

00521  
4 I



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO DE MODELOS REOLOGICOS APLICADOS AL  
ASFALTO Y ASFALTO MODIFICADO.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERA QUIMICA  
P R E S E N T A :  
MIROSLAWA ALUNOWSKA FIGUEROA



EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

MEXICO, D. F.

2003



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# PAGINACIÓN DISCONTINUA

**JURADO ASIGNADO**

PRESIDENTE: Prof. Marco Antonio Uresti Maldonado.

VOCAL: Profa. Maria del Rayo Salinas Vázquez.

SECRETARIO: Prof. Rafael Herrera Nájera.

1er. SUPLENTE: Prof. Ángel Enrique Chávez Castellanos.

2º SUPLENTE: Profa. Minerva Estela Téllez Ortiz.

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

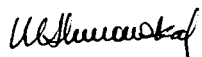
Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, edificio "E"  
Universidad Nacional Autónoma de México

**Asesor**



Dr. Rafael Herrera Nájera

**Sustentante**



Miroslawa Alunowska Figueroa

Aut. - = la Dirección General de Bibliotecas. •  
UNAM a difundir en formato electrónico e impr-  
contenido de mi trabajo recepción  
NOMBRE: Miroslawa Alunowska  
Figueroa  
FECHA: 24/11/03  
FIRMA: [Handwritten Signature]

A mamá, mi hermano, L. y W.

### **Agradecimientos**

**A todos mis profesores de la Facultad de Química, en especial a los profesores Manuel Vázquez Islas y Rafael Herrera Nájera.**

# ÍNDICE

|  |             |
|--|-------------|
| <b>Resumen</b>                                     | <b>vii</b>  |
| <b>Lista de figuras</b>                            | <b>ix</b>   |
| <b>Lista de tablas</b>                             | <b>xii</b>  |
| <b>Lista de símbolos</b>                           | <b>xiii</b> |
| <b>1 Introducción</b>                              | <b>1</b>    |
| <b>2 Objetivos</b>                                 | <b>3</b>    |
| <b>3 Antecedentes</b>                              | <b>4</b>    |
| 3.1 Industria del asfalto en México.....           | 4           |
| 3.2 Aditivos poliméricos.....                      | 8           |
| 3.3 Composición del asfalto.....                   | 12          |
| 3.4 Pruebas de caracterización.....                | 19          |
| 3.5 Comportamiento termo-mecánico.....             | 39          |
| 3.6 Comportamiento visco-elástico.....             | 40          |
| <b>4 Modelos reológicos del asfalto modificado</b> | <b>46</b>   |
| 4.1 Modelo de Maxwell.....                         | 50          |
| 4.2 Modelo de la SHRP (1994).....                  | 53          |
| 4.3 Modelo de Stastna (1994).....                  | 55          |
| 4.4 Modelo de Zanzotto (1997).....                 | 59          |
| 4.5 Modelo empírico de Shenoy (2000).....          | 64          |
| 4.6 Modelo de Leseur (1996).....                   | 68          |
| 4.7 Modelo empírico de Michon (1997).....          | 73          |
| 4.8 Modelo de Wloczysiak (1997).....               | 77          |
| 4.9 Modelo de Palierne (1998).....                 | 84          |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| <b>5</b> | <b>Conclusiones y recomendaciones</b>                              | <b>89</b>  |
|          | <b>Glosario</b>  | <b>91</b>  |
|          | <b>Bibliografía</b>  | <b>103</b> |
|          | <b>Apéndice</b>  | <b>108</b> |
| I.       | Modelo de Maxwell .....  | 108        |
| II.      | Modelo de Jongepier (1969).....                                    | 111        |
| III.     | Modelo Empírico de Dobson (1969).....                              | 114        |
| IV.      | Modelo de Dickinson (1974).....                                    | 117        |
| V.       | Aclaración en relación del uso actual así como su importancia..... | 119        |
| VI.      | Modelo de Stastna (1994).....                                      | 120        |
| VII.     | Modelo de Zanzotto (1997).....                                     | 124        |
| VIII.    | Modelo empírico de Shenoy (2000).....                              | 126        |
| IX.      | Modelo de Leseur (1996).....                                       | 129        |
| X.       | Modelo empírico de Michon (1997).....                              | 133        |
| XI.      | Modelo de Wloczysiak (1997).....                                   | 134        |
| XII.     | Modelo de Palierne (1998).....                                     | 136        |



## **RESUMEN**

### **Estudio de modelos reológicos aplicados al asfalto y asfalto modificado.**

En este documento se presenta un estudio sistemático de modelos matemáticos que se han utilizado para describir el comportamiento reológico de asfalto y asfalto modificado con polímeros. Ello con el propósito de contribuir a entender mejor las relaciones estructura de los polímeros modificadores y las propiedades mecánicas del asfalto modificado.

El asfalto modificado con polímero (AM) es una mezcla de asfalto y polímero; se considera que está constituido por una fase continua, que la conforman el polímero y los maltenos (mezcla de compuestos del asfalto solubles en n-heptano); y por una fase dispersa, constituida por los asfaltenos (compuestos del asfalto insolubles en n-heptano). El AM se utiliza ampliamente porque tiene propiedades mecánicas mejores que el asfalto solo; a altas temperaturas tiene un mayor módulo de corte y menor flujo; y a bajas temperaturas tiene una mayor resistencia a la fractura. Aproximadamente el 85% de los asfaltos modificados tienen su mayor uso en la industria de la pavimentación, y por ello es considerado como uno de los materiales más importantes del siglo XXI. Los asfaltos, solos o modificados, son materiales viscoelásticos, cuyo comportamiento reológico está muy relacionado su desempeño en las diferentes aplicaciones.

De los modelos estudiados se puede decir que no existe alguno que describa en forma completa al asfalto modificado; esto es una consecuencia de la complejidad de este material compuesto. Es importante señalar que en ninguno de los modelos estudiados se expresan en manera explícita las características morfológicas del asfalto

modificado. Se han hecho intentos por relacionar la estructura del asfalto modificado con su comportamiento reológico; sin embargo, la mayoría de ellos solo permiten reproducir en forma empírica el comportamiento del asfalto solo o modificado. El *Modelo de Palierne* llama la atención, porque es un modelo que considera los parámetros estructurales y ha demostrado, con bases teóricas que permite describir parcialmente la complejidad de este material.

Considerando la enorme importancia económica que tiene la industria del AM en la pavimentación, el poco conocimiento fundamental que se tiene en este tema y, sobre todo, la carencia de nuestro país de personal capacitado en la producción y manejo de este material compuesto, es indispensable realizar trabajos científicos y tecnológicos acerca de él; en particular de es recomendable hacer investigación relacionada con la microestructura del asfalto, así como el modificador polimérico y su relación con las propiedades reológicas. Esta es un área de la ingeniería en la cual el Ingeniero Químico tiene mucho que decir, ya que para su estudio se requiere una buena parte de los conocimientos que integran su currículum.

## LISTA DE FIGURAS

*A continuación se enlistan las figuras que aparecen en el presente trabajo, es conveniente aclarar que en algunas de ellas, la descripción es una versión simplificada.*

| <i>Figura</i>    | <i>descripción</i>   | <i>página</i> |
|------------------|--|---------------|
| <b>a.2-i.</b>    | <b>Representación de un copolímeros en bloque SBS</b>                          | 9             |
| <b>a.2-ii.</b>   | <b>Interacciones del copolímero en bloque SBS</b>                              | 9             |
| <b>a.3-i.</b>    | <b>Modelo miscelar del asfalto</b>   | 14            |
| <b>a.3-ii.</b>   | <b>Representación de la interacción de la mezcla asfalto-SBS</b>               | 15            |
| <b>a.3-iii.</b>  | <b>Fractura</b>  | 17            |
| <b>a.3-iv.</b>   | <b>Daño por humedad</b>  | 17            |
| <b>a.3-v.</b>    | <b>Acanalamiento</b>   | 17            |
| <b>a.3-vi.</b>   | <b>Fatiga</b>  | 17            |
| <b>a.3-vii.</b>  | <b>Desprendimiento de granito</b>  | 17            |
| <b>a.3-viii.</b> | <b>Estabilidad en el almacenamiento</b>  | 17            |
| <b>a.3-ix.</b>   | <b>Comparación del tiempo de servicio entre el asfalto solo y el AM</b>        | 18            |
| <b>a.3-x.</b>    | <b>Ahorro \$/km al usar asfalto modificado</b>                                 | 18            |
| <b>a.4-i.</b>    | <b>Comprobación de la linealidad</b>   | 26            |
| <b>a.4-ii.</b>   | <b>Representación gráfica de esfuerzo cortante</b>                             | 27            |
| <b>a.4-iii.</b>  | <b>Representación gráfica de deformación cortante</b>                          | 27            |
| <b>a.4-iv.</b>   | <b>Representación de las pruebas extensionales y la ley que las rige</b>       | 28            |
| <b>a.4-v.</b>    | <b>Representación de flujo cortante</b>  | 29            |
| <b>a.4-vi.</b>   | <b>Representación del modelo</b>   | 29            |
| <b>a.4-vii.</b>  | <b>Módulos (<math>G'</math>, <math>G''</math>) y deformación versus tiempo</b> | 31            |
| <b>a.4-viii.</b> | <b>Análisis mecánico-dinámico</b>  | 33            |
| <b>a.4-ix.</b>   | <b>Esquema del equipo de creep</b>   | 34            |

|                 |  |           |
|-----------------|--|-----------|
| <b>a.4-x.</b>   | <b>Representación gráfica de creep</b>   | <b>34</b> |
| <b>a.4-xi.</b>  | <b>Esquema del reómetro de tres puntos</b>   | <b>36</b> |
| <b>a.4-xii.</b> | <b>Geometrías: a) capilar, b) cilíndrica, c) cono y plato, d) platos paralelos</b> | <b>37</b> |
| <b>a.4-xii.</b> | <b>Geometría de platos paralelos usados en DSR</b>                                 | <b>37</b> |
| <b>a.4-xiv.</b> | <b>Relaciones de la geometría y adquisición de datos.</b>                          | <b>38</b> |
| <b>a.5-i.</b>   | <b>Penetración versus contenido (%) de polímero</b>                                | <b>39</b> |
| <b>a.5-ii.</b>  | <b>Viscosidad versus contenido (%) de polímero</b>                                 | <b>39</b> |
| <b>a.6-i.</b>   | <b>log módulo versus temperatura</b>   | <b>41</b> |
| <b>a.6-i.</b>   | <b>Construcción de una curva maestra</b>   | <b>43</b> |
| <b>m.1-i.</b>   | <b>Representación mecánica del modelo generalizado de Maxwell.</b>                 | <b>51</b> |
| <b>m.1-ii.</b>  | <b>Gráfica de compliansa versus tiempo.</b>  | <b>52</b> |
| <b>m.2</b>      | <b>Modelo de la SHRP</b>   | <b>54</b> |
| <b>m.3-i.</b>   | <b>Gráfica de módulo complejo versus log frecuencia de un asfalto solo</b>         | <b>57</b> |
| <b>m.3-ii.</b>  | <b>Gráfica de módulo complejo versus log frecuencia de un AM</b>                   | <b>57</b> |
| <b>m.4-i.</b>   | <b>G' versus log frecuencia: Asfalto-solo</b>                                      | <b>61</b> |
| <b>m.4-ii.</b>  | <b>G'' versus log frecuencia: Asfalto-solo</b>                                     | <b>61</b> |
| <b>m.4-iii.</b> | <b>G' versus log frecuencia: Asfalto modificado</b>                                | <b>62</b> |
| <b>m.4-iv.</b>  | <b>G'' versus log frecuencia: Asfalto modificado</b>                               | <b>62</b> |
| <b>m.5-i.</b>   | <b>Representación esquemática de los componentes del FMD</b>                       | <b>64</b> |
| <b>m.5-ii.</b>  | <b>Curva unificada del módulo complejo versus frecuencia modificada</b>            | <b>66</b> |
| <b>m.5-iii.</b> | <b>Curva unificada del módulo complejo versus frecuencia modificada</b>            | <b>67</b> |
| <b>m.6.</b>     | <b>Gráfica de módulos versus temperatura a 10 rad/s para un asfalto solo</b>       | <b>71</b> |
| <b>m.7-i.</b>   | <b>Correlación entre los valores de m medidos y predichos para</b>                 | <b>76</b> |
| <b>m.7-ii.</b>  | <b>Correlación entre el número de anillos aromáticos y el número</b>               | <b>76</b> |

|                |  |     |
|----------------|--|-----|
| <b>m.8-i.</b>  | Módulo de pérdida versus temperatura de un asfalto modificado con SBS.       | 82  |
| <b>m.8-ii.</b> | Ángulo de pérdida versus temperatura para un asfalto modificado              | 82  |
| <b>m.9.</b>    | Gráfica de módulos y ángulo de fase versus temperatura a 10 rad/s            | 88  |
| <b>g-i.</b>    | Diagrama "Black", ángulo de fase versus módulo complejo                      | 93  |
| <b>g-ii.</b>   | Viscosidad de esfuerzo cortante cero, $\eta_0$                               | 102 |
| <b>m.i-1.</b>  | Esquema representativo de las nociones macroscópicas. Resorte y Pistón.      | 108 |
| <b>m.i-2.</b>  | Representación esquemática de un elemento de Maxwell                         | 109 |
| <b>m.vi-1.</b> | Ángulo de fase $\delta$ versus log de la frecuencia de un asfalto-solo       | 122 |
| <b>m.vi-2.</b> | Pseudo-espectro de un asfalto-solo   | 123 |
| <b>m.vi-3.</b> | Ángulo de fase $\delta$ versus log de la frecuencia de un asfalto modificado | 123 |
| <b>m.vi-4.</b> | Pseudo-espectro de un asfalto modificado                                     | 123 |
| <b>m.ix.</b>   | Modelo coloidal del asfalto  | 130 |
| <b>m.x.</b>    | Sistema de redes neuronales  | 133 |
| <b>m.xii.</b>  | Microfotografía de asfalto modificado  | 138 |

## **LISTA DE TABLAS**

*A continuación se enlistan las tablas que aparecen en el presente trabajo, es conveniente aclarar que el título de algunas de ellas está resumido.*

| <i>Tabla</i> | <i>título</i>  | <i>página</i> |
|--------------|--|---------------|
| a.1-i.       | Países exportadores de petróleo crudo (2000)                           | 5             |
| a.1-ii.      | Exportaciones de asfalto mexicano                                      | 7             |
| a.1-iii.     | Crecimiento de la producción del asfalto en México                     | 7             |
| a.2.         | Polímeros modificadores y propiedades                                  | 10            |
| a.3-i.       | Análisis de asfalto  | 14            |
| a.3-ii.      | Composición genérica (% en peso)                                       | 15            |
| a.4-i.       | Propiedades y pruebas aplicadas para la medición del asfalto solo y AM | 20            |
| a.4-ii.      | Especificaciones "Grado de desempeño"                                  | 21 y 22       |
| a.4-iii.     | Pruebas aplicadas más comunes para medir el impacto del modificador    | 23            |
| a.4-iv.      | Relaciones entre las funciones materiales y $\delta$                   | 31            |
| a.4-v.       | Relaciones entre las funciones materiales                              | 32            |
| a.4-vi.      | Equipos sugeridos por la SHRP  | 35            |
| a.5-i.       | Comparación de propiedades físicas del asfalto-solo con AM             | 39            |
| a.5-ii.      | Comparación de propiedades físicas del asfalto-solo con AM             | 39            |
| m.7-i.       | Ecuaciones (parámetros y significado)                                  | 75            |
| m.7-ii.      | Tipos de carbonos  | 75            |

## LISTA DE SÍMBOLOS

*Símbolo*      *descripción*

### **Símbolos itálicos**

|            |   |
|------------|---|
| $a_T$      | factor de corrimiento                     |
| $C_1, C_2$ | Constantes de la ecuación WLF             |
| $G'$       | Módulo elástico o de almacenamiento, [Pa] |
| $G''$      | Módulo de pérdida o viscoso, [Pa]         |
| $G^*$      | Módulo complejo, [Pa]                     |
| $t$        | Tiempo, [s]                               |
| $T$        | Temperatura                               |
| $T_0$      | Temperatura de referencia, [K]            |

### **Símbolos griegos**

|                |   |
|----------------|---|
| $\delta$       | Ángulo de fase, [rad]                               |
| $\gamma$       | Deformación cortante                                |
| $\dot{\gamma}$ | Rapidez de deformación cortante, [s <sup>-1</sup> ] |
| $\sigma$       | Esfuerzo cortante, [Pa]                             |
| $\lambda$      | Tiempo de relajación, [s]                           |
| $\lambda_i$    | Tiempo de relajación $i$ -ésimo de Maxwell, [s]     |
| $\omega$       | Frecuencia, [rad/s]                                 |

### **Símbolos misceláneos**

|          |  |
|----------|--|
| $\prod$  | Multiplicación del elemento $l$ hasta el $n$ |
| $\Sigma$ | Suma del elemento $l$ hasta el $n$           |

**Abreviaturas**

|               |   |
|---------------|---|
| <b>AASHTO</b> | <b>Asociación americana para oficiales de transportación de carreteras (American association of highway for transportation officials)</b> |
| <b>AM</b>     | <b>Asfalto modificado</b>   |
| <b>ASTM</b>   | <b>Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (American society of test and materials)</b>  |
| <b>BBR</b>    | <b>Reómetro de tres puntos (bending beam rheometer)</b>   |
| <b>CSM</b>    | <b>Reómetro de marca Bohlin que controla el esfuerzo</b>  |
| <b>DSR</b>    | <b>Reómetro dinámico cortante (dynamic shear rheometer)</b>   |
| <b>FMD</b>    | <b>Equipo de medición de flujo (flow measurement device)</b>  |
| <b>IRIS</b>   | <b>Programa el cual obtiene los tiempos de relajación a partir de datos experimentales dinámicos.</b>                                     |
| <b>MVR</b>    | <b>Rapidez de flujo volumétrico del material (material's volumetric-flow rate)</b>  |
| <b>RMS</b>    | <b>Reómetro de marca Rheometrics que controla la deformación</b>  |
| <b>SB</b>     | <b>Copolímero dibloque estireno-butadieno</b>   |
| <b>SBS</b>    | <b>Copolímero tribloque estireno-butadieno-estireno</b>   |
| <b>SHRP</b>   | <b>Programa estratégico de investigación de carreteras (Strategic highway research program)</b>   |
| <b>TTSP</b>   | <b>Principio de superposición tiempo-temperatura (Time-temperature superposition principle)</b>   |
| <b>VOR</b>    | <b>Reómetro rotacional de Bohlin</b>  |
| <b>WLF</b>    | <b>Williams, Landel y Ferry</b>   |



## Capítulo I

### INTRODUCCIÓN

*Este capítulo sintetiza la importancia del modelamiento reológico del asfalto-solo o modificado. Se recapitula la naturaleza del asfalto y la conveniencia del uso de los modificadores.*

Desde hace tiempo, el modelado matemático del comportamiento de materiales de uso común ha sido una herramienta muy útil tanto para controlar su producción, como para definir su uso eficiente. En la actualidad, con el rápido avance en las herramientas computacionales (software y hardware), el análisis matemático de materiales compuestos, como el asfalto modificado, ha cobrado una gran importancia, esto se debe a que ahora se pueden resolver numéricamente modelos matemáticos relativamente complejos. Sin embargo, la traducción de un proceso o fenómeno real en términos matemáticos, es decir, la estructuración del modelo matemático que describa adecuadamente el desarrollo del proceso de interés, sigue siendo un trabajo que requiere de un profundo conocimiento de los fenómenos que gobiernan el proceso en cuestión.

En términos generales, el asfalto es el producto de fondo del destilado del petróleo y por sus buenas propiedades y relativo bajo costo, se utiliza principalmente en la pavimentación de carreteras e impermeabilización de superficies. Es un material complejo en cuanto a que está constituido por una gran cantidad de compuestos orgánicos (mezcla de una gran variedad de moléculas: parafínicas, naftalénicas y aromáticas); una forma de agruparlos es en función de su solubilidad en n-heptano; así se considera que el asfalto está constituido por compuestos solubles (maltenos) e insolubles (asfaltenos). Por su naturaleza el asfalto es un fluido viscoelástico, con cierta resistencia a los esfuerzos, frágil a bajas temperaturas; y que además tiene limitaciones importantes debido a la susceptibilidad de las propiedades mecánicas a altas temperaturas, tales como una fluidez excesiva a las temperaturas de trabajo, y envejecimiento que se expresa en un aumento en la viscosidad, aunado a un endurecimiento.

El desarrollo de las macromoléculas se ha traducido en el desarrollo de nuevos materiales, tales como el asfalto modificado (AM), que se prepara mezclando polímeros con asfalto. Gracias al aditivo polimérico se mejoran las propiedades del asfalto, ya que el rango de temperaturas de trabajo puede ser ampliado. Lo anterior se debe principalmente a que los polímeros son capaces de disipar esfuerzos mecánicos. Un tipo de polímero que ha cobrado popularidad es el copolímero tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS). Investigaciones acerca de las relaciones estructura del polímero/propiedades reológicas del asfalto modificado son de interés actual.

La reología de los asfaltos modificados ha recibido una atención considerable en los últimos años; se busca entender el comportamiento viscoelástico del asfalto modificado bajo diferentes niveles de esfuerzo y/o temperaturas, para entender mejor el desempeño del asfalto modificado. De esta forma, se busca determinar si el material estudiado reúne las especificaciones que requieren las distintas aplicaciones los asfaltos modificados. Dependiendo del uso que se quiera dar al asfalto modificado, varían tanto el polímero modificador como la cantidad relativa asfalto/polímero.

Como se mencionó en párrafos anteriores, la naturaleza compleja del asfalto modificado se refleja en su comportamiento termo-mecánico y, consecuentemente, en la dificultad que se ha tenido para estructurar los modelos matemáticos para describir el comportamiento reológico de este material. Por lo tanto, es pertinente hacer un estudio de los modelos que se han aplicado para descubrir el comportamiento reológico del asfalto modificado.

Algunas investigaciones reológicas de los asfaltos modificados se enfocan en el estudio de las relaciones de su estructura y sus propiedades. El estudio de su estructura se ha enfocado a conocer el esqueleto de los componentes alifáticos, las características morfológicas de la mezcla (número de fases del sistema, composición de las fases, contenido de las diferentes fases en la mezcla, estructuras miscelares). Una vez que se obtienen estos datos, se procura predecir las propiedades del AM para distintas condiciones. En ocasiones es posible obtener curvas maestras debido al comportamiento reológico de los asfaltos y/o los AM. En otros casos esto no ha sido posible, concluyéndose que el asfalto y el AM no son fluidos termo-reológicamente simples.

## **Capítulo 2**

### **OBJETIVO**

*En el presente capítulo se manifiestan los objetivos de esta tesis.*

El objetivo de esta tesis consiste en hacer un estudio de los **modelos matemáticos** que se han utilizado para explicar el comportamiento reológico del **asfalto modificado con elastómeros**, y así tener información (sistematizada) de las **características de los polímeros modificadores** utilizados y de los **parámetros reológicos** que se han tomado en consideración.

La **estructuración** de un modelo matemático capaz de describir el comportamiento reológico del asfalto modificado es un campo de investigación con mucho futuro. Es importante ser capaz de identificar los **parámetros clave** y plantear un modelo en el cual sea sencilla la determinación de sus **variables** y que sea razonablemente preciso para relacionar propiedades del **asfalto modificado** y su desempeño en las autopistas.

## **Capítulo 3**

### **ANTECEDENTES**

*En este capítulo se presentan los antecedentes en relación a la importancia de la caracterización reológica del asfalto modificado. En primer lugar se presenta una reseña de la industria del asfalto en México. En seguida se resalta la importancia del uso del asfalto modificado, distinguiendo los modificadores usados para realizar este material. Posteriormente se dan a conocer los componentes que conforman al asfalto solo y la dificultad que conlleva agregar un modificador. A continuación se tiene un breve resumen de las técnicas de caracterización del asfalto solo o modificado. Una de estas técnicas es la caracterización termo-mecánica, de la cual se realiza una comparación de los valores de estas pruebas entre el asfalto solo y modificado. Las técnicas de caracterización recomendadas o más usadas son para la obtención de las funciones materiales, se presenta una interpretación molecular del comportamiento viscoelástico. Finalmente se narra la construcción de las curvas maestras, herramienta muy usada en la caracterización del asfalto solo o modificado.*

### **3.1 INDUSTRIA DEL ASFALTO EN MÉXICO**

México, como cualquier otro país, debe contar con suficientes y eficientes caminos para satisfacer la necesidad de agilizar el transporte terrestre tanto de personas como de mercancías. La industria de la pavimentación es una de las principales bases para lograr estos objetivos, y es aquí donde el asfalto tiene su mayor uso. México, al ser productor de petróleo, tiene la ventaja de poder cubrir la demanda del asfalto para este uso. Sin embargo, en la actualidad es muy deseable la optimización del dinero empleado en la construcción y el mantenimiento de los caminos. En este sentido es necesario contar con materiales con propiedades tales que tengan un tiempo de vida relativamente largo, al mismo tiempo que no tengan un gran impacto en su costo de producción. Con base a estas necesidades, se ha diseñado un material asfáltico, mezclando asfalto con polímeros modificadores, de los cuales los más usados son copolímeros en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS). Al añadir una pequeña cantidad de estos polímeros (3-11%) al asfalto el desempeño se ve ampliamente mejorado, considerando que el impacto en el costo de producción del asfalto modificado, en comparación con el asfalto solo, es saludable ya que se requiere de poco polímero. La determinación de la mejora

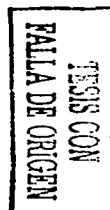
que se puede alcanzar se realiza mediante el estudio reológico del asfalto modificado con polímeros; y es por esta razón que se ha incrementado la importancia del modelamiento matemático reológico de este material.

