración de las muestras de asfalto modificado.

Código de muestra	Índice de penetración
<b>BCO</b>	-1.0
<b>300</b>	0.4
<b>310-s</b>	0.6
<b>310-c</b>	0.7
<b>310-n</b>	1.5
<b>330-s</b>	0.5
<b>330-c</b>	0.8
<b>330-n</b>	2.3
<b>400</b>	1.4
<b>410-s</b>	0.7
<b>410-c</b>	1.3
<b>410-n</b>	2.4
<b>430-s</b>	0.2
<b>430-c</b>	1.8
<b>430-n</b>	2.5
<b>600</b>	1.9
<b>610-s</b>	1.5
<b>610-c</b>	2.4
<b>610-n</b>	3.6
<b>630-s</b>	1.5
<b>630-c</b>	1.6
<b>630-n</b>	2.9

El índice de penetración suele oscilar entre  $-3$  para materiales muy susceptibles a la temperatura y  $7$  para aquellos poco susceptibles. Bajo tal esquema, el valor más bajo de este índice corresponde al asfalto virgen, con un índice de  $-1.0$  el cual denota su natural susceptibilidad térmica, mientras que los asfaltos menos susceptibles a la temperatura, de acuerdo con los valores reportados en la tabla 3.5, son precisamente los modificados a través de la secuencia de adición que ha probado ser la de resultados superiores, a lo largo del análisis de las pruebas hasta ahora discutidas, es decir la secuencia 3 en la cual se adiciona nanocomposito SEBS/C15A al asfalto original.

Una de las principales consecuencias de reducir la susceptibilidad térmica del asfalto es que dicho material es más apropiado para ser utilizado en aplicaciones viales, incluso en condiciones climáticas variadas. Esta afirmación se fundamenta en la relación que algunos investigadores han observado entre la susceptibilidad térmica

y el desempeño de las carpetas asfálticas en condiciones extremas de temperatura. Se ha encontrado que los asfaltos que son más sensibles a efectos térmicos poseen una mayor predisposición a sufrir deformaciones permanentes a altas temperaturas y a la vez, se tornan rígidos y quebradizos a temperaturas bajas (Pamplona y col., 2012).

Con base en lo anterior es posible sustentar la hipótesis de que el asfalto modificado, a través de los procedimientos empleados en la investigación actual, será resistente no solo a altas temperaturas, sino que también lo será a temperaturas bajas que en muchas ocasiones pueden ser tan perjudiciales como las elevadas.

Aun cuando es evidente que absolutamente todas las preparaciones (incluso las obtenidas mediante el proceso 1) consiguen índices de penetración superiores al del material virgen, si se toma como referencia el límite superior de la escala de valores que puede asumir el índice de penetración de  $-3$  a  $7$ , los resultados de esta prueba aparentan ser de proporciones medianas, ya que el mejor valor ( $IP = 3.6$  para la muestra 610-n) no es cercano al límite máximo de tal escala.

Sin embargo la revisión de la literatura científica conduce a revertir esta percepción. Algunos trabajos de referencia en donde se publican resultados de índice de penetración son los dirigidos por Pamplona y col. (2012), así como por Djaffar y col. (2013). En el primero de ellos, el asfalto de referencia presenta un índice de penetración de  $-0.6$  lo cual implica que es ligeramente menos susceptible a la influencia de la temperatura que el asfalto base trabajado en este proyecto, mientras que su mejor índice resulta en la muestra de asfalto modificado con 4% de SEBS, cuyo valor es de  $1.0$ , muy por debajo de lo obtenido en este trabajo. Por su parte, en la investigación de Djaffar y colaboradores (2013) se presenta un fenómeno similar; el asfalto virgen es valorado con un índice de  $-1.16$  en tanto que el valor máximo para este parámetro es de  $1.28$ , el cual tiene lugar en la muestra de asfalto modificado con 7% de SEBS y dista mucho de los mejores valores incluidos en la tabla 3.5. Esto sugiere que la transición hacia valores que impliquen menor susceptibilidad térmica se puede conseguir más rápidamente si la modificación incluye la nanoarcilla propuesta.

Este comportamiento revela que el efecto de la incorporación de nanoarcilla que se exhibió diluido en las pruebas separadas de temperatura de reblandecimiento y penetración, no era realmente representativo de la influencia de dicho modificador en las propiedades térmicas del asfalto, ya que cuando se examina su respuesta combinada a través del cálculo del índice de penetración, queda expreso el verdadero impacto positivo de utilizar este nanomaterial en unión al SEBS para modificar asfalto.

Lo que se ha discutido previamente permite aseverar que en el campo de la modificación de asfaltos de aplicación vial, no se espera obtener índices de penetración extremadamente altos, toda vez que si bien es verdad que se pretende que el asfalto permanezca consistente incluso cuando es expuesto a fluctuaciones de temperatura, también es cierto que no se busca que el asfalto reblandezca hasta temperaturas inmoderadamente elevadas, ya que además de representar un riesgo de que ocurran mecanismos de degradación térmica en el material, en términos operativos, se complicarían los procesos en los que se necesita manipular el asfalto en su estado líquido para facilitar su transporte y mezclado con otros ingredientes.

### **3.6 Separación de fases**

Uno de los principales inconvenientes de modificar asfalto utilizando polímeros, es que debe garantizarse que el polímero sea compatible con el asfalto, de forma que la mezcla se mantenga estable durante su periodo de almacenamiento, el cual se lleva a cabo a temperaturas altas. Sin embargo, la realidad es que prácticamente es imposible encontrar polímeros que por sí solos ofrezcan la compatibilidad requerida para evitar que este fenómeno se suscite, debido a que existen marcadas diferencias de polaridad, peso molecular y densidad entre el asfalto y los polímeros modificadores.

A pesar de ello, existen trabajos de investigación donde se estudia la modificación de asfalto usando SEBS (Polacco y col., 2006; Djaffar y col., 2013) en los cuales se afirma que es posible conseguir mezclas estables de asfalto modificado con dicho material, siempre y cuando se mantenga bajo el contenido de polímero. Por ejemplo, Polacco y colaboradores (2006) en su trabajo de modificación de asfalto con SEBS,

concluyen que a pesar de que el SEBS y el asfalto modificado muestran una compatibilidad y adhesión interfacial muy pobres, es posible obtener mezclas estables al almacenamiento, si el contenido de polímero se mantiene por debajo del 4% con respecto a la masa total de la mezcla. En contraste, los resultados obtenidos en este proyecto indican que la compatibilidad entre el SEBS y el asfalto es muy baja, por lo que no fue posible producir mezclas asfálticas modificadas solo con SEBS con estabilidad térmica apropiada tal como lo ilustra la tabla 3.6.

**Tabla 3.6**

Estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas de asfalto modificado con SEBS (sin C15A).

Código de muestra	T <sub>reb</sub> Superior (°C)	T <sub>reb</sub> Inferior (°C)	Diferencia (°C)
300	101.5	68.5	33
400	114	68.75	45.25
600	79	61	18

Para que un asfalto modificado sea considerado como estable al almacenamiento, la diferencia entre la temperatura de reblandecimiento de la parte superior e inferior del tubo de prueba, no debe superar en ningún caso los 3°C (en concordancia con la norma N-CMT-4-05-002-06 de la Secretaría de Caminos y Transportes); por esta razón los resultados de la tabla 3.6 revelan que dichas muestras categóricamente han sufrido separación de fases, lo cual significa que son mezclas inestables al almacenamiento a altas temperaturas. Sin embargo, esta exhibición de una evidente incompatibilidad entre el polímero y el asfalto ha sido ya estudiada por otros autores. En este sentido, Djaffar y colaboradores (2013) explican que la inestabilidad al almacenamiento en los asfaltos modificados se presenta debido a que las interacciones entre el polímero y el asfalto no son lo suficientemente fuertes como para resistir la separación del polímero cuando la mezcla se somete a las condiciones de almacenamiento.

La estabilidad de la mezcla depende de ciertas fuerzas que influyen la calidad de la suspensión del sistema, las cuales están conformadas por la fuerza boyante (también conocida como flotabilidad o empuje), las fuerzas de arrastre y la gravedad. Si se considera el asfalto modificado como una suspensión, entonces la velocidad de caída de las partículas de modificador en suspensión está determinada por la ley de

Stokes. Debido a que las densidades del SEBS y del asfalto son diferentes y de acuerdo con la ecuación 3.11 (densidad a temperatura ambiente del SEBS:  $0.91 \text{ g/cm}^3$  y del asfalto AC-20:  $1.03 \text{ g/cm}^3$ ), la velocidad de caída del polímero en suspensión se torna más significativa al incrementarse la temperatura, como consecuencia de que cuando esto sucede, cambian las densidades del SEBS y del asfalto en función a sus respectivos coeficientes de dilatación térmica.

$$v = \frac{2(\rho_0 - \rho_1)gr^2}{9\eta} \dots\dots\dots (3.11)$$

Donde:

- |   |  |
|---|--|
| $v$ : Velocidad de caída de las partículas en suspensión. | $g$ : Constante de la aceleración gravitacional. |
| $\rho_0$ : Densidad del asfalto.                          | $r$ : Radio promedio de las partículas de SEBS.  |
| $\rho_1$ : Densidad del SEBS.                             | $\eta$ : Viscosidad del asfalto modificado.      |

Dado que el coeficiente de expansión volumétrica es mayor para los fluidos que para los sólidos, la densidad del asfalto es más vulnerable al cambio de temperatura. Esta aseveración se explica con base en la ecuación 3.12, que establece la dependencia de la densidad con la temperatura, de la cual se deduce que si el SEBS y el asfalto sufren el mismo gradiente térmico, la única propiedad que afecta el nuevo valor de densidad de la sustancia será el coeficiente de expansión volumétrica. Como el asfalto presenta un coeficiente menor que el del SEBS, su densidad a la temperatura final aumentará más, en proporción al incremento esperado en la densidad del SEBS; esto provoca que la diferencia de las densidades sea más notoria a temperaturas altas y como consecuencia, se beneficia la segregación de las partículas suspendidas, es decir, se propicia la pérdida de estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas.

$$\rho_f = \frac{\rho_i}{1 + \gamma\Delta T} \dots\dots\dots (3.12)$$

Donde:

- |   |   |
|---|---|
| $\rho_f$ : Densidad del material a la temperatura final.  | $\gamma$ : Coeficiente de expansión volumétrica |
| $\rho_i$ : Densidad del material a la temperatura inicial | $\Delta T$ : Cambio en la temperatura.          |

Por otro lado, la fracción de compuestos malténicos en el asfalto es propensa a ser absorbida por la porción elastomérica del SEBS, lo cual resulta en una competencia

entre el SEBS y los asfaltenos por dispersarse en los maltenos, y como resultado de estos procesos, tendrá lugar el fenómeno de separación de fases y se provocará que las partículas de SEBS tiendan a agruparse y a flotar hacia la superficie del asfalto modificado. Este argumento fundamenta los resultados presentados en la tabla 3.6 donde se observa que la temperatura de reblandecimiento de la parte superior del tubo de prueba es mucho mayor que la correspondiente a la parte inferior, debido precisamente a la alta concentración de SEBS en la superficie como resultado de su migración a consecuencia de la inestabilidad al almacenamiento. Esta diferencia en la consistencia de la región superior del tubo de prueba se aprecia en la figura 3.10, que se incluye para evidenciar la profunda separación de fases experimentada por las muestras de asfalto modificadas únicamente con polímero. Las muestras a la izquierda de la imagen fueron tomadas de la región superior, mientras que las situadas a la derecha corresponden a la sección inferior del tubo de la mezcla con código de identificación 600.



**Figura 3.10** Muestras de las regiones superior e inferior del tubo de la prueba de separación de fases de la mezcla 600.

Por su parte, Ouyang y colaboradores (2006) en su trabajo previamente citado en esta tesis, presentan resultados que contribuyen a sustentar la validez de la información experimental generada en este proyecto. Con base en su investigación, concluyeron que debido a la diferencia en los parámetros de solubilidad entre el SEBS y el asfalto, ocurre separación de fases en todas las mezclas modificadas con SEBS, incluso cuando el contenido de este es disminuido a 3% en masa; esta situación es

conforme con la incompatibilidad presentada por las muestras preparadas en este trabajo de investigación, la cual persiste aun cuando se guardan bajas proporciones de SEBS con respecto al asfalto.

Pese que se han expuesto argumentos científicos que validan los resultados obtenidos en esta investigación, hasta el momento no se ha discutido por qué existen investigaciones, como la conducida por Polacco y colaboradores (2006), en las cuales se han obtenido asfaltos modificados con SEBS que han probado ser estables al almacenamiento cuando la modificación es realizada con bajos porcentajes de polímero. Tras comparar el trabajo de estos investigadores con el desarrollado en este proyecto, se encontró que Polacco y colaboradores (2006) utilizaron una velocidad de agitación de 4000 rpm para mezclar el polímero y el asfalto, la cual es extremadamente alta en comparación con la velocidad de 1200 rpm empleada para preparar las mezclas en este trabajo de experimentación; puesto que el único mecanismo disponible para lograr la incorporación del SEBS en el asfalto mediante la técnica de mezclado en caliente, es el proceso de dispersión mecánica, un agitador de alto esfuerzo de corte capaz de ofrecer velocidades suficientemente altas de rotación, contribuye notablemente al objetivo de lograr una mezcla uniforme y potencialmente estable al almacenamiento.

Existen reportes que posicionan a las nanoarcillas como excelentes agentes de relleno de algunos polímeros, debido a que mejoran sus propiedades físicas y mecánicas, a la vez que reducen la cantidad empleada de polímero sin demeritar los atributos finales del material modificado. Asimismo, se ha encontrado que las nanoarcillas pueden actuar como barrera de gases y retardantes de flama y que imparten estabilidad térmica a los materiales en donde intervienen como rellenos (Pamplona, 2012).

Tomando en cuenta las propiedades latentes que las nanoarcillas son capaces de conferir cuando son empleadas como aditivos, el principal objetivo de incorporar C15A como agente de modificación del asfalto, es indagar la probable injerencia de la nanoarcilla en la estabilidad al almacenamiento y el efecto antienviejecimiento sobre el asfalto modificado.

En este sentido, el ensayo de estabilidad al almacenamiento se evaluó en las muestras de asfalto modificado bajo el esquema de mezclado que presentó mejores resultados en las pruebas precedentes, es decir, el proceso 3 en el que se modifica el asfalto con los nanocompositos preparados a relaciones 100/10 y 100/30. La tabla 3.7 contiene tales resultados.

**Tabla 3.7**

Estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas del asfalto modificado mediante el proceso 3.

Código de muestra	T <sub>reb</sub> Superior (°C)	T <sub>reb</sub> Inferior (°C)	Diferencia (°C)
310-n	71	70	1
330-n	83	82	1
410-n	78	77	1
430-n	76	76.5	-0.5
610-n	88	85	3
630-n	78	76.5	1.5

Tras comparar la separación de fases de las mezclas modificadas con nanocompositos de la tabla 3.7 con respecto a lo presentado en la tabla 3.6, que corresponde al asfalto modificado únicamente con SEBS, es notorio que la adición de la arcilla al asfalto reduce contundentemente la diferencia entre la temperatura de reblandecimiento de las muestras tomadas de las secciones superior e inferior de los tubos de prueba, la cual es apenas distinguible sobre todo cuando el contenido de modificador se mantiene en 3% y 4%. Aun así, bajo las premisas estipuladas en la norma N-CMT-4-05-002-06 expedida por la Secretaría de Caminos y Transportes, incluso las muestras modificadas al 6% manifiestan estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas, toda vez que según la norma referida el límite máximo permisible para catalogar como tal un asfalto modificado, es de 3°C de diferencia entre la temperatura de reblandecimiento de las regiones superior e inferior del tubo aprestado para dicha prueba.

