

# **Determinación de la energía de activación de flujo en ligantes asfálticos**

**Delmar Salomón Coe, PhD**

*IAS Technical, Quality, and Purchasing Manager*

**Huachun Zhai Cui, PhD**

*IAS Laboratory Manager*

## **RESUMEN**

La dependencia térmica de la viscosidad de ligantes asfálticos con temperaturas entre los 80°C y 200°C, modificados y sin modificación, se determinó utilizando la viscosimetría rotacional. Por medio de la ecuación de Arrhenius se determinó la energía de activación de flujo para ligantes asfálticos. La energía de activación de flujo para los distintos ligantes asfálticos oscila de 44 kJ/mol a 90 kJ/mol. Diferentes tipos y concentraciones de polímeros fueron seleccionados para estudiar su efecto sobre la energía de activación de flujo. Se discuten los efectos de temperatura y de envejecimiento sobre los ligantes. Los resultados indican que la energía de activación de flujo se puede utilizar para diferenciar los distintos ligantes asfálticos y ordenar su susceptibilidad térmica de manera cuantitativa. Esto sugiere que se puede utilizar la correlación por rango como elemento de predicción del esfuerzo relativo de compactación para los ligantes asfálticos ensayados. Además, se utilizaron los resultados de viscosidad en la relación empírica de Vogel-Fulcher para correlacionar el contenido de asfaltenos.

## **1. INTRODUCCIÓN**

El flujo de viscosidad en cualquier líquido puede considerarse como un proceso térmico en el cual las moléculas tienen que sobrepasar una barrera de energía para desplazarse a un sitio adyacente. Al incrementarse la temperatura, también se incrementa la energía térmica de las moléculas, así como los sitios vacantes o “huecos” en el líquido. En 1936, Henry Eyring, describió este modelo de la barrera de energía de activación de flujo (Eyring, 1936). Cuando

fluye un líquido, son las capas de moléculas líquidas que resbalan una sobre otra para superponerse a las fuerzas intermoleculares que causan resistencia al flujo. Fue bajo este modelo que Eyring afirmó que es posible modelar la relación entre viscosidad y temperatura utilizando la ecuación de Arrhenius:

$$\eta = A e^{\frac{E_f}{RT}} \quad (1)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad del material,  $T$  es la temperatura en grados Kelvin,  $A$  es el factor preexponencial,  $E_f$  es la energía de activación de flujo, y  $R$  es la constante universal de gas [8.314 J.mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>] (Ward y Hadley, 1993; Painter y Coleman, 1997). Es de mayor utilidad expresar la ecuación (1) de la siguiente manera:

$$\ln \eta = E_f / RT + \ln A \quad (2)$$

Graficando  $\ln \eta$  en relación con  $1/T$ , rinde los valores de la pendiente de  $E_f/R$ . El concepto de energía de activación fue aplicado recientemente al estudio de ligantes asfálticos y mezclas asfálticas (Maze, 1996; Partl y Francken, 1998; Pellinen, Witczak y Bonaquist, 2002). Maze midió la energía de activación en ligantes modificados con EVA y sin modificación con viscosimetría rotacional. La energía de activación promedio obtenido para el ligante modificado con EVA fue de 67 kJ/mol (Maze 1996). La energía de activación medida por Pellinen et al. de mezclas sin modificación fue de 205 kJ/mol y la de mezclas modificadas fue de 202 kJ/mol (Pellinen, Witczak y Bonaquist, 2002).

En este estudio, se utilizó la viscosimetría rotacional para determinar la energía de activación de flujo de ligantes asfálticos modificados y sin modificación, provenientes de diferentes crudos. Se usó un asfalto base para modificar con diferentes polímeros y concentraciones. La dependencia de la viscosidad en función de la temperatura se utilizó para obtener la energía de activación de flujo de la ecuación de Arrhenius. La energía de activación de flujo determinada de esta manera se usó para catalogar la susceptibilidad de los ligantes a la temperatura. Esta ordenación de los ligantes asfálticos usando la energía de activación de flujo se puede emplear para catalogar el esfuerzo y energía de compactación de mezclas (asfaltos y áridos).

## **2. DISEÑO EXPERIMENTAL**

### **2.1 Materiales**

Se estudiaron ligantes modificados y sin modificación: tres grados de penetración (0-pen, 85-100 y 300-400), seis diferentes grados de PG (PG 52-40, PG 58-28, PG 64-28, PG 70-28, PG 76-28), además de cinco polímeros distintos de SBS (SBS Radial, SBS Lineal, SBS Diblock, SBS-1 [20% Estireno], SBS-2 [30% Estireno], 1 al 5) y también se incluyó un polímero EMA en los ensayos. Además, se estudiaron dos ligantes asfálticos modificados con aire (PG 70-28 AB y PG 58-28 AB) y dos ligantes químicamente modificados.