Como bien es sabido, México es uno de los principales productores de petróleo y, por ende, de asfalto en el Mundo [ver Tabla a.1-1.]. Sin embargo, sorprendentemente en nuestro país la investigación del asfalto es muy poca, si se toma como referencia el trabajo que se hace en Estados Unidos de América, Francia o Canadá [Becker y colaboradores (1996)]. En EUA es tal la importancia que se ha dado a este tema que se fundó el Programa de Investigación Estratégica de Caminos (Strategic Research Highway Program, SHRP por sus siglas en inglés) por la Surface Transportation and Uniform Relocation Assistance Act.; y para apoyar este programa se destinaron US\$ 150 millones durante los primeros cinco años de investigación (1987-1992). Por lo tanto, es de extrañar el poco apoyo que se da al desarrollo de esta tecnología en México.

**Tabla a.1-1. Países exportadores de petróleo crudo (2000).**

| País                   | Miles de barriles diarios |
|------------------------|---------------------------|
| Arabia Saudita         | 6253                      |
| Países de la ex URSS   | 3056                      |
| Noruega                | 2910                      |
| Irán                   | 2492                      |
| Venezuela              | 2004                      |
| Irak                   | 1996                      |
| Nigeria                | 1986                      |
| Emiratos Arabes Unidos | 1815                      |
| Reino Unido            | 1780                      |
| <b>México</b>          | <b>1652</b>               |
| Kuwait                 | 1245                      |

[PEMEX (2001)]



Esta falta de interés en México es de llamar la atención ya que se está desperdiciando un rubro con un alto impacto económico, puesto que el uso de AM permitiría la construcción de mejores carreteras a lo largo del territorio nacional. Para tener una idea del monto económico invertido, el 15 de diciembre del 2000, el Vicepresidente del Banco Mundial para América Latina y el Caribe, y los Secretarios de

Comunicaciones y Transporte, y de Hacienda de México, firmaron acuerdos para tres proyectos, en uno de éstos el Banco Mundial apoyará a México por un total de \$ 218 millones de dólares para apoyar al *Proyecto de Mantenimiento de Carreteras Federales*. Este préstamo es la continuación de uno que hizo el Banco Mundial anteriormente por \$480 millones de dólares para el mantenimiento de caminos, el cual se usará para mejorar la administración, mantenimiento y restauración de tramos de la red mexicana de 49,000 km. de carreteras federales hasta fines de 2004. En el marco de este proyecto, se restaurarán cerca de 1,000 km de carreteras y 100 puentes y se realizará el mantenimiento periódico de otros 1,200 km. [Grupo del banco mundial (The World Group Bank)].

Ahora bien, también el Gobierno del Distrito Federal invierte dinero en relación al asfalto y sus aplicaciones, debido a la modernización de la planta de asfalto para cubrir el mantenimiento de los 18 millones de metros cuadrados de la red vial primaria. La producción ha sido en 1999 de 300 mil toneladas al año, en el 2000 de 700 mil toneladas y en 2001 de 500 mil toneladas. Se esperaba que en el 2002 la producción llegara a 1 millón 200 mil toneladas con tecnología moderna y que permitiría ahorrar recursos [La Jornada (5 de julio 2002)]. En prácticamente todas estas obras de pavimentación no se usa el AM.

También se puede hablar de la capacidad que se tiene para exportar a otros países el asfalto [ver Tabla a.1-ii.].

Tanto en México como en el extranjero, se requiere de tecnología moderna y que economice el gasto. Por lo anteriormente expuesto, México tiene la necesidad de promover el estudio de los asfaltos modificados, debido a que las propiedades físicas del AM son muy superiores a las del asfalto solo. Esto fue reportado en un estudio realizado por *Manriquez y colaboradores (1996)*, en donde se concluyó que el asfalto adicionado poliméricamente será el asfalto del siglo XXI en México.

El estudio reológico de los asfaltos modificados es indispensable para predecir el comportamiento de los AM y su uso en diferentes condiciones, por ejemplo las

climáticas, ya que hay diferencias entre las distintas regiones geográficas de México o en el caso de países con estaciones más extremas, por ende las características que los asfalto modificados requieren son distintas en cada caso, ya que el principal objetivo de las pruebas reológicas es la determinación de la deformación y en su caso ruptura del asfalto modificado cuando se le aplica un esfuerzo bajo diferentes condiciones de temperatura.

**Tabla a.1-ii. Exportaciones de asfalto mexicano.**

| Año                             | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Millones<br>US\$                | 10.3 | 52.2 | 19.6 | 26.9 | 27.0 | 37.4 | 51.7 | 28.7 |
| Miles de<br>Barriles<br>diarios | 3.4  | 12.1 | 4.5  | 6.1  | 9.8  | 8.8  | 7.4  | 5.7  |

*[PEMEX (2001)]*

Después de llevar a cabo pruebas convencionales de desempeño (temperatura de ablandamiento, etc.), se comprobó [Manríquez y colaboradores (1996)] que la calidad de los asfaltos AC (Cemento de Asfalto, por sus siglas en inglés Asphalt Cement) de Cd. Madero y el asfalto del crudo Maya es tal que pueden ser clasificados por las normas de SHRP como asfaltos ideales; se prevé que este tipo de asfalto será el asfalto más demandado.

A continuación se presenta una tabla en la cual se muestra la producción del asfalto en México [ver Tabla a.1-iii.].

**Tabla a. 1-iii. Crecimiento de la producción del asfalto en México.**

| Año                        | 1991 | 1992 | 1993 | 1994 | 1995 | 1996 | 1997 | 1998 | 1999 | 2000 | 2001 |
|----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| Millones<br>de<br>Barriles | 21.4 | 23.3 | 24.3 | 31.7 | 29.7 | 23.3 | 25.8 | 29.7 | 30.3 | 31.1 | 28.7 |

*[PEMEX (2001)]*

FALTA DE ORIGEN  
TESIS CON

### 3.2 ADITIVOS POLIMÉRICOS

Se han propuesto una gran variedad de materiales para modificar las propiedades del asfalto, y así obtener una mezcla con mejores propiedades; entre ellos se incluyen rellenos y fibras para reforzar la mezcla del agregado del asfalto, azufre para fortalecer o endurecerlo, polímeros, hules, compósitos de resinas epoxy, agentes anti-desgarrantes, complejos metálicos y cal. Todos estos aditivos sirven para mejorar las propiedades del asfalto solo y también en ocasiones, de la mezcla de éste con agregados sólidos (carga pétreo, como el granito) de varios tamaños.

Los modificadores de asfaltos se pueden clasificar [Becker y colaboradores (2000)] en:

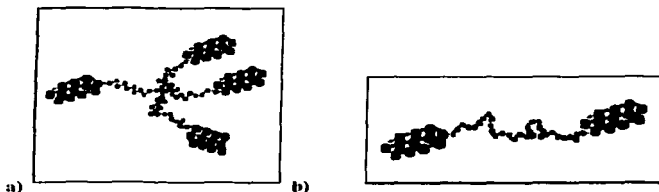
- *Termoplásticos:* Polímeros lineales, como polietileno (PE), Policloruro de vinilo (PVC), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poliacetato de etilen-vinilo (EVA). Estos polímeros se comportan como fluidos a temperaturas mayores a su  $T_g$ , y a temperaturas bajas se comportan como sólidos. En el caso del EVA, éste endurece al asfalto, casi como un plástico, por lo que se le considera como **plastómero**.
- *Elastómeros:* Son polímeros con alto peso molecular y cierto grado de entrecruzamientos, tienen comportamiento elástico a temperaturas por arriba de su  $T_g$ ; entre ellos se cuentan al poliisopreno (PI), hule natural, polibutadieno (PB), y hule estireno butadieno (SBR), éste último aumenta la ductilidad de los asfaltos.
- *Hules termoplásticos:* Son una mezcla química de un polímero termoplástico y un hule (de ahí su nombre) por ende poseen ambas propiedades anteriormente citadas. En este grupo se consideran a los copolímeros, es decir, polímero con dos o más monómeros arreglados en forma aleatoria, alternada o en bloque. Se ha encontrado que los copolímeros en bloque aportan mejores propiedades a los asfaltos que los copolímeros con distribución al azar, entre ellos se encuentran el copolímero estireno-butadieno (SB), estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-isopreno-estireno (SIS).



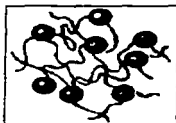
- **Termo fijos:** Son resinas polimerizadas, polímeros amorfos, con un alto contenido de entrecruzamientos (3D); son polímeros duros, insolubles y quebradizos, en esta clasificación se encuentran las resinas epóxicas y resinas fenólicas.
- **Sistemas mixtos.** Mezcla física de los anteriores tipos de polímeros.

En la Tabla a.2. se aprecian las características de los polímeros usados para modificar al asfalto.

En la actualidad, uno de los modificadores de asfalto más usado es el copolímero en bloque estireno-butadieno-estireno (SBS), ya sea en forma de "estrella" o lineal, aunque algunos autores han expresado que tiene limitaciones en cuanto a aspectos económicos y técnicos, tales como la disminución en la resistencia a la penetración, especialmente a altas temperaturas y su sensibilidad al envejecimiento térmico.



**Figura a.2-i:** Representación de un copolímero en bloque SBS a) "estrella", y b) lineal. Obtenida de Finaprene® SBS elastomers for roads, ATOFINA, (2000).



**Figura a.2-ii:** Interacciones del copolímero en bloque SBS. Zona de dominio de poliestireno (esferas 200-300 Å), zona de dominio de polibutadieno (líneas). Obtenida de Finaprene® SBS elastomers for roads, ATOFINA, (2000).

**Tabla a.2. Polímeros modificadores y propiedades.**

| POLÍMERO  | VENTAJAS  | DESVENTAJAS  | USOS   |
|---|---|--|--|
| Polietileno (PE)  | Alta resistencia a la temperatura. Resistencia al envejecimiento. Altos módulos. Bajo costo.  | Difícil de dispersar. Problemas de inestabilidad. Altos contenidos de polímero para obtener mejores propiedades. No se recupera elásticamente.   | Usos industriales.<br>Pocas aplicaciones en pavimentos.  |
| Polipropileno (PP)  | No hay un aumento considerable en la viscosidad aunque se requiere de altas cantidades de polímero. Alto R&B. Baja penetración. Aumenta el rango de plasticidad y mejora resistencia de la carga del asfalto.   | Problemas de separación. No hay mejora en propiedades elásticas o mecánicas. Baja resistencia a fracturas a bajas temperaturas.  | PP atáctico se usa como impermeabilizante de techos.<br>PP isotáctico no tiene aplicaciones comerciales. |
| Poliacetato de etileno-ácido (EVA)<br>Polimetacrilato de etilo (I.M.A)  | Compatibilidad sorprendente en algunos casos. Variación mínima de la viscosidad si lo comparamos con otros productos competitivos.<br>Térmicamente estable a temperaturas normales de mezclado y de manejo. Bajo costo, en comparación con los copolímeros en bloque.   | No hay mejoras en la recuperación elástica.  | Pavimentación e impermeabilización de techos.  |
| Policloruro de vinilo (PVC)   | Baja fractura con PVC.  | Funciona como relleno.   | No se aplica comercialmente.   |
| Copolímero en bloque de estireno-butadieno-estireno (SBS)<br>Copolímero en bloque de estireno-isopreno-estireno (SIS) | Mayor flexibilidad a bajas temperaturas. Mejor resistencia al flujo y a la deformación a altas temperaturas. Resistencia y muy buena elasticidad. Aumento a la resistencia de estado.<br>Aumento en la resistencia al envejecimiento. Mejor adhesividad asfalto-agregado. Buena estabilidad de la mezcla, cuando se usa en baja proporción. | Altos costos. Reducción a la resistencia a la penetración.<br>Alta viscosidad a temperaturas de servicio. Debido a la presencia de enlaces dobles, tiene menor resistencia al calor y a la oxidación que la de poli olefinas. Los asfaltos adecuados para mezclarse con el SBS necesitan un alto contenido amarrón y bajo contenido de asfaltenos. | Pavimentación y en impermeabilizante de techos.  |
| Hule de etileno, propileno y un dieno no conjugado (EPDM)   | Mayor capacidad de dispersión (debido a los grupos olefinicos laterales, con dobles enlaces y gran volumen) y mejor comportamiento elástico al compararlo con PE. Se requiere de grandes proporciones para apreciar las mejoras del desempeño.  | No es fácil la miscibilidad con el asfalto. En ocasiones es necesario inyección de aire para reducir la inestabilidad.   | Impermeabilizante de techos.   |
| Hule natural (PI)   | Mejor resistencia al acanalamiento. Mayor ductilidad. Mayor elasticidad y propiedades bajo cargas cíclicas.   | Sensible a la descomposición y absorción de oxígeno.<br>Demasiado peso molecular (baja compatibilidad). Por lo tanto, debe descomponerse parcialmente y homogeneizar mecánicamente.  | Pavimentación.   |
| Reciclaje de llantas de hule.   | Desechos de hule. Bajo costo de material. Mejoría a la resistencia de la fatiga. Mayor durabilidad usando capas más delgadas. Menor resistencia al estrizado.   | Menor resistencia física si se usa como extendedor.<br>Se requiere de altas temperaturas y tiempos largos para poder dispersarse. Produce un asfalto heterogéneo con el hule actuando como un relleno flexible principalmente.   | Pavimentación.   |
| Sistemas mixtos (la mayoría incluyen SBS o PE)  | Mejorías que no son posibles con un solo modificador.   | Problemas de compatibilidad e inestabilidad.   | Pavimentación.   |

[Becker y colaboradores (2000)].

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El asfalto modificado con SBS es considerado por algunos investigadores [Wloczyński y colaboradores (1997)] como un sistema multifásico: una *fase de asfalto*, cuya composición es diferente a la del asfalto solo original, y una fase de SBS hinchado con una parte de los constituyentes del asfalto que son compatibles con él, los cuales se identifican en general con los maltenos. Esta segunda fase está constituida por otras dos partes: el *poliestireno hinchado* y el *polibutadieno hinchado*. Por lo tanto es un sistema trifásico. Se pueden tener sistemas de dos fases: por ejemplo se puede producir un asfalto modificado “sin fase polimérica”, es decir, *bajo contenido de polímero*, en el cual la fase continua es el asfalto y la fase dispersa es el polímero, el polímero dispersado mejora las propiedades del asfalto tanto a bajas (el módulo de endurecimiento es menor que el de la matriz) como en altas temperaturas (el módulo de endurecimiento es mayor que el de la matriz). Este tipo de material se usa como pavimento. Un segundo tipo consiste en un sistema “sin asfalto”, es decir, *alto contenido de polímero*, en este caso la fase continua es el polímero y el asfalto es la parte dispersa, en estas condiciones se habla más bien de un adhesivo termoplástico y no de un asfalto modificado, y sus propiedades dependen del polímero principalmente, estos materiales se usan primordialmente como impermeabilizante de techos.

El comportamiento reológico de mezclas de asfalto-polímero es de gran interés ya que está muy relacionado con el desempeño del pavimento. Una pequeña cantidad de polímero puede cambiar drásticamente las propiedades reológicas del asfalto. Sin embargo, la adición del polímero aumenta la complejidad del asfalto debido a su alto peso molecular, además del surgimiento de problemas de compatibilidad ya que no es fácil la formación de un sistema “homogéneo”.

En resumen, las propiedades del asfalto modificado dependen principalmente de los siguientes factores:

- Características del polímero.
- Características del asfalto.
- Condiciones de mezclado.
- Compatibilidad del polímero con el asfalto.

### **3.3 COMPOSICIÓN DEL ASFALTO Y ASFALTO MODIFICADO.**

En párrafos anteriores se ha expuesto la necesidad que tenemos en México de contar con personal altamente calificado con conocimientos de asfalto modificado; uno de los campos de interés de este material compuesto es el modelamiento matemático de su comportamiento reológico, ya que esta herramienta permite la predicción de propiedades sin tener que realizar una gran cantidad de pruebas físicas. En una primera etapa es necesario sistematizar la información disponible para facilitar su estudio.

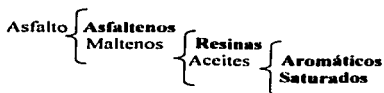
La sistematización de la información en el campo del asfalto solo se ha venido realizando con cierto éxito en EUA gracias a la Strategic Research Highway Program (SHRP); sin embargo, el estudio se ha enfocado hacia el estudio del asfalto solo. La falta de sistematización del asfalto modificado se debe a que el descubrimiento de las mejoras al añadir el polímero al asfalto es relativamente reciente (principios de los ochenta, [King y colaboradores]). La complejidad en su estudio, como se verá más adelante, se puede considerar como otra razón por lo que aún se trabaja arduamente en este campo.

En conclusión, si se desea preparar profesionistas en el campo del asfalto modificado es lógico y muy deseable contar con una herramienta que sistematice la información relacionada con los modelos reológicos matemáticos que facilite su aprendizaje.

El asfalto es una mezcla compleja que varía bastante en su composición; en esta mezcla se tiene tanto hidrocarburos saturados no polares como sistemas de anillos aromáticos condensados muy polares. En general, la mayoría de los asfaltos contienen 79-88 % en peso de C, 7-13 % en peso de H, desde trazas-8 % en peso de S, 2-8 % en peso de O, desde trazas hasta 3 % en peso de N y trazas metálicas tales como hierro (Fe), níquel (Ni), vanadio (V), calcio (Ca), titanio (Ti), magnesio (Mg), sodio (Na), cobalto (Co), cobre (Cu), estaño (Sn) y zinc (Zn). La proporción en la que aparecen los distintos átomos contribuyen a las diferencias físicas entre los diferentes asfaltos debido a que imparten funcionalidad y polaridad a las moléculas [Tabla a.3-i, Tabla a.3-ii]; su

naturaleza depende de las zonas geográficas de obtención del petróleo. Debido a este gran número de constituyentes y a las interacciones moleculares que se dan entre ellos, no se ha logrado una separación completa de los compuestos que lo conforman. Corbett (1968) propuso fraccionar al asfalto en familias, tomando como base las diferencias en polaridad. Así el asfalto se puede separar en cuatro fracciones: la primera son los asfaltenos, los cuales se separan por precipitación con n-heptano; las resinas, aromáticos y saturados son las otras tres especies químicas que se pueden separar por cromatografía de capa fina utilizando para ello disolventes de diferente polaridad y aromaticidad tales como mezclas de tolueno/metanol 50/50, tolueno y n-heptano; a este conjunto se les conocen como los maltenos.

En resumen, el asfalto se puede considerar como una mezcla conformada de la siguiente forma, [Attané y colaboradores (1984), Stasna y Zanzotto (1999)]:



*Asfaltenos:* Son el grupo de componentes insolubles en n-heptano, se aprecian como sólido negro. Esta parte contiene también una cantidad considerable de trazas de azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N), vanadio (V), níquel (Ni) y hierro (Fe). En ocasiones se les describe como multipolímeros [Zanzotto y colaboradores (2000)], i.e. sustancias policondensadas con diferentes bloques repetitivos, asociados por interacciones inter e intramoleculares. Los asfaltenos forman aglomeraciones, razón por la cual aparentan un mayor peso molecular.

*Resinas:* Son el grupo de componentes solubles en n-heptano. Están constituidas por compuestos aromáticos polares. El peso molecular es alrededor de 1,500 (800-2,000). Esta parte contiene también trazas de azufre (S) y nitrógeno (N).

*Aceites:* Son el grupo de componentes solubles en n-heptano. Están constituidos por cadenas saturadas (*saturados*) lineales, ramificadas o cíclicas, y *aromáticos*. El peso molecular varía entre 240 a 1,000.

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Las proporciones entre los distintos componentes determinan el carácter físico-químico del asfalto, así como su comportamiento con los diferentes tipos de polímeros modificadores. Por ejemplo, se considera que los asfaltenos son responsables de la fuerza y dureza; las resinas son responsables de la adhesión y ductilidad; y los aceites son responsables de la viscosidad y fluidez. A su vez, el contenido de asfalteno determina la estabilidad del asfalto; a bajos contenidos de asfaltenos (< 20%) se tiene una mezcla homogénea, cualidad deseada cuando se almacena el asfalto.

En general se considera que los asfaltos son un sistema miscelar [Zanzotto y colaboradores (2000)], ver Figura a.3-*i*, en el cual el asfalteno está rodeado por resinas en un medio de maltenos [Brulé y colaboradores (1994), Stastna & Zanzotto (1999), Leseur y colaboradores (1996), Wloczyński y colaboradores (1997)].

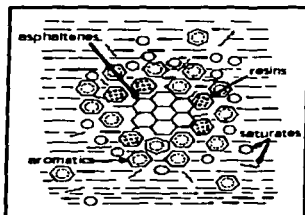


Figura a.3-*i*: Modelo del sistema miscelar del asfalto. Se puede observar que los asfaltenos están peptizados por resinas en un medio de maltenos. Obtenida de Finaprene® SBS elastomers for roads, ATOPINA, (2000).

Tabla a.3-*i*. Análisis de Asfalto.

| Componente  | Muestra de EUA | Muestra Mexicana |
|-------------|----------------|------------------|
| Carbón %    | 85.78          | 83.77            |
| Hidrógeno % | 10.19          | 9.91             |
| Nitrógeno % | 0.26           | 0.28             |
| Azufre %    | 3.41           | 5.25             |
| Oxígeno %   | 0.36           | 0.77             |
| Vanadio ppm | 7              | 180              |
| Níquel ppm  | 0.4            | 22               |

[Kirk-Othmer (1984)]

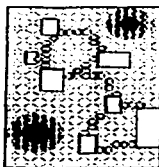
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Tabla a.3-ii. Composición genérica (% en peso) de las familias que conforman a los asfaltos de distintos orígenes.**

| Origen                 | Asfaltenos | Saturados | aromáticos | resinas |
|------------------------|------------|-----------|------------|---------|
| Francia <sup>1</sup>   | 7.5        | 7.5       | 62         | 23      |
| Canadá <sup>2</sup>    | 13.5       | 14.5      | 34.0       | 37.2    |
| México <sup>3</sup>    | 11.7       | 10.4      | 64.8       | 13.1    |
| Venezuela <sup>3</sup> | 13.3       | 13.0      | 56.4       | 17.3    |

<sup>1</sup> Whoczysiak y colaboradores (1997). <sup>2</sup> Stasina & Zanzotto (1999). <sup>3</sup> Xu & Isaacson (1997)

Como conclusión, al adicionar o mezclar el asfalto con otro material (por ejemplo, un SBS), se obtiene una mezcla más compleja que el asfalto solo, no solo porque se tiene un componente más, sino además por la interacción que puede ocurrir entre los diferentes componentes del asfalto y el material en cuestión. Ver Figura a.3-ii.

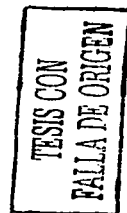


**Figura a.3-ii:** Representación de la interacción de la mezcla asfalto-SBS. Los rectángulos indican zonas de dominio de poliestireno y los pequeños círculos blancos las zonas de dominio de polibutadieno. Los círculos negros representan los agregados de asfaltenos. Los aceites que conforman al asfalto hincharán la fase de poliestireno, teniendo como efecto una simulación de una mayor concentración de poliestireno, el volumen del polímero aumenta hasta 9 veces al mezclarse con el asfalto. Obtenida de Zanzotto y colaboradores, (2000).

Como se mencionó anteriormente, el deterioro de los pavimentos de asfalto solo producido por el tráfico, las condiciones climáticas y la variación de la composición de petróleo crudo, ha dado como resultado una búsqueda de modificadores de asfalto. Estos son materiales que se pueden añadir al asfalto para mejorar las propiedades exhibidas por el asfalto-solo.

Algunas de las principales razones, [Becker y colaboradores (2000)], por las que se modifican con polímeros se pueden resumir de la siguiente forma:

- Para obtener mezclas más suaves a temperaturas de servicio bajas y reducir la fractura o fisuramiento térmico por contracción a bajas temperaturas.



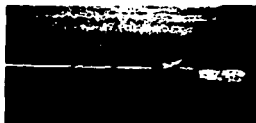
Cuando un pavimento se enfría rápidamente se contrae, ya sea en un solo evento climático o por la acumulación de ellos, los esfuerzos internos causan fracturas perpendiculares al flujo vehicular [ver Figura a.3-iii].

- Para reducir los daños por humedad. La humedad penetra al pavimento (e.g. por medio de las fracturas) y puede romper el enlace entre el asfalto y el sólido (granito), causando que el pavimento se desintegre [ver Figura a.3-iv].
- Para obtener mezclas más resistentes a altas temperaturas y reducir el acanalamiento. El acanalamiento son depresiones permanentes en la trayectoria de las llantas, una de las causas es la sensibilidad del asfalto a la temperatura. Son comunes en zonas donde se frena y se detiene el tráfico, e.g. un tope al final de una bajada [ver Figura a.3-v].
  - Para reducir la viscosidad a temperaturas de servicio.
  - Para mejorar la resistencia a la abrasión de las mezclas.
  - Para mejorar la resistencia a la fatiga de las mezclas. Fatiga es el decaimiento de las propiedades mecánicas después de que se ve expuesto el material a aplicación de esfuerzos repetitivos. Una consecuencia de la fatiga es la fractura o fisuramiento longitudinal, generalmente siguiendo la trayectoria de las llantas. [ver Figura a.3-vi].
  - Para mejorar la resistencia a la oxidación y el envejecimiento; esto se refleja en la escasa adherencia del cemento asfáltico al material pétreo. Cuando partículas sólidas sueltas (agregado e.g. granito) se “deshilan o deshacen” de la superficie o bordes del pavimento causando depresiones las cuales se pueden ver afectadas por la humedad. Este problema surge como causa del envejecimiento del asfalto, o no hay un buen enlace entre el asfalto y las partículas sólidas o agregados, entre otros [ver Figura a.3-vii].
  - Para aumentar la estabilidad en el almacenamiento. Al ser compatibles los modificadores con el asfalto, se obtiene una mezcla homogénea la cual es más estable durante el almacenamiento [ver Figura a.3-viii].
  - Para reducir los costos de mantenimiento de los pavimentos.
  - Para reducir el espesor de los pavimentos.