El notable descenso en la separación de fases entre las muestras modificadas con nanocompositos con respecto a aquellas preparadas exclusivamente con SEBS, es divisible incluso por simple inspección tal como se exhibe en la figura 3.11 en

contraposición a lo que se mostró en la figura 3.10. En la figura 3.11 se manifiesta mayor homogeneidad en la consistencia entre las muestras tomadas de la parte superior e inferior del tubo de prueba de la mezcla 310-n (situadas respectivamente en el extremo superior e inferior de la placa metálica de la fotografía). Esta mejoría se origina debido a dos razones principales: el incremento de la compatibilidad entre el SEBS y las fracciones de componentes del asfalto y la disminución de la velocidad de caída de las partículas de modificador en suspensión (Ouyang, 2006).



**Figura 3.11** Muestras tomadas de las regiones superior e inferior del tubo de la prueba de separación de fases de la mezcla 310-n.

De acuerdo con lo detallado anteriormente en el análisis de esta prueba, cuando el SEBS se añade como modificador exclusivo del asfalto, entra en competencia con los asfaltenos para ser absorbidos por la fase dispersante (compuestos malténicos) que conforman el sistema coloidal micelar del asfalto. Sin embargo cuando el SEBS es premezclado con C15A para la formación de un nanocomposito, se propicia una gran interacción entre los bloques del copolímero con el relleno inorgánico, lo cual puede inducir cambios microestructurales debido a que la tensión interfacial y la fracción de volumen efectiva del modificador, son alteradas cuando se fomenta la formación de un nanocomposito. Existen estudios que sugieren que los asfaltenos son esencialmente inmiscibles con los bloques de SEBS, mientras que los maltenos sí son miscibles, pero al introducirse arcilla se promueve la compatibilidad entre el compuesto a base de SEBS y los asfaltenos debido a la interacción entre el SEBS y la arcilla que se genera

por medio de las técnicas de premezclado, por lo que en general, se mejora la compatibilidad entre el SEBS y el asfalto, lo cual conduce a la mejora de la estabilidad y la homogeneidad de la mezcla (Ouyang, 2006).

Por su parte, el otro efecto que es estimulado por la presencia de la arcilla y que abona a mejorar la estabilidad al almacenamiento del asfalto modificado, es la disminución de la velocidad de caída de las partículas del sistema en suspensión, que se considera una ruta crítica para prevenir la separación de fases entre SEBS y el asfalto (Ouyang, 2006).

Recurriendo nuevamente a la ley de Stokes representada por la ecuación 3.11, se advierte que hay diversas maneras para reducir la velocidad de precipitación de las partículas en suspensión, por ejemplo, como la velocidad es directamente proporcional al radio medio de la partícula, al reducir el tamaño del grumo de modificador cabe esperar una disminución en la velocidad de sedimentación.

Otra posibilidad para reducir la velocidad es mitigar la diferencia de densidades entre el asfalto y el SEBS. Como se indicó previamente, el asfalto AC-20 tiene una densidad de  $1.03 \text{ g/cm}^3$ , la del SEBS se sitúa en  $0.91 \text{ g/cm}^3$ , mientras que el valor para la C15A es de  $1.66 \text{ g/cm}^3$ . El acercamiento entre las densidades del asfalto y del modificador se consigue implícitamente al preparar nanocompositos, debido a que el material resultante de la mezcla entre el SEBS y la C15A adquiere una densidad mayor que la del SEBS pero menor que la de la C15A, la cual por ende se aproxima más a la del asfalto.

A partir de los datos de la tabla 3.1 es posible calcular la densidad de los nanocompositos, resultando  $0.95 \text{ g/cm}^3$  para la preparación 100/10 y  $1.02 \text{ g/cm}^3$  para la formulación 100/30. Estos cálculos avalan que la densidad de los nanocompositos es más cercana a la del asfalto en comparación con la del SEBS puro, sobretodo la del nanocomposito 100/30, lo cual explica por qué en la tabla 3.7 la serie de preparaciones modificadas a dicha relación manifiesta las separación de fases más baja registrada en todo el experimento.

Finalmente, valiéndose de la proporcionalidad inversa que guardan la velocidad de sedimentación y la viscosidad del asfalto, de nuevo en conformidad con la ecuación 3.11, otro método eficiente para reducir la velocidad de segregación del modificador es aumentar la viscosidad del fluido. Esta relación teórica se manifiesta también en los resultados experimentales de este proyecto, dado que la información presentada en la discusión de resultados de viscosidad rotacional sustenta perfectamente los fenómenos discutidos en esta sección, en el sentido en que las mezclas que presentaron altos valores de viscosidad rotacional, corresponden a las mismas muestras que mejor inhiben la velocidad de separación de las partículas en suspensión (muestras preparadas mediante el proceso 3).

Estos resultados, además de respaldar la hipótesis de que la nanoarcilla induce estabilidad al almacenamiento en el asfalto modificado, hacen posible establecer una correlación entre esta propiedad y los mecanismos de degradación a los que es susceptible el asfalto. Esta implicación surge como consecuencia de que el método ASTM D5892 en el que se fundamenta esta prueba, propone una secuencia de pasos que involucran someter las muestras a condiciones extremas de temperatura; esto permite simular un ambiente de envejecimiento acelerado análogo al que todo asfalto empleado en aplicaciones viales está destinado a sufrir; por esta razón, los buenos resultados de estabilidad al almacenamiento de las muestras preparadas bajo el esquema de adición número 3 se traducen en que el nanocomposito ejerce también efectos antienviejimiento en el asfalto.

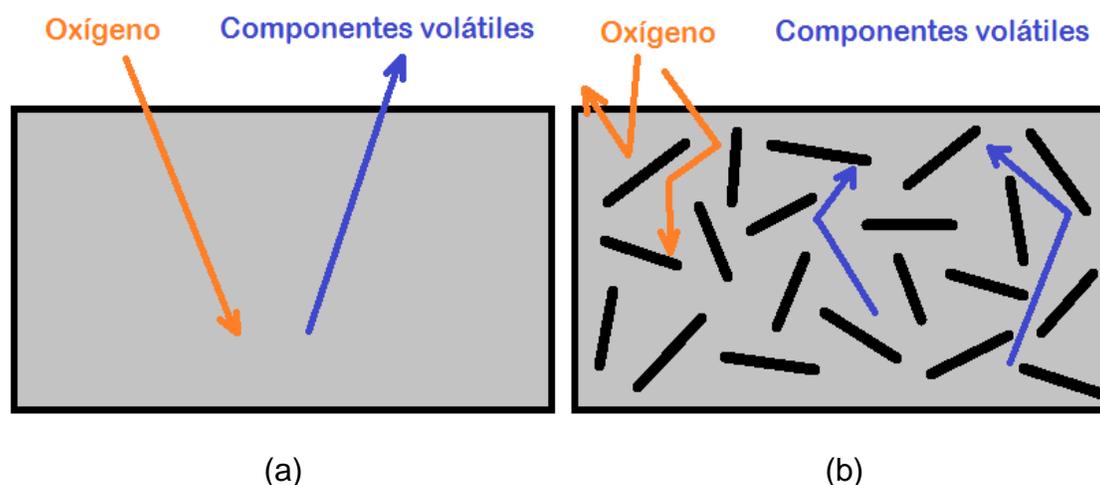
Cuando el asfalto experimenta envejecimiento se endurece y se torna quebradizo, y consecuentemente, los caminos pavimentados se dañan de forma prematura. El envejecimiento de los asfaltos, que es una de las principales causas de la destrucción de pavimentos, es un proceso que puede ser dividido en dos etapas: envejecimiento a corto y a largo plazo.

El envejecimiento a corto plazo se promueve cuando el asfalto es calentado y el proceso a largo plazo se genera debido a la acción combinada de la oxidación térmica, la fotodegradación, la precipitación y las cargas de tráfico que soporta a lo largo de su

periodo de servicio. Dichos mecanismos suscitan no solo el envejecimiento del asfalto, sino también la degradación del polímero.

Para que un asfalto presente buena resistencia al envejecimiento, es imprescindible modificarlo de forma que ostente un alto nivel de estabilidad, derivada de la compatibilidad de sus elementos modificadores. Adicionalmente, el patrón de distribución del nanomaterial en el asfalto modificado también mejora su resistencia al envejecimiento.

Cuando se obtienen estructuras exfoliadas o intercaladas del nanomaterial aplicado como modificador, especialmente la exfoliada, se producen efectos de barrera que dificultan la incidencia de oxígeno, agua y solventes orgánicos al material, a la vez que previenen la pérdida de los componentes volátiles del asfalto (Fang, 2013) tal como lo ilustra la figura 3.12 (a y b). Como resultado, estos fenómenos fundamentan por qué las muestras modificadas con nanocompositos mejoran la resistencia al envejecimiento del asfalto modificado; por esta razón, se infiere que en aplicaciones viales, el uso de materiales con estas características prolongará la vida útil de los pavimentos que con ellos se preparen.



**Figura 3.12** (a) Representación de la propensión al envejecimiento del asfalto puro, (b) esquematización del mecanismo anti-envejecimiento en asfaltos modificados con nanomateriales.

### 3.7 Reología

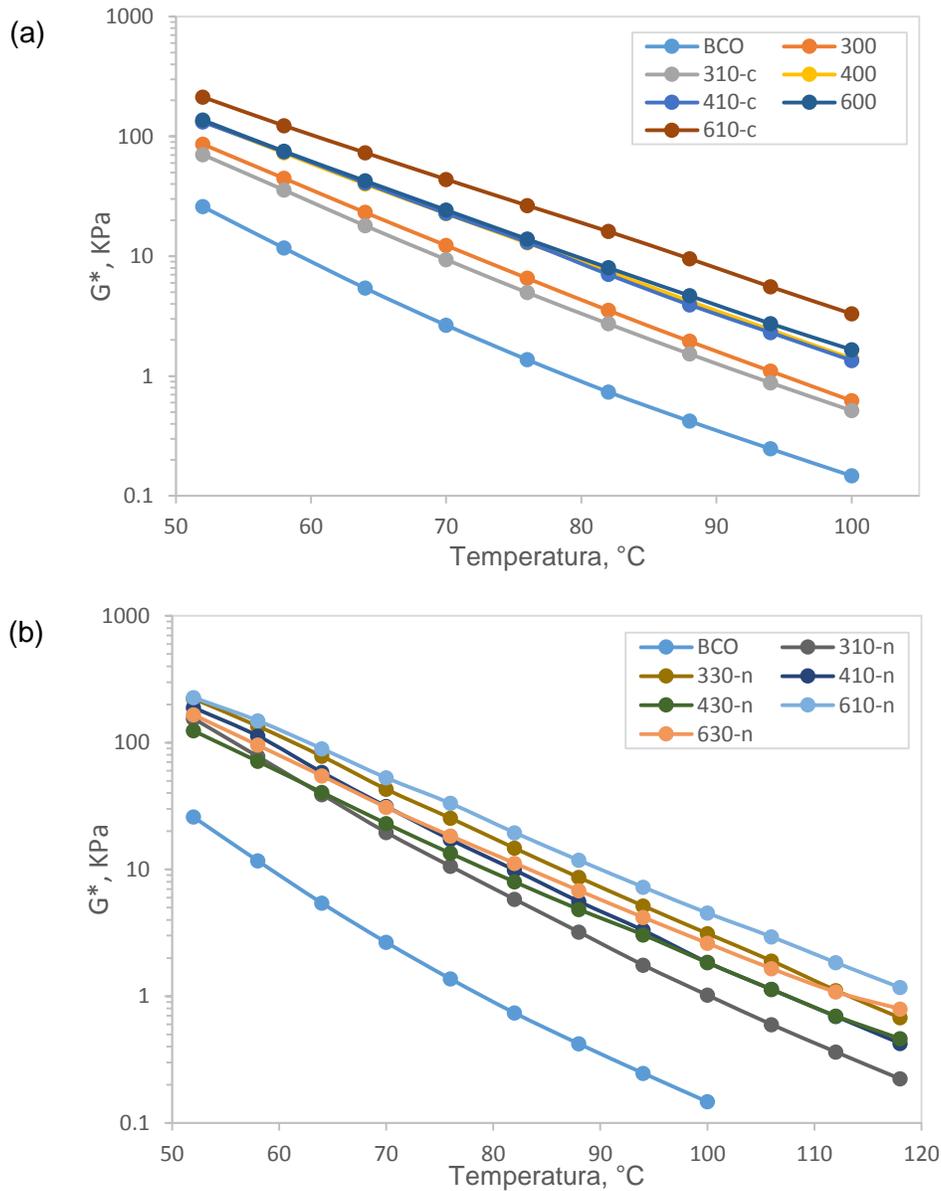
Como se adelantó previamente, una de las técnicas de caracterización ineludibles cuando se hace investigación relacionada con asfaltos, es la determinación del comportamiento reológico de dicho material, tanto porque complementa las pruebas físicas convencionales, como porque permite escudriñar ciertas propiedades fundamentales para comprender la compleja naturaleza viscoelástica de la sustancia en cuestión. La reología es sumamente útil para pronosticar patrones de comportamiento, con cuyo conocimiento, es factible llevar a cabo ajustes en busca de la mejora continua de los procesos en los que el asfalto tiene un rol predominante.

Los parámetros reológicos deben ser determinados dentro del rango viscoelástico lineal del asfalto que se asemeje a las condiciones de carga de tráfico a las cuales será sometido. A pesar de que la evaluación se realizó bajo un barrido de frecuencias, para la elaboración de las gráficas isocrónicas (a frecuencia constante) se consideraron los valores correspondientes a las lecturas llevadas a cabo a una frecuencia angular de 10 rad/s, debido a que esta frecuencia ha sido relacionada con una velocidad de tráfico carretero igual a 100 km/h (Djaffar y col., 2013).

En la figura 3.13 se presentan las gráficas isocrónicas del módulo complejo ( $G^*$ ) con respecto a la temperatura a la frecuencia fija antes mencionada, correspondientes a las muestras modificadas solo con SEBS o mediante el proceso 2 (a), y a las obtenidas mediante la secuencia 3 (b). Estas gráficas muestran que las mezclas de asfalto modificado presentan valores mayores de módulo complejo que los del asfalto base, tanto cuando la modificación se realiza solo con polímero o mediante el proceso 2, como cuando se lleva a cabo utilizando nanocompositos; a partir de estos resultados destaca que cuando la última secuencia es empleada, se observa que la proporción del incremento es más notoria.

A diferencia de la figura 3.13 (a), en la gráfica de la figura 3.13 (b) se aprecia que las lecturas de las muestras se encuentran más cercanas unas de otras lo cual indica que incluso a bajos contenidos de modificador, cuando se utiliza nanocomposito, el efecto del incremento del módulo complejo es más evidente.

Otro aspecto digno de ser destacado es que en la figura 3.13 (a) se observa que los puntos correspondientes a la lectura del módulo complejo a 52°C se encuentran más próximos entre sí que cuando la temperatura es 100°C. Una situación similar ocurre entre los puntos muestrales tomados a 52°C y a 118°C en la figura 3.13 (b).



**Figura 3.13** Gráficas isocrónicas de  $G^*$  en función de la temperatura de las muestras: (a) modificadas solo con SEBS o bajo el esquema de mezclado 2, (b) modificadas mediante el proceso 3.

El anterior comportamiento deriva en que el efecto de la modificación del asfalto es más acentuado particularmente a altas temperaturas, lo cual es deseable debido a que

el efecto reológico que más se pretende alcanzar al modificar el asfalto es aumentar su carácter elástico, de tal forma que sea capaz de recuperar su forma inicial tras ser sometido a esfuerzos. Existe una fuerte correlación entre la resistencia a las deformaciones permanentes a altas temperaturas y el módulo complejo: al incrementarse el módulo complejo se espera una resistencia a las deformaciones más prometedora a altas temperaturas. (Ouyang y col., 2006).

En este sentido, los métodos y materiales de modificación propuestos en esta investigación, cuya influencia ha probado ser más significativa a altas temperaturas, están destinados a ser más efectivos en el propósito de evitar la formación de ahuellamientos en la superficie de rodamiento del asfalto, previniendo los efectos adversos de la acción combinada de las altas temperaturas y la carga del tránsito carretero.