### **2.2 Mediciones reológicas**

La viscosimetría de los ligantes asfálticos seleccionados se determinó utilizando un viscosímetro rotacional programable Brookfield DV-III+. Se usaron tres diferentes husillos: SC4-18, SC4-21 y SC4-27. Las mediciones se hicieron a 110°C, 135°C y 160°C en todos los materiales con la excepción del 0-pen y ligantes de alto contenido polimérico (>6%) para los cuales las mediciones se hicieron a 135°C, 160°C y 185°C. La susceptibilidad al cizallamiento de los ligantes se midió en velocidades de cizallado de 0.5, 1, 2, 5, 10, 20 y 50 RMP. Se generaron diez mediciones en intervalos de 1-minuto para cada taza de corte. Se tomó el promedio de los últimos tres minutos de lecturas y se utilizaron en el análisis.

## **3. DISCUSIÓN**

### **3.1 Resultados experimentales**

#### *3.1.1 Dependencia a la tasa de corte*

La figura 1 muestra la dependencia de la viscosidad con relación a la tasa de corte en el asfalto modificado PG58-34. En el rango de temperatura bajo el cual se estudiaron los ligantes de asfaltos modificados, estos tienen un comportamiento no newtoniano. La dependencia a la tasa de corte es típica para todos los ligantes modificados que se estudiaron. A una alta tasa de corte, la viscosidad alcanza una meseta. Las mesetas de viscosidad (región newtoniana)

que se utilizaron en este análisis de datos se midieron a las más altas tasas de corte para minimizar los efectos del cizallamiento en cada temperatura.

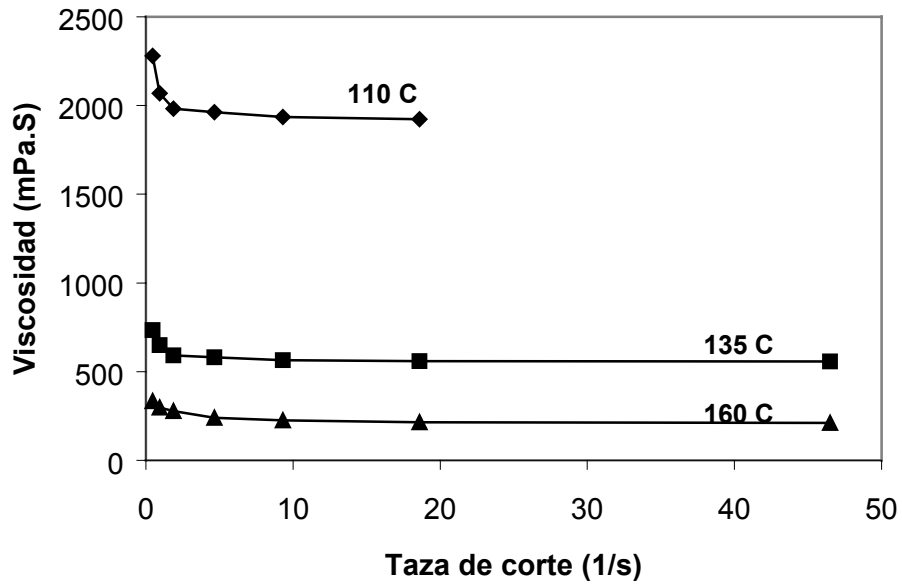
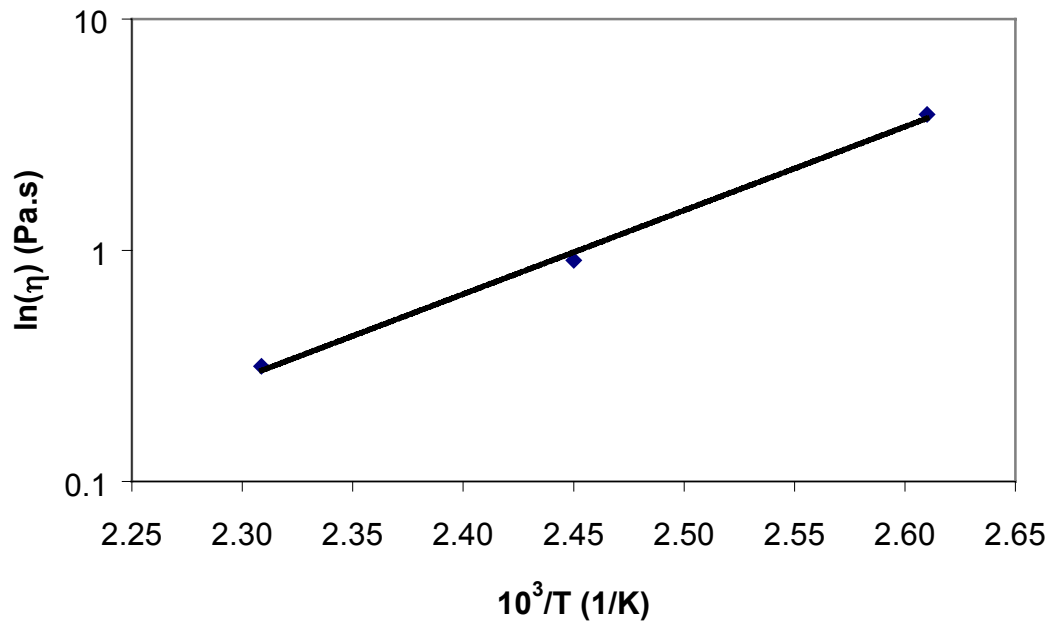