**Figura a.3-iii:**  
Fractura



**Figura a.3-iv:**  
Daño por humedad



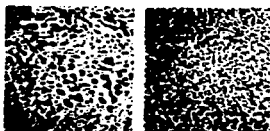
**Figura a.3-v:**  
Acanalamiento



**Figura a.3-vi:**  
Fatiga



**Figura a.3-vii:**  
Desprendimiento de granito



**Figura a.3-viii:** Estabilidad en el almacenamiento.  
Microfotografías de AM.  
La parte blanca es el polímero, la negra es el asfalto.  
Se observa una red continua, es compatible el SB  
o SBS con el asfalto.  
Tienen una estructura estable que no se separa  
al almacenarse, por lo tanto adoptan las propiedades  
elásticas del polímero.



Microfotografías de asfalto.  
Parte blanca: masticos, parte negra: asfaltenos.  
Se observa la carencia de redes,  
por lo que se separan al almacenarse,  
carecen de las propiedades mejoradas que tiene  
el AM.

Todas las figuras fueron obtenidas de Koch pavement solutions (2002).

Para ejemplificar el beneficio del uso de asfalto modificado, a continuación se presenta la comparación del espesor entre una carpeta de asfalto solo y otra con asfalto modificado: en un sistema típico de asfalto solo el espesor de la carpeta es en promedio 10 cm., mientras que un sistema con asfalto modificado se obtiene una microsuperficie de entre 10 a 30 mm. [Asphalt Institute (2002), ATOFINA (2000)]. También se

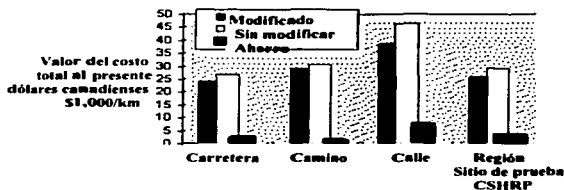
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

presenta una gráfica que compara los tiempos de vida de servicio entre el asfalto solo y modificado [ver Figura a.3-ix.].



**Figura a.3-ix:** Comparación del tiempo de vida de servicio del asfalto solo y AM en el estado de Carolina del Norte, EUA. Obtenida de Koch pavement solutions (2002).

Basándose en reportes de la compañía Koch de los costos del AM con Stylink (copolímero SB), a pesar que en promedio el costo inicial es 16% superior al asfalto solo, el tiempo de vida de servicio del AM aumenta un 25%. Es decir, se recupera el gasto "extra" inicial dentro de los primeros años de vida de servicio del AM, es conveniente resaltar que la prolongación del tiempo es tal que tiene un impacto favorable para el constructor, ya que éste ahorra una considerable cantidad de dinero a largo plazo. Como se puede observar en una investigación que compara la duración entre secciones pavimentadas con asfalto solo y modificado en Canadá [Figura a.3-x].



**Figura a.3-x:** Ahorro \$/km al usar AM en distintos tramos. Obtenida de Koch pavement solutions (2002).

En conclusión, el asfalto modificado es una mezcla de asfalto solo con un modificador, mediante el cual se procura mejorar las propiedades del primero.

### **3.4 PRUEBAS DE CARACTERIZACIÓN**

Los asfaltos modificados en general, se preparan mezclando el asfalto y el modificador en condiciones de alta temperatura 180 °C y bajo una constante agitación de 800 rpm. El tiempo de mezclado depende de la compatibilidad que tengan dichos componentes y de la cantidad relativa de ellos. Posteriormente se añade el polímero ya sea en forma de polvo o pastillas, y se mezcla por alrededor de 50 minutos después de la adición del polímero.

En 1903 se formó el Comité en Materiales de Caminos y Pavimentos de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales (ASTM por sus siglas en inglés) y en el seno de esta institución se han desarrollado métodos de prueba y especificaciones para materiales, entre ellos el asfalto para uso en carreteras (ASTM D3381). En 1911 ASTM adoptó los métodos de pruebas para volatilización y penetración desarrolladas por la Oficina de Caminos Públicos. Posteriormente, durante los años 1920, se publicaron los primeros métodos de especificación estándar con carácter nacional en Estados Unidos de América relacionados con los asfaltos, éstos son propuestos por las siguientes asociaciones: 1) La Asociación Americana de Oficiales de Carreteras Estatales (American Association of State Highway Transportation Officials, ASSHTO), y 2) La Sociedad Americana de Pruebas y Materiales (American Society of Tests and materials, ASTM). Algunas de las pruebas se muestran en la Tabla *a.4-i*.

**Tabla a.4-7. Propiedades y pruebas aplicadas para la medición del asfalto solo o modificado.**

| Propiedad                      | Examen   |
|--------------------------------|--|
| Seguridad                      | Punto de inflamación.  |
| Pureza                         | Solubilidad (ASTM D 2042-81), contenido de agua, cenizas.  |
| Composición                    | Composición (ASTM D 4124-86), Asfalto insoluble en parafrina de nafta (AASHITO T46) o n-heptano (ASTM D3279), destilación (ASTM D402), contenido de cera (BIS 10512-83).   |
| Durabilidad                    | Horno de capa fina (ASTM D1754), aclimatación (ASTM D529).   |
| Densidad o gravedad específica | Gravedad específica (ASTM D70).  |
| Propiedades especiales         | Enlace o adhesión (ASTM D1191), compatibilidad (ASTM D1370), estabilidad de almacenamiento (Marshall ASTM D 1159-82).  |
| Propiedades reológicas         | Penetración (ASTM D5-86, ASSHTO T49), viscosidad (ASSHTO T201), punto de suavidad (ASTM D 36-76, ASSHTO T53), ductilidad (ASTM D 113-86, ASSHTO T51), módulo cortante $G^*/\sin\delta$ (ASSHTO TP5), tensión directa (ASSHTO TP3), dureza de creep (ASSHTO TP1). |

*[Encyclopedia of polymer science and engineering (1990)]*

En 1987 surge, en Estados Unidos de América, el Programa Estratégico de Investigación de Carreteras (Strategic Research Highway Program, SHRP). Proyecto con una inversión de \$150 millones de USD con el objeto de mejorar el desempeño de las carreteras. Una de las investigaciones que se realizaron es el desarrollo de varias pruebas para evaluar al asfalto solo o modificado, aunque cabe resaltar que la investigación se centró un poco más en el asfalto solo. Se trabajó además en una especificación general de los asfaltos solos o modificados en relación a su desempeño en condiciones de susceptibilidad a la temperatura alta y/o a temperaturas bajas. Es decir, la especificación de los asfaltos solos o modificados está relacionada con el objetivo que se requiere del desempeño en determinadas regiones climáticas, [ver Tabla a.4-7].

Las especificaciones federales estipulan que solo son aceptados los asfaltos para un uso si las mediciones de propiedades son satisfactorias. Las especificaciones de ASSHTO indican el uso de cada grado de asfalto en función del tipo de camino, clima y tráfico. El grado de asfalto, determina el rango de temperaturas a las cuales el asfalto se puede exponer, es decir, la sensibilidad del asfalto a la temperatura. Para caracterizar el

Tabla a.4-ii. Especificaciones "Grado de desempeño" (PG) sugerido por la SHRP.

| GRADO DE DESEMPEÑO   | PG 46-  |     |     | PG 52- |     |     |     |     |     | PG 58- |     |     |     | PG 64- |     |     |     |     |     |     |     |
|--|---------|-----|-----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
|  | 34      | 40  | 46  | 10     | 16  | 22  | 28  | 34  | 40  | 46     | 16  | 22  | 28  | 34     | 40  | 10  | 16  | 22  | 28  | 34  | 40  |
| Promedio de 7 días de diseño<br>T máxima del pavimento, °C   | < 46    |     |     | < 52   |     |     |     |     |     | < 58   |     |     |     | < 64   |     |     |     |     |     |     |     |
| Temperatura de diseño<br>mínima de pavimento, °C   | >34     | >40 | >46 | >10    | >16 | >22 | >28 | >34 | >40 | >46    | >16 | >22 | >28 | >34    | >40 | >10 | >16 | >22 | >28 | >34 | >40 |
| <b>ASFALTO ORIGINAL</b>  |         |     |     |        |     |     |     |     |     |        |     |     |     |        |     |     |     |     |     |     |     |
| Temperatura de inflamación,<br>F48; mínima, °C   | 230     |     |     |        |     |     |     |     |     |        |     |     |     |        |     |     |     |     |     |     |     |
| Viscosidad ASTM D4402:<br>Máximo, 3 Pa s, Temperatura<br>de ensayo, °C   | 135     |     |     |        |     |     |     |     |     |        |     |     |     |        |     |     |     |     |     |     |     |
| Módulo complejo dinámico<br>constante, TP3; G <sup>2</sup> /sin,<br>mínimo, 1.0 kPa, Temperatura<br>de ensayo a 10 rad/s, °C | 46      |     |     | 52     |     |     |     |     |     | 58     |     |     |     | 64     |     |     |     |     |     |     |     |
| <b>ENSAYO EN PELÍCULA FINA RODATIVA (AASHTO T-240; ASTM D 2872)</b>  |         |     |     |        |     |     |     |     |     |        |     |     |     |        |     |     |     |     |     |     |     |
| Pérdida de masa, máximo,<br>por ciento,  | 1.00    |     |     |        |     |     |     |     |     |        |     |     |     |        |     |     |     |     |     |     |     |
| Módulo dinámico constante,<br>TP3; G <sup>2</sup> /sin, mínimo, 2.20<br>kPa, Temperatura de ensayo a<br>10 rad/s, °C         | 46      |     |     | 52     |     |     |     |     |     | 58     |     |     |     | 64     |     |     |     |     |     |     |     |
| <b>ENVEJECIMIENTO ACCELERADO CON AIRE A PRESIÓN (PAV SHRP B-405)</b>   |         |     |     |        |     |     |     |     |     |        |     |     |     |        |     |     |     |     |     |     |     |
| Temperatura de<br>envejecimiento, °C   | 90      |     |     | 90     |     |     |     |     |     | 100    |     |     |     | 100    |     |     |     |     |     |     |     |
| Módulo complejo dinámico<br>constante, TP3; G <sup>2</sup> /sin,<br>mínimo, 1.0 kPa, Temperatura<br>de ensayo a 10 rad/s, °C | 10      | 7   | 4   | 25     | 22  | 19  | 16  | 13  | 10  | 7      | 25  | 22  | 19  | 16     | 13  | 31  | 28  | 25  | 22  | 19  | 16  |
| Endurecimiento físico  | Reparte |     |     |        |     |     |     |     |     |        |     |     |     |        |     |     |     |     |     |     |     |
| Dureza de creep, TPI-S,<br>máximo, 300 MPa, valor de m,<br>mínimo, 0.300, Temperatura<br>de ensayo a 60 s, °C                | -24     | -30 | -36 | 0      | -6  | -12 | -18 | -24 | -30 | -36    | -6  | -12 | -18 | -24    | -30 | 0   | -6  | -12 | -18 | -24 | -30 |
| Deformación a ruptura, TP3:<br>mínimo, 1.0 %; Temperatura<br>de ensayo a 1.0 mm/min, °C                                      | -24     | -30 | -36 | 0      | -6  | -12 | -18 | -24 | -30 | -36    | -6  | -12 | -18 | -24    | -30 | 0   | -6  | -12 | -18 | -24 | -30 |

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**Tabla A-II. Especificaciones "Grado de desempeño" (PG) sugerido por la SHRP. (continuación)**

| GRADO DE DESEMPEÑO   | PG 70-    |     |     |     |     |     | PG 76-    |     |     |     |     |     | PG 82-    |     |     |     |  |  |
|--|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|-----|-----|-----------|-----|-----|-----|--|--|
|  | 10        | 16  | 22  | 28  | 34  | 40  | 10        | 16  | 22  | 28  | 34  | 10  | 16        | 22  | 28  | 34  |  |  |
| Promedio de 7 días de diseño<br>T máxima del pavimento, °C   | <70       |     |     |     |     |     | <76       |     |     |     |     |     | <82       |     |     |     |  |  |
| Temperatura de diseño<br>mínima de pavimento, °C   | >10       | >16 | >22 | >28 | >34 | >40 | >10       | >16 | >22 | >28 | >34 | >10 | >16       | >22 | >28 | >34 |  |  |
| <b>ASfalto ORIGINAL</b>  |           |     |     |     |     |     |           |     |     |     |     |     |           |     |     |     |  |  |
| Temperatura de inflamación,<br>T48: mínima, °C   |           |     |     |     |     |     | 230       |     |     |     |     |     |           |     |     |     |  |  |
| Viscosidad, ASTM D4402:<br>Máximo, 3 Pa s, Temperatura<br>de ensayo, °C  |           |     |     |     |     |     | 135       |     |     |     |     |     |           |     |     |     |  |  |
| Módulo complejo dinámico<br>cortante, TP5: G°/sín,<br>mínimo, 1.0kPa, Temperatura<br>de ensayo a 10 rad/s, °C    | 70        |     |     |     |     |     | 76        |     |     |     |     |     | 82        |     |     |     |  |  |
| <b>ENSAYO EN PELÍCULA FINA RODATIVA (ASHTO T-200; ASTM D 2872)</b>   |           |     |     |     |     |     |           |     |     |     |     |     |           |     |     |     |  |  |
| Pérdida de masa, máxima,<br>por ciento   |           |     |     |     |     |     | 1.00      |     |     |     |     |     |           |     |     |     |  |  |
| Módulo dinámico cortante,<br>TP5: G°/sín, mínimo, 2.20<br>kPa, Temperatura de ensayo a<br>10 rad/s, °C           | 70        |     |     |     |     |     | 76        |     |     |     |     |     | 82        |     |     |     |  |  |
| <b>ENVEJECIMIENTO ACCELERADO CON AIRE A PRESIÓN (PAV SHRP B-005)</b>   |           |     |     |     |     |     |           |     |     |     |     |     |           |     |     |     |  |  |
| Temperatura de<br>envejecimiento, °C   | 100 (110) |     |     |     |     |     | 100 (110) |     |     |     |     |     | 100 (110) |     |     |     |  |  |
| Módulo complejo dinámico<br>cortante, TP5: G°/sín,<br>mínimo, 1.0kPa, Temperatura<br>de ensayo a 10 rad/s, °C    | 34        | 31  | 28  | 25  | 22  | 19  | 37        | 34  | 31  | 28  | 25  | 40  | 37        | 34  | 31  | 28  |  |  |
| Indurecimiento físico  | Reporte   |     |     |     |     |     |           |     |     |     |     |     |           |     |     |     |  |  |
| Dureza de creep, TP1-S,<br>máximo, 300 MPa, valor de $m$ ,<br>mínimo, 0.300, Temperatura<br>de ensayo a 60 s, °C | 0         | -6  | -12 | -18 | -24 | -30 | 0         | -6  | -12 | -18 | -24 | 0   | -6        | -12 | -18 | -24 |  |  |
| Deformación a ruptura, TP3:<br>mínimo, 1.0 %, Temperatura<br>de ensayo a 1.0 mm/mín, °C                          | 0         | -6  | -12 | -18 | -24 | -30 | 0         | -6  | -12 | -18 | -24 | 0   | -6        | -12 | -18 | -24 |  |  |

[Manriquez y colaboradores (1996), SHRP (1994)]

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

rango de temperatura de diseño del pavimento se definen las temperaturas máxima y la temperatura mínima a las que va a estar sometido el asfalto durante 7 días; la forma de representarlo es PG 46-34, grado de desempeño (PG por sus siglas en inglés), esto significa que la temperatura promedio de 7 días es máxima 46°C y la temperatura mínima es de -34°C, sin embargo, en ocasiones simplemente se describe como PG 46-, es decir, temperaturas menores a 46°C.

Las propiedades del asfalto que mejoran notablemente al modificarlo con elastómeros son: resistencia a la tensión, recuperación elástica, propiedades de cohesión y adherencia y la habilidad de absorber el ruido [ATOFINA] todas ellas en un rango de temperaturas mayor que el que exhibe el asfalto solo. Para determinar el impacto que tiene el modificador polimérico en las propiedades, los asfaltos solos y modificados se evalúan mediante una serie de pruebas, las más comunes se presentan a continuación en la Tabla a.4-iii.

**Tabla a.4-iii. Pruebas aplicadas más comunes para medir el impacto del modificador polimérico.**

| Propiedad  | ASTM                | ASSHTO   |
|--|---------------------|--|
| Viscosidad (Consistencia del asfalto)  |                     | T 201, T 202   |
| Penetración (Susceptibilidad a bajas temperaturas)                                   | D 5-75              | T 49   |
| T. ablandamiento   | D 36-76             | T 53   |
| Resistencia a la tensión   | D 412, D 638, D 882 |  |
| Densidad   | D 70                |  |
| Envejecimiento   | D 2782-80           |  |
| Ductilidad (Compatibilidad interna del asfalto)                                      | D 113-79            | T 51   |
| Precipitación de asfaltos en n-heptano   | D 3279-90           |  |
| Fatiga (Resistencia del asfalto)   | D 4123              |  |
| Solubilidad  | D 2042-81           |  |
| <b>Otros</b>   |                     |  |
| Temperatura de Fraass (Fragilidad a bajas temperaturas)                              |                     | IP 80/53   |
| Recuperación elástica  | Método estándar     | Belga, 150 A-169-86/04001<br>Add. Nr 3                             |
| Análisis de componentes del asfalto, SARA (saturados, aromáticos, resinas, asfaltos) |                     | Centro de investigación de ATOFINA:<br>PT-LAB-III-5003             |
| Acarafamiento (examen de paso de llanta)   |                     | Laboratorio Berkshire de investigación de caminos<br>L.F 50 Tomo 2 |

[Finaprene ® SBS elastomers for roads, ATOFINA, 2000; Terrel (1992)]

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

A continuación se presenta una breve descripción de algunas de las pruebas más usadas para caracterizar al asfalto:

Penetración.

Es una prueba diseñada para medir la consistencia (medida empírica de la resistencia de un fluido a una deformación continua aplicada por un esfuerzo cortante) del asfalto (solo o modificado) al determinar la distancia en décimas de milímetro que una aguja estándar penetra al asfalto de manera vertical bajo condiciones de carga ( $100 \pm 0.05\text{g}$ ), tiempo ( $5 \pm 0.1\text{s}$ ) y temperatura ( $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ). Se ha procurado relacionar estas propiedades con la estructura inherente del asfalto empíricamente, la consistencia está en función de la composición del asfalto. Si se mide la penetración a lo largo de un rango de temperaturas, se puede conocer la susceptibilidad del asfalto (solo o modificado) a la temperatura:

$$\text{Log } P = (PTS) T + k \quad (\text{a.1})$$

Donde  $P$  es la penetración a la temperatura  $T$ ,  $PTS$  es la susceptibilidad o sensibilidad a la temperatura y  $k$  es una constante. Con base en este criterio, se dice que el tipo de asfalto 100/200 es aquel que tiene su índice de penetración entre 100 y 200 décimas de milímetro.

Se definió como índice de penetración (PI) a la temperatura a la cual la susceptibilidad a la temperatura del asfalto (solo o modificado) se puede suponer como cero

$$PI = \frac{20(1 - 25 PTS)}{(1 + 50 PTS)} \quad (\text{a.2})$$

El valor de  $PTS$  se puede conocer realizando mediciones a dos temperaturas,  $T_1 = 25^\circ\text{C}$  y  $T_2 = T$  ablandamiento:

$$PTS = \frac{\log(\text{penetración a } 25^\circ\text{C, } 100 \text{ g, } 5 \text{ s}) - \log(800)}{25^\circ\text{C} - (T \text{ ablandamiento, } ^\circ\text{C})} \quad (\text{a.3})$$



Un valor típico del índice de penetración para asfalto para pavimento se encuentra entre -2 a 2. El PI es un valor con el cual se puede identificar a un asfalto (solo o modificado); es más bien una forma de clasificar al asfalto en vez de ser una prueba de calidad.

#### Temperatura de ablandamiento

Es un método para determinar el punto de ablandamiento de un material termoplástico. La muestra del asfalto (solo o modificado) se amolda en un anillo de metal con un diámetro interno de 15.875 mm por 2.38 mm de ancho por 6.35mm de profundidad. Este anillo se coloca encima de un plato metálico bajo un baño caliente, y se coloca en medio del material un balín de acero de 9.5 mm de diámetro y 3.5 gramos. Se le conoce como temperatura de ablandamiento a la temperatura a la cual el balín penetra la muestra y toca la parte inferior del plato.

#### Punto de ruptura Fraass

Este método determina la temperatura bajo la cual el asfalto (solo o modificado) tiende a romperse en vez de fluir cuando está siendo sometido a un esfuerzo. El punto de ruptura de Fraass es la temperatura a la cual aparece la primera fractura en una capa fina del asfalto el cual se somete a un esfuerzo mientras se enfría a una rapidez de 1°C/min. Los asfaltos (solos o modificados) con bajos puntos de Fraass, se consideran apropiados para resistir climas fríos.

Como conclusión, la caracterización termo-mecánica de los asfaltos está basada en pruebas empíricas (penetración, Fraass, ablandamiento), los valores son difíciles de relacionar lógicamente al comportamiento del asfalto en el campo, por lo tanto se requiere del uso de pruebas que permitan esta relación. Desde la perspectiva de la ingeniería de materiales actual, se debe conocer el comportamiento esfuerzo-deformación del asfalto (modificado o no), para predecir su desempeño; de ahí la importancia del estudio reológico de los asfaltos.

Debido a su comportamiento, no cabe duda que los asfaltos son materiales visco-elásticos, es decir, su comportamiento es intermedio entre la ley de Hooke (el esfuerzo,

$\sigma$ , es directamente proporcional a la deformación,  $\gamma$ , característico de los sólidos) y la ley de Newton (característica de los fluidos, el esfuerzo,  $\sigma$ , es directamente proporcional a la rapidez de deformación,  $\dot{\gamma}$ ). Pero además, su comportamiento también depende del tiempo y temperatura de prueba, por lo tanto se debe caracterizar mediante métodos que consideren tanto la temperatura,  $T$ , como el tiempo,  $t$ . Para caracterizar un material viscoelástico se realiza por medio de sus funciones materiales dinámicas.

En condiciones normales de campo, el asfalto como pavimento está sometido a pequeñas deformaciones, su estructura permanece imperturbable o sin cambios significantes. En este caso la relación entre el esfuerzo y la deformación se expresa por ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes; por lo anterior se puede considerar como un material viscoelástico lineal y permite el uso de la teoría lineal. Es por esta razón que se procura que los experimentos que se hacen para estudiarlo correspondan a las condiciones donde su comportamiento viscoelástico es lineal. Experimentalmente, se comprueba que este objetivo se alcanza cuando:

- Las funciones viscoelásticas son independientes de la magnitud del esfuerzo o deformación aplicados. Por ejemplo, se realizan las gráficas del módulo cortante ( $G^*$ ) versus porcentaje de deformación cortante ( $\% \gamma$ ), se recorre el "espectro" de deformaciones. Se considera que se encuentra el experimento en el régimen lineal cuando el valor de  $G^*$  es independiente de la deformación, en general se acepta un valor de que  $G^* = 0.95 G_0^*$ . Ver Figura a.4-viii.

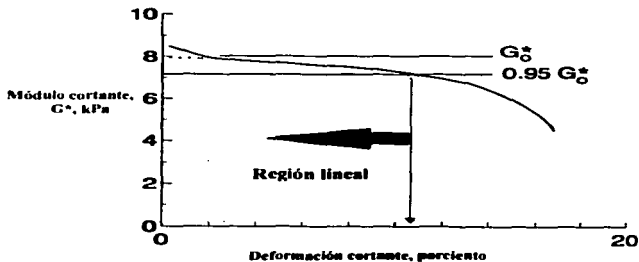


Figura a.4-ii: Comprobación de la linealidad, obtenida de SHRP, vol 4 (1994)

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Al realizar las pruebas de caracterización del asfalto solo o modificado, se pueden mantener constantes:

- 1.1 *Esfuerzo* ( $\sigma$ ), para estudiar la deformación ( $\gamma$ ) que sufre el material. [Fig a.4-ii].
- 1.2 *Deformación* ( $\gamma$ ), determinando el esfuerzo ( $\sigma$ ) necesario [Fig a.4-iii].

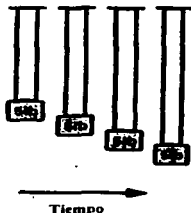


Figura a.4-II. Representación gráfica de esfuerzo constante

Figuras obtenidas de <http://www.plmsc.psu.edu/~www/matsc259/notes.html> (2002)

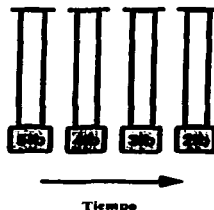


Figura a.4-III. Representación gráfica de deformación constante

Para determinar el comportamiento del asfalto solo o modificado se pueden aplicar, ya sea la deformación o el esfuerzo, de la siguiente forma:

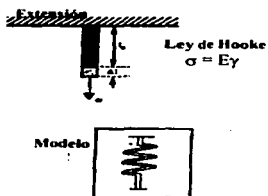
- 2.1 *Estática*, en la cual se aplica una perturbación en "escalón" del esfuerzo (o deformación), y se observa la deformación (o esfuerzo) a lo largo del tiempo. Se considera que el esfuerzo o deformación se aplica instantáneamente, es decir que el tiempo requerido para que la señal de entrada alcance su valor máximo es corto en comparación del tiempo que se requiere para medir el último dato de salida variable.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

2.2 *Dinámica*, prueba en la cual se aplica una perturbación “armónica” del esfuerzo (o deformación), y se observa la deformación (o esfuerzo) a lo largo del tiempo. La prueba dinámica que se usa para caracterizar al asfalto solo o modificado es:

2.2.1 Oscilatorio, en este tipo de experimento el instrumento oscila, y desde el punto de vista lagrangiano y euleriano el flujo es inestable. Este tipo de prueba es muy usada debido a que se pueden cubrir un rango de frecuencias (o tiempos) de varias décadas.