Tal como lo sugirieron los resultados de este proyecto, en los publicados por Ouyang y colaboradores (2006) se observa también que la influencia de la modificación del asfalto es más significativa a altas temperaturas, sin embargo, a temperaturas medias (entre 50°C y 70°C) el efecto de sus modificadores es prácticamente nulo; esto implica que llevar a cabo la modificación propuesta por Ouyang bajo dichas condiciones, es prácticamente irrelevante.

Aun centrando la atención en la región de altas temperaturas donde la modificación de Ouyang y colaboradores (2006) sí es efectiva, los resultados de dichos investigadores no superan los reportados en esta tesis. En dicho trabajo, el mejor valor de módulo complejo a 100°C corresponde a la muestra que contiene 6% de modificador a relación 100/50 de SEBS/caolinita y equivale a 650 Pa. Por su parte, los mejores valores de módulo complejo a 100°C de la figura 3.13, corresponden a la muestra 610-c cuyo módulo es de 3310 Pa en la figura 3.13(a), y a la muestra 610-n con módulo de 4530 Pa en la figura 3.13 (b). Por lo tanto, los hallazgos del actual trabajo de investigación son más eficientes que los del artículo de referencia no únicamente a temperaturas medias, sino también a lo largo de todo el intervalo de temperaturas comprendido entre 52°C y 100°C en el que coinciden ambas investigaciones.

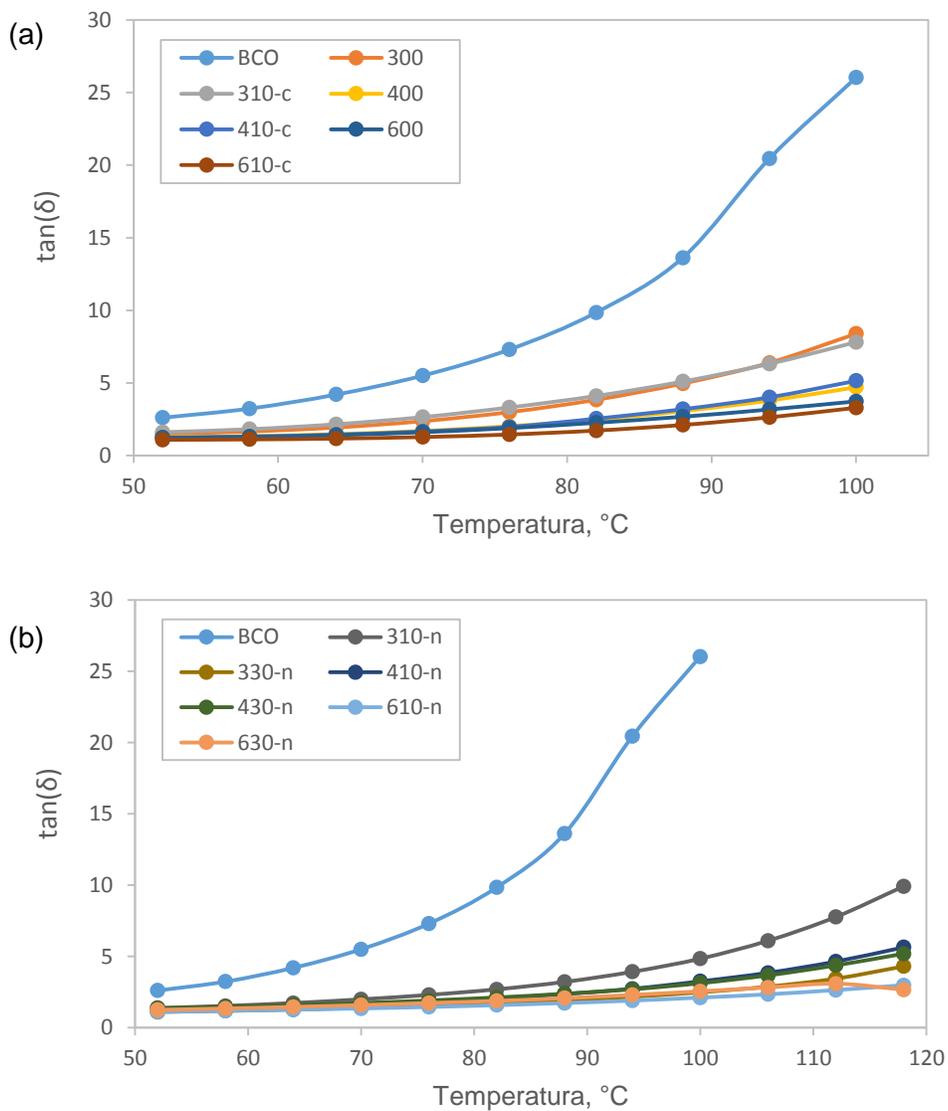
Por su parte, Golestani y colaboradores (2012) en su trabajo de modificación de asfalto con SBS lineal y C15A, obtuvieron resultados más semejantes a los del presente proyecto en cuanto a que la diferencia entre las muestras modificadas y el asfalto original es significativa en un intervalo más amplio de temperaturas. La tendencia de sus datos es sobre todo similar los de la gráfica 3.13 (b), lo cual es razonable debido a que tanto los resultados de Golestani y colaboradores (2012), como los datos graficados en la figura 3.13 (b) corresponden a muestras preparadas con nanocompositos a partir del polímero y C15A.

A pesar de que los resultados de Golestani y colaboradores (2012) son más competitivos que los de Ouyang y colaboradores (2006), persisten siendo menos efectivos que los del presente proyecto de investigación al comparar el aumento relativo del módulo complejo de los asfaltos modificados con relación a los asfaltos puros respectivos. No obstante, el aspecto más trascendente de la comparación establecida entre los resultados de Golestani (2012) y los de este trabajo, es que esta información prueba que el SEBS puede ser tanto o mejor aditivo que el clásico SBS, ya que los nanocompositos formulados a partir de SEBS y C15A mostraron ejercer mayor influencia positiva en el módulo complejo del asfalto, que los de SBS y C15A preparados en el artículo de referencia a un mismo porcentaje en masa de modificador (6%).

Por otra parte, en la figura 3.14 (a,b) se muestran las gráficas isocrónicas del parámetro  $\tan \delta$  en función de la temperatura, a 10 rad/s. La medida  $\tan \delta$  es en general considerada más sensible a la estructura física y química de los asfaltos modificados que el propio módulo complejo, así que se espera que esta información valide lo concluido en el análisis de dicho módulo. Los asfaltos que exhiben menores valores de  $\tan \delta$  y por ende de ángulo de fase ( $\delta$ ), tienen una componente elástica mayor, por lo que para ellos es más fácil recuperar una buena parte de las deformaciones a las que sean sometidos (Djaffar y col., 2013).

La figura 3.14 (a,b) ilustra claramente que la respuesta elástica de los asfaltos se mejora al modificarlos, tanto solo con SEBS o mediante el proceso 2, como por medio del proceso 3, pues con respecto a la referencia del asfalto puro, las lecturas de  $\tan \delta$

para la mayoría de las muestras son cercanas a cero. Para explicar este fenómeno es necesario recurrir a la ecuación 1.7 presentada en el apartado 1.5 del presente trabajo, donde la  $\tan \delta$  se define como el cociente del módulo viscoso o de pérdida entre el módulo elástico o de almacenamiento. Tomando esto en cuenta, mientras más grande sea el módulo elástico del material, se provoca que la  $\tan \delta$  sea más pequeña, es decir, el ángulo de fase  $\delta$  será más cercano a cero ( $\delta = 0^\circ$  para sólidos elásticos y  $\delta = 90^\circ$  para fluidos), por lo que se confirma que a medida que  $\tan \delta$  decrece, la naturaleza elástica del material aumenta.



**Figura 3.14** Gráficas isocrónicas de  $\tan \delta$  en función de la temperatura de las muestras: (a) modificadas solo con SEBS o bajo el esquema de mezclado 2, (b) modificadas mediante el proceso 3.

Otra observación importante de la figura 3.14 es que la  $\tan \delta$  de las mezclas es más baja a temperaturas menores. Esto se explica fácilmente debido a que el asfalto es muy espeso a temperaturas bajas, razón por la cual a dichas condiciones se comporta casi como un sólido elástico, sin embargo a temperaturas mayores, el asfalto actúa prácticamente como un líquido.

En la figura 3.14 se aprecia cómo la  $\tan \delta$  del asfalto virgen aumenta desde la temperatura inicial hasta la final, precisamente porque es un material muy susceptible a los cambios de temperatura; por su parte, cuando se introduce modificador, la  $\tan \delta$  permanece constante hasta aproximadamente una temperatura de 70°C, y a partir de entonces aunque se percibe un aumento en el parámetro, el patrón de incremento es más delicado que el manifestado por el asfalto puro.

La imposibilidad de evaluar apropiadamente la caracterización reológica del asfalto virgen a temperaturas por encima de los 100°C está totalmente vinculada al comportamiento de la  $\tan \delta$  del material a dichas temperaturas. Por ejemplo, a 100°C el asfalto sin modificar presenta una  $\tan \delta = 26.03$ , lo cual equivale a un ángulo de fase de  $\delta = 87.8^\circ$  que es sumamente cercano al valor límite de  $90^\circ$ . De acuerdo con las relaciones trigonométricas se conoce que  $\tan 90^\circ = \infty$ , así que al aumentarse la temperatura, el asfalto adquirirá una naturaleza más fluida y su ángulo de fase se acercará asintóticamente a  $90^\circ$ . Esto conlleva que la lectura de  $\tan \delta$  sea cada vez mayor y si continúa elevándose la temperatura, dicho valor se aproximará al infinito de manera indefinida hasta que el programa de cómputo del equipo sea incapaz de seguir aproximándose infinitesimalmente a  $90^\circ$ ; por este motivo las lecturas cercanas a este valor pierden confiabilidad.

A pesar de que es natural que al aumentar el contenido de elastómero la componente elástica del asfalto crezca, lo que se revela al comparar los resultados propios con los de Djaffar y colaboradores (2013), es que la introducción de la arcilla como agente de modificación, no demerita el carácter elástico del material como podría pensarse, sino que por el contrario lo mantiene en el mismo nivel o incluso lo estimula a crecer. Los resultados de dicho grupo de investigación manifiestan que a bajas concentraciones de modificador, la eficiencia de su tratamiento es precaria debido a

que se observan valores de  $\tan \delta$  altos, sobre todo a temperaturas elevadas. Aunque los resultados del presente proyecto de investigación tampoco son muy favorecedores a bajas concentraciones de modificador, la mejoría en el parámetro  $\tan \delta$  inclusive en esas condiciones es de mucha mayor consideración que la conseguida por Djaffar y colaboradores (2013), en tanto que a contenidos altos de SEBS (5% y 7%) los resultados de Djaffar y colaboradores (2013) son comparables a los de este trabajo.

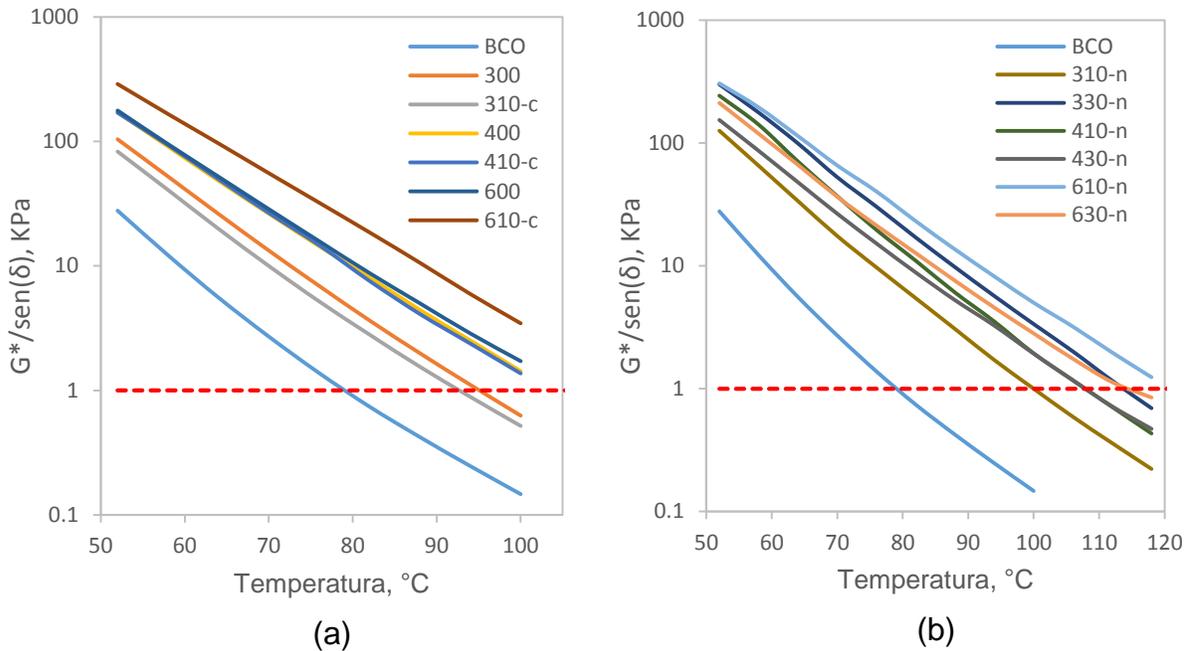
Esto es una evidencia más de que la interacción entre la arcilla y el elastómero es completamente exitosa en la formación del nanocomposito, lo cual resulta en que cuando el asfalto es modificado con él, se imparten mejores propiedades elásticas a la matriz asfáltica que incluso cuando el aditivo es únicamente polímero.

### **3.7.1 Determinación de la temperatura de falla**

La relación  $G^*/\sin \delta$  se determinó para vincularla a las especificaciones SHRP respecto a la resistencia del asfalto a las deformaciones a altas temperaturas, pues con esta información es posible calcular la temperatura a la cual corresponde un valor de  $G^*/\sin \delta = 1 \text{ KPa}$ , frecuentemente conocida como temperatura de falla o simplemente  $T_{\text{SHRP}}$ .

La temperatura de falla junto con la temperatura de reblandecimiento, son los dos requerimientos que se emplean usualmente para caracterizar las propiedades a temperaturas elevadas de los asfaltos. Mientras mayores sean las temperaturas de reblandecimiento y de falla, mejores serán las propiedades del asfalto a altas temperaturas (Djaffar y col., 2013).

La tendencia del comportamiento del parámetro de ahuellamiento  $G^*/\sin \delta$  en función al incremento de la temperatura es mostrada en la figura 3.15 (a,b). En dichas gráficas se observa que a medida que se incrementa el contenido de modificador, crece con él también el valor del parámetro con respecto al del asfalto base.



**Figura 3.15**  $G^*/\text{sen}\delta$  con respecto a la temperatura a 10 rad/s para las muestras (a) modificadas solo con SEBS o mediante el proceso 2 y (b) modificadas a través del proceso 3.

La línea entrecortada en la figura 3.15 (a,b) indica el valor de  $G^*/\text{sen}\delta = 1 \text{ KPa}$ . A partir de la intersección entre esta línea y la gráfica de cada muestra, se leyó en el eje horizontal el valor de la temperatura de falla correspondiente. Como puede advertirse en la figura 3.15 (a,b), algunas muestras (400, 410-c, 600, 610-c, 610-n) presentan valores ampliamente mejorados del parámetro de ahuellamiento con relación al del asfalto original, por lo que sus temperaturas de falla exceden los límites del intervalo de temperaturas considerado para la medición.

Por esta razón, se modelaron matemáticamente los datos experimentales y se dedujeron funciones de regresión exponencial que se ajustaron a los datos obtenidos para determinar los valores de dichas temperaturas (con un porcentaje de error relativo medio de 3%). En la tabla 3.8 se presentan las temperaturas de falla de las muestras evaluadas.

**Tabla 3.8**

Temperatura de falla de las muestras modificadas por medio de los procesos 2 y 3.