Figura 1. Viscosidad con relación a la tasa de corte del PG 58-34

### 3.1.2 Energía de activación de flujo

La figura 2 es un ejemplo típico de las gráficas Arrhenius obtenidas de los ligantes asfálticos ensayados.



**Figura 2. Gráfica de Arrhenius de ligante asfáltico**

La energía de activación de flujo,  $E_f$ , se obtuvo multiplicando la pendiente de la recta por la constante de gas,  $R$ , como se discutió anteriormente en la ecuación (2).

## 3.2 Factores que afectan la energía de activación de flujo

### 3.2.1 Tipo de asfalto

La figura 3 muestra los efectos obtenidos de los diferentes crudos en referencia a la energía de activación de flujo. Aún cuando tres de los ligantes asfálticos tienen el mismo grado PG, cada ligante tiene su energía de activación de flujo que muestran diferencias significativas. El asfalto modificado con aire cuenta con la más alta energía de activación. Esto indica que la composición química de los ligantes asfálticos, así como el contenido de asfaltenos puede tener influencia sobre la energía de activación. Los resultados de viscosidad de estos ligantes

asfálticos a 135°C y 20 RPM se muestran en la figura 3. Los cambios de viscosidad son pequeños con relación a sus respectivas energías de activación de flujo.

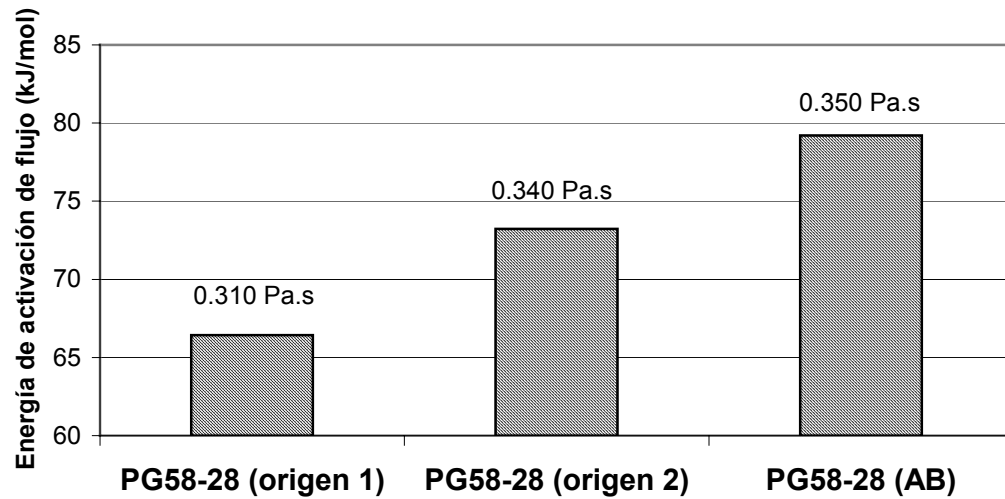
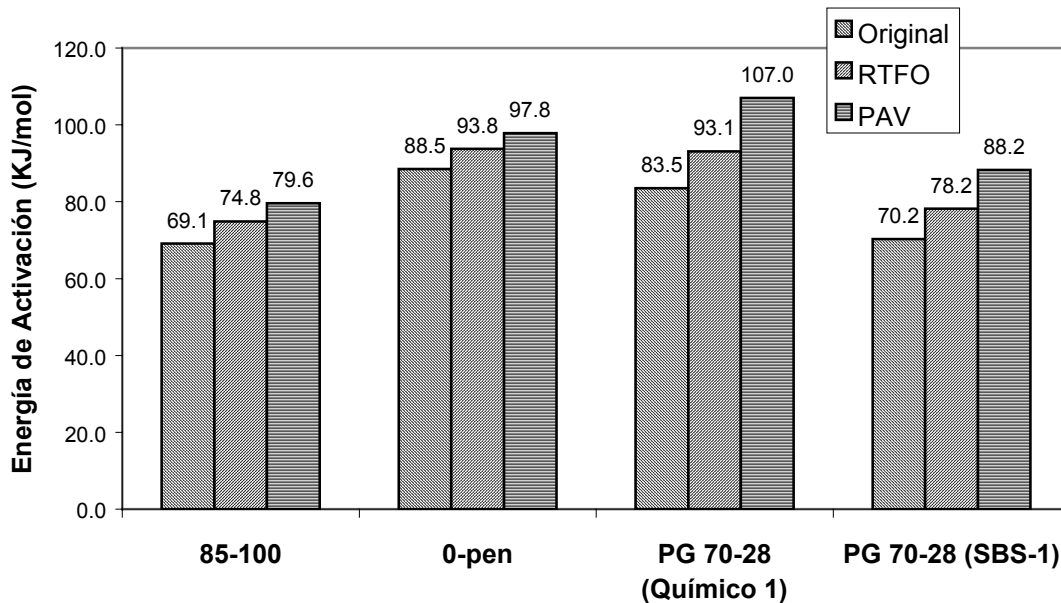