Para determinar los parámetros característicos del asfalto solo o modificado usado como pavimento (Los flujos extensionales o uniaxiales son usados para caracterizar el asfalto como impermeabilizante [Fig a.4-iv]) se usan los flujos:



**Figura a.4-iv.** Representación de las pruebas extensionales y la ley que rige este tipo de pruebas. Obtenida de <http://www.plmsec.psu.edu/~www/misc259/notes.html> (2002)

3. *Cortante*, usado para asfaltos como pavimentos. [Fig a.4-v] y [Fig a.4-vj].

Para caracterizar al asfalto solo o modificado se sugiere el uso de la prueba a flujo cortante dinámico.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

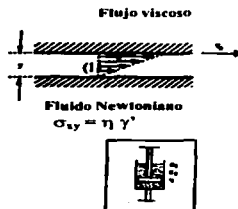
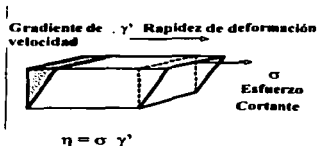


Figura a.4-v: Representación de flujo cortante

Figura a.4-v': Representación del modelo

Figuras obtenidas de <http://www.plmsec.psu.edu/~www/matsec259/notes.html> (2002)

**3.1 Flujo cortante dinámico.** En los experimentos cortantes dinámicos, la muestra entre dos platos se ve bajo un flujo cortante oscilante o sinusoidal con una pequeña amplitud. Un plato rota en una manera oscilante, con frecuencia  $\omega$  y una pequeña amplitud  $\gamma_0$ , el otro plato se mantiene fijo. La deformación ( $\gamma$ ) y la rapidez ( $\gamma'$ ) de deformación están dadas por:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (\text{a.5})$$

$$\gamma' = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (\text{a.5}')$$

El esfuerzo es la suma del componente en fase y el componente fuera de fase.

$$\sigma(t) = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (\text{a.6})$$

A  $G'$  se le conoce como el módulo de almacenamiento o elástico, el cual es una medida de la energía almacenada del fluido, o término en fase a la deformación. A  $G''$  se le conoce como el módulo de relajación o viscoso, el cual es una medida de la energía desipada o pérdida del fluido, o término desfasado a la deformación.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El módulo viscoso  $G''$  está relacionado con las deformaciones permanentes a altas temperaturas, además indica la resistencia que tendrá el asfalto a fracturas asociadas a la fatiga.

Otra notación alternativa es expresar en términos de las viscosidades dinámicas:  $\eta'$  y  $\eta''$ .

$$\sigma(t) = \eta'' \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) + \eta' \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t) \quad (\text{a.6}')$$

Ahora si expresamos el esfuerzo ( $\sigma$ ) de manera sinusoidal

$$\sigma = \sigma^0 \sin(\omega t + \delta) = \sigma^0 \cos(\delta) \sin(\omega t) + \sigma^0 \sin(\delta) \cos(\omega t) \quad (\text{a.7})$$

Igualando esta ecuación con la anterior (a.6), se llega a:

$$G' = (\sigma^0 / \dot{\gamma}^0) \cos(\delta) \quad (\text{a.8})$$

$$G'' = (\sigma^0 / \dot{\gamma}^0) \sin(\delta) \quad (\text{a.9})$$

$$G'' / G' = \tan(\delta) \quad (\text{a.10})$$

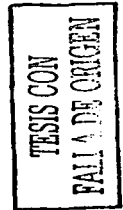
$\delta$  es el ángulo o módulo de fase o pérdida, indica el desfaseamiento entre la deformación ( $\gamma$ ) aplicada (dato de entrada) y la respuesta del esfuerzo ( $\sigma$ ) (dato de salida) [Fig a.4-vii]. Para materiales elásticos  $\delta = 0^\circ$ , mientras para materiales viscosos  $\delta = 90^\circ$ . Por esta razón es importante describir o caracterizar las propiedades visco-elásticas del asfalto. A su vez la tangente de pérdida tan ( $\delta$ ) es sensible a cambios estructurales [Zanzotto(1996, 2000)].

Ahora bien, si el esfuerzo ( $\sigma$ ) se expresa como complejo  $\sigma^*$ ,

$$\sigma^* / \dot{\gamma}^* = G^* = G' + iG'' \quad (\text{a.11})$$

$$G^*(\omega) = G^*(\omega) \cos(\delta) \quad (\text{a.12})$$

$$G''(\omega) = G^*(\omega) \sin(\delta) \quad (\text{a.13})$$

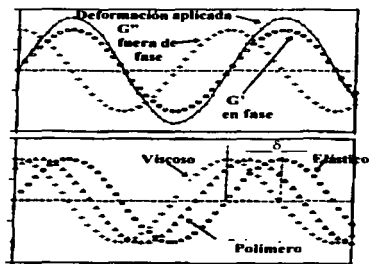


La  $\tan \delta$  es una función directa de la temperatura, y aumenta al aumentar la temperatura, por ejemplo en un polímero sin entrecruzamientos a altas temperaturas se llega fácilmente a una deformación permanente, sin embargo en un polímero entrecruzado se previene la deformación permanente y disminuye el valor de la tangente de pérdida. Debido a que el ángulo de fase  $\delta$  o  $\tan \delta$ , es muy útil para expresar las funciones visco-elásticas. A continuación se mostrarán sus relaciones, ver Tabla a.4-iv.:

**Tabla a.4-iv. Relaciones entre las funciones materiales y  $\delta$ .**

| Función visco elástica [unidades]                 | Cortante                  | Extensional               |
|---|---------------------------|---------------------------|
| Deformación [-]                                   | $\gamma$                  | $\epsilon$                |
| Módulo de almacenamiento [Pa]                     | $G' = G^* \cos \delta$    | $E' = E^* \cos \delta$    |
| Módulo de pérdida [Pa]                            | $G'' = G^* \sin \delta$   | $E'' = E^* \sin \delta$   |
| Complianza compleja dinámica [ $\text{Pa}^{-1}$ ] | $J^* = 1/G^*$             | $D^* = 1/E^*$             |
| Complianza de almacenamiento [ $\text{Pa}^{-1}$ ] | $J' = \cos \delta / G^*$  | $D' = \cos \delta / E^*$  |
| Complianza de pérdida [ $\text{Pa}^{-1}$ ]        | $J'' = \sin \delta / G^*$ | $D'' = \sin \delta / E^*$ |
| Viscosidad dinámica [Pa s]                        | $\eta^* = G^*/\omega$     |                           |

[SIIRP, vol 1 (1994)]



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura a.4-vii:** Módulos ( $G'$ ,  $G''$ ) y deformación versus tiempo.  $G'$  es el módulo de almacenamiento, es el término en fase con la deformación y es una medida de la energía elástica almacenada en el fluido;  $G''$  es el módulo de relajación, es el término fuera de fase y es una medida de la energía disipada;  $\delta$  es el ángulo o módulo de fase o pérdida e indica el desfaseamiento entre la energía perdida y almacenada.  $G'' / G'$  (distancia entre las mesetas). Obtenida de <http://www.plmsc.psu.edu/~www/matse259/notes.html> (2002)

Debido a que los módulos viscoelásticos se pueden obtener, como ya se mencionó, de diferentes pruebas éstos se pueden relacionar. Por ejemplo, se desea modelar un material por medio del módulo de almacenamiento cortante, sin embargo si sólo se cuenta con el equipo para realizar la prueba para conocer el módulo de almacenamiento extensional, gracias a las relaciones existentes a partir de éste se obtiene el valor del módulo cortante. ( $J^* = 1 / G^*$ ). Otras relaciones entre las funciones materiales se presentan en la Tabla a.4-v.

**Tabla a.4-v. Relaciones entre las funciones materiales.**

|  |
|--|
| $S(t) = 3 G^*(\omega)$                   |
| $t = 1/\omega$                           |
| $G^*(\omega) =  G^* /\sin\delta = 1/J^*$ |
| $S(t) = 1/D(t)$                          |
| $J(t) = 1/G^*(\omega)$                   |
| $t = 1/\omega$                           |
| $S(t) = 3/J(t)$                          |
| $m =  \text{dlog}S(t)/\text{dlog}(t) $   |

$S(t)$  es la dureza (stiffness), término concebido por Van der Poel (1954) en un estudio pionero del comportamiento visco-elástico de los asfaltos.

$m$  es una medida de la razón de la dependencia de la carga con el tiempo.

$G^*$  o el inverso de la complianza de pérdida ( $J^*$ )<sup>1</sup> mide la cantidad de deformación permanente del asfalto solo o modificado.

[Ferry (1980)]

Las funciones materiales son propias del material (de ahí su nombre) éstas son por ejemplo: el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de relajación ( $G''$ ), complianza ( $J$ ) (deformación entre esfuerzo,  $\text{Pa}^{-1}$ ), por nombrar algunos; son una herramienta con la cual se pueden realizar controles de calidad al comparar las funciones materiales de las muestra con una base de datos y concluir si el material es apropiado para una determinada especificación: o un análisis cualitativo en el que se puede concluir a que se debe el comportamiento físico del material tomando como base la comparación de los datos de éste con los datos reportados en la literatura de varios fluidos. Por último, los datos de las funciones materiales se pueden modelar, por ejemplo realizar los cálculos mediante ecuaciones constitutivas, los resultados se comparan con los datos experimentales y nos permiten determinar si el modelo que se propuso es adecuado. En conclusión, las funciones materiales (mediciones visco-elásticas) dan una información respecto a la relación entre las propiedades del asfalto solo o modificado y su desempeño en el campo. por lo que son una herramienta más

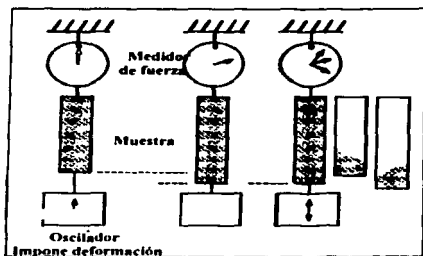
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



adecuada para caracterizar al asfalto solo o modificado que las pruebas termo-mecánicas. Precisamente, debido a que las funciones materiales nos permiten realizar comparaciones con bases teóricas, cosa que no se puede realizar con las empíricas o termo-mecánicas, la SHRP recomienda los siguientes métodos de medición:

#### 4.1 *Análisis mecánico dinámico* (DMA por sus siglas en inglés).

Nombre que recibe el flujo cortante dinámico, es una prueba útil para caracterizar los materiales visco-elásticos. En el DMA se puede aplicar una deformación controlada ( $\gamma$ ) sinusoidal y el esfuerzo ( $\sigma$ ) resultante es función de la frecuencia ( $\omega$ ). Este formato debido a la "sencillez" de las mediciones, en comparación con su inverso, es más común. Una representación gráfica del DMA se presenta en la Figura a.4-viii.

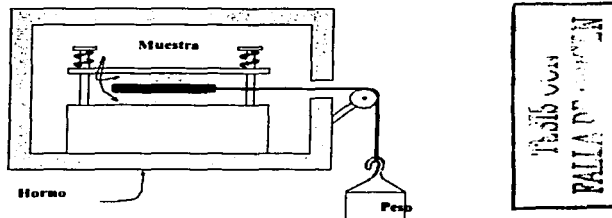


TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura a.4-viii: Análisis mecánico-dinámico. El resorte representa la parte de almacenamiento de energía, el pistón representa la pérdida de energía. Obtenida de <http://www.plimsc.psu.edu/~www/matse259/notes.html> (2002)

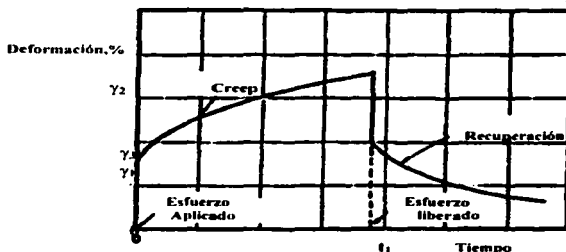
4.2 *Creep*. El retardamiento o creep es la deformación lenta de un material. La geometría del aparato en caso que el asfalto esté en fase líquida puede ser de cono y plato o platos paralelos; o bien si el asfalto está en fase sólida se puede usar una muestra en forma de viga. La prueba se realiza dentro de un baño, para controlar la temperatura de la muestra, en el cual una muestra del material a caracterizar estará bajo una carga, aplicada en escalón, por un tiempo

determinado, como se muestra en el esquema del equipo de creep, ver a continuación la Figura a.4-ix.



**Figura a.4-ix:** Esquema del equipo de creep. A la muestra, que se encuentra en baño a temperatura constante, se le aplica una carga.

De la prueba de creep se obtiene la gráfica de la deformación ( $\gamma$ ) versus  $t$ . [ver Fig a.4-x]. se aplica un esfuerzo cortante simple en escalón, es decir, a  $t = t_0$  y se retira a  $t = t_1$ . La deformación consta de las regiones: instantánea ( $0$  a  $\gamma_1$ ), creep (retardamiento) ( $\gamma_1$  a  $\gamma_2$ ), rapidez constante ( $\gamma_2$  a  $\gamma_3$ ), y recuperación ( $\gamma < \gamma_3$ ).



**Figura a.4-x:** Representación gráfica de Creep, se aplica un esfuerzo cortante simple en escalón, es decir, a  $t = t_0$  y se retira a  $t = t_1$ . La deformación consta de las regiones: instantánea ( $0$  a  $\gamma_1$ ), de retardamiento o creep ( $\gamma_1$  a  $\gamma_2$ ), rapidez constante ( $\gamma_2$  a  $\gamma_3$ ), y recuperación ( $\gamma < \gamma_3$ ). Obtenida de <http://www.plmsec.psu.edu/~www/matse259/notes.html> (2002)

Esta prueba es útil para conocer el grado de deformación (flexibilidad) del asfalto solo o modificado en función del tiempo al aplicar un esfuerzo constante. Por ejemplo, una mayor resistencia a la deformación permanente o fatiga se refleja en la reducción del creep. En conclusión, la prueba de creep usa a un esfuerzo constante para obtener la deformación, mientras que en DMA se aplica una deformación constante para obtener el esfuerzo.

La SHRP, también recomienda el uso de ciertos equipos, por ende los más usados, para caracterizar al asfalto solo o modificado Tabla a.4-v:

**Tabla a.4-v. Equipos sugeridos por la SHRP.**

| Equipo de medición  | Propiedad de desempeño                                     |
|---|--|
| Reómetro dinámico cortante (dynamic shear Rheometer), DSR | Deformación permanente, acanalamiento, ruptura por fatiga. |
| Reómetro de tres puntos (bending beam rheometer), BBR     | Ruptura térmica, deformación, ruptura a baja temperatura.  |

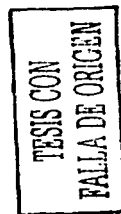
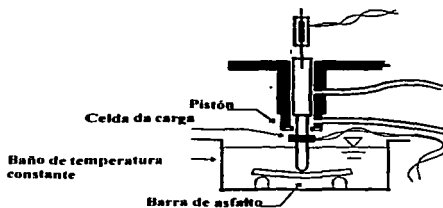
*[Finaprene ©SBS elastomers for roads, ATOFINA, 2000]*

#### Reómetro de tres puntos (Bending beam rheometer) (BBR).

El reómetro de tres puntos se usa a bajas temperaturas para medir la respuesta del material a la aplicación de un esfuerzo repentino o creep. Mediante esta prueba se obtienen las curvas de la dureza flexural  $S(t)$  y/o la pendiente ( $m$ ) de la curva de  $\log(\text{dureza})$  versus  $\log(t)$  con la cual se describe el comportamiento de creep. En general se reportan a seis tiempos de carga: 8, 15, 30, 60, 120 y 240 s. El reómetro de tres puntos se basa en aplicar una carga a la mitad de material que está soportado en sus dos extremos [ver Figura a.4-xi]. Este equipo es bueno para medir los módulos  $30 \text{ MPa} < G^* < 3 \text{ GPa}$ , éstos valores son característicos del asfalto modificado en el rango de temperaturas de  $-40$  a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  y se ha comprobado que sus valores dependen del grado y el envejecimiento. Como en el caso del DSR se recomienda usar muestras de asfalto solo o modificado frescas para cada temperatura de prueba. Este reómetro se opera con carga constante, la cual se aplica en la mitad (centro) de la barra de asfalto; durante la prueba se mide la flexión de la barra. Se recomienda que las dimensiones de la barra sean 125 mm de largo, 12.5 mm de ancho y 6.25 mm de espesor. La barra y el soporte

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

se sumergen en un baño de fluido inerte (etilenglicol), para mantenerla a temperatura constante; y la carga se aplica por medio de un pistón neumático. Se recomienda usar el reómetro de tres puntos si el módulo complejo  $30 \text{ MPa} < G^* < 3 \text{ GPa}$ .



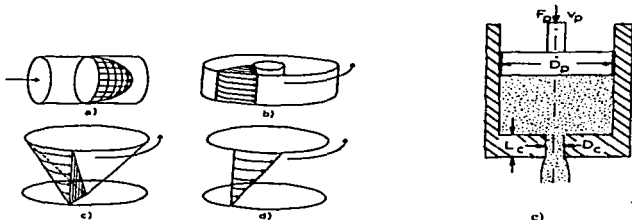
**Figura a.4-x7:** Esquema del reómetro de tres puntos. El reómetro de tres puntos se basa en aplicar una carga a la mitad de material que está soportado en sus dos extremos. Obtenida de AASHTO T-YY2-93 (1993).

#### Reometría de corte dinámica (Dynamic shear rheometry) (DSR).

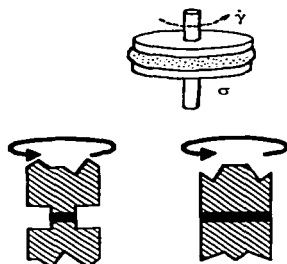
Se usa un reómetro para medir los módulos visco-elásticos, el esfuerzo o la deformación se aplican de forma sinusoidal (oscilatoria). Se pueden hacer mediciones a distintas temperaturas, niveles de esfuerzo o deformación y frecuencias. Con este reómetro se pueden obtener los valores de los módulos complejos y el ángulo de pérdida o de fase, en un rango de temperaturas bastante amplio (46 a 82 °C) y a frecuencias de  $10^{-3}$  hasta 10 rad/s (este último valor simula o corresponde a las cargas de tráfico). Al hacer un barrido de frecuencias a una temperatura, controlando que la desviación sea mínima (digamos 0.1°), se pueden obtener las curvas maestras del material. Cuando se varía la temperatura de prueba, se recomienda usar una muestra de asfalto (solo o modificado) para cada temperatura, ya que el historial térmico afecta la micro estructura y por ende las mediciones. En general hay dos tipos de reómetros, los que mantienen controlada la deformación, o el esfuerzo. Como ejemplo del primer tipo de reómetro está el Rheometrics modelo RMS-803, en el cual se aplica una deformación sinusoidal y se mide la magnitud y la fase del esfuerzo resultante. En el caso de un reómetro en el cual se controla el esfuerzo se tiene por ejemplo el Bohlin CS, en el cual

se aplica un esfuerzo sinusoidal y se mide la magnitud y fase de la deformación resultante. El recipiente de la muestra puede tener diferentes geometrías: platos paralelos, cono y plato, capilar, cilíndrica o de sándwich [ver Fig a.4-xii]. La geometría más usada es la de *platos paralelos* [ver Fig a.4-xiii], y se recomiendan las siguientes dimensiones:

- Usar los platos paralelos de 8 mm de diámetro, con una distancia entre platos de 2mm, cuando  $0.1 \text{ MPa} < G^* < 30 \text{ MPa}$ .
- Usar los platos paralelos de 25 mm de diámetro, con una distancia entre platos de 1 mm, cuando  $1 \text{ kPa} < G^* < 100 \text{ kPa}$ .



**Figura a.4-xii:** Geometrías: a) capilar, b) cilíndrica, c) cono y plato, d) platos paralelos, e) capilar.



platos paralelos de 8mm platos paralelos de 25mm

**Figura a.4-xiii:** Geometría de platos paralelos usados en DSR. Figuras obtenidas de <http://www.plmcs.psu.edu/~www/matsc259/notes.html> (2002) y SHRP vol 4 (1994).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

La obtención del esfuerzo y la deformación se obtiene experimentalmente de la geometría del equipo:

$$\sigma = 2T/\pi r^3 \quad (\text{a.14})$$

$$\gamma = \theta r/h \quad (\text{a.15})$$

$$G^* = (\sigma_{\max} - \sigma_{\min})/(\gamma_{\max} - \gamma_{\min}) \quad (\text{a.16})$$

Donde  $\gamma$  es la deformación cortante (%),  $\delta$  es el ángulo de fase ( $^\circ$ ),  $\theta$  es el ángulo de deflexión,  $\sigma$  es el esfuerzo cortante (Pa),  $\omega$  es la frecuencia,  $G^*$  es el módulo complejo (Pa) y  $T$  es el torque (ver Figura a.4-xiv).

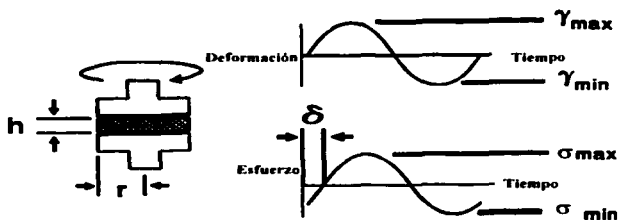


Figura a. 4-xiv: Relaciones de la geometría y adquisición de datos del DSR. Figuras obtenidas de SHRP vol 4 (1994).

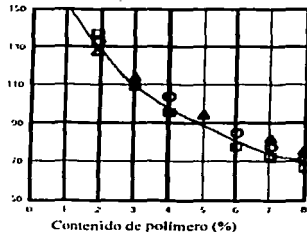
En resumen: las pruebas de DSR y de tres puntos (BBR) son las más recomendadas para investigar el comportamiento reológico del asfalto solo y modificado. El DSR determina el módulo complejo cortante ( $100 \text{ Pa} < G^* < 10 \text{ MPa}$ ) y ángulo de fase ( $\delta$ ), datos obtenidos en un rango de  $5$  a  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ . El BBR es una prueba para determinar la dureza de creep flexural,  $30 \text{ MPa} < S(t) < 1 \text{ GPa}$  (razón entre el esfuerzo máximo aplicado a la barra y la deformación máxima) o complianza extensional,  $300 \text{ mPa}^{-1} < D(t) = 1/S(t) < 1 \text{ nPa}^{-1}$ , es un aparato diseñado para usarse en un rango de temperaturas de  $-40$  a  $25^\circ\text{C}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

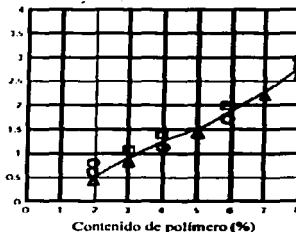
### 3.5 COMPORTAMIENTO TERMO-MECÁNICO

Con el propósito de evidenciar los cambios que produce la adición de un polímero al asfalto solo, a continuación se presenta una tabla donde se muestran algunas propiedades físicas, ver Figura a.5-i, Figura a.5-ii, Tabla a.5-i y Tabla a.5-ii.

Penetración (0.1mm)



Viscosidad (Pa s) a T = 135°C



**Figura a.5-i:** Penetración vs. % de polímero

**Figura a.5-ii:** Viscosidad vs. % de polímero

Los triángulos, rectángulos y círculos, representan muestras de asfalto modificado con SB, SBS (S:B::22:78) y SHS (S:B::31:69). Figuras de Finaprene® SBS elastomers for roads, ATOFINA, (2000)

**Tabla a.5-i. Comparación de propiedades físicas del asfalto solo con asfalto modificado.**

| Propiedades                         | AC-20 | AC-20 + SBR |
|-------------------------------------|-------|-------------|
| Punto de Fraas, °C                  | -7    | -16         |
| Penetración, 4 °C, 200 g, 60 s, dmm | 30    | 48          |
| Penetración, 25°C, 100 g, 5 s, dmm  | 70    | 105         |
| Tablandamiento, °C                  | 52    | 56          |
| Ductilidad, 4°C, cm.                | 7     | 50+         |
| Dureza, J                           | 1220  | 3460        |
| Recuperación elástica, 10°C, %      | 10    | 58          |

[Rogge y colaboradores (1992)]

**Tabla a.5-ii. Comparación de propiedades físicas del asfalto solo con asfalto modificado.**

| Propiedades          | AC-20 | AC-20 + EVA |
|----------------------|-------|-------------|
| Fatiga, 25°C, ciclos | 4046  | 14261       |
| Fatiga, 0°C, ciclos  | 541   | 11903       |

[Rogge y colaboradores (1992)]

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

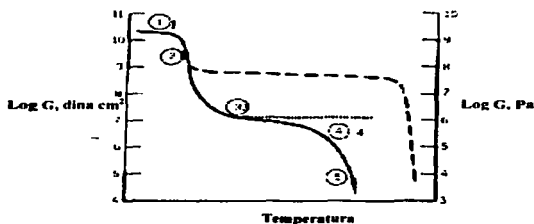
### **3.6 COMPORTAMIENTO VISCOELÁSTICO**

Como ya se mencionó, los estudios reológicos en asfalto modificado son esenciales para conocer mejor las aplicaciones prácticas, tales como la pavimentación, impermeabilización, recubrimiento y otros. También pueden ser útiles para examinar procedimientos y simular el desempeño que tendrá el material a largo plazo. A pesar de la importancia que tiene este estudio, se ha realizado poco trabajo procurando relacionar las propiedades reológicas del asfalto modificado con la composición del asfalto y las características moleculares del polímero modificador, esto se debe a la complejidad del sistema.