Código de muestra	$T_{falla}$ (°C)
BCO	80.3
300	94.6
310-c	92.5
310-n	100.7
330-n	113.9
400	102.7
410-c	102.0
410-n	107.7
430-n	107.9
600	104.8
610-c	113.8
610-n	119.0
630-n	113.2

Generalmente se espera que el polímero mejore las propiedades a altas temperaturas del asfalto. En este estudio, los resultados mostrados en la tabla 3.8 concuerdan con esta afirmación. Cuando se incrementa el contenido de polímero, la temperatura de falla se hace más grande, lo cual es indicativo de un mejor desempeño del asfalto a altas temperaturas. Aún más, la temperatura de falla crece significativamente cuando el contenido de polímero es incrementado a 6%. Este fenómeno se explica debido a la morfología de los asfaltos modificados, dado que para mezclas con bajo contenido de SEBS, los dominios de este material se dispersan en el asfalto, sin embargo al incrementar la proporción de polímero, el SEBS presenta la tendencia de convertirse en una fase continua que permite impartir mejores características elásticas al asfalto (Ouyang, 2006).

En la tabla 3.8 se aprecia que a bajos contenidos de modificador en la secuencia 2 (muestras 310-c y 410-c), la introducción de la arcilla al sistema provoca un ligero descenso en la temperatura de falla de los materiales con relación a la muestra tratada solo con SEBS, como sucede también en los resultados publicados por Ouyang y colaboradores (2006). En su trabajo de modificación de asfalto con SEBS y caolinita encontraron que los mejores valores de temperatura de falla pertenecen a las muestras

modificadas únicamente con polímero, debido que al adicionarse caolinita se disminuyó el valor de  $G^*/\sin \delta$ .

Por otra parte, retomando la información de la tabla 3.8, cuando la modificación del asfalto se realiza mediante la secuencia 3, las muestras modificadas con SEBS/C15A manifiestan una temperatura de falla mayor comparada con las muestras de asfalto modificado solo con SEBS, por lo que se deduce que bajo estas condiciones, se revierte efecto negativo de la arcilla sobre la temperatura de falla. A pesar de que este fenómeno es contrario a lo concluido por Ouyang y colaboradores (2006), este mismo suceso fue también observado por Golestani y colaboradores (2012), quienes encontraron que la temperatura de falla de sus muestras de asfalto modificado con nanocomposito SBS/C15A es superior a la muestra en la que solo se incorpora elastómero.

La comparación de los resultados de este trabajo con las publicaciones de referencia hace posible ratificar que la sinergia entre el elastómero y la arcilla es más impactante cuando se utiliza montmorillonita (en este caso, C15A) que cuando se emplea caolinita, como lo demuestran los resultados de la temperatura de falla de este proyecto de investigación, respaldados por la correlación con los resultados de Golestani y colaboradores (2012).

Finalmente, sobresale que las temperaturas de falla calculadas en este trabajo son prácticamente todas superiores a las reportadas en los artículos de referencia. Mientras que en este estudio la temperatura de falla más alta fue de 119°C, registrada para la muestra 610-n, por otra parte, en el trabajo publicado por Ouyang y colaboradores (2006), su mejor valor dista mucho de este nivel, situándose en 96.2°C para la muestra modificada con 6% de SEBS.

Cabe mencionar que si bien la diferencia entre los resultados de esta investigación y los de Ouyang y colaboradores (2006) es bastante pronunciada, esto se debe en parte a que los asfaltos originales presentan intrínsecamente valores diferentes de este parámetro. Por ejemplo, el asfalto AC-20 empleado en este proyecto obtuvo una temperatura de falla de 80.3°C, a diferencia de los 72.7°C del asfalto original trabajado

por Ouyang y colaboradores (2006). No obstante esta condición, la mejor temperatura de falla del actual proyecto es aproximadamente 1.5 veces más grande que la del asfalto virgen, en tanto que para la publicación citada, el mejor aumento equivale aproximadamente a 1.3 veces el valor original de su asfalto sin modificar. De esta forma se demuestra fehacientemente que la modificación propuesta en este proyecto consigue mejoras relevantes al compararse con la información disponible en publicaciones científicas relativas a esta área de estudio.

El nivel de crecimiento de la temperatura de falla inducida por la modificación con nanocompositos preparados a partir de SEBS y C15A es más comparable a los resultados obtenidos por Djaffar y colaboradores (2013), quienes reportan valores de 100°C cuando la modificación del asfalto es efectuada con 5% de SEBS. En dicha referencia, se consigue también un valor superior a los 100°C pero corresponde a su muestra de asfalto modificada con 7% de SEBS. La información contrastada permite aseverar que por medio de las preparaciones de nanocompositos descritas en el presente trabajo de investigación, es posible alcanzar temperaturas de falla equiparables a las reportadas por Djaffar y colaboradores (2013), pero usando menores porcentajes de modificador, lo cual puede incluso tener implicaciones de ahorro económico.

### **3.7.2 Construcción de curvas maestras**

El asfalto es un material con una susceptibilidad térmica muy alta y como consecuencia de ello, a cierta temperatura comienza a seguir las características de flujo propias de los fluidos newtonianos. Las curvas maestras de las funciones dinámicas del material se basan en la posibilidad de estimar el comienzo de dicho flujo. Asumiendo que el material es termo-reológicamente simple en la región viscoelástica lineal, se pueden construir curvas maestras para las funciones dinámicas del material, con apoyo del principio de superposición de tiempo-temperatura.

El proceso de construcción de curvas maestras involucra la obtención de un factor de desplazamiento horizontal de las gráficas de los parámetros reológicos, conocido como factor de transposición ( $a_T$ ), el cual es frecuentemente descrito por la expresión de Williams-Landel-Ferry (WLF) que se indica en la ecuación 3.13 (Polacco, y col. 2006).

$$\log a_T = \frac{-c_1(T - T_r)}{c_2 + T - T_r} \dots\dots\dots (3.13)$$

Donde:

$a_T$ :	Factor de transposición.	$T$ :	Temperatura.
$c_1, c_2$ :	Constantes.	$T_r$ :	Temperatura de referencia.

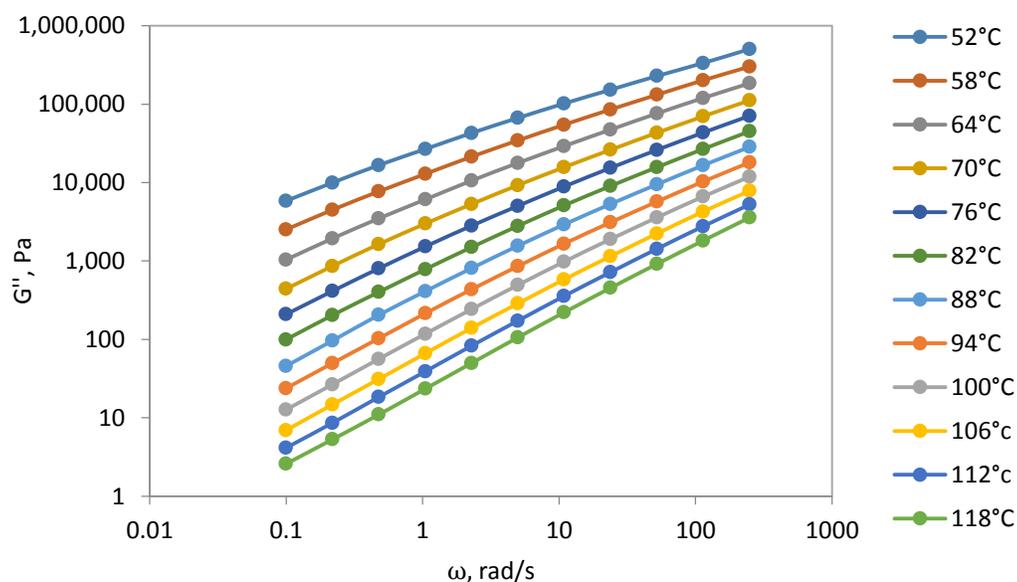
El principio de superposición de tiempo-temperatura que fundamenta la posibilidad de crear curvas maestras está relacionado con el concepto de “tiempo de relajación”, el cual se define como el periodo necesario para que una sustancia sea capaz de reorganizar su estructura (como ángulos de enlace, interacciones iónicas o electrostáticas, etc.) y alcance un nuevo estado de equilibrio, tras haber perturbado su estado inicial por un esfuerzo externo.

Los polímeros y otras sustancias complejas como el asfalto, exhiben mayores tiempos de relajación que sustancias simples como el agua. Sin embargo, al aumentar la temperatura del material, se reducen los tiempos de relajación, ya que las moléculas poseen mayor movilidad y necesitan menos tiempo para readaptarse; por lo tanto, cualquier sustancia podría alcanzar el mismo estado de relajación empleando bajos tiempos a altas temperaturas o altos tiempos a bajas temperaturas.

El enunciado más básico del postulado de superposición establece que un cambio en la temperatura produce la misma modificación en toda la distribución de tiempos de relajación, de forma que todos los tiempos correspondientes a una distribución obtenida a cualquier temperatura, están relacionados con los tiempos correspondientes a los de otra distribución conseguida a temperatura diferente, mediante una constante que representa el desfase entre ambas distribuciones: el factor de transposición.

Las anteriores afirmaciones están fundamentadas en modelos matemáticos ya aceptados y utilizados ampliamente en el estudio de la viscoelasticidad de materiales complejos, como el modelo correspondiente a la Teoría de Rouse, cuyo desarrollo matemático no se discute en este trabajo. Sin embargo, de ello se desprende la factibilidad de que los valores de los módulos elástico y viscoso, obtenidos a una temperatura de referencia, puedan ser comparados con los valores de dichos módulos obtenidos a cualquier otra temperatura, si y solo si se lleva a cabo un desplazamiento en la escala de las frecuencias correspondientes al producto de la frecuencia original por el factor de transposición (García, 2008).

Para ejemplificar el proceso de construcción de una curva maestra, en la figura 3.16 se presenta el comportamiento convencional del módulo viscoso ( $G''$ ) de la muestra 310-n llevada a cabo mediante un barrido de frecuencias ( $\omega$ ) dentro del intervalo comprendido entre 0.1 rad/s y 250 rad/s con una deformación constante del 10%, variando la temperatura de medición desde 52°C hasta 118°C. Cabe mencionar que la muestra y el módulo previos no se seleccionaron con algún propósito en particular, sino solo a modo representativo, dado que el mismo proceso de transformación tiene lugar para cualquier propiedad reológica de todas las muestras consideradas.

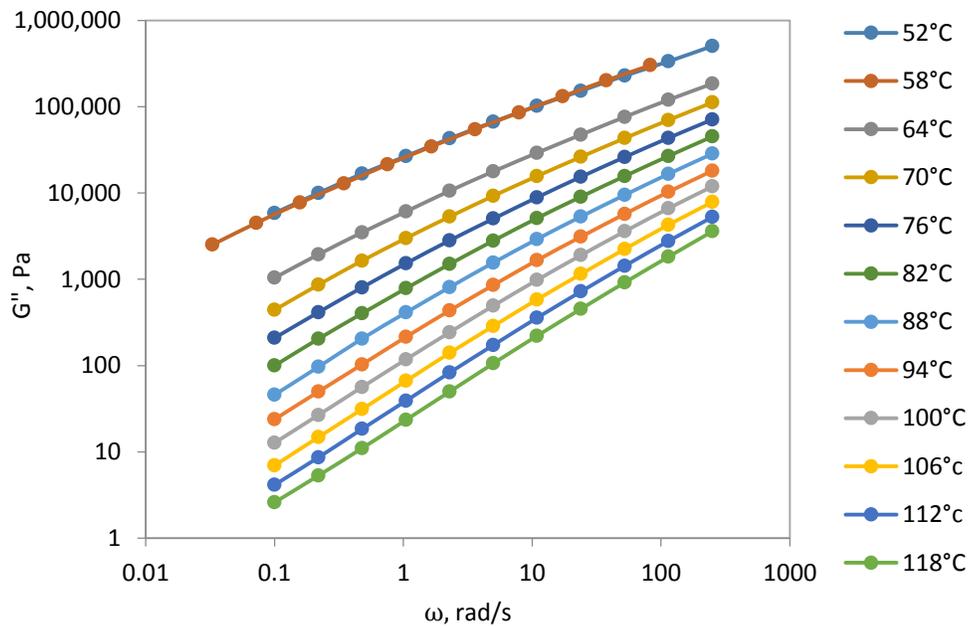


**Figura 3.16** Gráfica a escala bilogarítmica del comportamiento del módulo viscoso de la muestra de asfalto modificado identificada como 310-n en función de la frecuencia y de la temperatura.

Para construir la curva maestra, se seleccionó la temperatura de 52°C como referencia. El procedimiento exige proponer un valor numérico para el factor de transposición ( $a_T$ ) de forma tal que al multiplicarlo por la frecuencia ( $\omega * a_T$ ), la gráfica del módulo viscoso con respecto a  $\omega * a_T$  a 58°C suba al mismo nivel de la gráfica del módulo a la temperatura de referencia y se observe una sola línea traslapada. El efecto de la introducción del factor de transposición en la curva del módulo viscoso de la muestra 310-n a 58°C, se visualiza en la figura 3.17.

Este mismo procedimiento se aplicó reiteradamente para el resto de las temperaturas, hasta lograr que todas las curvas a diferentes temperaturas se superpusieran unas con otras de forma tal que al final del proceso, se obtuvo una sola curva que cubre un mayor dominio en el eje de las abscisas.

Los factores de transposición necesarios para conseguir la curva deseada deben disminuir a medida que aumenta la temperatura de medición, según se evidencia en la lista de factores propuestos, presentada en la tabla 3.9.



**Figura 3.17** Efecto de la multiplicación de la frecuencia por el factor de transposición en la curva del módulo viscoso de la muestra 310-n a 58°C.

**Tabla 3.9**

Factores de transposición propuestos a cada temperatura para transformar la gráfica de la figura 3.16 en una curva maestra.

$T, ^\circ\text{C}$	$a_T$
52	1
58	0.33
64	0.115
70	0.044
76	0.0185
82	0.0085
88	0.004
94	0.002
100	0.00105
106	0.0006
112	0.000325
118	0.00019

La naturaleza decreciente del factor de transposición a medida que aumenta la temperatura es comprensible dado que se pretende que la gráfica suba y se desplace a la izquierda para ajustarse a la referencia, como se infiere a partir de la figura 3.17. Esto implica que los valores de  $\omega * a_T$  en el eje de las X deben ser cada vez más pequeños, máxime a temperaturas mayores cuando las curvas son más cercanas al eje horizontal. Por esta razón, el factor de corrimiento de dichas curvas debe ser lo suficientemente bajo, de manera que se provoque un desplazamiento hacia la izquierda más notorio de la gráfica en cuestión.

Aunque a primera impresión la determinación de los factores de transposición indicados en la tabla 3.9 pareciera ser totalmente arbitraria, lo cierto es que estas elecciones numéricas deben ser hechas de tal forma que se cumpla la relación de Williams-Landel-Ferry denotada por la ecuación 3.13 que se introdujo previamente.