Figura 3. Efecto del tipo de asfalto sobre la energía de activación de flujo

### 3.2.2 Envejecimiento

La figura 4 muestra los efectos del envejecimiento sobre la energía de activación de flujo.



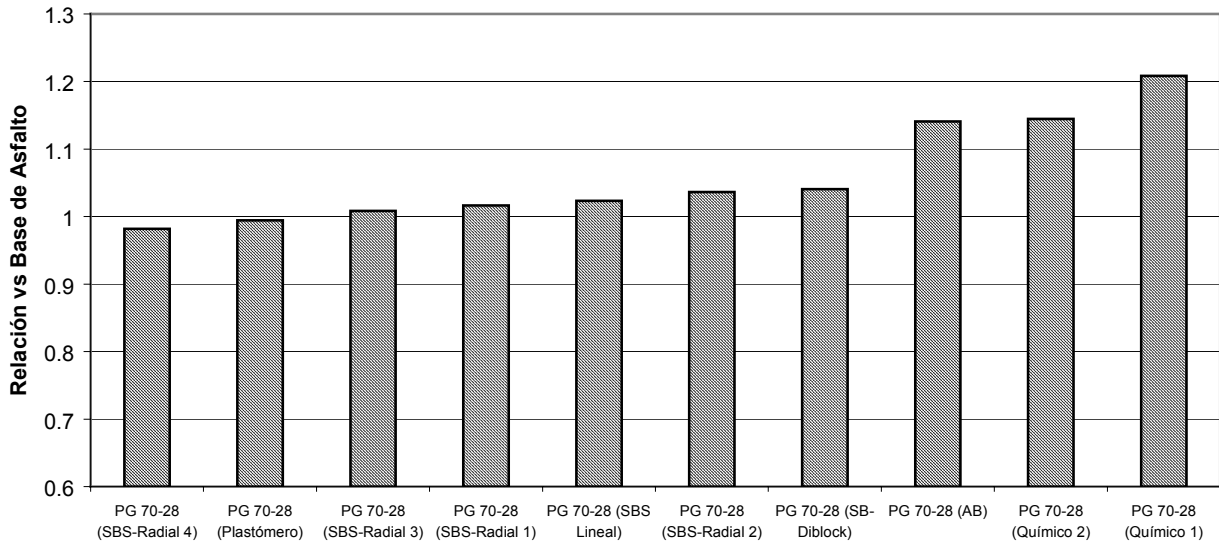
**Figura 4. Efecto del envejecimiento sobre la energía de activación de flujo**

Los ligantes asfálticos envejecidos muestran una energía de activación más alta. Después del envejecimiento PAV, la energía de activación es por lo menos de 10 kJ/mol, mayor que la del ligante original. La oxidación incrementa la cantidad de moléculas polares en el ligante asfáltico. La concentración elevada de moléculas polares incrementa las fuerzas intermoleculares que conducen a interacciones más fuertes. Estas interacciones dentro del ligante asfáltico resultan en una mayor resistencia al flujo y por consecuencia a una mayor barrera de energía de activación de flujo. El ligante 0-pen, con un contenido de asfaltenos del 25%, muestra la energía de activación más elevada. Claramente, la energía de activación de flujo de este ligante puede atribuirse directamente a una mayor concentración de fracciones polares de asfaltenos.