La vanguardia en la investigación y desarrollo de tecnología de este material la tienen: Estados Unidos, Francia y Canadá, aunque también hay un trabajo considerable en Japón, Alemania, China, Italia, Rusia y Gran Bretaña. En Estados Unidos, como se mencionó con anterioridad, el interés es tal que se fundó la Strategic Research Highway Program (SHRP por sus siglas en inglés, 1987-1992) por la Surface Transportation and Uniform Relocation Assistance Act. Después de cinco años de investigación y una inversión aproximada de \$150 millones de dólares, se llegó a la conclusión de que se debe comprender el comportamiento viscoelástico del asfalto modificado bajo diferentes esfuerzos y temperaturas para entender mejor el desempeño del pavimento [Becker y colaboradores (2000), Shenoy (2000)]. Esto da una idea de lo importante que es para ese país el estudio de este tema.

Al comportamiento viscoelástico del asfalto (solo o modificado) se le ha dado una interpretación molecular, utilizando para ello las gráficas de módulo ( $G^*$ ,  $G'$ ,  $G''$ ) en función de la frecuencia ( $\omega$ ), la temperatura ( $T$ ) ó el tiempo ( $t$ ).

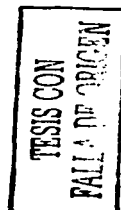




**Figura a.6-i:** Log del módulo versus temperatura. Obtenida de L. H. Sperling, Introduction to physical polymer science, 3rd edition, John Wiley and sons, New York, (2001)

Tomando como ejemplo la Figura a.6-i, se hace la siguiente interpretación molecular del comportamiento de un polímero [Introduction to polymer viscoelasticity, 2ª edición, Alonís, Wiley-Interscience publication]; la línea punteada representa a un polímero entrecruzado y la línea entrecortada representa el comportamiento de un polímero cristalino.

1. *Comportamiento vítreo (1).* A bajas temperaturas, altas frecuencias o tiempos cortos que son condiciones equivalentes, las moléculas no se reorientan sino que solo se distorsionan las distancias intermoleculares; estas distorsiones son energéticamente demandantes.
2. *Zona de transición vítreo (2).* Se reorientan las cadenas, para liberar esfuerzos locales; en estas condiciones las interacciones son fuertes y el sistema se relajan a conformaciones de menor energía.
3. *Zona plástica o meseta (3).* Las cadenas se estiran, no se mueve su centro de masa, es decir que solo aumentan la distancia de extremo-extremo de las moléculas; el alargamiento se mantiene debido a que las interacciones que previenen el movimiento, el rompimiento y se propicia la formación de enlaces intermoleculares.



4. *Fluido (4-5).* A altas temperaturas, bajas frecuencias o tiempos largos, se mueve el centro de masa; las cadenas se mueven una sobre otra y hay una relajación completa por lo tanto, el sistema exhibe un módulo bajo. En estas condiciones ocurre el rompimiento y la formación de enlaces intermoleculares, los cuales tienen un tiempo de vida muy corto; el valor del módulo llega a un límite (línea punteada) solamente si hay entrecruzamientos comparado con un asfalto sin entrecruzamientos, el cual tendrá un módulo despreciable.

Es conveniente destacar que el peso molecular y la distribución de pesos moleculares de las cadenas poliméricas determinan las características de la zona plástica o meseta y el fluido, esto se debe al tipo de interacciones intermoleculares que se dan.

Como se recordará, las propiedades viscoelásticas son funciones de la temperatura y de la frecuencia, por lo tanto se pueden realizar gráficas de módulo versus Frecuencia, manteniendo la temperatura constante; a este tipo de gráficas se les conoce como *curvas maestras*. El principio que permite la construcción de este tipo de gráficas es el principio de correspondencia tiempo (o frecuencia,  $\omega = 1/t$ )-temperatura, el cual establece la equivalencia de realizar la medida del módulo durante un tiempo  $t_0$ , tanto a una temperatura  $T_0$  como a una  $T_1$ , y haber realizado la medición del módulo a la temperatura  $T_0$  por un tiempo mayor a  $t_0$ . En la Figura a.6-ii se muestra la construcción de una curva maestra.

Esto se realiza mediante factores de corrimiento: horizontal,  $a$ , y vertical,  $b$ ; de tal manera que el valor de un módulo a las condiciones  $T$ :  $S_{ij}(T, \gamma', \omega, t)$  tendrá un valor  $S_{ij}(T_0, aT\gamma', aTt, t/aT)$ , una vez que se han corregido  $\gamma'$  y  $\omega$  o  $t$ .

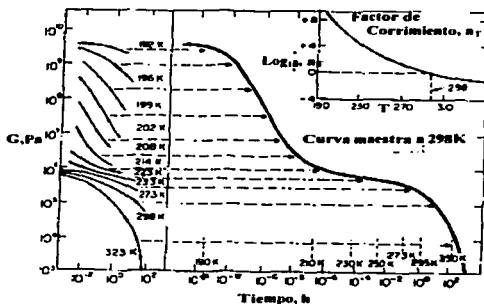


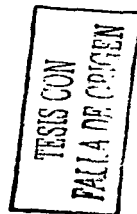
Figura a.6-ii: Construcción de una curva maestra. Obtenida de <http://www.plmse.psu.edu/~www/matse259/notes.html> (2002)

El factor de corrimiento horizontal, es decir de frecuencia, se le denomina como  $a_T$ ; el subíndice T indica que se está tomando como referencia una cierta temperatura. El valor del factor de corrimiento se determina mediante mediciones de viscosidad a rapidez de corte bajos. Cuando la viscosidad es independiente de la rapidez de corte se le llama viscosidad "newtoniana".

$$\eta_0(T) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(T, \dot{\gamma}) \quad (\text{a.17})$$

$$a_T = \eta_0(T) / \eta_0(T_0) \quad (\text{a.18})$$

El factor de corrimiento horizontal es dependiente de la temperatura, y en una gráfica semilogarítmica  $\log(a_T)$  versus T se puede observar como los procesos de relajación cambian con la T; esta es una forma de medir la susceptibilidad del sistema al cambio de temperatura.



Para calcular  $a_T$ , Williams, Landel & Ferry propusieron [Williams y colaboradores (1955)] una expresión que ha resultado muy exitosa y se conoce como la ecuación WLF:

$$\text{Log } a_T = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2 + T - T_0} \quad (\text{a.19})$$

Donde  $T_0$  es un parámetro de ajuste y es característico del material,  $C_1$  y  $C_2$  son constantes que dependen del material. La ecuación WLF, considera una expansión lineal del volumen libre, a un mayor volumen libre hay una mayor movilidad, por ende una menor viscosidad. El rango de aplicación corresponde a temperaturas mayores que la temperatura de transición vítrea ( $T > T_g$ ).

Otra forma de expresar la dependencia de  $a_T$  respecto de  $T$  es básicamente una del tipo Arrhenius.

$$a_T = \exp\left(\frac{\Delta H}{R}(T^{-1} - T_0^{-1})\right) \quad (\text{a.20})$$

En la cual  $\Delta H$  es la energía de activación y es un parámetro de ajuste característico del material.

Este modelo se utiliza también cuando  $T > T_g$  y cuando el sistema exhibe un comportamiento newtoniano.

En cada caso es conveniente determinar la ecuación más adecuada para obtener el factor de corrimiento horizontal,  $a_T$ , ya que es el que ha demostrado tener mayor efecto en la construcción de las curvas maestras.

Por lo que respecta al factor de corrimiento vertical,  $b_T$ , es importante empezar diciendo que no tiene la importancia que tiene  $a_T$ . Se considera que su origen se debe al cambio de volumen que sufre la muestra al variar la temperatura (de medición) y como el módulo se define por área de sección transversal, se debe hacer la corrección correspondiente. En general el módulo se expresa de la siguiente forma.

Ecuación del módulo:

$$G^*(\omega, T_0) = \rho_0 \frac{T_0}{\rho T} G^*(\omega a_T, T) \quad (a.21)$$

Donde  $G^*$  es el módulo complejo,  $\rho_0$  es la densidad medida a la temperatura de referencia  $T_0$ ,  $\rho$  es la densidad medida a la temperatura  $T$ ,  $\omega$  es la frecuencia medida a  $T_0$ , y  $\omega a_T$  es la frecuencia corregida.

Es decir, que el factor de corrimiento vertical toma en cuenta la variación en el número de cadenas por unidad de volumen al variar  $T$  a través de la relación  $\rho_0 T_0 / \rho T$ .

En la jerga de asfaltos se ha determinado la zona en la que empieza el flujo viscoso como flujo newtoniano, y se han propuesto parámetros que la determinan. Es así como se denota al ángulo de fase como  $\delta_v$ , la temperatura como  $T_v$  y la frecuencia como  $\omega_v$ , como aquellos valores que indican la transición de un estado viscoelástico a flujo newtoniano.

En resumen, para algunos materiales viscoelásticos, son equivalentes el tiempo y la temperatura. El método de TTSP permite la construcción de curvas isotérmicas a partir de los valores de los datos de módulos obtenidos a varias temperaturas, de esta forma se superan limitaciones de tiempo e instrumentales.

Cabe mencionar que la mayoría de los modelos matemáticos que se han utilizado para describir el comportamiento reológico del asfalto han procurado reproducir o representar las curvas maestras y los factores de corrimiento [Shenoy (2000), Dickinson & Witt (1974), Christensen & Anderson (1992), Zanzotto & Stastna (1997), etc.].

## Capítulo 4

### MODELOS REOLÓGICOS DEL ASFALTO MODIFICADO

*En este capítulo se presentará la sistematización de algunos de los modelos reológicos del asfalto solo o modificado. Antes de empezar con la presentación, es conveniente resumir los conceptos más importantes anteriormente expuestos: el estudio de las técnicas de pavimentación ha motivado la mayoría de los estudios reológicos de los asfaltos modificados, en especial el uso de asfalto modificado por polímeros, ya con estos materiales se han mejorado las propiedades de servicio del pavimento sobre un amplio rango de temperaturas, reduciendo la frecuencia del mantenimiento de las carreteras. En este sentido, los copolímeros, del tipo tribloque de estireno-butadieno-estireno (SBS) han demostrado ser muy buenos modificadores de asfalto. El asfalto solo o modificado, es un material termo reológico simple, algunos investigadores sugieren el uso del principio de superposición tiempo-temperatura para obtener curvas maestras de las funciones materiales. El comportamiento lineal de los asfaltos modificados se puede describir por medio de las ecuaciones constitutivas visco-elásticas, de ahí que se pueden obtener ecuaciones que caractericen las curvas maestras obtenidas.*

La investigación reológica del asfalto se viene realizando desde los años 1950 y 1960. Brodnayan y colaboradores (1960) concluyeron que los asfaltos se comportan como cuerpos viscoelásticos, que exhiben un comportamiento Newtoniano o no-Newtoniano. Dobson (1969), usó los factores de corrimiento ( $a_T$ ) para graficar curvas maestras y propuso dos ecuaciones para describir el comportamiento del asfalto, aunque no dio alguna razón física para esta decisión. Jongepier & Kuilman (1969) propusieron que la distribución de tiempos de relajación es logarítmica. Dickinson & Witt (1974) propusieron un modelo que describe la curva maestra como hiperbólica, suponiendo la termo simplicidad del asfalto.

En lo concerniente a la mezcla de asfalto con partículas sólidas, el estudio realizado por Vakili (1983) en el sistema concreto asfalto (asfalto mezclado con granito triturado) basado en una prueba de creep: se concluyó que la teoría viscoelástica lineal es inadecuada para estos materiales. Palade (2000) realizó un estudio comparando asfaltos solos, asfaltos envejecidos y el efecto de partículas sólidas de tamaño de micrometro en los asfaltos; determinó que el TTSP sirve como una aproximación para asfaltos con un alto contenido de asfaltenos, aunque es mejor para asfaltos con sólidos (rellenadores) o asfaltos envejecidos.

El estudio del asfalto modificado se ha desarrollado gracias a que se han encontrado polímeros que mejoran las propiedades de los asfaltos [Leseur & Gerard (1998)]. Los asfaltos modificados por polímeros (AM) muestran una mejoría en sus propiedades en rangos de temperaturas tanto bajas como altas, con un contenido de polímero tan bajo como de 3-6 % en peso [King y colaboradores (1986)]. Las propiedades reológicas de estos nuevos materiales todavía son motivo de estudio y se ha comprobado que en algunos casos se pueden describir con el modelo generalizado de Maxwell [Palade y colaboradores (2000)] o el modelo fraccional de módulo complejo [Zunzotto y Stastna (1994)], por nombrar algunos.

La mayoría de los modelos reológicos del asfalto modificado se basan en el estudio de las curvas maestras, procurando encontrar una ecuación que la describan. Para crear la curva maestra es necesaria la determinación de factores de corrimiento, en este sentido, una buena cantidad de autores (la mayoría) consideran que los factores de corrimiento, la viscosidad de esfuerzo cortante cero o el tiempo de relajación media, son dependientes de la temperatura, y que el TTSP se aplica en el rango de temperatura investigado, sin embargo, hay controversia respecto a la simplicidad termo-reológica del asfalto; Leseur y colaboradores (1996) afirman que, el asfalto tiene un comportamiento bimodal y consecuentemente, no es un fluido termo-reológicamente simple.

También se han propuesto modelos en los que se relaciona la estructura de los asfaltos modificados con sus propiedades reológicas [Leseur y colaboradores (1996, 1998), Michon y colaboradores (1997)]. Leseur y colaboradores (1996) considera la influencia del contenido de los asfaltenos en el asfalto, haciendo uso de modelos coloidales explica este comportamiento bimodal; los mismos autores (1998) propusieron que el modelo de Palierno es adecuado para describir el comportamiento del asfalto modificado como si éste fuese una emulsión de asfaltenos en un medio polimérico. El estudio de Wloczyiak y colaboradores (1997) o Michon y colaboradores (1997) relacionan parámetros estructurales, tales como la composición del asfalto modificado, con las propiedades reológicas de las muestras analizadas. En el primer estudio tratan de dar una explicación termodinámica del comportamiento viscoelástico del asfalto modificado tomando en consideración las fases que lo conforman así como

sus interacciones: en el segundo se hace un tratamiento estocástico de parámetros obtenidos por NMR-C<sup>13</sup>.

Es tal la complejidad del sistema AM que Stastna & Zanzotto (1999) sugieren que se requiere de un mejor conocimiento de las transiciones estructurales del asfalto para encontrar un polímero que modifique adecuadamente (selectivamente) al asfalto.

Empero de los estudios realizados en el campo de los AM, no hay una teoría al alcance para explicar por que algunos polímeros son buenos modificadores de asfalto. De hecho no está claro cómo las propiedades de los aditivos poliméricos, tales como la composición y la masa molar, se pueden optimizar para obtener mejores desempeños del AM.

En este trabajo se estudian algunos de los modelos más usados y recientes mediante los cuales se ha procurado describir el comportamiento reológico del asfalto modificado. La presentación de dichos modelos tiene el siguiente formato, esto tiene como objetivo la sistematización de la información:

- 1 En primera instancia el nombre con el que se conoce al modelo dentro de la jerga del estudio de los asfaltos (e.g. Modelo de "autor principal").
- 2 En segundo lugar se especifica el tipo de asfalto modelo: se define si es una muestra de asfalto-solo o AM, el grado de penetración, % de asfaltos, tipo y % de polímero, origen geográfico, y compañía productora.
- 3 A continuación se nombran los equipos usados y las pruebas reológicas realizadas a dichas muestras como medios de obtención de los datos requeridos.
- 4 Posteriormente, se revelan los conceptos básicos en los que se basan el(los) autor(es).
- 5 Si el lector considera necesario su conocimiento, se hace referencia al apéndice donde se encuentran los fundamentos del modelo. En esta sección se presenta las etapas con las que el(los) autor(es) obtuvieron el modelo matemático.
- 6 En seguida se presenta el modelo matemático que materializa estos conceptos.



- 7 Después se presenta la representación gráfica de dicho modelo, de esta manera se puede observar si la propuesta de modelo tiene capacidad para representar satisfactoriamente el comportamiento físico del asfalto y asfalto modificado.
- 8 Por último, se citan las ventajas y las desventajas, basándose en una evaluación bibliográfica de la eficiencia y costos al usar dicho modelo, entre otros.

A continuación se presentan los modelos que procuran describir el comportamiento del asfalto en términos de sus propiedades reológicas, es conveniente mencionar que los datos experimentales de los cuales se parte son los que proporciona la curva maestra, ya que esto refleja el comportamiento reológico simple del asfalto solo o modificado. Es así como se justifica el uso del principio de superposición tiempo-temperatura, (TTSP por sus siglas en inglés, Time Temperature Superposition Principle), el cual requiere de los factores de corrimiento para la formación de la curva maestra. Esta técnica ha sido usada para caracterizar las propiedades reológicas de los asfaltos ya que puede observar en su forma las diferencias entre los asfaltos solos, asfaltos modificados, asfaltos envejecidos y sintéticos.

Como se mencionó anteriormente, las curvas maestras son el resultado de pruebas experimentales, es decir, son propios del material. A estos valores se les usa como datos de entrada de programas computacionales, como IRIS, los cuales encuentran los valores de los factores de corrimiento, para entonces obtener las curvas maestras correspondientes.

Ahora bien, estas curvas maestras tienen una forma determinada, el objetivo de los siguientes modelos es el describir estas curvas matemáticamente (mediante parámetros), de esta forma se puede predecir el comportamiento de un asfalto solo o modificado vía un modelo matemático, con lo cual se disminuye considerablemente la cantidad de pruebas empíricas que se requieren para predecir el comportamiento de dicho material.

## **MODELO GENERALIZADO DE MAXWELL**

### **Sistema (Muestras modelo)**

El modelo de Maxwell generalizado fue utilizado por Palade y colaboradores (2000) para estudiar muestras de asfalto solo, con un grado de penetración 80/100 y con un 20% de asfaltenos, producido por la Shell de Francia.

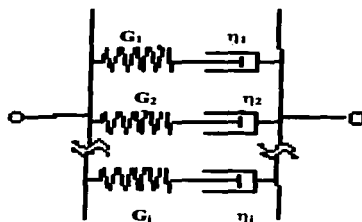
### **Pruebas reológicas**

El asfalto antes mencionado se caracterizó en un reómetro Rheometrics RMS-800, se usaron las geometrías: cono-plato (ángulo del cono de 5.7°); y platos paralelos (diámetros de 10 y 25 mm). Para realizar la prueba de creep se usó un reómetro CarriMed CS-100, en el cual se controló el esfuerzo, con una geometría de cono-plato (diámetro de 20 mm y ángulo del cono de 4°). El rango de temperaturas investigado fue de 20 a 60 °C. Se comprobó que las mediciones se llevaron a cabo en la región viscoelástica lineal, aplicando para ello una deformación menor al 3%.

### **Conceptos Básicos**

En la selección de este tipo de modelo se consideró que los polímeros que constituyen a un sistema de asfalto son de diferente longitud y pueden formar una red. Como resultado de sus interacciones, exhibe una resistencia al flujo cuya magnitud depende de las características de dicha red. Además, debido a que este material exhibió un comportamiento viscoelástico, se consideró el uso del modelo generalizado de Maxwell, el cual está constituido de varios elementos de Maxwell [Apéndice I. Figuras m.i-1 y m.i-2] (resorte-pistón en serie) arreglados en paralelo Figura m.1-i. De acuerdo con este arreglo paralelo, el esfuerzo total es la suma de los esfuerzos de cada elemento, y con él se puede representar cualquier material viscoelástico, a través de un conjunto discreto de los módulos de relajamiento ( $\lambda_i, g_i$ ). Palade y colaboradores calcularon los valores de estos parámetros de los módulos cortantes ( $G', G''$ ) con la ayuda del software IRIS [Baumgaertel y Winter (1989)]. Los autores usaron este modelo para comprobar la coherencia entre los datos obtenidos por creep y los datos dinámicos, calcularon la

compliance ( $J^* = 1/G^*$ ), es decir, módulos elongacionales de creep. Ver Figura m.1-ii. Este modelo permitió describir fehacientemente la curva experimental de creep. Sin embargo, analizando otro conjunto de datos los autores concluyeron que el TTSP aunque es una buena aproximación para asfaltos envejecidos y con micro partículas sólidas, no es aplicable a muestras de asfalto con un alto contenido de asfaltenos, ya que cuando realizaban la superposición de los datos del ángulo de fase o pérdida ( $\delta$ ) versus el módulo complejo reducido ( $b_1G^*$ ) en la zona  $b_1G^* \sim 10$  Pa la superposición era satisfactoria mientras que en la zona de  $b_1G^* \sim 10^5$  Pa no hay superposición de datos.



TESIS CON  
PALLA DE ORIGEN

**Figura m.1-1:** Representación mecánica del modelo Generalizado de Maxwell. El cual consiste de un arreglo paralelo de elementos de Maxwell (resorte-pistón en serie). Obtenida de <http://www.plmssc.psu.edu/~www/matssc259/notes.html> (2002)

Los fundamentos de este modelo se presentan en el Apéndice I.

#### Modelo

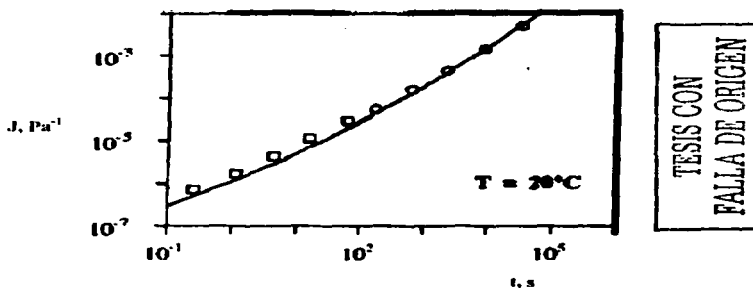
De acuerdo al modelo de Maxwell generalizado, las ecuaciones que permiten calcular los módulos de almacenamiento ( $G_1'$ ) y de disipación o pérdida ( $G_1''$ ) son las siguientes.

$$G_1' = \sum G_i \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2}$$

$$G_i^{**} = \sum G_i \frac{\lambda_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2}$$

En los cuales  $G_i^*$ ,  $G_i$ ,  $G_i^{**}$  y  $\lambda_i$  representan a los módulos de almacenamiento, elástico y de disipación, y tiempo de relajamiento del  $i$ -ésimo elemento de Maxwell respectivamente; y  $\omega$  es la frecuencia a la que fueron determinada dichos módulos.

Palade y colaboradores calcularon los valores de estos parámetros con la ayuda del software IRIS.



**Figura n.1-ii:** Gráfica de complianza versus tiempo. Los cuadrados y círculos representan datos experimentales de creep. La línea se obtuvo a partir de parámetros obtenidos de los datos dinámicos por medio del modelo generalizado de Maxwell. Obtenida de Palade y colaboradores (2000).

#### Ventajas y desventajas

Este modelo es capaz de describir cualquier material viscoelástico, siempre y cuando pueda aplicarse el TTSP, por esa razón se usó para asfaltos solos y con carga sólida [Palade y colaboradores (2000)]. Sin embargo requiere de varios tiempos de relajación, hasta 30 según Stastna y Zanzotto (1994) y son tantos que no se les puede dar significado físico.

## **MODELO DE LA SHRP** [Christensen & Anderson (1992)]

### **Sistema (Muestras modelo)**

Este modelo ha sido considerado como el oficial por la SHRP para describir el comportamiento reológico; con él se puede modelar con éxito muestras de asfalto de cualquier tipo de penetración.

### **Pruebas reológicas**

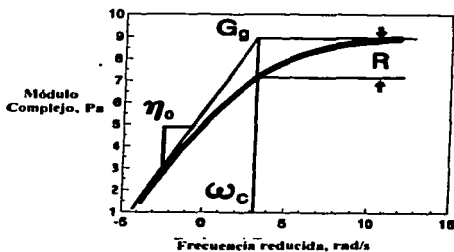
Se usó el reómetro con geometría de platos paralelos.

Se aseguró que las mediciones se llevaran a cabo en la región lineal.

### **Conceptos básicos**

El modelo lineal viscoelástico desarrollado por Christensen y Anderson (1992), fue adoptado por la SHRP para describir el comportamiento reológico del asfalto solo y ha resultado también eficiente para describir al AM. En su estructuración se supone una forma hiperbólica de la curva maestra (mismo enfoque de Dickinson & Witt, 1974, ver apéndice IV). Este modelo propone cuatro parámetros para describir totalmente al asfalto, a saber: (1) *Módulo cristalino*  $G_g$ ; el valor de  $G^*$  (módulo complejo) a bajas temperaturas; en general se considera que tiene un valor  $\sim 1$  GPa; (2) *Viscosidad de flujo* (a veces se denomina como newtoniana)  $\eta_0$ , en las pruebas dinámicas es el valor de  $\eta^*$  cuando  $\delta$  es de  $90^\circ$  (respuesta viscosa). Un método para encontrarla es graficar  $\eta^*$  vs.  $(1 - \delta / 90)$ ; (3) *Frecuencia de cambio*  $\omega_c$ , es la frecuencia en la cual  $\tan \delta = 1$  aquí  $G' = G''$ , el peso elástico y viscoso es el mismo, nos da una idea de la consistencia del asfalto. Su valor se puede encontrar en la gráfica  $\log \omega$  versus  $\log \tan(\delta)$ , el valor de  $\log \omega_c$  es cuando  $\log \tan(\delta) = 0$ ; y (4) *Índice reológico*  $R$ , nos da la forma de la curva maestra, refleja el cambio en el módulo con la frecuencia, o sea, es una medida de la dependencia con la rapidez de corte. Se puede encontrar graficando  $\log[\log(G'/G^*)]$  versus  $\log \tan(\delta)$ ,  $R$  es cuando  $\log \tan(\delta) = 0$ .