En este sentido, la ecuación 3.13 fue manipulada algebraicamente para presentarla de acuerdo con la estructura de la ecuación de una línea recta en su forma simétrica, lo que condujo a la siguiente expresión (ecuación 3.14):

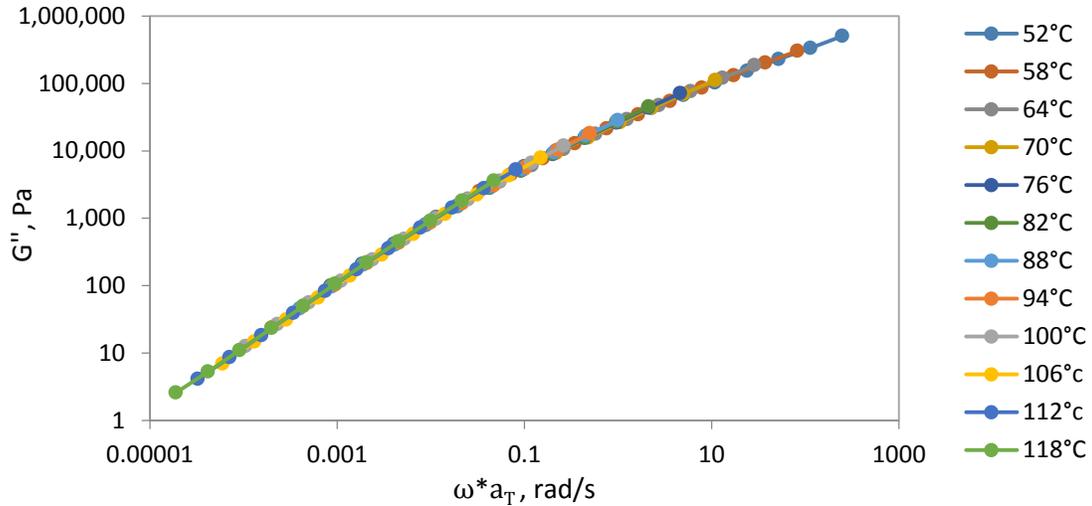
$$\frac{c_1}{\log a_T} + \frac{c_2}{(T - T_r)} = 1 \quad \dots\dots\dots(3.14)$$

Como  $a_T$  es el factor propuesto a cada temperatura  $T$ , y además  $T_r = 52^\circ\text{C}$  en todas las curvas maestras reportadas en esta tesis, estos tres parámetros son en realidad valores conocidos; por esta razón, las únicas incógnitas son las constantes  $c_1$  y  $c_2$ . Este hecho permite establecer un sistema de ecuaciones lineales de doce ecuaciones en dos incógnitas (una ecuación por cada temperatura), que se procedió a resolver aplicando sucesivamente el conocido teorema de Cramer. La solución del sistema resultó ser  $c_1 = 11.01$  y  $c_2 = 129.37$ . Esto demuestra que los datos no son del todo empíricos, ya que se ajustan con un error relativo porcentual muy bajo, del 1%, al modelo matemático propuesto por Williams, Landel y Ferry.

Posteriormente, estos factores de transposición ya validados, fueron aplicados para modificar el resto de las curvas de la figura 3.17. El producto final de todas estas transformaciones es la generación de la curva maestra del módulo viscoso para la muestra 310-n, la cual es presentada en la figura 3.18.

En dicha figura se observa cómo se ensancha el dominio de frecuencias que se puede leer en la curva maestra porque, por ejemplo, en la gráfica original (figura 3.16) el valor más bajo de frecuencia es de 0.1 rad/s mientras que en la curva maestra, se predice el comportamiento del módulo viscoso a valores extremadamente bajos de frecuencia angular, de alrededor de cuatro órdenes de magnitud menos, los cuales a su vez están asociados a temperaturas mayores.

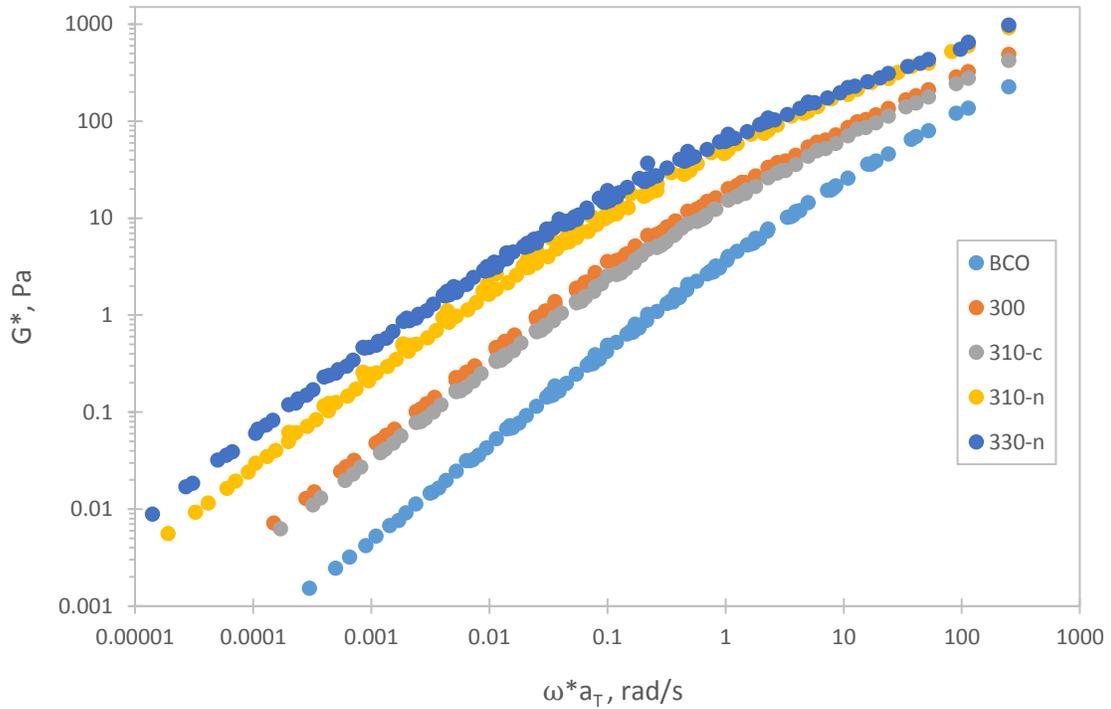
La gran importancia de la construcción de curvas maestras radica en que permiten establecer una extrapolación de los datos experimentales, a través de la cual se resume la naturaleza reológica del material, tanto a frecuencias altas (que corresponden a temperaturas bajas) como a frecuencias muy bajas (que se vinculan a temperaturas elevadas) sin necesidad de medirlas experimentalmente. Este hecho es en sí mismo una gran ventaja porque a frecuencias angulares bajas, los tiempos de medición son impresionantemente largos.



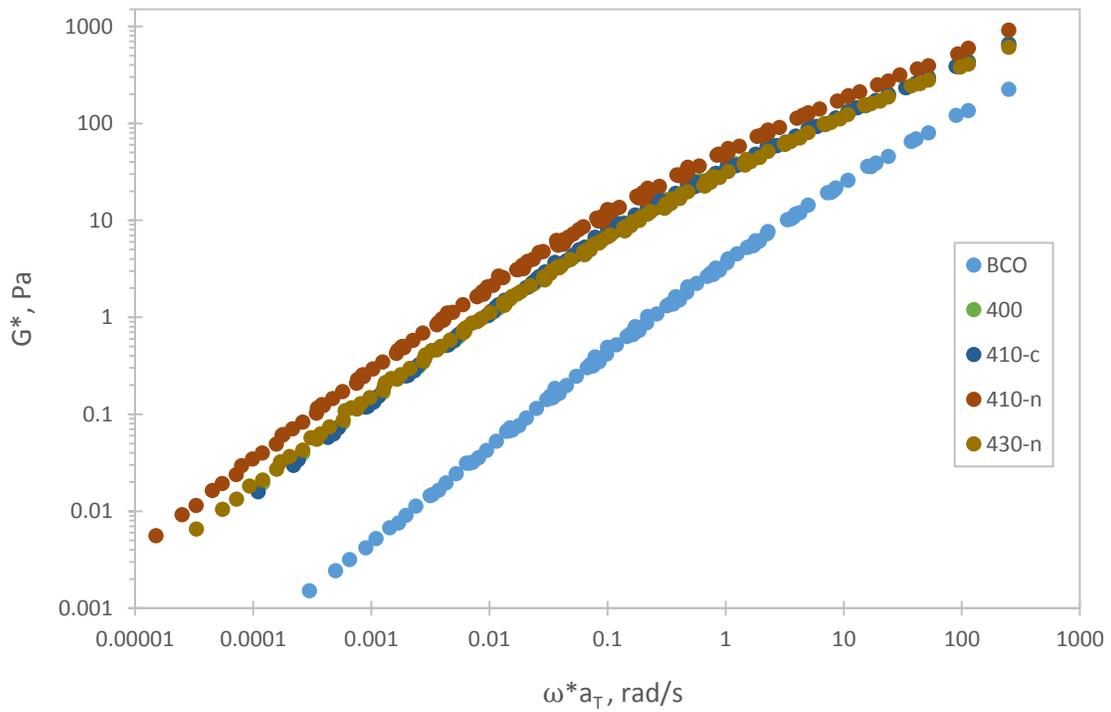
**Figura 3.18** Curva maestra de  $G''$  para la muestra 310-n, con una temperatura de referencia de 52°C.

La elaboración de las curvas maestras del resto de las muestras seleccionadas para los diferentes parámetros reológicos, se realizó en estricto apego a los procedimientos y fundamentos descritos hasta el momento. Las curvas maestras de cada muestra para un mismo parámetro reológico se representaron en una sola gráfica para facilitar la discusión de los resultados, separadas de acuerdo con el porcentaje de modificador respectivo. En las figuras 3.19 a la 3.21 se incluyen las curvas maestras construidas para el módulo complejo de las muestras seleccionadas en donde se aprecia la relación de dependencia entre el módulo complejo y la frecuencia.

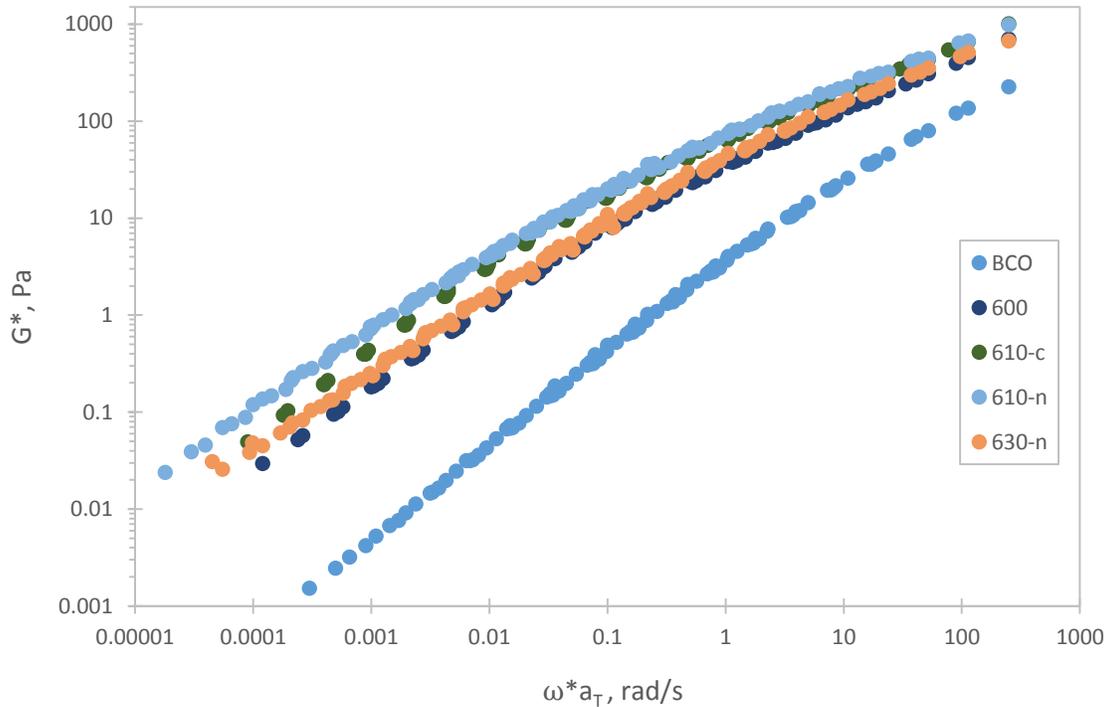
En todas las muestras estudiadas se observó que el proceso de modificación provoca que se eleven los valores de  $G^*$  en comparación con el que presenta el asfalto puro. Como bien se ha mencionado,  $G^*$  brinda una medida de la resistencia total a las deformaciones cuando el asfalto se somete a esfuerzos y por ende, es un reflejo de su rigidez y consistencia total, lo que sugiere que todos los asfaltos modificados ofrecen mejor resistencia al ahuellamiento (Pamplona, 2012). Dicho efecto es más pronunciado a bajas frecuencias, que equivalen a altas temperaturas, en las cuales la fase polimérica es predominante. Los valores de  $G^*$  de los asfaltos modificados se alejan menos drásticamente de la referencia del asfalto original a mayores frecuencias, lo cual indica que a temperaturas bajas el comportamiento de los asfaltos modificados parece tener mayor similitud con el asfalto virgen.



**Figura 3.19** Curvas maestras de  $G^*$  para el asfalto modificado al 3% ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ).



**Figura 3.20** Curvas maestras de  $G^*$  para el asfalto modificado al 4% ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ).



**Figura 3.21** Curvas maestras de  $G^*$  para el asfalto modificado al 6% ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ).

Si se centra la atención en la figura 3.19, es posible advertir que las curvas de tendencia del módulo complejo de las muestras modificadas mediante el proceso 3 (310-n, 330-n) se sitúan notoriamente por encima del nivel en que se encuentran las curvas maestras del resto de las muestras (310-c, 300). Sin embargo si se efectúa este mismo análisis en las gráficas 3.21 y 3.22, se observa que las curvas maestras de todas las muestras, son muy próximas unas entre otras.

Si bien es cierto que todas las mezclas, sin importar la secuencia de adición ni el porcentaje de modificación considerado, mejoran significativamente el módulo complejo del asfalto base, se puede agregar que cuando el contenido de modificador es de 3% la modificación del asfalto utilizando nanocompositos imple un efecto más evidente con respecto a la modificación realizada solo con polímero o con polímero y arcilla pero mezclados directamente en el asfalto. Este comportamiento no se observa cuando el contenido de modificador es elevado a 4% o 6% dado que la mejoría incitada por el uso de nanocompositos es más sutil con respecto al resto de las muestras.

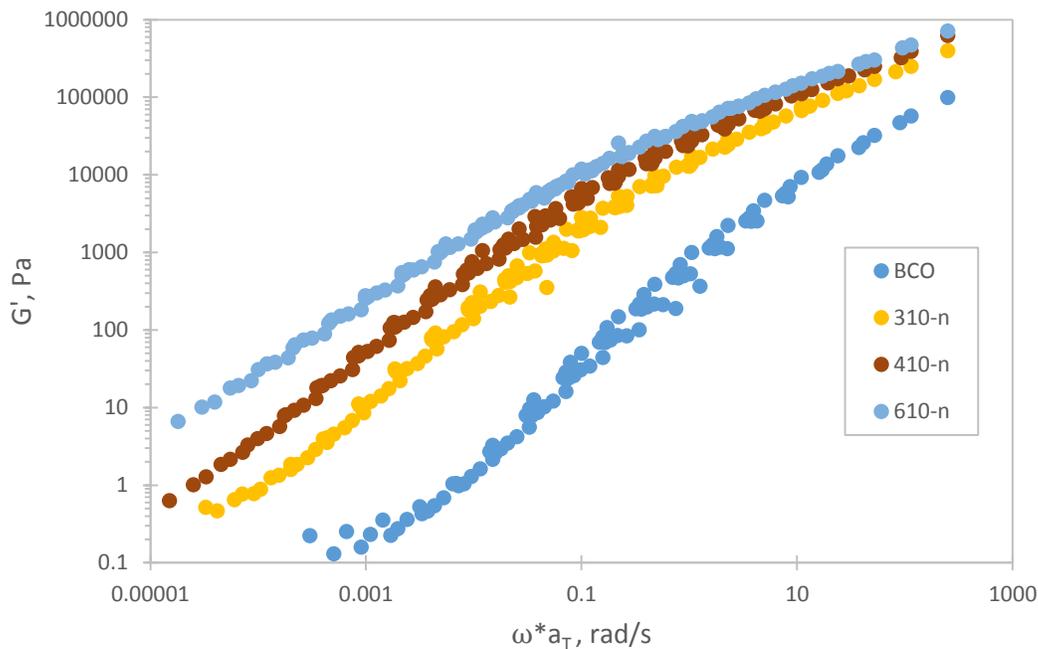
A su vez, en las figuras 3.19 a la 3.21 se observa que usar un nanocomposito preparado a relación 100/30 en lugar de uno a relación 100/10 de SEBS/C15A, generalmente merma el nivel de  $G^*$  obtenido en la muestra. Estas observaciones respaldan el argumento al que se ha recurrido en varias de las interpretaciones de las técnicas de caracterización precedentes, sobre el hecho de que la modificación manifiesta evidencias de ser más eficiente cuando el contenido de modificador es mantenido en niveles medios o bajos y la arcilla se adiciona en pequeñas cantidades. Esto tiene su fundamento en el nivel de dispersión al que pueden aspirar los elementos modificadores en el asfalto, el cual suele ser más provechoso cuanto menor sea la proporción de ellos en la matriz asfáltica, por lo que sus propiedades reológicas se alteran de mejor manera cuando las cantidades de modificador son moderadas.