### 3.2.3 Tipo de polímero

La figura 5 muestra los efectos de distintos polímeros sobre la energía de activación de flujo. Las modificaciones se llevaron a cabo usando la misma cantidad de base asfáltica y

polímero. Todos los ligantes de asfaltos modificados son del mismo grado PG : PG 70-28. Se incluyó un asfalto modificado con aire del mismo grado PG para comparar el efecto de las distintas modificaciones. Como se discutió anteriormente, la energía de activación más elevada del asfalto modificado con aire es el resultado de una interacción intermolecular más fuerte entre moléculas polares.



**Figura 5. Efectos de varios tipos de polímeros sobre la energía de activación**

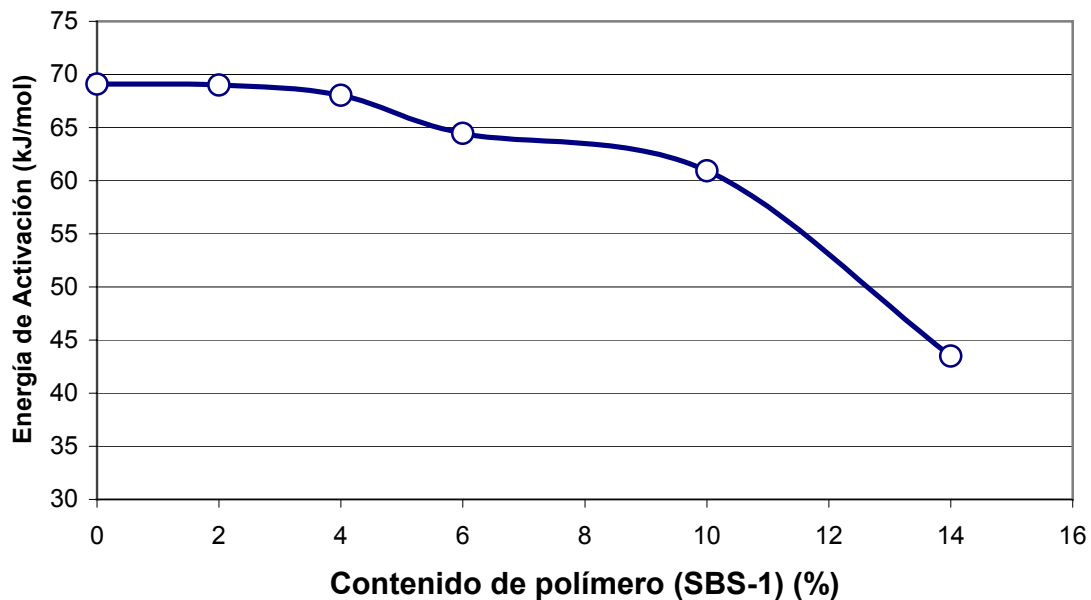
Como se puede ver en la Figura 5, los diferentes modificadores de polímeros tienen diferentes energías de activación de flujo. Esto indica que el tipo de polímero tiene influencia sobre la energía de activación de flujo. Los asfaltos modificados químicamente y los modificados con aire registraron energías de activación de flujo más elevadas. La interpretación es que las distintas modificaciones de bases asfálticas arrojan resultados con diferentes energías de activación de flujo.

### 3.2.4. Influencia del contenido de polímero

La figura 6 muestra el efecto del contenido de polímero sobre la energía de activación de flujo. Cuando el contenido de polímero es menor al 4%, la energía de activación de flujo permanece fija a 10 kJ/mol. Cuando el contenido del polímero es mayor al 4%, la energía de activación de flujo disminuye significativamente; del 4% al 14% la energía de activación cambia