A continuación se presenta su representación gráfica Figura m.2.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura m.2: Modelo de la SHRP. Obtenida de SHRP Vol. 3 (1994).

Los antecesores de este modelo son los presentados en los apéndices II, III y IV. Se presenta una aclaración en relación la importancia de éstos como antecesores en el apéndice V.

#### Modelo

El modelo de la SHRP se basa en los modelos de Dobson y de Dickinson:

$$G^*(T_d, \omega) = G_g \{ 1 + (\omega_{cT_d} / \omega_r^d)^{[\log(2)]/R} \}^{R/\log(2)}$$

$$\delta = 90 / \{ 1 + (\omega_r^d / \omega_{cT_d})^{[\log(2)]/R} \}$$

$$R = (\log 2) \log [G^*(\omega) / G_g] / \log(1 - \delta/90)$$

Donde  $T_d$  es la temperatura,  $G_g$  es el módulo cristalino,  $R$  el índice reológico,  $\omega_c$  la frecuencia de cambio,  $\omega$  frecuencia,  $R / \log(2)$  localiza el tiempo de relajación  $\beta$  a la frecuencia de cambio.

#### Ventajas y desventajas

Se ha usado para estudiar asfalto solo o modificado. Se pueden obtener parámetros que ayudan a caracterizar los distintos tipos de asfaltos. Es bueno para describir el comportamiento de bajas temperaturas.

No es bueno para describir la curva a altas temperaturas.

## **MODELO DE STASTNA** [Stastna y Zanzotto (1994)]

### **Sistema (Muestras modelo)**

Este modelo se probó con una muestra de asfalto solo con un grado de penetración 200/300. Se usaron varias muestras cuyo contenido de asfaltenos se fue variando cuidadosamente; las muestras fueron producidas por la Husky Oil Ltd. (Canadá); se usaron también muestras de asfalto modificado con copolímero SBS, aunque no dice el porcentaje de este último.

### **Pruebas reológicas**

Se usó el reómetro controlando la deformación Bohlin VOR, con geometría de platos paralelos (diámetros entre 6 a 30 mm).

El rango de temperaturas fue entre -30 a 80°C.

Se aseguró que las mediciones se llevaran a cabo en la región viscoelástica lineal, el porcentaje de deformación se mantuvo menor al 1%.

### **Conceptos básicos**

En éste modelo la curva maestra se caracteriza por medio de  $G^*$  (módulo complejo) y se trabaja con la forma polar de ésta, porque así el ángulo polar de  $G^*$  se obtiene de experimentos. Para estructurar el modelo que permite calcular  $G^*$  en función de la frecuencia,  $\omega$ , se consideró un modelo tipo Maxwell, y así poder contar con tiempos de relajación discretos: en cuanto al significado físico de los tiempos de relajación se supone que a frecuencias altas las unidades de relajación de todos tamaños tienen importancia en tanto que a frecuencias bajas dominan las unidades de relajación mas grandes. A partir de esta hipótesis, se puede relacionar el tiempo de relajación con el peso molecular de la unidad de relajación; y los puntos de inflexión de  $\delta$  se pueden relacionar con la distribución de los pesos moleculares. Además, este modelo permite que pueda obtenerse dos parámetros característicos de los asfaltos:  $T_g$  y  $T_v$ .

Este modelo describe muy bien la zona de bajas temperaturas; sin embargo en las zonas de temperatura altas los valores calculados no corresponden a los experimentales. Ver Figuras m.3-i y m.3-ii.

**Los fundamentos de este modelo se presentan en el Apéndice VII.**

#### Modelo

Los autores proponen la forma de la función compleja para describir el módulo complejo del asfalto-solo y modificado,

$$G^*(\omega) = i\omega\eta_0 \left( \frac{\prod_{k=1}^m (1 + i\omega\mu_k)}{\prod_{l=1}^n (1 + i\omega\lambda_l)} \right)^\beta$$

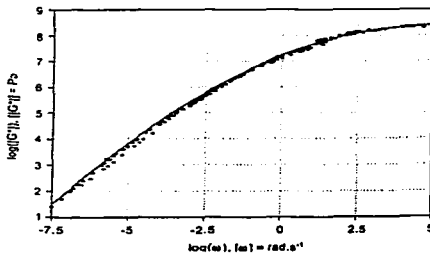
$$\delta(\omega) = \pi/2 + \beta [\sum \arctan(\omega\mu_k) - \sum \arctan(\omega\lambda_l)]$$

Donde  $\lambda_k, \mu_k$  son tiempos de relajación positivos,  $m < n$  enteros,  $\beta$  entero  $1 > \beta > 0$ ,  $\eta_0$  viscosidad de esfuerzo cortante cero,  $\omega$  frecuencia,  $i = \sqrt{-1}$ .

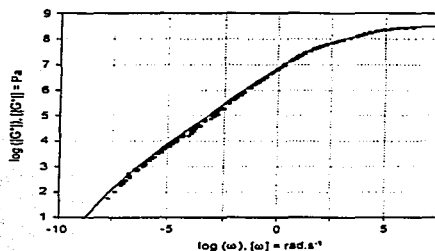
Usando los datos experimentales del ángulo de fase  $\delta$  versus la frecuencia  $\omega$  (ver en apéndice VI las Figuras m.vi-1 y m.vi-3), se calcularon los tiempos de relajación, utilizando para ello los puntos de inflexión; en asfalto-solo estos puntos de inflexión no son tan claros como los que exhiben los asfaltos modificados. Se usa el pseudoespectro ( $-\delta/\delta x$  versus  $x = \log(\omega)$ ), ver en apéndice VI las Figuras m.vi-2 y m.vi-4) en esta gráfica los máximos locales positivos corresponden a  $\lambda_k^{-1}$  y los locales mínimos negativos corresponden a  $\mu_k^{-1}$ . Debido a lo anterior los valores de los tiempos de relajación dependen de la resolución de las gráficas, entre mejor sea la resolución, mejor será el modelo. Se ha encontrado que los asfaltos solos no tienen mínimos locales negativos, solo los asfaltos modificados. Una vez que se tienen estos datos, se utiliza algún método numérico que resuelva sistemas no lineales (como el Levenburg-Marquardt) con el cual tendrá que buscar los parámetros ( $m + n + 2$ ),  $m$  tiempos de



relajación  $\mu_k$ ,  $n$  tiempos de relajación  $\lambda_k$ , la viscosidad de esfuerzo cortante cero  $\eta_0$  y el parámetro  $\beta$ ; este se puede aproximar cuando las frecuencias son muy grandes por  $(n-m)^{-1}$ .



**Figura m.3-i:** Gráfica de módulo complejo versus log frecuencia de un asfalto-solo, los puntos representan datos experimentales, la línea son los datos calculados usando el modelo de Stastna. El modelo predice valores del módulo un poco más altos en la región de frecuencias bajas (temperaturas altas). Obtenida de Stastna y Zanzotto (1994).



**Figura m.3-ii:** Gráfica de módulo complejo versus log frecuencia de un asfalto modificado, los puntos representan datos experimentales, la línea son los datos calculados usando el modelo de Stastna. El modelo predice valores del módulo un poco más altos en la región de frecuencias bajas (temperaturas altas). Obtenida de Stastna y Zanzotto (1994).

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

### Ventajas y desventajas

Relativamente tiene pocos parámetros, un máximo de 12, mientras que el modelo generalizado de Maxwell requiere de 30, según Stastna & Zanzotto (1999). Se puede usar para obtener un método de caracterización de los asfaltos solos o modificados. Al usar este modelo se puede encontrar la distribución de pesos moleculares [Zanzotto, Stastna, Ho (1996)] o bien obtener la  $T_g$ ,  $T_v$  y la región de frecuencias cortantes [Stastna, Zanzotto, Vacin (2000)]. Describe muy bien las curvas maestras ( $\ln|G^*|$  versus  $\omega$ ) tanto del asfalto como del asfalto modificado. Con estas gráficas se pueden observar las diferencias entre los asfaltos solos y modificados. Debido a que las respuestas de un material visco-elástico a perturbaciones dinámica o dieléctrica son análogas, se pueden describir funciones dinámicas o dieléctricas como las de este modelo para caracterizar al asfalto y con ello aprovechar que las curvas maestras obtenidas a través de mediciones eléctricas exhiben datos menos dispersos [Stastna & Zanzotto (1999)].

Se debe contar con un buen paquete computacional, para calcular parámetros de ecuaciones no lineales; ya que para que el modelo describa mejor la curva maestra, los tiempos de relajación deben ser los adecuados. Se requiere de un sistema experimental que tenga una buena resolución; ya que para conocer los tiempos de relajación es preciso obtener los puntos característicos de la gráfica  $-d\delta/dx$  versus  $x=\log(\omega)$ .

## **MODELO DE ZANZOTTO** **[Zanzotto y Stastna (1997)]**

### **Sistema (Muestras modelo)**

Zanzotto y Stastna (1997) usaron un asfalto solo con un grado de penetración 200/300, producido por la Husky Oil Ltd. con sede en Canadá, y asfalto modificado, formado por este asfalto y 4% de copolímero SBS.

### **Pruebas reológicas**

Se usó el reómetro con deformación controlada Bohlin VOR con geometría de platos paralelos (diámetros entre 6 mm hasta 30 mm)

El rango de temperaturas fue de -30 a 80 K.

Se aseguró que las mediciones se llevaran a cabo en la región viscoelástica lineal. La deformación fue menor de 5.6%.

### **Conceptos básicos**

El parámetro con el que se caracterizará la curva maestra es el módulo de relajación exponencial "de alargamiento", para generar las funciones dinámicas de estos materiales en un intervalo finito de frecuencias. La función de relajación exponencial "de alargamiento" describe la fracción de una respuesta que no está en equilibrio, la cual sobrevivió más allá del estado de un decaimiento exponencial simple. Se usó este parámetro ya que se piensa es una buena forma de caracterizar el comportamiento viscoelástico.

Con la ecuación obtenida se puede cubrir toda la región de las curvas maestras de  $G'$  y  $G''$ . Se debe estudiar cada sistema individualmente, por lo que la capacidad de predecir de este modelo es limitado. Se debe calcular el exponencial "de

alargamiento" para cada subdominio de frecuencias, porque no se puede cubrir todo el intervalo de la frecuencia con un solo exponencial "de alargamiento". Este hecho se ha justificado considerando que en el asfalto (solo o modificado) existen diferentes tipos de interacciones intermoleculares.

**Los fundamentos de este modelo se presentan en el Apéndice VIII.**

#### Modelo

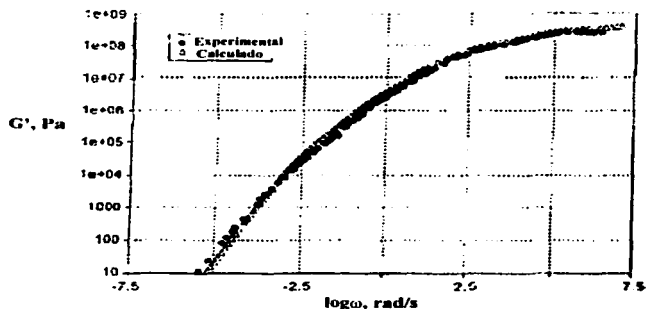
Los autores decidieron usar el modelo de relajación exponencial para reproducir datos dinámicos de los asfaltos cuyo uso principal sea en la industria de la pavimentación.

$$G'(\omega) = C \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\beta k + 1)}{k!} \left[ \frac{\alpha}{\omega^\beta} \right]^k \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2 - \beta) k \right]$$

$$G''(\omega) = C \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\beta k + 1)}{k!} \left[ \frac{\alpha}{\omega^\beta} \right]^k \sin \left[ \frac{\pi}{2} (2 - \beta) k \right]$$

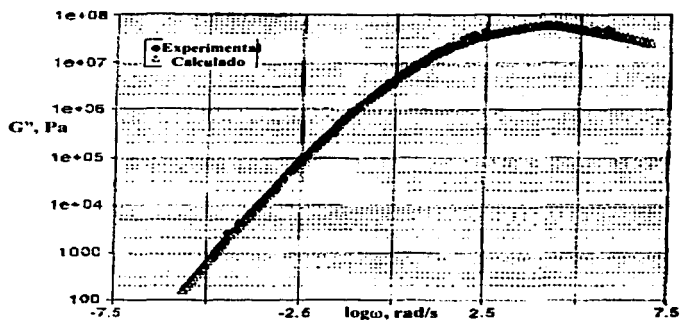
Donde  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $C$  son parámetros que se encuentran a determinados subdominios de frecuencia  $\omega$ ; el modelo no converge en el intervalo de frecuencias de cero a infinito.

La capacidad de estas ecuaciones para describir las curvas maestras es muy buena, ver Figuras m.4-i, m.4-ii, m.4-iii y m.4-iv, sobre todo para los asfaltos modificados, específicamente  $G'$  y en la región de transición vítrea, por esta razón se sugiere su uso para comparar asfaltos solos o modificados en esta región aunque hay un poco de diferencia entre los valores experimental y calculado. la razón es que a bajas temperaturas es difícil hacer las mediciones ya que el asfalto es muy quebradizo.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**Figura m.4-i:**  $G'$  versus log frecuencia: Asfalto-solo. Los círculos negros representan datos experimentales, los triángulos representan los datos calculados usando el modelo de Zanzotto. El modelo predice valores del módulo un poco más altos en la región de frecuencias altas (temperaturas bajas), describe mejor los valores de  $G'$  que de  $G''$  para el asfalto-solo. Figura obtenida de Zanzotto y Stastna (1997).



**Figura m.4-ii:**  $G''$  versus log frecuencia: Asfalto-solo. Los círculos negros representan datos experimentales, los triángulos representan los datos calculados usando el modelo de Zanzotto. El modelo predice valores del módulo un poco más altos en la región de frecuencias altas (temperaturas bajas), describe mejor los valores de  $G'$  que de  $G''$  para el asfalto-solo. Figura obtenida de Zanzotto y Stastna (1997).

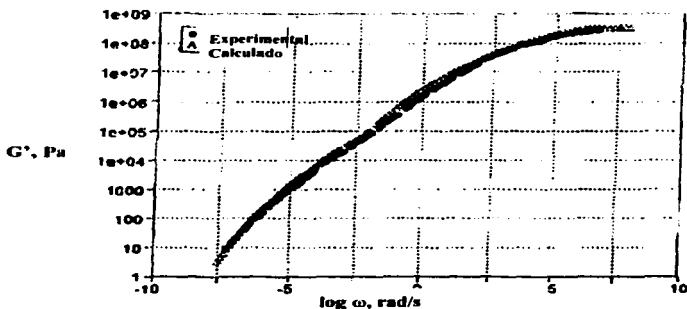


Figura m.4-iii:  $G'$  versus log frecuencia: Asfalto modificado. Los círculos negros representan datos experimentales, los triángulos representan los datos calculados usando el modelo de Zanzotto. El modelo predice valores del módulo un poco más altos en la región de frecuencias altas (temperaturas bajas), describe mejor los valores de  $G'$  que de  $G''$  para el asfalto modificado. Figura obtenida de Zanzotto y Stastna (1997).

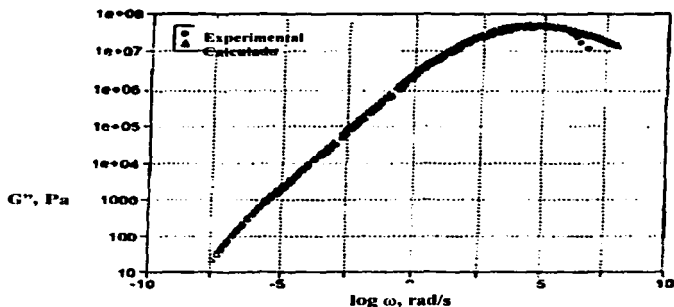


Figura m.4-iv:  $G''$  versus log frecuencia: Asfalto modificado. Los círculos negros representan datos experimentales, los triángulos representan los datos calculados usando el modelo de Zanzotto. El modelo predice valores del módulo un poco más altos en la región de frecuencias altas (temperaturas bajas), describe mejor los valores de  $G''$  que de  $G'$  para el asfalto modificado. Figura obtenida de Zanzotto y Stastna (1997).

### Ventajas y desventajas

Uso para asfaltos solos y modificados. Puede generar los módulos de almacenamiento y pérdida de los materiales viscoelásticos, así como la fase  $\delta(\omega)$ , ( $G^* = |G^*| \exp(i\omega)$ ). Si se está interesado en la región de transición vítrea, el módulo de relajación exponencial "alargado" nos permite comparar el comportamiento de diferentes materiales y caracterizarlos con un pequeño número de parámetros:  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $C$ , así como el número de subdominios de la frecuencia, por lo tanto tiene menos parámetros que el modelo de Maxwell (para asfalto normal tiene 15 modos de relajación y para el asfalto modificado aproximadamente 19 modos, según Stastna). El exponencial "alargado" permite describir adecuadamente las relajaciones lentas. Puede volverse una herramienta práctica para contribuir al conocimiento de la estructura interna del asfalto, ayudando al diseño de nuevos materiales con propiedades ingenieriles mejoradas.

No es posible abarcar un intervalo de frecuencias amplio con un solo exponencial "alargado". Se determina el valor de los subintervalos.

## MODELO EMPÍRICO DE SHENOY {Shenoy (2000)}

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### Sistema (Muestras modelo)

Este modelo utilizó para el estudio muestras de asfalto modificado comerciales: Novophalt (PG76-22) producido por Advanced Asphalt Technologies (AAT), EUA, el cual es una mezcla de asfalto AC-10 y 6.5% aproximadamente de polietileno de baja densidad; y Styref (PG82-22) producido por Koch Materials, EUA, la mezcla es de asfalto AC-20, copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) y azufre.

### Pruebas reológicas

Para medir la razón de flujo volumétrico se usó un equipo de medición de flujo (FMD), parecido a un réometro capilar; el aparato tiene una forma cilíndrica, en cuyo extremo inferior tiene un orificio por donde sale el asfalto.

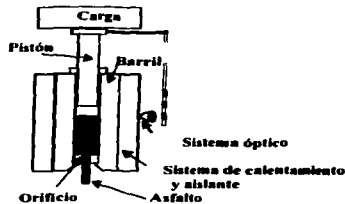


Figura m.5-1: Representación esquemática de los componentes del equipo de medición de flujo (FMD), usado para determinar el flujo volumétrico del material (MVR). Obtenida de Shenoy (2000).

### Conceptos básicos

Como se mencionó anteriormente, la selección de las funciones dinámicas con las que se trabaja depende en gran medida del equipo experimental con el que se cuenta. Hasta ahora, se habían calculado mediante pruebas sugeridas por la SHRP. Sin embargo el autor del siguiente modelo considera que el uso de estos equipos es impráctico, ya que difícilmente se pueden llevar a campo, su manipulación requiere de personal



calificado y son equipos muy caros. Con el objetivo de obtener unas curvas maestras que tengan la misma información que las que se reportan, módulos versus frecuencia o temperatura, pero que el método de obtención de los datos sea alterno a los estándar, se presenta el siguiente modelo.

El parámetro elegido es la rapidez de flujo volumétrico del material (MVR, por sus siglas en inglés, material's volumetric-flow rate), el cual se define como el volumen del asfalto que fluye en 10 min a través de un orificio con cierta longitud y diámetro a una temperatura determinada al que se le aplica una presión constante a través de un peso. El aparato se conoce como equipo de medición de flujo (FMD, por sus siglas en inglés, flow measurement device) ver Figura m.5-i, se asemeja a un viscosímetro capilar. Para el desarrollo del modelo se relacionan las propiedades reológicas fundamentales, que se obtienen de un reómetro cortante, con las obtenidas por la rapidez de flujo volumétrico mediante el uso del aparato de medición de flujo simple. Esta idea se basa en que la respuesta al esfuerzo del asfalto es independiente del equipo de medición. El autor hace uso de ecuaciones que relacionan los datos obtenidos por experimentos oscilatorios con cortantes. Este modelo es bastante ingenioso ya que cumple con el objetivo de obtener las funciones dinámicas por medio de un método de medición relativamente sencillo. Se le considera adecuado para trabajar en campo como una prueba de calidad del asfalto modificado, por la simplicidad de obtención de datos experimentales y las curvas maestras en general son buenas, especialmente a temperaturas mayores, ver Figuras m.5-ii y m.5-iii.

**Los fundamentos de este modelo se presentan en el Apéndice IX.**

Nota: El artículo de donde se obtuvo este modelo no presenta la forma de las funciones, sólo deja establecido que los módulos y el esfuerzo están en función de los parámetros experimentales. Al parecer el autor trabaja en una compañía, la cual tiene como objetivo lucrar con el modelo, razón por la cual no se presentan los detalles de las ecuaciones finales.

## Modelo

$$|G^*| = \Phi \{ \omega (L^{1/n} / MVR) \}$$

$$\sigma = \Phi \{ \gamma' (L^{1/n} / MVR) \}$$

$$n = \log(L_1/L_2) / \log(MVR_1/MVR_2)$$

Donde  $|G^*|$  Módulo de  $G^*$ ,  $\Phi$  Función de {},  $\omega$  Frecuencia,  $L$ ,  $L_1, L_2$  Carga aplicada al aparato FMD a un MVR dado,  $n$  Constante de la ley de potencias,  $MVR$ ,  $MVR_1, MVR_2$  Flujo volumétrico medido,  $\sigma$  Esfuerzo cortante,  $\gamma'$  Rapidez de deformación.

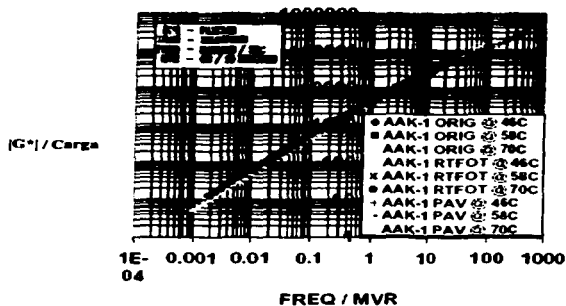
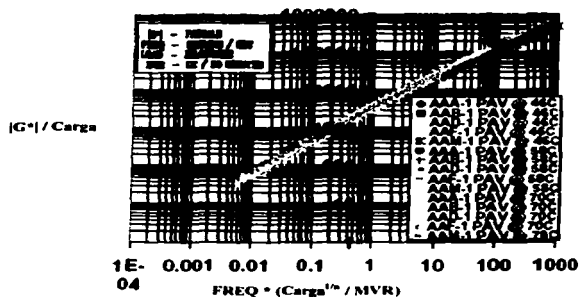


Figura m.5-ii: Curva unificada del módulo complejo versus frecuencia modificada.  $46 < T < 70^{\circ}\text{C}$ . Obtenida de Shenoy (2000).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



**Figura m.5-iii:** Curva unificada del módulo complejo versus frecuencia modificada.  $46 < T < 70^{\circ}\text{C}$ . Obtenida de Shenoy (2000)

#### Ventajas y desventajas

Se usa para asfaltos solos y modificados. Se puede usar de manera rutinaria para control de calidad, los aparatos FMD son baratos y fáciles de manipular. Se pueden obtener todas las propiedades viscoelásticas. Reduce la cantidad de experimentos y facilita la generación de información reológica, ya que en caso de generar una base de datos se reducen los parámetros a almacenar.

Puede surgir la duda que las relaciones usadas, Cox-Mertz, Spriggs u Ostwald-de Waele, no sean válidas para todas las condiciones de prueba. Por ejemplo en la relación de Spriggs hace uso de una constante de polietileno de baja densidad como equivalente a un asfalto modificado.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

*En todos los modelos reológicos antes mencionados, se consideró que el asfalto tiene un comportamiento termo-reológico simple, una prueba de ello es que se pudieron realizar curvas maestras mediante factores de corrimiento. En ninguno de los modelos anteriores se consideró explícitamente la conformación del asfalto, es decir, no se encuentra ninguna variable que relacione la estructura del asfalto con su comportamiento. En uno que otro modelo (e.g. modelo de Zanzotto, Christensen) se abordó la posibilidad de relacionar algún factor con la estructura del asfalto esto sin dar ecuación alguna, como en el caso de determinar la distribución del peso molecular por medio del la forma fraccional del módulo complejo. Sin embargo, como se mencionó en los antecedentes, el asfalto es una mezcla compleja de sustancias y de hecho se tiene una clasificación un tanto amplia en términos de una estructura coloidal o micelar constituida de asfaltenos y maltenos.*

*En la siguiente sección se presentan los modelos que consideran de alguna manera la estructura característica de asfaltos-solo o modificado y las relacionan con sus propiedades reológicas de dichos materiales.*

### **MODELO DE LESEUR** [Leseur y colaboradores (1996)]

#### **Sistema (Muestras de asfalto modificado)**

Este modelo se ha usado para el estudio tanto de muestras de asfalto solo de diferentes fuentes de petróleo crudo, como asfalto modificado (12 % en peso de asfaltenos) con 3, 4.5 y 6 % aproximadamente de copolímero dibloque estireno-butadieno (SB).

#### **Pruebas reológicas**

Se usó el reómetro Rheometrics RDA II con geometría de platos paralelos (diámetros de 8 mm y 25 mm).