El módulo complejo es una magnitud vectorial cuyas componentes cartesianas se interpretan físicamente como el módulo elástico y el módulo viscoso del material. Por ello, la relación que existe entre estos módulos y el módulo complejo es muy estrecha y por consecuencia, en este trabajo no se incluyen todas las curvas maestras de estos parámetros reológicos, sino que se seleccionaron muestras representativas para ilustrar de forma general los efectos ejercidos por la secuencia de adición y el porcentaje de modificador sobre los módulos correspondientes al asfalto modificado. En este orden de ideas, se incluyen las figuras 3.22 y 3.23 en donde se exhibe el comportamiento de las curvas maestras de los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ), respectivamente, para las muestras de asfalto modificado con nanocomposito (proceso 3) formulado a razón de 100/10 partes de SEBS/C15A, así como los valores del asfalto virgen.

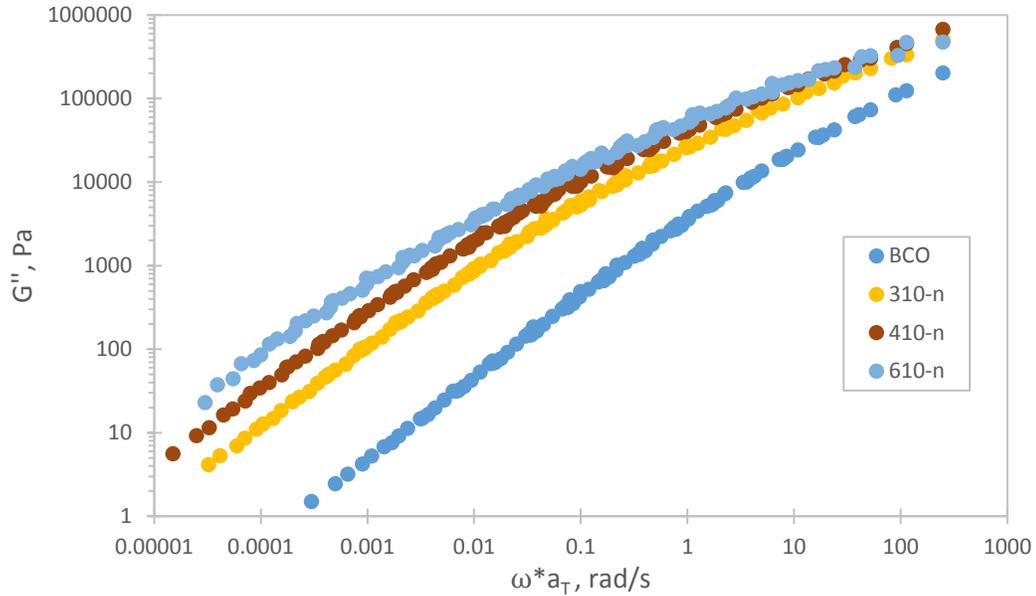
El módulo elástico, representado en las curvas maestras de la figura 3.22, presenta una tendencia incremental a medida que se aumenta el contenido de modificador. En adición a ello, puede notarse que a bajas frecuencias, equivalentes a altas temperaturas, el asfalto modificado mostró un incremento muy relevante en comparación con el asfalto simple, ya que se aprecia que a frecuencias altas los puntos experimentales no distan entre sí muy significativamente.

Por su parte, el módulo viscoso presentado en la figura 3.23 manifestó un comportamiento altamente similar al observado en el módulo complejo de la figura 3.19, a todo lo largo del dominio de frecuencia-temperatura. Esto indica que el módulo viscoso incrementa a medida que el módulo complejo lo hace. Toda vez que se observó que el módulo complejo del asfalto modificado con estos nanocompositos se elevó significativamente, no se esperaba sino lo mismo para los módulos elástico y viscoso debido a la estrecha correlación entre estos módulos y  $G^*$ .

El análisis presentado hasta este punto está aún incompleto, debido a que si bien se conoce que el módulo complejo aumentó y con él lo hicieron también  $G'$  y  $G''$ , aún no se presentan curvas maestras para algún parámetro que ilustre qué tanto aumenta o disminuye el carácter elástico con respecto al perfil viscoso del asfalto como consecuencia de la modificación. Lo óptimo no solo es que el asfalto presente aumentos en el módulo complejo, sino que este aumento sea resultado del incremento en el módulo elástico del material, pues si la mejoría en el módulo complejo fuera conferida por valores más altos de módulo viscoso, para el contexto en el que se pretende aplicar el asfalto, esta situación sería no solo irrelevante sino incluso adversa.

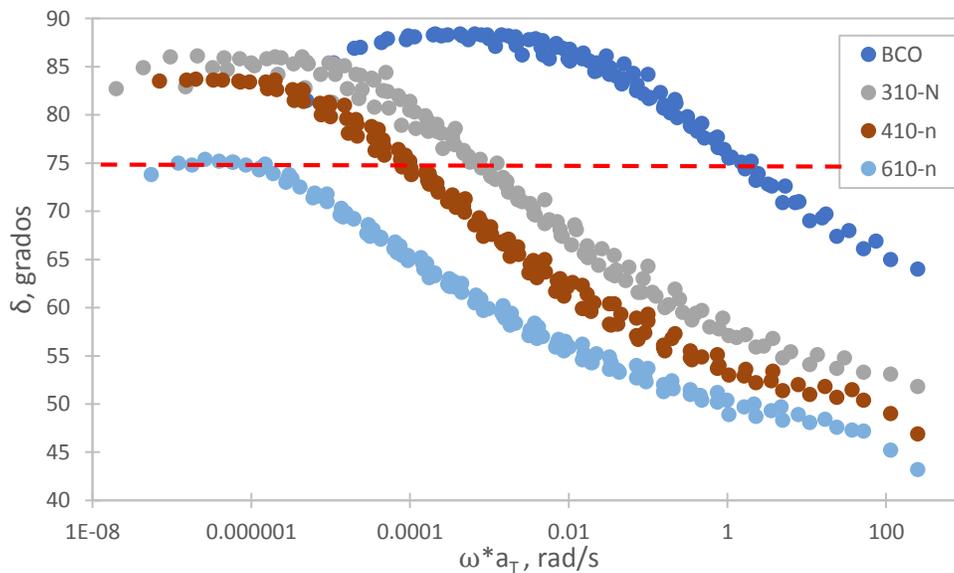


**Figura 3.22** Gráfica de las curvas maestras del módulo elástico  $G'$  de las muestras de asfalto modificado con nanocomposito SEBS/C15A de relación 100/10 ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ).



**Figura 3.23** Gráfica de las curvas maestras del módulo viscoso  $G''$  de las muestras de asfalto modificado con nanocomposito SEBS/C15A de relación 100/10 ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ).

La medida que correlaciona directamente las proporciones guardadas entre el módulo elástico y el viscoso es el ángulo de fase. Con esta finalidad, en la figura 3.24 se presentan las curvas maestras preparadas para el ángulo de fase, de las mismas muestras representativas que se incluyeron en las curvas maestras precedentes.



**Figura 3.24** Gráfica de las curvas maestras del ángulo de fase  $\delta$  de las muestras de asfalto modificado con nanocomposito de SEBS/C15A de relación 100/10 ( $T_r = 52^\circ\text{C}$ ).

Se observa en la figura 3.24 que la incorporación del nanocomposito al asfalto puro causa un decremento sustancial en el ángulo de fase, lo cual se ve fuertemente acentuado en la región media del dominio de frecuencia-temperatura. Tal reducción representa una mejora en la respuesta elástica del asfalto modificado en comparación con el asfalto puro. La tendencia decreciente que es muy similar para las gráficas de las tres concentraciones a lo largo del intervalo completo de frecuencia-temperatura, sugiere que la interacción molecular entre los aditivos y el asfalto es muy parecida entre las concentraciones (Pamplona y col., 2012).

El comportamiento del ángulo de fase del asfalto puro que se evidencia en la figura 3.24 refleja que en la región intermedia del intervalo de frecuencia-temperatura ya se alcanzan ángulos de fase muy próximos a  $90^\circ$ . La razón por la cual la curva maestra del asfalto virgen es más corta, es que no fue posible realizar mediciones reológicas confiables por encima de  $100^\circ\text{C}$ , como en propiedades previamente discutidas, debido a que en esta región el ángulo de fase alcanza un valor asintótico a  $90^\circ$  que es un indicador de que el asfalto ha sufrido una transformación completa de sus propiedades reológicas hacia un flujo netamente newtoniano (Merusi y col., 2012).

La línea entrecortada de color rojo que se aprecia en la figura 3.24 señala el nivel en que el ángulo de fase es igual a  $75^\circ$ . Esencialmente, a la temperatura en la cual el ángulo de fase es igual a  $75^\circ$ , el comportamiento viscoso es preponderante sobre la componente elástica del material, de ahí la importancia de evitar que el asfalto alcance dicho nivel de temperatura para asegurar que la componente elástica ejerza influencia significativa en las propiedades globales del asfalto (Golestani y col., 2012).

Por simple inspección de la figura 3.24 es evidente que el asfalto puro alcanza un ángulo de  $75^\circ$  en la región de frecuencias altas, equivalente a temperaturas bajas. Por su parte, las muestras 310-n y 410-n manifiestan dicho suceso en la región intermedia del intervalo de frecuencias, que se relaciona con temperaturas moderadas de operación, mientras que la muestra 610-n hace lo propio en la región referida a las frecuencias bajas que a su vez representan temperaturas altas. De este análisis se deduce que los modificadores propuestos consiguen conservar la componente elástica del asfalto durante un intervalo más amplio de temperaturas de operación, en

comparación con el asfalto original, lo cual se traduce en el mejoramiento de la resistencia mecánica del asfalto a temperaturas considerables.

Lo más relevante del análisis de las curvas maestras de  $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$  y  $\delta$  es que los resultados indican que el asfalto presenta buenas propiedades elásticas que mejoran su resistencia, y dicho grado de modificación es más significativo a bajas frecuencias, es decir a altas temperaturas, con lo cual se mejora potencialmente la calidad de servicio del asfalto aun cuando la temperatura a la que esté expuesto sea elevada.

### **3.8 Microscopía fluorescente**

De acuerdo con los resultados hasta ahora presentados sobre las pruebas de caracterización, hay evidencia para afirmar que la mejor secuencia de adición de los modificadores al asfalto es el proceso 3, seguido por el proceso 2, que involucran respectivamente, el uso de nanocompositos y la adición directa de primero C15A y después SEBS.

Con el objetivo de ratificar esta hipótesis, se presenta ahora un análisis que permite visualizar la morfología de las dispersiones logradas por las dos mejores secuencias de incorporación de los aditivos al asfalto. Por lo tanto, se incluyen las figuras 3.25 (a-d), 3.26 (a-d) y 3.27 (a-d) que presentan las micrografías obtenidas por medio de microscopía de fluorescencia de las muestras modificadas con 3%, 4% y 6%, respectivamente, de aditivo conformado por SEBS y C15A, preparadas bajo los procesos 2 y 3 de adición.

En las micrografías de las figuras 3.25 a la 3.27 el fondo oscuro representa la fase asfáltica, mientras que los destellos de color están asociados al modificador de copolímero y arcilla añadido a la matriz.

En los tres conjuntos de figuras se distingue una fundamental diferencia de heterogeneidad entre la morfología de las micrografías que corresponden a las

muestras preparadas bajo el protocolo de adición número 2 y las obtenidas por medio de la secuencia 3, es decir, entre las micrografías identificadas con los incisos (a) y (b), así como entre las referidas con los incisos (c) y (d). Dicho efecto comparativo es todavía más evidente en las figuras 3.25 y 3.26 que corresponden a las concentraciones bajas de modificador, dado que en las imágenes representativas del proceso 3, se aprecia mayor uniformidad en toda la superficie de la micrografía lo cual está ligado ineludiblemente a un mejor nivel de dispersión.

Si bien en las micrografías de la figura 3.27 (b) y (d) se continúa apreciando la misma tendencia de mejorar la distribución entre la fase continua y la dispersa en contraste a lo observado en las micrografías de la figura 3.27 (a) y (c), lo cierto es que en las primeras, se distingue la presencia de algunas partículas fluorescentes aglomeradas, lo cual indica un empobrecimiento del nivel de dispersión logrado si se comparan con sus muestras análogas de la figura 3.25 y 3.26. Esta condición se acentúa sobretodo en la micrografía de la figura 3.27 (d) que contiene simultáneamente el porcentaje total más alto de modificador (6%), así como la mayor proporción relativa de arcilla (100/30). Estos resultados confirman lo que se ha deducido en los análisis anteriores, con relación a que tanto usar altos porcentajes de modificador, como elevadas cantidades relativas de arcilla respecto al copolímero, pueden demeritar la calidad de la dispersión.

Las micrografías de las muestras preparadas mediante el proceso 3 complementan las observaciones anteriormente hechas sobre el patrón exfoliado de la formulación del nanocomposito que resultó del análisis de la prueba de difracción de rayos X, dado que si la exfoliación de la arcilla en el asfalto no fuera suficientemente predominante, se observaría mayor concentración de aglomeraciones incluso a bajos contenidos de modificador.

La morfología exhibida por estas dispersiones también se relaciona profundamente con los resultados emanados de las pruebas de separación de fases, en donde se descubrió que las muestras que presentaban estabilidad al almacenamiento fueron las preparadas con nanocompositos; sobre ello se argumentó que dicha estabilidad era producto de que el polímero tiende a formar una fase continua, es decir, a difuminarse

íntimamente en la matriz asfáltica. Este fenómeno aludido en la discusión de los resultados de la prueba de separación de fases, es ahora también evidente en las micrografías presentadas en las figuras 3.25, 3.26 y 3.27 incisos (b) y (d).