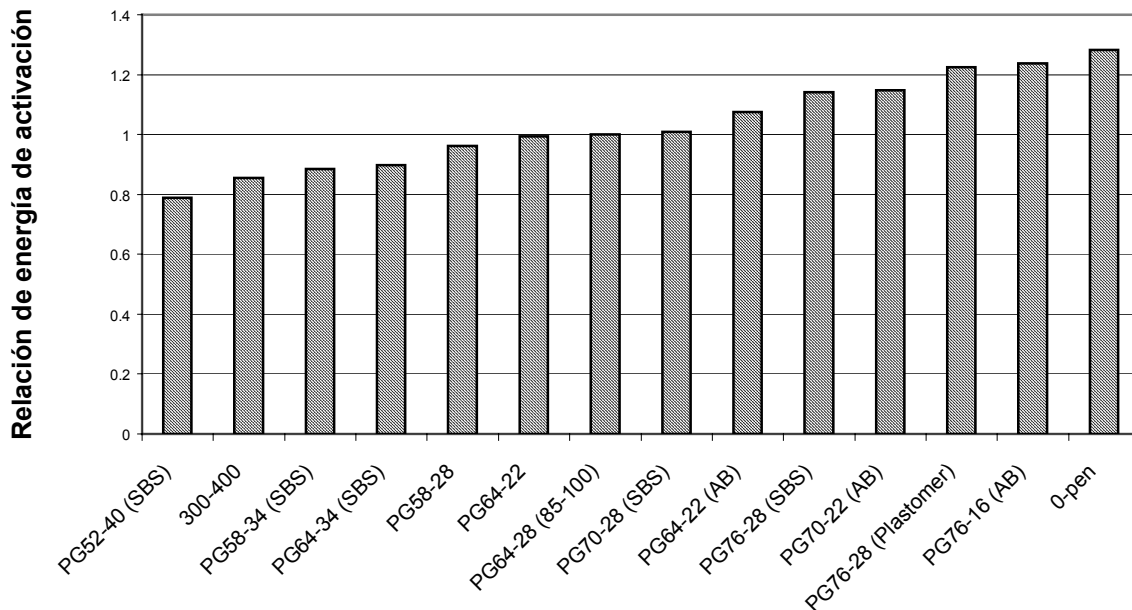
de 68 kJ/mol a solamente 44 kJ/mol. Cuando el contenido de polímero esta por encima del valor crítico, la energía de activación de flujo del asfalto tiene mayor dependencia al contenido de polímero. Puede haber una concentración crítica de polímero que cambia la naturaleza de la interacción entre los componentes de los asfaltos y polímeros. En comparación con el polímero EVA, el polímero SBS muestra una disminución mucho mayor en la energía de activación a la que se reportó anteriormente (Maze 1996). Esto es indicativo de que tanto el contenido como el tipo de polímero influencia la interacción entre el ligante asfáltico y los aditivos poliméricos. Se requiere de mayores estudios para comprender el impacto del contenido de polímero sobre la energía de activación de flujo.



**Figura 6. Efecto del contenido de polímero sobre la energía de activación de flujo**

#### 4. Evaluación de energías de activación

La figura 7 representa el resumen de las energías de activación de flujo para los diferentes grados de ligantes asfálticos en relación con asfalto base PG 64-28.



**Figura 7. Energía de activación de flujo de diferentes ligantes asfálticos**

Se obtienen diferentes energías de activación de flujo para los distintos ligantes asfálticos. El rango de valores es de 55 kJ/mol hasta 90 kJ/mol. Las energías de activación de flujo de los diferentes ligantes asfálticos pueden ser significativamente distintas aún para los mismos grados de PG. Los asfaltos modificados con aire tienen energías de activación superiores a los ligantes de asfalto del mismo grado. Esto se atribuye al hecho de que los ligantes asfálticos originales se derivan de diferentes crudos y por lo tanto tienen diferente susceptibilidad a la oxidación.

La orden de las energías de activación de flujo indican la susceptibilidad relativa a la temperatura de los diferentes ligantes. Una energía de activación baja indica que el ligante asfáltico tiene menor sensibilidad, mientras que una energía de activación más elevada muestra mayor sensibilidad a la temperatura. Esfuerzos de compactación diferentes, tales como los de rango de temperatura de compactación, presión de compactación (fuerza de corte) y patrón de