El rango de temperaturas fue de -20 a 75 °C.

Se aseguró que las mediciones se llevaran a cabo en la región visco elástica lineal, la deformación fue menor a 5%.

### Conceptos básicos

Como se sabe, el asfalto tiene composición particular dependiendo del pozo de extracción, por lo tanto cada asfalto tienen un comportamiento reológico propio. El trabajo realizado por Leseur y colaboradores (1996) comprobó esto utilizando asfaltos con un alto contenido de asfaltenos (>15%) y de ceras (compuestos cristalinos > 10%). Se estudiaron las funciones dinámicas de estas muestras de asfaltos y se explicó que el principio de superposición tiempo-temperatura falla especialmente a altas temperaturas por lo menos en casos extremos, tales como aquellos casos con alto contenido de fracciones cristalinas y un alto contenido de asfaltenos. Cuando se presenta la curva maestra de los módulos versus  $\omega$  se tiene una curva suave, pero al realizar la curva maestra de un factor más sensible a los cambios estructurales del asfalto, el ángulo de pérdida,  $\delta$  versus  $\omega$ , a bajas frecuencias no se tiene una curva suave sino más bien con dispersión de datos, por lo que en esta zona no es equivalente la frecuencia y la temperatura. Se concluye que el perfil de propiedades viscoelásticas de los asfaltos es bimodal, como consecuencia de su naturaleza coloidal cuyo comportamiento está determinado por ambas fases, la sólida (asfaltenos) y la líquida (maltenos), ver en el apéndice IX la Figura m.ix. El TTSP se aplica más bien a materiales en los que se llevan a cabo una sola transición, como la transición vítrea. Este principio no se aplica a materiales en los que otros cambios estructurales son más complejos que una transición vítrea, como pueden ser los que se deben a la cristalización o disolución de los cristales o el contenido de asfaltenos, comportamiento coloidal, Leseur y colaboradores enfocó su estudio a la influencia del contenido de los asfaltenos sobre las propiedades reológicas. Se comprobó que el TTSP describe muy bien al asfalto a bajas temperaturas porque en esas condiciones se tiene un solo tiempo de relajación de material vítreo; mientras que falla a temperaturas altas, porque no considera que es un sistema heterogéneo, ya que tiene dos tiempos uno para cada fase, ver Figura m.6. Es pertinente recordar que el modelo de SHRP (Christensen & Andersen, 1993) indicó la ineficacia del modelo para describir el comportamiento del asfalto a altas temperaturas. La propuesta de Leseur y colaboradores consiste en que a temperaturas altas se manifiesta la naturaleza coloidal del asfalto, en la cual la fase continua son los maltenos y la dispersada son los asfaltenos. La relajación  $\alpha$ , es decir, la transición entre

comportamiento de flujo a viscoelástico, se atribuye a la desaparición del movimiento Browniano de las partículas de asfalto típica del flujo newtoniano. En esta zona por lo tanto, la cantidad de asfaltenos es determinante, por lo que proponen ecuaciones que toman en consideración la estructura del asfalto. A temperaturas bajas, la relajación  $\beta$ , es decir, transición de comportamiento viscoelástico a vítreo, se atribuye a la cristalización (vitricación) de los maltenos. Esta propuesta ha causado una controversia. Stastna & Zanzotto (1999) explican sus razones por las que consideran que el TTSP se aplica al asfalto, incluso Attané y colaboradores (1984) muestran que el TTSP es aplicable para describir el comportamiento no lineal o transitorio del asfalto solo. Otros autores como Palade y colaboradores (2000) llegaron a la conclusión que el TTSP no se aplica a asfaltos con un alto contenido de asfaltenos, misma conclusión a la que llegó Leseur (ver modelo generalizado de Maxwell) y colaboradores.

**Los fundamentos de este modelo se presentan en el Apéndice X.**

#### Modelo

Los autores proponen para temperaturas altas

$$\eta_0 = \eta_0^m \left( 1 - \frac{K_{\text{asfaltenos}}}{\phi_m} \right)^{-2.5}$$

El tiempo de relajación más largo está relacionado a la viscosidad del material y el tamaño del asfalto,

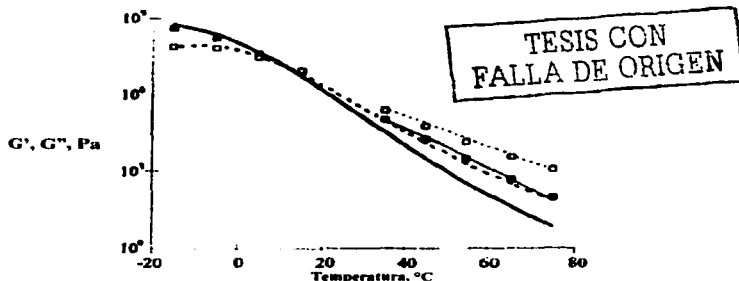
$$\tau_{\alpha} = \frac{6\pi\eta_0 K_{\alpha 0}^3}{k_B T}$$

Para bajas temperaturas el tiempo de relajación  $\tau_{\beta}$ : El tiempo de relajación sigue la ecuación de WLF, la temperatura de referencia es  $T_{\beta}$  y es parecida a la  $T_g$ . El modelo de Christensen & Andersen (1992) describe muy bien esta región, solo varía  $R$  ya que está en función del contenido de asfaltenos.

$$R = 1.63 \frac{K_{\text{asfaltenos}}}{\phi_m} + 0.43$$

Donde  $\eta_0$  Viscosidad,  $\eta_0^m$  Viscosidad de los maltenos. Se obtiene al extrapolar de datos experimentales para varios asfaltos con diferente contenido de asfaltenos,  $K$  Parámetro de solvatación. Depende de la temperatura, describe el aumento de los radios de los asfaltenos  $a_0$  debido a la adsorción de moléculas,  $x_{\text{asfaltenos}}$  Fracción masa de los asfaltenos. (Se debería usar el volumen, pero es más fácil de medir la masa, además la densidad de los asfaltenos es cercana a 1),  $\phi_m$  Fracción máxima de empaquetamiento de los asfaltenos (se puede considerar al empaquetamiento al azar y libre igual a 0.6),  $Kx_{\text{asfaltenos}}/\phi_m$  Fracción reducida de sólidos,  $k_B$  Constante de Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23}$  J/K).

Los parámetros estructurales necesarios para predecir el comportamiento viscoelástico del asfalto son el contenido de asfaltenos, el parámetro de solvatación, el tamaño del centro del asfalteno y la temperatura de transición vítrea.



**Figura m.6:** Gráfica de módulos versus temperatura a 10 rad/s para un asfalto-solo con un alto contenido de asfaltenos. Los cuadrados sólidos negros representan datos experimentales de  $G'$ ; los cuadrados representan los datos experimentales de  $G''$ . Las líneas continuas y segmentadas gruesas representan los cálculos realizados con el modelo a bajas temperaturas; los cálculos realizados con el modelo a altas temperaturas se representan con líneas continuas y segmentadas delgadas; el modelo usado para estas simulaciones fue el propuesto por Lescur. El modelo no describe adecuadamente la región intermedia de temperaturas. Obtenida de Lescur y colaboradores (1996).

**Ventajas y desventajas**

Uso para asfaltos solos y modificados. El modelo describe muy bien el comportamiento del asfalto a altas temperaturas, es mucho mejor que el modelo por ejemplo de la SHRP o de Christensen & Andersen (1993).

Se sugiere el uso de dos modelos, uno a alta temperatura y el otro a baja, el problema es que a temperaturas intermedias no se pueden unir ambos modelos, es decir no se tiene una curva suave.



## **MODELO EMPÍRICO DE MICHON** **[Michon y colaboradores (1997)]**

### **Sistema (Muestras de asfalto modificado)**

Este modelo es estocástico y, consecuentemente, se utilizaron para cada tipo de asfalto una buena cantidad de muestras (34); se estudiaron asfaltos solos de diferentes orígenes y grados, los cuales fueron facilitados por la Elf-Antar Francia.

### **Pruebas reológicas**

Para la prueba de creep se usó el reómetro de tres puntos (BBR), las pruebas se realizaron en un rango de temperaturas de  $-40 < T < 0^{\circ}\text{C}$ .

### **Conceptos básicos**

Los autores suponen la predicción de modelos reológicos usando parámetros estructurales a partir de datos de resonancia magnética nuclear  $^{13}\text{C}$ . Usando métodos que relacionan propiedades estructurales [ver Tabla *m.7-i*], se pueden predecir las propiedades de los asfaltos a partir de mediciones macroscópicas. Al hacer las mediciones basándonos en datos obtenidos por resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , se llegó a la conclusión que para describir a un asfalto son necesarios como máximo catorce parámetros moleculares independientes [ver Tabla *m.7-ii*]. El estudio usa los sistemas neuronales computacionales, ver en el apéndice X la Figura *m.x*, para relacionar las estructuras representadas por los datos de resonancia, con las propiedades del asfalto,  $m$  (la pendiente de creep a bajas temperaturas) y acanalamiento ( $G^*/\sin\delta$ ). Esta herramienta matemática y computacional puede encontrar las relaciones no lineales entre los parámetros moleculares que caracterizan al asfalto y las propiedades.

El proceso que los autores siguieron consiste en encontrar los parámetros con mayor peso de los catorce que proponen, para de esta forma disminuir la cantidad de información con la que el paquete computacional funciona. A su vez, para mejorar la capacidad de la predicción de los sistemas neuronales, se desechan las muestras que

causen un ruido. De esta forma, se determinó en el artículo que solo 6 parámetros, de los 14, son indispensables, y que se trabajaría con 28 muestras de asfaltos, de 34, ver Figura m.7-i. Una vez que se reduce el número de parámetros, se determina cual de éstos es el más indispensable para caracterizar al asfalto, es decir, para las 28 muestras los anillos aromáticos es el más importante. Se obtuvieron que los anillos aromáticos se pueden dividir en tres familias: los que tienen 3, 4 y 5 anillos, ver Figura m.7-ii. Con esta división, se escogen las muestras de asfaltos que serán encaminadas ya sea al aprendizaje (70% de las muestras), a la etapa de generalización (20%) y la etapa de prueba (10%). Se aspira a que cada etapa esté constituida por un abanico uniforme de estas muestras de asfaltos, es decir, que el 70% solo esté constituido de muestras de asfaltos con 5 anillos ya que no podrá predecir bien a los asfaltos con solo 3 anillos aromáticos.

Después de determinar si las predicciones eran adecuadas, se concluyó que el esqueleto del hidrocarburo contenido en los parámetros moleculares promedio, están relacionados con el valor de  $m$ , propiedad muy importante de los asfaltos a baja temperatura. En particular el valor de  $m$  es dependiente de las partes alifáticas. Los asfaltos a estas temperaturas están cerca del estado cristalino y sólo depende de las características del esqueleto del hidrocarburo, el cual está bien definido por  $^{13}\text{C}$  RMN. Sin embargo a altas temperaturas no puede describir bien los valores de acanalamiento  $G^* / \sin\delta$ . Esto se debe a que las partes alifáticas no son tan determinantes en temperaturas más altas, el asfalto a estas temperaturas es más fluido, por lo que están en juego interacciones intermoleculares de los diferentes grupos funcionales están envueltas en el comportamiento. La información requerida de estos enlaces no se puede medir por medio de  $^{13}\text{C}$  RMN.

**Los fundamentos de este modelo se presentan en el Apéndice XI.**

**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

Tabla m.7-i. Ecuaciones (parámetros y significado)

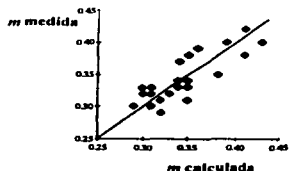
| Notación    | Ecuación  | Descripción  |
|-------------|---|--|
| $C_t$       | $C_{at} + C_{ar}$   | No. Total de átomos de carbono                                     |
| % C         | $100(C_{ar}/C_t)$   | Por ciento de átomos de carbono saturados                          |
| $R_1$       | $C_{at}$  | No. De sustituyentes de alquilo                                    |
| $N$         | $C_{at}/C_{ar}$   | No. De átomos de carbono por sustituyente de alquilo               |
| $F$         | $(12C_{ar})/[3(C_{H1} + C_{H2a}) + 2(C_{H1} + C_{H2a}) + (C_{H1} + C_{H2a})]$ | Razón de peso de carbono-hidrógeno de los sustituyentes de alquilo |
| $R$         | $N(1-6f) + 0.5$   | No. De anillos nafténicos por sustituyente alquilo                 |
| $R_n$       | $rC_{ar}$   | No. De anillos nafténicos  |
| $C_a$       | $C_{ar}$  | No. De átomos de carbono aromáticos                                |
| % $C_a$     | $100(C_{ar}/C_t)$   | Porcentaje de átomos de carbono aromáticos                         |
| $I_a$       | $C_{ar}/C_t$  | Aromaticidad   |
| $R_a$       | $0.25(C_{ar}-1)$  | No. De anillos aromáticos  |
| $C_{anh}$   | $C_{H_{ar}} + C_{ar}$   | No. De átomos de carbono que no son puente en un anillo aromático  |
| % $C_{anh}$ | $100(C_{anh}/C_t)$  | Porcentaje de átomos de carbono aromáticos                         |
| % S         | $100(C_{ar}/C_t)$   | Porcentaje de átomos de carbono aromáticos sustituidos             |

[Michon y colaboradores (1997)]

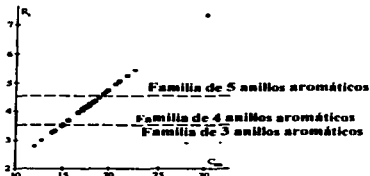
Tabla m.7-ii. Tipos de carbonos

| Tipo de C | $\delta$ (ppm) | Símbolo   | Asignación  |
|-----------|----------------|-----------|---|
| Alifático | 10.0-55.0      | $C_{at}$  | Átomos alifáticos de carbono  |
|           | 10.0-18.6      | $CH_1$    | Grupos metilo terminales en una cadena alifática (excepto cuando dos grupos metilo son terminales)<br>Grupos metilo ramificados de una cadena alifática (excepto en el caso de que estén ramificados en posición $\alpha$ o $\beta$ en una cadena alquilo de un anillo) |
|           | 18.6-23.0      | $CH_{1a}$ | Grupos metilo ramificados $\alpha$ en un anillo aromático o nafténico, en el caso donde dos grupos metilo son terminales, grupos metilo ramificados en posición $\alpha$ o $\beta$ en una cadena alquilo de un anillo.  |
|           | 23.0-32.5      | $CH_2$    | Grupos metileno de cadenas alquilo (excepto cuando están ramificados en posición $\alpha$ o $\beta$ de un anillo aromático o en posición $\alpha$ de un anillo nafténico)   |
|           | 32.5-34.6      | $CH$      | Grupos metino en cadenas alifáticas   |
|           | 34.6-42.7      | $CH_{2a}$ | Grupos metileno ramificados en posición $\alpha$ o $\beta$ de un anillo aromático o en posición $\alpha$ de un anillo nafténico.  |
|           | 42.7-55.0      | $CH_1$    | Grupos metino en anillos nafténicos   |
| Aromático | 115.0-145.0    | $C_{ar}$  | Átomos de carbono aromáticos  |
|           | 115.0-129.3    | $CH_{ar}$ | Átomos de carbono aromáticos protonados   |
|           | 129.3-137.1    | $C_{ar}$  | Átomos de carbono aromáticos cuaternarios puenteados  |
|           | 137.1-145.0    | $C_{ar}$  | Átomos de carbono aromáticos cuaternarios sustituidos   |

[Michon y colaboradores (1997)]



**Figura m.7-i:** Correlación entre los valores de  $m$  medidos y predichos para 28 asfaltos modificados y seis parámetros moleculares. Obtenida de Michon y colaboradores (1997).



**Figura m.7-ii:** Correlación entre el número de anillos aromáticos y el número de átomos de carbono aromáticos. Obtención de las familias. Obtenida de Michon y colaboradores (1997).

#### Ventajas y desventajas

Los sistemas neuronales son una buena herramienta para establecer relaciones entre la estructura y las propiedades de los asfaltos.

Es necesario un aparato de RMN  $^{13}\text{C}$ . Se debe tener un entrenamiento previo del paquete *Neuralchemist* y de redes neuronales. Se usa el simulador de redes neuronales *Neuralchemist*, diseñado para que los químicos apliquen las redes neuronales para resolver problemas en su ramo. Los parámetros obtenidos se pueden relacionar con las propiedades reológicas usando las redes neuronales, los cuales pueden desempeñar multiregresiones no lineales. El estudio de neural network se basa en dos etapas: entrenamiento y generalización. Al ser un modelo estocástico, requiere de demasiados parámetros; de hecho para eliminar algunos los autores proponen la determinación de los parámetros más importantes. La etapa de prueba es mejor que en la etapa de generalización.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## **MODELO DE WLOCZYSIAK** **[Wloczyziak y colaboradores (1997)]**

### **Sistema (Muestras de asfalto modificado)**

Muestras de asfalto modificado. Se usó asfalto solo 100/130 de Shell; un asfalto rico en asfaltenos, un asfalto rico en compuestos aromáticos, una muestra de asfalto sin asfaltenos. Se usó Kraton, copolímero SBS comercial producido por la Shell, lineal y ramificado, el porcentaje del copolímero fue de 7, 9, 11, 15 y 20%.

### **Pruebas reológicas**

Se usó el reómetro Metravib, a una frecuencia de 5 Hz y un rango de temperaturas de -70 a 120°C.

### **Conceptos básicos**

Como se sabe el asfalto modificado es una mezcla de asfalto solo y modificador, el más popular es el polímero SBS. Sin embargo se requiere ser capaz de producir un AM particular para determinado uso y, como se mencionó en los antecedentes, las propiedades del asfalto modificado dependen de las características del asfalto y del polímero, las condiciones de mezclado y la compatibilidad del polímero con el asfalto. Esta compatibilidad que depende de la naturaleza propia del asfalto, es decir, en términos de los compuestos que conforman los cuatro grupos en que se divide al asfalto, se basa en las propiedades mecánicas que muestra el AM, como son la estabilidad durante almacenamiento a más altas temperaturas y al envejecimiento, y su micromorfología. Es por esta razón que se dificulta la preparación de un AM eficiente, el presente modelo termodinámico de mezclas trata de explicar los fenómenos que ocurren cuando se mezclan el asfalto y el polímero. De esta forma se propone una herramienta la cual se puede aprovechar cuando se planea la producción de un AM con determinadas características. En primera instancia se deben relacionar los resultados de las mediciones dinámicas con el micromorfología del AM. A través de las características morfológicas, como el número de fases del sistema, y componentes de las fases en la mezcla, se pueden desarrollar modelos que nos permitan interpretar las mediciones mecánicas. Esto se debe a que las variaciones en los módulos de

almacenamiento y pérdida, y el ángulo de pérdida con la temperatura se atribuyen a las diferentes fases que forman la mezcla. Se realizó el estudio del sistema asfalto-SBS, el cual se puede considerar como un sistema de tres fases. Las gráficas que relacionan el módulo de almacenamiento, el módulo de pérdida y el ángulo de pérdida versus temperatura muestran puntos específicos con los que se puede caracterizar la amplitud y la posición de las transiciones. El estudio de los sistemas hace posible el establecimiento de la relación entre las características morfológicas y estos puntos específicos. Al observar las gráficas se pueden notar tres fenómenos de transición, los cuales se pueden asociar con las tres fases:

1. La primera transición, la cual está asociada a la fase de polibutadieno hinchada, se reconoce por la abscisa del máximo,  $T_{G\text{-max}}$ , en la curva de módulo de pérdida  $G'' = f(T)$  y el valor del primer máximo del ángulo de pérdida,  $\delta_{\text{max}1}$ , de la curva  $\delta = f(T)$ , los cuales aparecen a una temperatura menor de  $0^\circ\text{C}$ . Ver Figuras m.8-i y m.8-ii.  $T_{G\text{-max}}$  es función de la razón de hinchamiento y de la temperatura de transición de los aceites que hinchan los polibutadienos, mientras que  $\delta_{\text{max}1}$  es función del contenido de la fase de polibutadieno hinchado en la mezcla. La fase de polibutadieno está compuesta por ende de polibutadieno, saturados, aromáticos y resinas.

2. La segunda transición, la cual está asociada a la fase rica en asfaltenos, está caracterizada como a los  $40^\circ\text{C}$  por la abscisa del segundo máximo en la curva  $\delta = f(T)$ , es decir,  $T_{\delta\text{max}2}$ , este valor aumenta al igual que la fase de asfaltenos + resinas, B. Ver Figuras m.8-i y m.8-ii. Si tomamos las coordenadas de este segundo máximo, en general, aumenta conforme aumenta la relación fase polimérica/fase rica en asfaltenos.

3. La tercera transición, relacionada a la fase de poliestireno hinchado, es cercana a los  $100^\circ\text{C}$  pero es difícil determinar su posición, se ha encontrado que el segundo mínimo de la gráfica del ángulo de pérdida versus temperatura, aumenta conforme lo hace la razón fase de asfalto/fase polimérica, Ver Figuras m.8-i y m.8-ii.

Finalmente se presenta una explicación termodinámica de la composición de las mezclas que le confieren al asfalto ciertas propiedades reológicas, ya que se ha

demostrado que las características viscoelásticas de las mezclas del asfalto modificado no solo dependen de la razón saturados + aromáticos / resinas + asfaltenos sino también en la naturaleza de los distintas familias genéricas del asfalto.

Los autores de este modelo están conscientes que el planteamiento de su explicación termodinámica puede causar inconformidad debido a la naturaleza no polimérica del asfalto, sin embargo permite entender cómo afecta la composición de la mezcla a las propiedades reológicas que muestran.

**Aplicación o conclusiones propuestas por Wloczyniak y colaboradores entre las propiedades reológicas y características morfológicas de las mezclas asfalto-copolímero estireno-butadieno-estireno (SBS) cuando se varía:**

**1. El contenido del polímero** En este caso si se varía el contenido del polímero,  $n_p$  refleja este hecho, el contenido del asfalto se mantiene constante,  $n_{NA}$  y  $n_B$ . En el caso de que se aumente el contenido del polímero, la fracción molar de la fase de "no asfaltenos" (NA) en la fase rica en polímero, disminuye. Ahora bien como la razón entre las fracciones molares de NA en las dos fases, la rica en polímero y la rica en asfaltenos + resinas, a una temperatura dada es constante, entonces la fracción molar de NA en la fase rica en asfaltenos + resinas, B, debe de disminuir, es decir,  $n_B$  "aumenta" en la fase rica en asfaltenos. Por lo que las razones de hinchamiento de las dos fases, la de polímero y la de asfaltenos, en los no asfaltenos (saturados + aromáticos), disminuyen. De ahí que se llegue a la conclusión que la razón entre la fase polimérica/fase rica en asfaltenos,  $\varphi_p/\varphi_B$ , es una función que aumenta al hacerlo el contenido del polímero. Esto se ve reflejado de la siguiente forma:

*Fase polimérica*

Al aumentar el contenido de polímero, disminuye la razón de hinchamiento del polímero. Esta disminución de componentes del asfalto en la fase de poli butadieno, cuyo valor de temperatura de transición disminuye, se ve reflejada en la  $T_{G\text{-max}}$ . La posición del valor del máximo  $G''_{\text{max}}$ , de la gráfica del módulo elástico versus frecuencia, disminuye. Al igual, en la fase de poli estireno, al disminuir el

hinchamiento, su temperatura de transición aumenta, por lo tanto el segundo mínimo de la gráfica del ángulo de pérdida versus frecuencia, tiene un valor mínimo absoluto. Ver Figuras m.8-i y m.8-ii.

*Fase rica en asfaltenos*

Al aumentar el contenido de los polímeros, el contenido de asfaltenos + resinas, B, aumenta, por lo tanto la razón B/NA en la fase rica en asfaltenos debe aumentar. Esta fase caracterizada por el segundo máximo en la curva  $\delta$  vs. T, es decir,  $T_{\delta_{\max 2}}$  en la cual aumenta. Ver Figura m.8-ii.

*Asfalto modificado (mezcla total)*

Para caracterizar al asfalto modificado, de la razón polímero/asfaltenos + resinas, el cual se caracteriza por el segundo máximo de la curva  $\delta$  vs. T. Éste disminuye al aumentar la razón antes mencionada. Ver Figura m.8-ii.

**2. El contenido del asfalto** En este caso hay mas asfalto que polímero, por ende hay más fase rica en asfalto + resinas,  $n_B$ , y más fase de saturados + aromáticos,  $n_{NA}$ . Si aumenta  $n_{NA}$  en la fase polimérica y como la razón entre las fracciones molares de NA en las dos fases, la rica en polímero y la rica en asfaltenos + resinas, a una temperatura dada es constante, entonces la fracción molar de NA en la fase rica en asfaltenos + resinas, B, debe de aumentar, es decir,  $n_B$  "disminuye" en la fase rica en asfaltenos. Por esto aumenta la razón de hinchamiento en la fase de polímero y en la fase de asfaltenos + resinas. De ahí que se llegue a la conclusión que la razón entre la fase polimérica/fase rica en asfaltenos,  $\varphi_P/\varphi_B$ , es una función que aumenta al hacerlo el contenido del polímero. Esto se ve reflejado de la siguiente forma:

*Fase polimérica*

En el caso de que se tenga menos resinas o asfaltenos en el asfalto, tiene como efecto una disminución en la temperatura de transición de la fase.