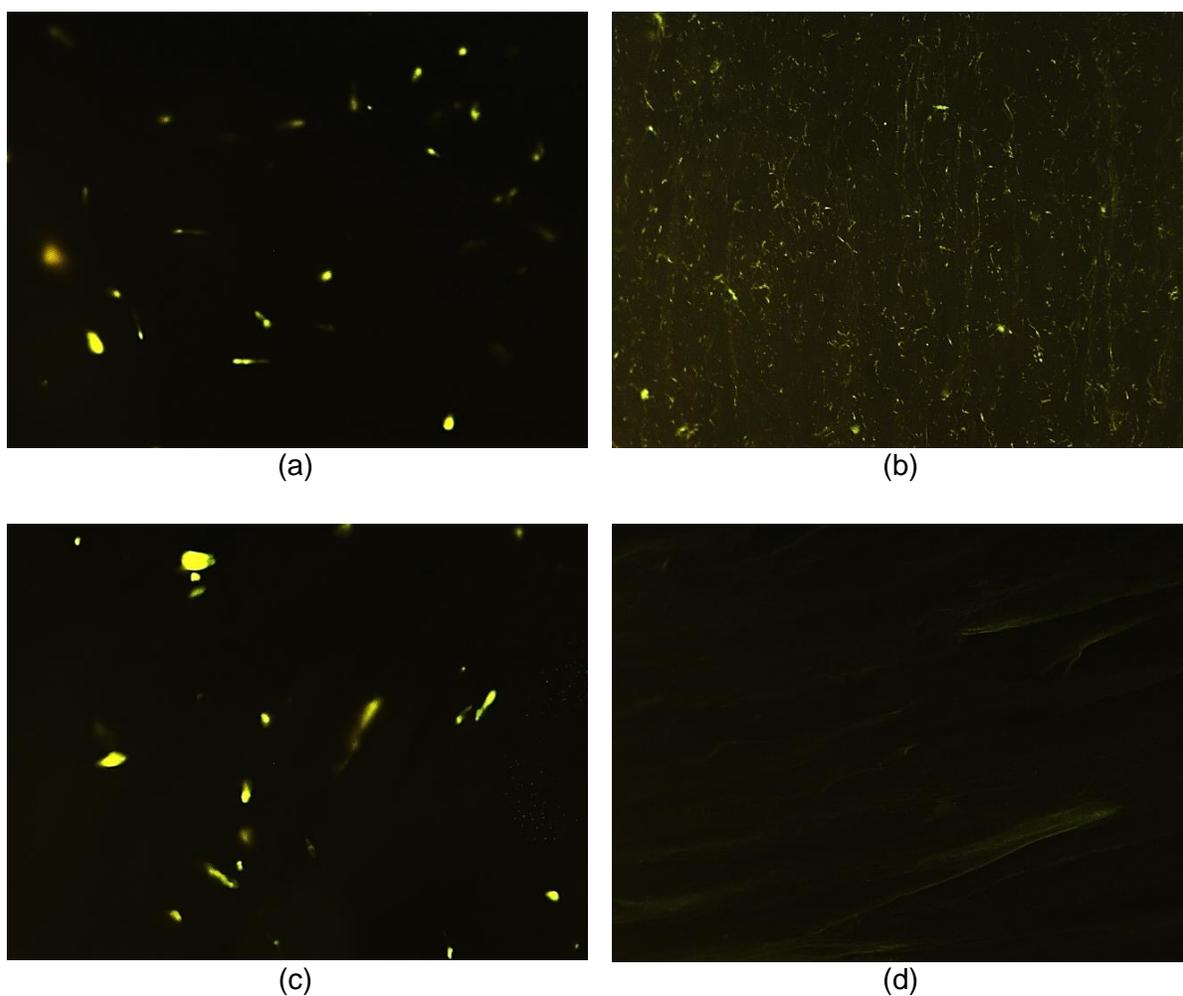
La existencia de una relación entre la morfología de las mezclas y las variaciones en algunas propiedades físicas, con el mejoramiento de la compatibilidad de la dispersión promovida por la arcilla, ha sido también reportada por investigadores como Merusi y colaboradores.

La obtención de mezclas multifase refleja una típica situación de mezclado termodinámico inestable debido a que el polímero es parcialmente absorbido por las fracciones asfálticas ligeras (como se observa en los incisos (a) y (c) de las figuras 3.25 a la 3.27). En cambio, cuando la fase rica en polímero se convierte prácticamente en la fase continua y cubre una mayor fracción del volumen total de la mezcla, existe sustento para afirmar que tiene lugar una interacción sustancial entre el asfalto y el polímero, lo que caracteriza a las mezclas altamente estables (como en los incisos (b) y (d) de las figuras 3.25 a la 3.27).

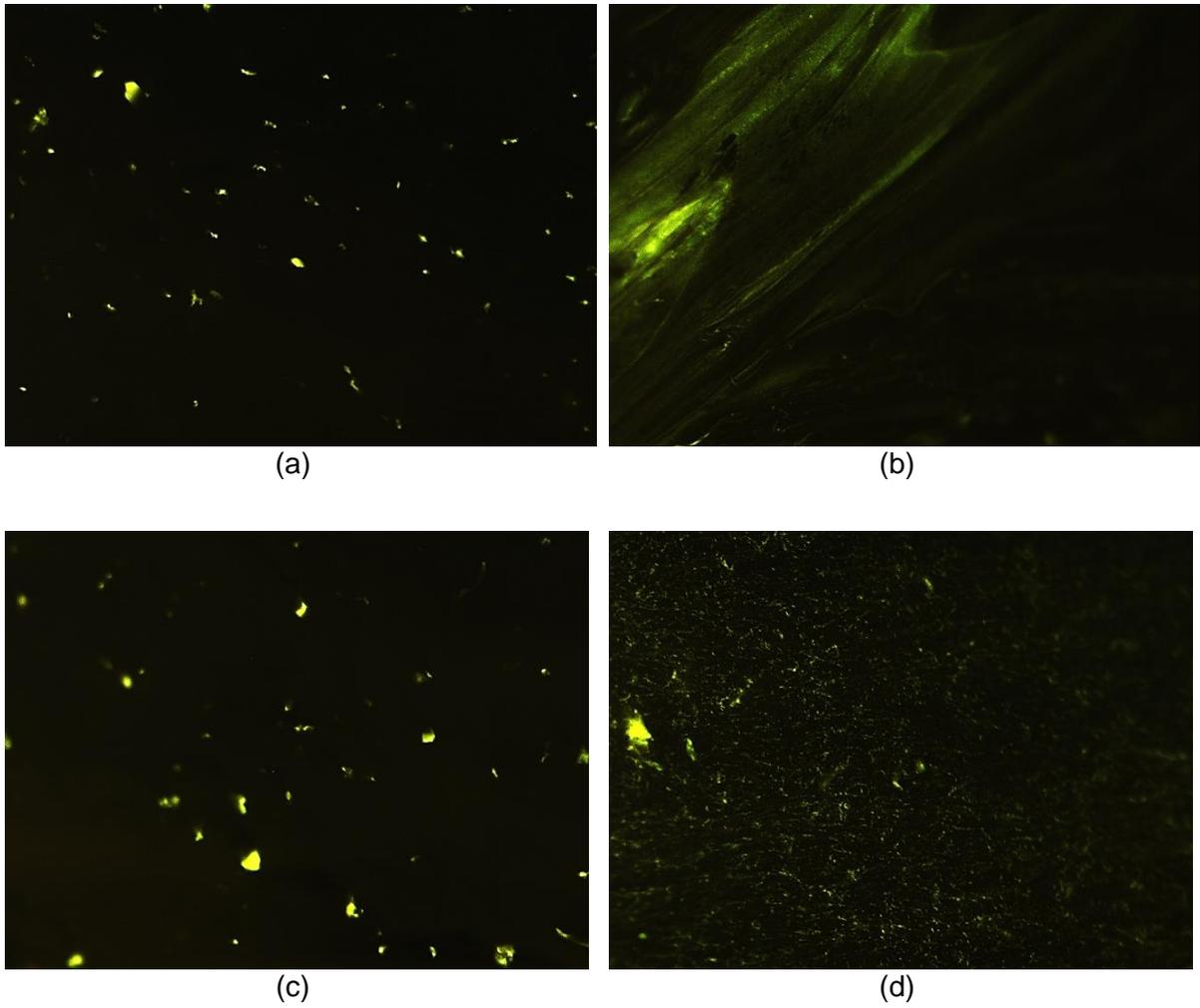
Sin embargo, la incompatibilidad parcial entre los aditivos y el asfalto no se resuelve inmediatamente por el solo hecho de añadir los modificadores, a la vez que la migración de los componentes malténicos de la fase rica en asfaltenos hacia la fase rica en polímero, no es del todo espontánea y como consecuencia, la fase final de equilibrio está regulada por un proceso de adsorción parcial que no involucra a todas las moléculas malténicas, sino que probablemente limita su efectividad a los compuestos saturados y aromáticos menos polares (Merusi y col., 2012).

Tal como encontraron Merusi y colaboradores en su investigación de modificación de asfalto con SBS y montmorillonita (Cloisite® 20A), los resultados del actual proyecto también convergen en el hallazgo de que las mezclas preparadas por medio de la adición directa de los componentes al asfalto, presentan una morfología multifase. Adicionalmente, en ambos trabajos de investigación se concuerda en el evento de que la morfología de las mezclas preparadas con nanocompositos revela diferencias esenciales de homogeneidad, con respecto al proceso 2 de formulación.

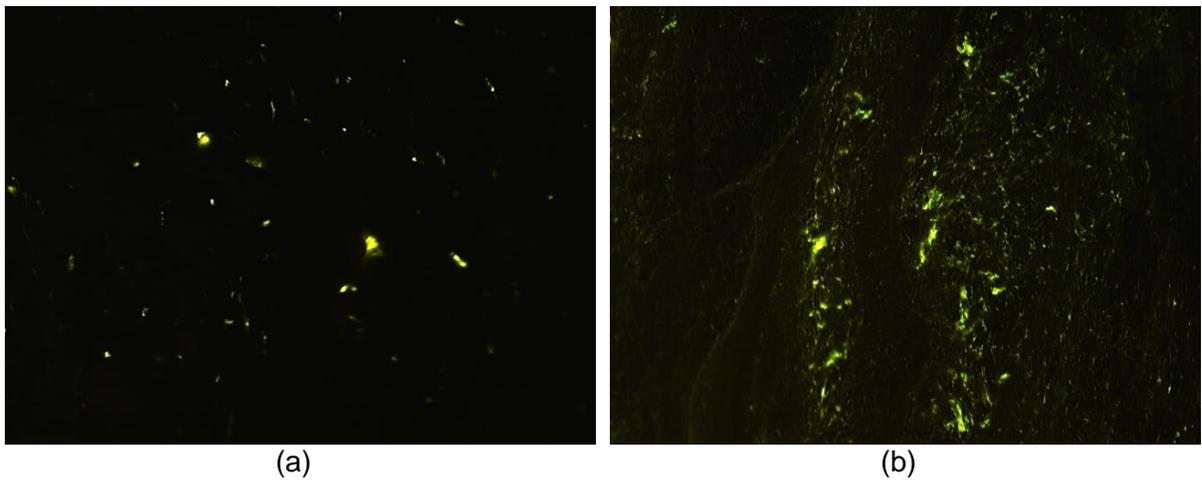
En el caso del tratamiento con nanocompositos, la compatibilidad entre el asfalto y el polímero es suficientemente alta para permitir el proceso íntegro de transporte de las fracciones malténicas de la fase rica en asfaltenos a la fase rica en polímeros, por lo que la fase rica en polímero es ahora la única fase en el sistema, dado que los asfaltenos permanecen dispersos en forma micelar. Las micrografías asociadas a estas muestras representan los arreglos morfológicos ideales que se espera obtener en asfaltos modificados, debido a que corresponden a materiales extremadamente estables cuyo comportamiento macroscópico emula de mejor manera las propiedades elásticas del copolímero.

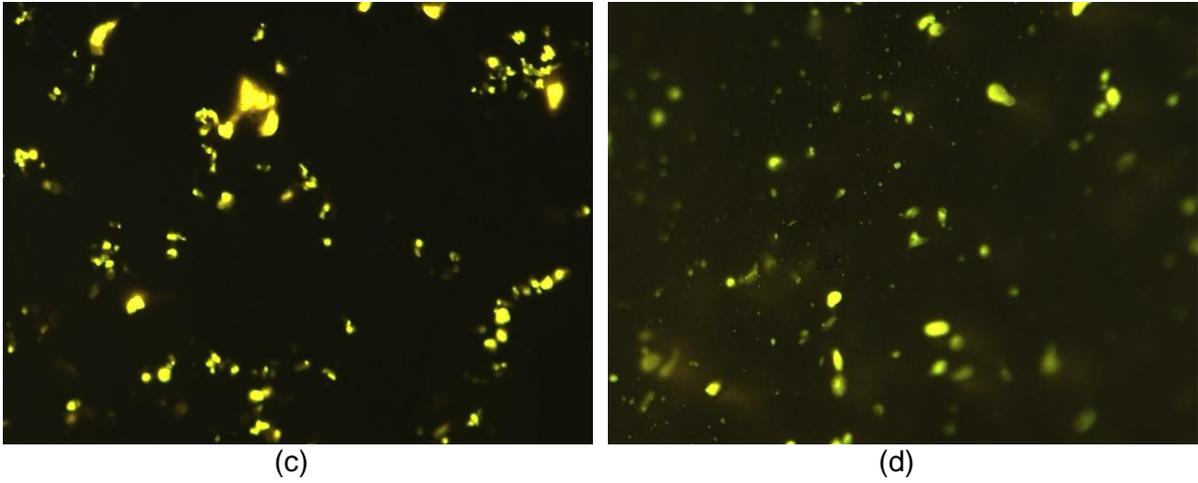


**Figura 3.25** Micrografías de fluorescencia de asfalto modificado con 3%: (a) 100/10, proceso 2, (b) 100/10, proceso 3, (c) 100/30, proceso 2 y (d) 100/30, proceso 3. Aumento: 20x.



**Figura 3.26** Micrografías de fluorescencia de asfalto modificado con 4%: (a) 100/10, proceso 2, (b) 100/10, proceso 3, (c) 100/30, proceso 2 y (d) 100/30, proceso 3. Aumento: 20x.





**Figura 3.27** Micrografías de fluorescencia de asfalto modificado con 6%: (a) 100/10, proceso 2, (b) 100/10, proceso 3, (c) 100/30, proceso 2 y (d) 100/30, proceso 3. Aumento: 20x.

---

# **CAPÍTULO 4 . CONCLUSIONES**

Los materiales propuestos: SEBS y C15A, demostraron una excelente sinergia. El SEBS empleado presenta una estructura lineal que reduce los impedimentos estéricos y facilita su incorporación al asfalto. La nanoarcilla empleada posee una capacidad de intercambio catiónico superior a la de otras arcillas, lo cual se traduce en una mayor posibilidad para que la estructura cristalográfica laminar de la arcilla colapse. Como consecuencia de las características individuales de cada uno de estos materiales, se propicia una interacción más efectiva que permite potenciar las propiedades ulteriores de la mezcla asfáltica.

Se obtuvieron nanocompositos SEBS/C15A por medio de un proceso de mezclado a alta temperatura. Esto se confirmó a través de los resultados de difracción de rayos X que sugirieron la formación de un nanocomposito exfoliado cuando la preparación se realizó a 190°C, debido a que a temperaturas mayores el elastómero se torna demasiado fluido y se provoca que la estructura de la nanoarcilla no se destruya.

Se demostró que mantener constantes todas las condiciones de operación para la preparación de las mezclas excepto la secuencia de adición de los modificadores, causa efectos impactantes en las propiedades medidas. El orden descendente en la eficiencia de las secuencias de adición fue: proceso 3 > proceso 2 > proceso 1. El proceso 2 manifestó ser más efectivo que el proceso 1 debido a que la secuencia en la que primero se incorpora el material de menor tamaño de partícula (C15A) favorece una dispersión más adecuada. Cabe resaltar que la supremacía contundente del proceso 3 está directamente relacionada con las propiedades inherentes a los materiales nanoestructurados; dichos atributos están vinculados a efectos característicos de tamaño y energía superficial, los cuales les confieren propiedades superiores a las de los sólidos macroscópicos.

Es preciso señalar que las mejoras conseguidas a través de la modificación mediante el proceso 3 son de tal proporción, que incluso pueden resultar contraproducentes para los fines de aplicación vial. Esto abre la posibilidad de explorar, en investigaciones futuras, la influencia del proceso 3 en asfaltos modificados con proporciones menores de aditivos (por ejemplo 2% o 1%) con lo que se reduciría la cantidad necesaria de aditivo para el diseño operativo de pavimentos flexibles.

Sin excepción, todas las pruebas evaluadas en las muestras de asfalto AC-20 modificadas con SEBS y C15A presentaron cambios positivos con respecto a las propiedades del asfalto base. En términos concretos, las mejoras en las propiedades del asfalto, condujeron a las siguientes conclusiones:

- **Aumento en la viscosidad:** A nivel molecular, la adición del modificador provoca que exista mayor cantidad de partículas por unidad de volumen. Estas partículas interactúan entre sí impartiendo impulso a las capas subyacentes del fluido, por lo que aumenta la fricción entre las mismas. Este fenómeno se manifiesta como el aumento en la viscosidad.
- **Incremento en la temperatura de reblandecimiento y disminución de la penetración:** Este comportamiento guarda relación con la introducción de un elastómero termoplástico como modificador, ya que a bajas temperaturas estas macromoléculas se encuentran entrecruzadas, con muy limitadas posibilidades de movimiento relativo. Cuando estos materiales son adicionados al asfalto, se dificulta que se produzcan en él deformaciones viscoelásticas considerables, debido a que es necesario suministrar gran cantidad de energía térmica o mecánica para generar volumen libre en el que los segmentos de las cadenas moleculares puedan desenmarañarse y rotar con facilidad. De ahí que el efecto de la modificación se perciba como una mayor dificultad para que el material reblandezca o para que incidan en él agentes externos.
- **Reducción de la susceptibilidad térmica:** Se observó que la viscosidad es más sensible al efecto del modificador que la temperatura de reblandecimiento y la penetración, de acuerdo con los índices de modificación calculados. Sin embargo cuando se examinó el índice de penetración que manifiesta la respuesta conjunta de la temperatura de reblandecimiento y de la penetración, se determinó que la modificación realmente influye de forma significativa en la disminución de la vulnerabilidad del asfalto a variar sus características en función a los cambios en la temperatura.