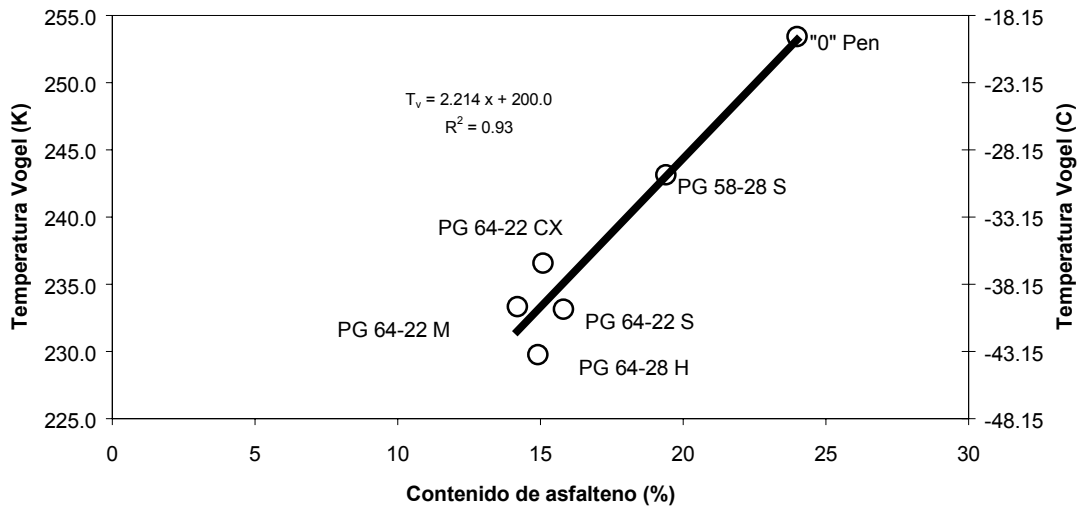
rodadura, pueden ser necesarios para lograr un desempeño óptimo y requieren densidad de mezcla. Son necesarias las pruebas de mezclas utilizando el compactador giratorio para seguir evaluando las influencias de la energía de activación de flujo sobre los esfuerzos de compactación de las mezclas.

## 5. Temperatura Vogel-Fulcher con relación a ligantes y su contenido de asfalteno

En el estudio del comportamiento de materiales se utiliza una relación donde la viscosidad  $\eta$  puede describirse empleando la expresión empírica de Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) (Vogel 1921, Fulcher 1923 and Tammann 1926).

$$\eta = Ae^{\frac{B}{T-T_{\infty}}} \quad \text{o en forma logarítmica} \quad \ln \eta = \ln A + B/(T-T_{\infty}) \quad (3)$$

donde **B** y  $T_{\infty}$  son parámetros de ajuste. Cuando  $T_{\infty} = 0$  K la expresión de Vogel-Fulcher-Tammann es equivalente a la ecuación de Arrhenius. En general,  $T_{\infty} < T_g$ , donde  $T_{\infty}$  es la temperatura del material cuando tiene comportamiento puramente elástico. Utilizando los datos de viscosidad de los ligantes asfálticos de la ecuación 3 y ajustando los parámetros obtenemos las temperaturas de VFT. La gráfica 8 muestra la relación entre el porcentaje de asfalteno y la temperatura de Vogel en asfaltos sin modificación. Este hallazgo preliminar sugiere lo que ya se conoce intuitivamente, que mientras menos asfaltenos tenga el asfalto menor es la temperatura VFT y por extensión su  $T_g$ .



**Figura 8. Temperatura Vogel y contenido de asfaltenos**

## 6. CONCLUSIONES

1. Diferentes fuentes de asfaltos y tipos de polímeros dan por resultado diferentes energías de activación de flujo. Esto puede estar relacionado a las diferentes composiciones de los ligantes asfálticos y a las diferentes interacciones entre los componentes de polímeros y asfaltos.
2. El envejecimiento incrementa la energía de activación de flujo. La oxidación incrementa el número de moléculas polares en los ligantes asfálticos, resultando en un incremento de las fuerzas intermoleculares. Esto explica las energías de activación más altas de los ligantes asfálticos modificados con aire que se estudiaron.
3. Cuando el contenido polimérico rebasa la concentración de polímero crítica, la energía de activación de flujo disminuye. La concentración crítica de polímero es diferente para los distintos tipos de modificadores. Esto puede ser por causa de la variación de interacciones entre las moléculas de los polímeros y los componentes de los asfaltos.

4. La energía de activación de flujo puede utilizarse para ordenar y diferenciar ligantes asfálticos. Se sugiere que este ordenamiento de ligantes se puede utilizar para predecir el orden del esfuerzo y energía de compactación de las mezclas de estos ligantes.
5. En forma muy preliminar se observa que hay una relación entre el contenido de asfaltenos de los ligantes sin modificación con la temperatura Vogel-Fulcher-Tammann.

## **6. AGRADECIMIENTOS**

Los autores desean expresar su agradecimiento al Sr. Jack Youtcheff de FHWA (Administración Federal de Caminos) por las muestras de asfaltos para los ensayos. Se reconoce la colaboración del Sr. Frank Castellanos del Centro de Tecnología de Idaho Asphalt Supply, Inc., quien obtuvo las mediciones del viscosímetro rotacional.

## **7. BIBLIOGRAFÍA**

- Eyring, H. (1936) "Viscosity, Plasticity, and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 4, abril 1936, p. 283-291.
- Fulcher, G.S. (1925), "Analysis of Recent Measurements of Viscosity of Glasses", *Journal of American Ceramics Society*, Vol. 8, p. 339-355.
- Maze, M. (1996) "Viscosity of EVA Polymer-Modified Bitumens: Modeling", No. 5170, Sección 5, Eurasphalt & Eurobitume Congress, 1996.
- Painter, P.C. y Coleman, M.M. (1997) *Fundamentals of Polymer Science – An Introductory Text*, Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster, PA, 1997.
- Partl, M.N. y Francken, L. (1998) Introducción, RILEM Report 17, *Bituminous Binders and Mixes*, p. 2-10, London.

Pellinen, T.K., Witczak, M.W. y Bonaquist, R.F. (2002) "Asphalt Mix Master Curve Construction using Sigmoidal Fitting Function with Non-linear Least Squares Optimization", 15<sup>th</sup> ASCE Engineering Mechanics Conferences, junio 2-5, 2002, Columbia University, New York, NY.

Tammann, G. and Hesse, W. (1926), "Temperature Dependence of Viscosity of Melted Supercooled Liquids," Z. Anorg. Allgem. Chem., Vol.156, pp. 245-247

Vogel, H., (1921), "Temperature Dependence of Viscosity of Melts," Phys. Z. Vol. 22, p. 645-646.

Ward, I.M. y Hadley, D.W. (1993) *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*, Wiley, New York, 1993.

## **Determinación de la energía de activación de flujo en ligantes asfálticos**

### **Delmar Salomón Coe**

Technical and Quality Manager

Idaho Asphalt Supply, Inc.

2627 Brandt Avenue

83653 Nampa, Idaho

USA

208-442-7742 Fax: 208-463-0679

### **Education**

Feb, 2003 Management of Technological Innovation, California Institute of Technology  
Dec., 1997 Superpave Mixture Design and Analysis, University of Texas, Austin, Texas  
1975 Ph.D. in Chemistry - Worcester Polytechnic Institute, Worcester, Massachusetts

### **Experience**

Present-1996 Technical, Quality & Purchasing Manager, Idaho Asphalt Supply, Inc.,  
Directs Technical Center on formulations, research, and Quality.  
1996 - 1992 Technical Service & Quality Manager - GIRSA, Inc., Houston, Texas  
1992 - 1990 Project Manager - Bovar Engineered Products/Western Research - Calgary,  
Alberta, Canada  
1990 - 1987 Manager of Technology Development & Marketing - Ballard Advanced Materials -  
Vancouver, Canada  
1987 - 1984 Project Coordinator - University of Calgary - Calgary, Alberta, Canada  
1984 - 1979 Manager of Product Development - Industrias Negromex S.A. de C.V. –  
Cuernavaca, Mexico  
1979 - 1978 Exchange Scientist - Radiation Laboratory, University of Notre Dame, Notre  
Dame, Indiana, USA  
1978 - 1976 Post-Doctoral Fellow - University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada

### **Memberships**

American Chemical Society; American Society for Quality; Association of Asphalt Paving Technologists; American Society for Testing Materials; Asphalt Emulsion Manufacturers Association (AEMA); ASTM member on various working subcommitttees.  
Advisory Board Member for Intertek Services Corporation: ISO 9000 Certification Program;  
Executive Board Member (2001-2003), Western Cooperative Test Group of the Rocky Mountain Asphalt Group;  
Chairman, International Technical Committee of AEMA.  
Producer Co-Chair of the Rocky Mountain Asphalt User Producer Group (2003-2005)  
Member Board of Reviewers for Journal of Applied Asphalt Binder Technology  
Foundation of Pavement Preservation Advisory Board representative for Idaho Asphalt Supply

25 publications in various fields.

**Huachun Zhai Cui**

Laboratory Manager  
Idaho Asphalt Supply, Inc.  
2627 Brandt Avenue  
83653 Nampa, Idaho  
USA  
208-442-7742  
Fax: 208-463-0679

**Education**

- 2001      Ph.D. in Civil Engineering – University of Wisconsin-Madison  
            MBA in Finance – University of Wisconsin-Madison
- 1996      MS in Polymer Physics and Chemistry – Institute of Chemistry, Chinese Academy  
            of Sciences
- 1993      BS in Chemistry – Nankai University

**Experience**

- 2001 - Present      Laboratory Manager, Idaho Asphalt Supply, Inc.
- 1996-2001          Research Assistant, Department of Civil and Environmental Engineering,  
                            University of Wisconsin – Madison

**Memberships**

American Society of Civil Engineers, Construction Institute

13 publications in various fields and one patent.