- **Reducción de la separación de fases:** La introducción de C15A al sistema de modificación probó mejorar la compatibilidad entre el hule y el asfalto al propiciar cambios relacionados con la tensión interfacial y la fracción de volumen efectiva, propios de los nanomateriales. Además, la diferencia entre la densidad del nanocomposito y el asfalto es menor que la existente entre el polímero puro y el asfalto. Esta condición, aunada al incremento en la viscosidad inducida por la modificación con nanocompositos, provoca que la velocidad de sedimentación de las partículas suspendidas en el asfalto decrezca y por consiguiente, el asfalto modificado con esta clase de aditivos asume una mayor estabilidad al almacenamiento a altas temperaturas.
- **Aumento del módulo complejo y disminución de la  $\tan \delta$ :** Mediante la caracterización reológica de los materiales se determinó que la incorporación de los modificadores promueve el aumento del módulo complejo del material mientras que la tangente del ángulo de fase disminuyó en todos los casos de modificación, lo que indica que la componente elástica del asfalto mejoró. Con ello el asfalto adquiere mayor capacidad para almacenar energía y restringe su tendencia a disiparla. En este rubro, también se concluyó que la modificación del asfalto produce efectos más significativos a temperaturas altas de operación. No obstante, cuando se adiciona arcilla, el resultado positivo en el cambio en los parámetros reológicos se divisa incluso desde temperaturas menores.
- **Mejoramiento de la morfología de la dispersión:** Las micrografías de fluorescencia permitieron enfatizar la aseveración de que los nanocompositos empleados contribuyen a que se lleve a cabo una inversión de fases en la mezcla, de la fase continua inicial representada por el asfalto, a la fase continua final comprendida por el nanocomposito polimérico que ha absorbido las fracciones malténicas del material, lo cual explica el origen de las fuertes variaciones registradas en el desempeño de las propiedades físicas, reológicas y de estabilidad de los materiales evaluados.

En términos de la aplicación práctica del asfalto, los resultados conseguidos se traducen en:

- El desarrollo de una mayor resistencia tanto a las deformaciones permanentes a altas temperaturas, como al fisuramiento a bajas temperaturas.
- Se provoca que el asfalto conserve sus características uniformemente en un intervalo más extenso de condiciones medioambientales.
- Se reduce la incompatibilidad natural entre el hule y el asfalto y por lo tanto se previene la separación de fases durante el almacenamiento a altas temperaturas y se evitan los daños potenciales en sistemas de bombeo y transporte del asfalto.
- Se aumenta la propensión del asfalto a recuperar sus propiedades iniciales, incluso si es sometido a cargas y esfuerzos de gran magnitud.
- A través del uso de los mejores modificadores resultantes es posible abatir el costo de los procesos de modificación del asfalto, al necesitarse menor cantidad de aditivo para inducir cambios sustanciales en las prestaciones originales del material. Esta conclusión resulta de que demostró que es posible sustituir ciertas cantidades de SEBS por C15A sin comprometer la calidad de la modificación, siendo esta última un mineral naturalmente abundante sometido a procesos simples de intercambio iónico, lo cual es más rentable que usar solo modificadores a base de copolímeros sintéticos de alta especialidad.

La visión global de los resultados del proyecto permite concluir que esta propuesta de métodos y materiales es funcional y satisfactoria, no solo por las mejoras incurridas sobre las propiedades del asfalto convencional, lo cual por sí mismo hace patente la efectividad de los procedimientos planteados, sino además porque al comparar estos resultados con los publicados en artículos de divulgación, se evidencia que las proporciones de los hallazgos conseguidos en este trabajo se encuentran al nivel o por encima de los resultados de investigaciones efectuadas por connotados expertos en este importante terreno del quehacer científico.

---

## Referencias bibliográficas

---

- Águeda E., Navarro J. M. & Gómez T. (2012). *Sistemas de transmisión de fuerzas y trenes de rodaje*. España: Paraninfo.
- Aradilla D., Oliver R. & Estrany F. (2009). *Nanocompuestos de arcilla-polímero*. Consejo General de la Ingeniería Técnica Industrial.
- Bagampadde U., Kaddu D. & Kiggundu B. M. (2013). Evaluation of rheology and moisture susceptibility of asphalt mixtures modified with low-density polyethylene. *Int. J. Pavement Res. Technol.*, 6(3), 217-224.
- Botasso H. G., González R. O., Rosato M., Rebollo O. & Rivera J. J. (2003). *Asfaltos modificados fijación de residuos contaminantes*. Buenos Aires: Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata.
- Burak S. & Giray I. (2008). Analysis of styrene-butadiene-styrene polymer modified bitumen using fluorescent microscopy and conventional test methods. *Journal of hazardous Materials*, 150(2), 424-432.
- Chemsystems. (2010). *PERP Program – Styrene Block Copolymers*. Recuperado el 17 de noviembre de 2013, de [http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PERP%200809S12\\_Styrene%20Block%20Copolymer.cfm](http://www.chemsystems.com/about/cs/news/items/PERP%200809S12_Styrene%20Block%20Copolymer.cfm)
- Chih-Wei C., Ting-Kai H., Ya-Chi W., Alamani B. & Jiang-Jen L. (2014). Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. *Progress in Polymer Science*, 39(3), 443-485.
- Corporativo AG. (2009). *Identifica el problema de tu carpeta asfáltica*. Recuperado el 22 de octubre de 2014, de <http://www.asfaltogravayterraceras.com.mx/Servicios/Pavimentos/tabid/56/Default.aspx>
- Cruz, F. O. (2002). *Conservación de caminos de pavimento flexible*. Tesis de Licenciatura. Universidad de Sonora, División de ingeniería.
- Didier L. (2009). The colloidal of bitumen: Consequences on the rheology and on the mechanisms of bitumen modification. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 145(1-2), 42-82.

- Díez J., Barral L., Bellas R., López J., Ramírez C. & Rodríguez A. (2011). Exfoliated/Intercalated silicate/hot styrene-butadiene rubber nanocomposites: structure-properties relationship. *Journal of Applied Polymer Science*, 125, E705--E713.
- Djaffar S. B., Samy D. & Khadidja A. M. (2013). Rheological properties and storage stability of SEBS polymer modified bitumen. *International Journal of Engineering Science and Technology*, 5(05), 1031–1038.
- Elsefi M., Flintsch G. & Al-Qadi I. (2003). Quantitative effect of elastomeric modification on binder performance at intermediate and high temperatures. *Journal of Materials in Civil Engineering*, 15(1), 32–42.
- Fang C., Yu, R., Liu, S. & Li, Y. (2013). Nanomaterials Applied in Asphalt Modification: A Review. *J. Mater. Sci. Technol.*, 29(7), 589–594.
- Ganguly A., Maiti M. & Bhowmick A. (2008). Structure–property relationship of specialty elastomer–clay nanocomposites. *Bull. Mater. Sci.*, 31(3), 455–459.
- Ganguly A. & Bhowmick A. (2009). Effect of polar modification on morphology and properties of styrene-(ethylene-co-butylene)-styrene triblock copolymer and its montmorillonite clay-based nanocomposites. *J Mater Sci*, 44, 903–918
- García J. C. (2008). Tema 3, Viscoelasticidad Lineal. Universidad de Alicante, Departamento de Ingeniería Química. Recuperado el 13 de noviembre de 2014 de <http://rua.ua.es/dspace/bitstream/10045/3624/1/tema3RUA.pdf>
- Ghaffarpour S. & Khodaii A. (2009). Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 23, 2894–2904
- Gutiérrez C. E. Las nanopartículas: pequeñas partículas con gran potencial, ¿por qué el interés en estos materiales? ¿Qué aplicaciones tienen? Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Recuperado el 17 de noviembre de 2014]. Disponible en: <http://www.inin.gob.mx/publicaciones/documentospdf/39%20NANOPARTICULAS.pdf>
- Golestani B., Moghaddas F. & Sadeghpour S. (2012). Performance evaluation of linear and nonlinear nanocomposite modified asphalts. *Construction and Building Materials*, 35, 197–203.

- Guozhong C. & Ying W. (2011). *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, properties and applications*. 2nd Edition. World Scientific Publishing.
- Jahromi S., Andalibizade B. & Vossough S. (2009). Engineering properties of nanoclay modified asphalt concrete mixtures. *The Arabian Journal for Science and Engineering*, 135(1B), 89–100.
- Jahromi S. & Khodaii A. (2009). Effects of nanoclay on rheological properties of bitumen binder. *Construction and Building Materials*, 23(8), 2894-2904.
- Jiaying Y., Xuan Z., Shaopeng W., Lin W. & Gang L. (2007). Preparation and properties of montmorillonite modified asphalts. *Materials Science and Engineering: A*, 447(1-2), (2007) 233-238.
- Jolyon R. & Ida C. (2014). Montmorillonite. Recuperado el 9 de septiembre de 2014, de <http://www.mindat.org/min-2821.html>
- Kirk-Othmer and sons (editors). (2006). *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. 5th Edition. Ed. Wiley.
- Lai S., Wen-Chih C., Chen C. (2008). Preparation, structure and properties of styrene-ethylene-butylstyrene block copolymer/clay nanocomposites: Part II fracture behaviors. *European Polymer Journal*, 44(11), 3535-3547.
- Lucas Rodríguez, J. M. (2013). *Estudio del entrecruzamiento en mezclas de elastómeros SEBS con polipropileno*. Tesis de Maestría. División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- Malas A. & Kumar C. (2013). Selective dispersion of different organoclays in styrene butadiene rubber in the presence of a compatibilizer. *Materials and Design*, 49, 857-865.
- Maneshi, A. (2007). *Polyethylene clay nanocomposites: modeling and experimental investigation of particle morphology*. University of Waterloo. Recuperado el 16 de noviembre de 2014, de: <https://uwaterloo.ca/institute-polymer-research/sites/ca.institute-polymer-research/files/uploads/files/abolfazlmaneshi.pdf>

- Marín A. (2004). *Asfaltos modificados y pruebas de laboratorio para caracterizarlos*. Tesis de Licenciatura. Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería y Arquitectura.
- Merusi F., Giuliani F. & Polacco G. (2012). Linear viscoelastic behavior of asphalt binders modified with polymer/clay nanocomposites. *Procedia - Social and Behavioral Sciences* 53, 335–345.
- Mouillet V., Lamontagne, J., Durrieu, F., Planche J. P. & Laplau, L. (2008) Infrared microscopy investigation of oxidation and phase evolution in bitumen modified with polymers. *Fuel*, 87(7), 1270-1280.
- Ouyang C., Wang S., Zhang Y. & Zhang Y. (2005). Preparation and properties of styrene-butadiene-styrene copolymer/kaolinite clay compound and asphalt modified with the compound. *Polymer Degradation and Stability*, 87(2), 309-317.
- Ouyang C., Wang S., Zhang Y. & Zhang Y. (2006). Thermo-rheological properties and storage stability of SEBS/kaolinite clay compound modified asphalts. *European Polymer Journal*, 42(2), 446-457.
- Pamplona T., Amoni B., V. De Alencar A., Lima A., Nágila M., Soares J. & Soares S. (2012). Asphalt binders modified by SBS and SBS/nanoclays: effect on rheological properties. *J. Braz. Chem. Soc.*, 23(4), 639-647.
- Paul G., José A. Gómez & Horacio D. (2003). *Algunos aspectos de la densificación de mezclas asfálticas con el compactador giratorio*. Publicación Técnica No.228. Querétaro: Secretaría de Caminos y Transportes.
- Pavimentos-blogspot. (2011). *Fallas en pavimentos flexibles: Ahuellamiento*. Recuperado el 17 de noviembre de 2014, de [http://libro-pavimentos.blogspot.mx/2011/01/fallas-en-pavimentos-flexibles\\_26.html](http://libro-pavimentos.blogspot.mx/2011/01/fallas-en-pavimentos-flexibles_26.html)
- Petroperú. *Diagrama de flujo para asfaltos de petróleo*. Recuperado el 1 de enero de 2014, de [http://asfaltos.petroperu.com.pe/diagrama\\_de\\_flujo.html](http://asfaltos.petroperu.com.pe/diagrama_de_flujo.html)
- Pietrasanta L., Von Bilderling C. (2011). *Tópicos en biofísica molecular: microscopía de fluorescencia*. Departamento de Física: Universidad de Buenos Aires, Juan José

- Giambiagi. Recuperado el 16 de noviembre de 2014, de [http://users.df.uba.ar/catalina/TBM/TBM\\_lab03.pdf](http://users.df.uba.ar/catalina/TBM/TBM_lab03.pdf)
- Polacco G., Muscente A., Biondi D., Santini S. (2006). Effect of composition on the properties of SEBS modified asphalts. *European Polymer Journal*, 42(5), 1113-1121.
- Quintero L. S. & Sanabria L. E. (2012). Asfalto colombiano nanocompuesto para la producción de mezclas asfálticas de alto desempeño. *Asfaltos y Pavimentos*, 25, 38-46.
- Rebelo L. M., Sousa J. S., Abreu A. S., Baroni M., Alencar A., Soares S., Mendes J. & Soares J. (2014). Aging of asphaltic binders investigated with atomic force microscopy. *Fuel*, 117(A), 15-25.
- Salazar Cruz B. A. (2010). *Modificación de asfalto con polímero SBS y arcillas pilareadas, evaluando su efecto térmico y reológico*. Tesis de Maestría. División de Estudios de Posgrado e Investigación, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- Salinas M., Maxil R. (2006). *Ventajas y desventajas del uso de polímeros en el asfalto. Apéndice B: Ensayos que se aplican para determinar la calidad de los asfaltos (modificados y convencionales)*. Tesis de Licenciatura. Universidad de las Américas Puebla, Escuela de Ingeniería y Ciencias.
- Southern Clay Products / Rockwood Additives. *Cloisite 15A: Typical physical properties bulletin*.
- Subiaga A. (2011). *El estado del arte de medidas de consistencia de los asfaltos para pavimentación*. Universidad Tecnológica Nacional, Facultad Regional La Plata, LEMaC Centro de Investigaciones Viales.
- Tjong S. C. (2006). Structural and mechanical properties of polymer nanocomposites. *Materials Science and Engineering*, 53, 73—197.
- Tjong S. C. & Bao S. P. (2007). Fracture toughness of high-density polyethylene/SEBS-g-MA/montmorillonite nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 67, 314—323.
- Tonda M. (2004). *Asfaltos modificados con polímeros*. Recuperado el 18 de noviembre de 2013, de <http://www.monografias.com/trabajos15/asfaltos-modificados/asfaltos-modificados.shtml>

- Usmani A. M. (1997). Asphalt science and technology. New York: Library of Congress Cataloging-in-Publication Data.
- Wang X., Pang S., Yang J. & Yang F. (2006). Structure and properties of SEBS/PP/OMMT nanocomposites. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, 16, s524—s528.
- Wardlaw, K. R. & Shuler S. (1992). *Polymer modified asphalt binders*. Philadelphia, U.S.: Wardlaw and Scott Schuler editors.
- Zhang X. (2009). *Synthesis and characterization of low flammability polymer/layered silicate nanocomposites*. Doctoral Thesis. University of Maryland, College Park.
- Zare Y. (2013). Recent progress on preparation and properties of nanocomposites from recycled polymers: A review. *Waste Management*, 33, 598–604