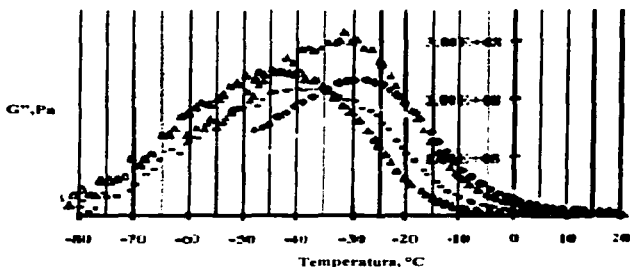
*Fase rica en asfaltenos*

En el caso de que la razón NA/B aumente, también lo hace el hinchamiento de B en NA, por lo que disminuye la razón saturados+aromáticos/resinas+asfaltenos. Esto influye en la disminución de la temperatura de transición de la fase rica en asfaltenos, de hecho tiene la misma influencia que si disminuye la razón entre las fases polimérica/rica en asfaltenos. Por lo tanto la abscisa del segundo máximo de la gráfica del ángulo de pérdida,  $T_{\delta_{\max II}}$ , en este caso disminuye. Ver Figura m.8-ii.

*Asfalto modificado (mezcla total)*

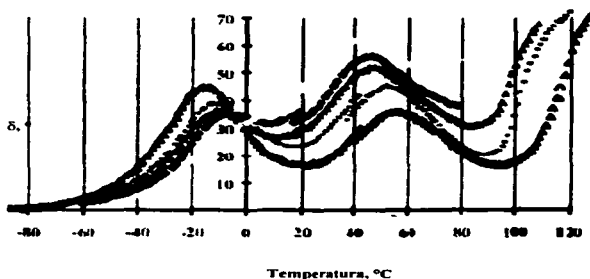
Al aumentar la razón saturados + aromáticos/resinas + asfaltenos, aumenta la razón entre las fases polimérica/rica en asfaltenos. Esto tiene como efecto que el segundo máximo de la gráfica del ángulo de pérdida, ( $T_{\delta_{\max II}}$ ,  $\delta_{\max II}$ ) disminuye. Ver Figura m.8-ii.

Las propiedades viscoelásticas no sólo dependen de la razón saturados + aromáticos / resinas + asfaltenos, sino además como se ha enfatizado anteriormente, de las características de las diferentes familias que conforman al asfalto. Es por esta razón que los autores aclaran que el presente tratado termodinámico sólo es válido cuando tenemos el asfalto solo y se modifica su composición al añadir diferentes constituyentes, ya sea polímero, asfaltenos, maltenos, etc.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura m.8-i:** Módulo de pérdida versus temperatura de un asfalto modificado con SBS. Conforme aumenta la cantidad de polímero en la mezcla, disminuye el color de los triángulos que conforman las líneas experimentales. Al aumentar la cantidad de polímero el valor del módulo máximo disminuye. Obtenida de Wloczyński y colaboradores (1997).



**Figura m.8-ii:** Ángulo de pérdida versus temperatura para un asfalto modificado con SBS. Conforme aumenta la cantidad de polímero en la mezcla, disminuye el color de los triángulos que conforman las líneas experimentales. Al aumentar el contenido de polímero el primer máximo ocurre a menores temperaturas y su valor aumenta, el segundo máximo ocurre a una mayor temperatura y su valor disminuye, posteriormente el valor del módulo crece pero sin llegar a ser como el valor de la muestra con el menor porcentaje de polímero. Obtenida de Wloczyński y colaboradores (1997).

**Los fundamentos de este modelo se presentan en el Apéndice XII.**

#### **Ventajas y desventajas**

Es necesario enfatizar que No predice propiedades reológicas, es más bien un tratado termodinámico que predice la composición del asfalto modificado, distribución de los diferentes componentes del sistema en las dos fases, lo que a su vez se traduce en un comportamiento reológico. Es un buen intento de explicar la relación entre las características morfológicas y la composición global de las mezclas (variación de su composición). Aunque no es un modelo matemático reológico, sino más bien un tratado termodinámico, se planteó una interpretación basada en la termodinámica de mezclado para poder explicar los cambios de las características morfológicas y sus mediciones viscoelásticas. Es bastante útil porque trata de encontrar la relación de la estructura constituyente del asfalto (aromáticos, saturados, asfaltenos) y las propiedades reológicas, es decir, con este tratado podemos "diseñar a la medida" un asfalto modificado ya que tenemos una mejor noción de los efectos de las cantidades y constituyentes de la mezcla. Se debe apreciar el intento realizado por estos autores porque esto no se ha realizado con la frecuencia deseada, en especial, los que describen la curva maestra no dan ninguna relación estructura-propiedades. Con este modelo se pueden relacionar los tres fenómenos de transición observados en los resultados reológicos con que la composición de la mezcla de asfalto solo y SBS.

Se puede alegar que se plantearon las ecuaciones de equilibrio a pesar de la naturaleza del asfalto modificado, e.g. no se puede determinar el grado de polimerización del asfalto, aunque se puede reemplazar por el peso molecular.

## **MODELO DE PALIERNE** [Leseur y colaboradores (1998)]

### **Sistema (Muestras de asfalto modificado)**

Este modelo se ha usado en mezclas de asfalto solo (12 % en peso de asfaltenos) y 3, 4.5 y 6% aproximadamente de copolímero dibloque estireno-butadieno (SB) y copolímero tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS).

### **Pruebas reológicas**

Las muestras antes mencionadas se caracterizaron usando el reómetro Rheometrics RDA II con geometría de platos paralelos (diámetros de 8 mm y 25 mm). El rango de temperaturas en las que se realizaron las mediciones fue de -20 a 75 °C. Se aseguró que las mediciones se llevaran a cabo en la región viscoelástica lineal, la deformación fue menor a 5%.

### **Conceptos básicos.**

Recordemos que las propiedades reológicas del asfalto modificado, al compararlo con el asfalto solo mejoran notablemente. Una pregunta muy razonable es ¿qué causa estas mejoras?, es decir, ¿cuáles son las interacciones entre los componentes del asfalto y el copolímero?. Leseur y colaboradores realizaron un análisis de la composición del asfalto modificado y observaron que el contenido de asfaltenos aumentaba, en comparación con el asfalto solo (como se recordará de la propuesta realizada por los mismos autores en la que expresa que las propiedades de los asfalto a altas temperaturas, al igual que el índice reológico R, están controladas por el contenido de asfaltenos) realizaron los cálculos necesarios con dicho modelo y observaron que describían satisfactoriamente a los asfaltos modificados. Por ende llegaron a la conclusión que el comportamiento de los asfaltos modificados se puede describir exitosamente con el modelo bimodal, ya que el hecho de agregar el polímero es una analogía a una destilación física del asfalto. Ahora bien, ¿por qué aumenta el contenido de asfaltenos en el asfalto modificado?. El hecho de añadir cierto porcentaje en peso de polímero al asfalto no quiere decir que sea el mismo porcentaje en volumen, de hecho

debido al hinchamiento el cual es el mismo en ambos copolímeros SB o SBS, el polímero está en disolución con cuatro veces su volumen con los maltenos, en especial con las fracciones aromáticas, lo cual quiere decir que la fase dispersa es una disolución con 20% en peso del copolímero. Como el polímero es afín a las fracciones aromáticas, el contenido de los asfaltenos aumenta, sin embargo, es conveniente controlar el grado de hinchamiento para optimizar las propiedades de los asfaltos modificados.

En el caso de la fase rica en polímero el efecto que tiene en las propiedades reológicas del asfalto se reflejan en los cambios en los valores de los módulos. Estos cambios están asociados al microdominio u orden de los copolímeros, el cual se debe a las repulsiones entre los bloques o segmentos distintos que conforman a los copolímeros. Este micro dominio desaparece a temperaturas por arriba de una temperatura llamada de transición orden/desorden (ODT, por sus siglas en inglés). Es así que la fase rica en polímero tiene tres transiciones: la  $T_g$  del dominio de polibutadieno ( $T_{gPB}$ ), la  $T_g$  del dominio de poliestireno ( $T_{gPS}$ ), y la ODT. Para la fase rica en copolímero el valor de estas caen entre 0 y 50°C, y llegan a una pequeña meseta antes de otro decremento alrededor de 100°C, es decir, un comportamiento Newtoniano. La primera caída está asociada con la  $T_g$  del dominio de polibutadieno ( $T_{gPB}$ ), no se observa claramente la influencia de la  $T_{gPS}$ . Los autores sugirieron unas hipótesis para explicar los cambios de la meseta y el flujo. En el caso de la fase rica en copolímero SB, la meseta sigue la ley exponencial con la frecuencia de 0.5, según los autores esto es un reflejo de un flujo de un copolímero en bloque ordenado, es decir a una temperatura mayor a las  $T_{gPS}$  y  $T_{gPB}$  pero a una temperatura menor a la ODT, por lo tanto la caída final del módulo se relaciona con la ODT. Lo anteriormente expuesto no se refleja en SBS, sino más bien se obtiene un valor constante del módulo en la meseta, los autores asocian este comportamiento con la fuerza de una red debida a la estructura tribloque del SBS, la caída final también está relacionada con la ODT.

Los autores consideraron adecuado para modelar la mezcla asfalto + copolímero, es decir al asfalto modificado, mediante el modelo de emulsiones de Palierne el cual considera esferas viscoelásticas (asfaltenos) en una matriz viscoelástica (polimérica), ver Figura m.9, se puede suponer que al hinchar el polímero se forma este tipo de

estructuras, ver en el apéndice XII la Figura m.xii. El modelo considera dos relajaciones en la emulsión las cuales son: la relajación dura/suave y la relajación de gotitas. Es así como se consideran otras dos relajaciones además de las del modelo coloidal, relajaciones moleculares relacionadas a las fases de asfaltenos y maltenos. La decisión de usar este modelo surge después de realizar los cálculos y compararlos con los datos con éxito.

Como se nombró en las muestras se usaron dos tipos de copolímero SB y SBS, a continuación se mencionará el efecto de éstos, si bien el hinchamiento es el mismo para los dos tipos de copolímeros, lo que varía son las fases dispersas, en el caso del SBS se obtiene una estructura "entrecruzada" que se refleja en una mayor estabilidad en el almacenaje, es decir, no se separan las fases con la facilidad en la que lo hace un asfalto modificado con SB. Por lo tanto si se tiene un asfalto modificado con éste último, es adecuado vulcanizarlo para tener el efecto del entrecruzamiento, el cual se refleja en la disminución del tamaño de las partículas, evita que se aglomeren las partículas y formen un conglomerado, y por ende aumenta el módulo a altas temperaturas porque las partículas se comportan como si fueran esferas duras. Cuando se compara el asfalto modificado con SB y éste vulcanizado se observa que al vulcanizar el ángulo de fase mínimo relacionado con las relajaciones duras/suaves se recorren a menores temperaturas.

Como conclusión del trabajo realizado por Leseur y colaboradores se tiene que las propiedades reológicas de los asfaltos modificados cambian en comparación con las del asfalto solo por dos razones: La primera es que el hinchamiento de los polímeros causa que el contenido de los maltenos disminuya y por ende aumente la cantidad de asfaltenos. La segunda es que la fase dispersa sigue el modelo de las emulsiones, esferas viscoelásticas en una matriz viscoelástica, sugeridas por Palieme. Si se tiene un polímero muy hinchado se crea una matriz dura con una fracción alta de volumen de inclusiones suaves, si el polímero no es muy hinchado se tiene una matriz similar a la del asfalto original con una pequeña fracción de volumen con partículas de polímero duras. Es por eso que sugieren controlar el hinchamiento para obtener asfaltos modificados con mejores propiedades.

Los fundamentos de este modelo se presentan en el Apéndice XIII.

### Modelo

Los módulos se expresan en función del modelo de Palierne.

$$\log[G^*] = \log[G_m^*] + \log[P^*(\lambda^*, Ca^*, \phi)]$$

$$P^* = \frac{1 + 1.5E^*\phi/D^*}{1 - E^*\phi/D^*}$$

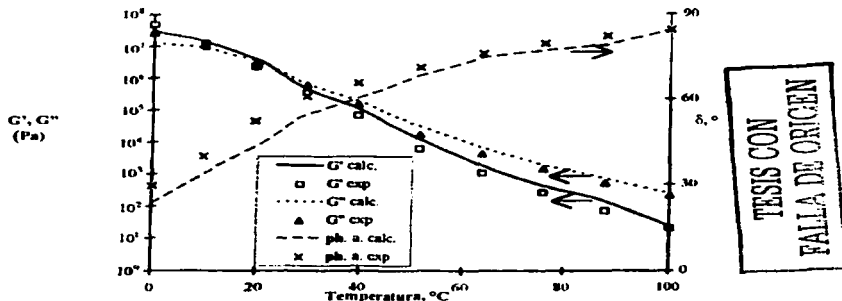
$$E^* = 2(\lambda^* - 1) (19\lambda^* + 16) + 8(5\lambda^* + 2)/Ca^*$$

$$D^* = (2\lambda^* + 3) (19\lambda^* + 16) + 40(\lambda^* + 1)/Ca^*$$

$G^*$  es el módulo complejo de una emulsión,  $G_m^*$  es el módulo complejo de la matriz,  $P^*$  es una función compleja en función de:  $\lambda^* = G_i^*/G_m^*$ , la razón del módulo complejo,  $G_i^*$  es el módulo de inclusión elástica,  $Ca^* = a G_m^*/\gamma$ , el número capilar complejo,  $a$  es el radio de la inclusión y  $\phi$  la fracción volumétrica de la fase dispersa. La tensión interfacial ( $\gamma$ ) con un orden de  $10^5$  N/m.

$$\delta = \delta_m + \delta_p$$

Donde  $\delta$  es el ángulo de fase de la emulsión,  $\delta_m$  es el ángulo de fase de la matriz y  $\delta_p$  es en ángulo de fase ( $P^*$ ).



**Figura m.9-1:** Gráfica de módulos y ángulo de fase versus temperatura a 10 rad/s para un asfalto modificado 6% wt SB. Los cuadrados representan datos experimentales de  $G'$ , los triángulos representan los datos experimentales de  $G''$ , las cruces representan los datos experimentales de  $\delta$ . La línea continua representa los cálculos de  $G'$ , la línea punteada representa los cálculos de  $G''$  y la línea segmentada representa los cálculos de  $\delta$ . Los cálculos se realizaron usando el modelo de Palierne. Se puede observar que el modelo es bueno aunque predice valores de los módulos un poco más altos en la región de temperaturas altas y valores del ángulo de fase un poco menores, en especial a bajas temperaturas. Obtenida de Leseur y colaboradores (1998).

### Ventajas y desventajas

Este modelo da cierta noción de los efectos de agregar el polímero al asfalto, y la importancia de controlar el hinchamiento del polímero. Prueba, al usar el modelo de emulsiones de Palierne, los arreglos estructurales en los asfaltos modificados.

Podría causar cierto grado de controversia el valor reportado de la tensión interfacial del asfalto modificado, ya que es un valor obtenido al hacer ajustes, aunque reportan que está dentro del rango de los sistemas ternarios polímero/polímero/disolvente, se puede hacer la analogía que el asfalto modificado es un sistema ternario copolímero/asfaltenos/maltenos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## Capítulo 5

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

*En este capítulo se presentan las conclusiones derivadas del estudio de modelos aplicados para describir la reología del asfalto y asfalto modificado.*

El estudio y comprensión de los modelos utilizados para explicar el comportamiento reológico del asfalto modificado, facilitan la identificación de los parámetros clave para el establecimiento de la relación estructura/desempeño de este tipo de materiales compuestos. Por esta razón, se llevó a cabo un estudio de la información concerniente a los modelos reológicos de los asfaltos modificados.

De los modelos estudiados se puede decir que no existe ningún modelo que describa fehacientemente al asfalto modificado. Hay varias tendencias o enfoques en este modelado reológico, pero ninguna ha demostrado ser la mejor. Los modelos estudiados no describen el comportamiento del material en todas las condiciones de preparación, aplicación y desempeño, para cualquier tipo de asfalto solo o modificado, sino su validez se restringe a cierto rango de condiciones de prueba y para un cierto material.

El planteamiento de un modelo que contemple explícitamente las características morfológicas (número de fases, composición de las fases, contenido de la fase en la mezcla, modificador, cantidad de modificador), la composición global de la mezcla y sus implicaciones en las propiedades (obtenidas mediante pruebas requeridas) y que, además, las relacione con el comportamiento reológico del asfalto modificado no existe.

Desde el punto de vista del modelamiento matemático, no se puede hablar de parámetros universales que determinen a la relación estructura-desempeño. Esto se debe a que no se ha podido modelar la complejidad estructural de los asfaltos solos o modificados. Por ejemplo, se dice que en algunas condiciones el asfalto modificado no es un fluido termoreológicamente simple, porque tiene un comportamiento bimodal.

A pesar de que cada modelo implica uno o más parámetro(s) de ajuste, se considera que éstos deberán estar relacionados con la cantidad relativa de los principales componentes del asfalto modificado: asfaltenos, maltenos y el polímero modificador; y con las características moleculares del polímero; porque de ello depende la interacción que se da entre dichos componentes; lo cual se traduce, finalmente, en las propiedades o desempeño del asfalto modificado. Un modelo que considera éstos parámetros y que ha demostrado que sus bases teóricas son adecuadas para describir al asfalto modificado es el modelo de Palierne.

El estudio y modelado de los asfaltos modificados es un campo muy complejo y por ende con mucho futuro. En primer lugar, su uso en la pavimentación requiere de mejoras en sus propiedades y en su precio. En segundo lugar, su estructura es bastante complicada. El asfalto modificado al ser un conjunto bastante amplio de materiales considerablemente variables y de interacciones entre ellos, hace difícil el encontrar reportes de estudios reológicos de un sistema de asfalto modificado en particular, de hecho algunos sistemas de asfalto modificado son inestables lo cual es otro aspecto que dificulta la reproducibilidad de datos.

Dada la enorme importancia económica que tiene la industria del asfalto modificado como pavimento, el poco conocimiento fundamental que se tiene en este tema y, sobre todo, la carencia de nuestro país de personal capacitado en esta área de la ingeniería química, es indispensable realizar trabajos científicos y tecnológicos sobre asfalto modificado, razón por la cual es recomendable la investigación de la microestructura del asfalto, así como el modificador polimérico y su relación con las propiedades reológicas.

## GLOSARIO

*Este glosario está basado principalmente en los términos reológicos más comunes dentro de la jerga del estudio de los asfaltos solos o modificados. Cabe aclarar que no tiene como objeto ser extenso sino más bien se limita a los términos más relevantes que se usaron dentro de la tesis. Los símbolos y unidades usados en el presente trabajo corresponden al Sistema Internacional. Se mencionan los equivalentes en inglés, puesto que estos términos son muy usados aún en otros idiomas.*

**Acanalamiento (rutting):** El acanalamiento se presenta como depresiones permanentes en los pavimentos en la trayectoria de las llantas, una de las causas es la sensibilidad del asfalto a la temperatura. Son comunes en zonas donde se frena y se detiene el tráfico, e.g. un tope al final de una bajada.

**Aceites:** Es el grupo de componentes solubles en n-heptano. Están constituidos por cadenas saturadas lineales, ramificadas o cíclicas, y aromáticos. El peso molecular varía entre 240 a 1,000.

**Ángulo de fase ( $\delta$ ):** También se le conoce como ángulo de pérdida o módulo de fase, indica el desfaseamiento entre la deformación ( $\gamma$ ) aplicada y la respuesta del esfuerzo ( $\sigma$ ). Es decir, indica el desfaseamiento entre la energía perdida y almacenada  $G''/G'$ . Para materiales elásticos  $\delta=0^\circ$ , mientras para materiales viscosos  $\delta=90^\circ$ . Por esta razón es importante para describir o caracterizar las propiedades viscoelásticas del asfalto. A su vez la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) es sensible a cambios estructurales y es una función directa de la temperatura.

**Análisis mecánico dinámico (DMA):** Nombre que recibe el flujo cortante dinámico, es una prueba útil para caracterizar los materiales viscoelásticos. En el DMA se puede aplicar una deformación controlada ( $\gamma$ ) sinusoidal y el esfuerzo ( $\sigma$ ) resultante es función de la frecuencia ( $\omega$ ). Este formato debido a la "sencillez" de las mediciones, en comparación con su inverso, es más común.

**Asfaltenos:** Son el grupo de componentes insolubles en n-heptano presentes en el asfalto, se aprecian como sólido negro. Están constituidos por compuestos aromáticos condensados cíclicos. Se agrupan dando un comportamiento como si tuvieran un alto peso molecular. Esta parte contiene también una cantidad considerable de trazas de azufre (S), oxígeno (O), nitrógeno (N), vanadio (V), níquel (Ni) y hierro (Fe).

**Asfalto:** El asfalto es el producto de fondo del destilado del petróleo y por sus buenas propiedades y relativo bajo costo, se utiliza principalmente en la pavimentación de carreteras e impermeabilización de superficies. Es un material complejo en cuanto a que está constituido por una gran cantidad de compuestos orgánicos (mezcla de una gran variedad de moléculas: parafínicas, naftalénicas y aromáticos); una forma de agruparlos es en función de su solubilidad en n-heptano; así se considera que el asfalto está constituido por compuestos solubles (maltenos) e insolubles (asfaltenos).

**Asfalto modificado:** El asfalto modificado (AM) se prepara mezclando polímeros con asfalto. Gracias al aditivo polimérico se mejoran las propiedades del asfalto, ya que el rango de temperaturas de trabajo puede ser ampliado. Lo anterior se debe principalmente a que los polímeros son capaces de disipar esfuerzos mecánicos. Un tipo de polímero que ha cobrado popularidad es el copolímero tribloque estireno-butadieno-estireno (SBS). Investigaciones acerca de las relaciones estructura del polímero/propiedades reológicas del asfalto modificado son de interés actual.

**Compatibilidad:** Estado de dispersión entre dos componentes diferentes. En el caso del asfalto modificado la compatibilidad depende de la composición del asfalto-solo, las características del polímero, el contenido del polímero y el proceso de mezclado.

**Complianza:** La complianza es la deformación entre el esfuerzo. Las unidades son  $\text{Pa}^{-1}$ .

**Complianza de corte (J):** Es la deformación de corte dividida entre el esfuerzo de corte. Las unidades son  $[\text{Pa}^{-1}]$ .

**Creep:** Es la deformación lenta de un material, generalmente se mide a esfuerzo constante. Esta prueba es útil para conocer el grado de deformación (flexibilidad) del asfalto solo o modificado en función del tiempo al aplicar un esfuerzo constante. Por ejemplo, una mayor resistencia a la deformación permanente o fatiga se refleja en la reducción del valor.

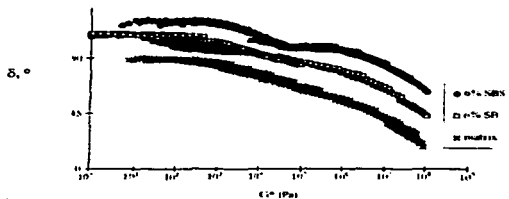
**CS:** Reómetro marca Bohlin en el cual se aplica un esfuerzo sinusoidal.

**Curvas maestras:** Gráficas de módulo versus frecuencia, manteniendo la temperatura constante.

**Daños por humedad (stripping):** La humedad penetra al pavimento (e.g. por medio de las fracturas) y puede romper el enlace entre el asfalto y el sólido (granito), causando que el pavimento se desintegre.

**Deformación cortante ( $\gamma$ ):** La deformación relativa en corte, es una medida del cambio en la forma o volumen o ambos, relativa a una configuración de referencia.

**Diagrama "Black" (Black diagram):** Es una gráfica del ángulo de fase versus log del módulo complejo, es una forma de comprobar si el principio de superposición tiempo-temperatura es válido para describir al asfalto en cuestión. Ver Figura g-i.



**Figura g-i** Diagrama "Black", ángulo de fase versus módulo complejo, para un asfalto modificado con 6%wt SB y SBS. La superposición mala de los datos es una indicación que el TTSP no se aplica para esta muestra. Obtenida de Lesueur y colaboradores (1998).

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**Ductilidad:** Esta característica física nos permite predecir la resistencia a la abrasión, clima o la facilidad con que el asfalto solo o modificado se “deshace”, es decir, las partículas sólidas se desprenden de la carpeta de pavimento.

**Dureza (S) (stiffness):** Término concebido por Van der Poel (1954) en un estudio pionero del comportamiento viscoelástico de los asfaltos. Es el inverso de la complianza de corte.

**Ecuación constitutiva:** La ecuación constitutiva o ecuación de estado reológica relaciona el esfuerzo, la deformación, el tiempo y alguna otra variable como la temperatura.

**Ecuación de Navier-Stokes:** Ecuación que gobierna el movimiento de un fluido Newtoniano

**Ecuación tipo Arrhenius para expresar  $a_T$ :**

$$a_T = \exp \left[ \frac{\Delta H}{R} (T^{-1} - T_0^{-1}) \right]$$

En la cual  $\Delta H$  es la energía de activación y es un parámetro de ajuste característico del material.

**Ecuación Williams, Landel & Ferry, (Ecuación WLF):** Ecuación que ha resultado muy útil para calcular  $a_T$

$$\text{Log } a_T = \frac{-C_1(T - T_0)}{C_2 + T - T_0}$$

Donde  $T_0$  es un parámetro de ajuste y es característico del material.  $C_1$  y  $C_2$  son constantes que dependen del material. La ecuación WLF, considera una expansión lineal del volumen libre, a un mayor volumen libre hay una mayor movilidad por ende una menor viscosidad. El rango de aplicación corresponde a temperaturas mayores que la temperatura de transición vítrea ( $T > T_g$ ).

**Elasticidad:** Comportamiento del material de esfuerzo/deformación reversible.

**Equipo de medición de flujo (FMD) (flow measurement device):** Es un aparato que se asemeja a un viscosímetro capilar donde se mide la rapidez de flujo volumétrico del material.

**Esfuerzo cortante ( $\sigma$ ):** Componente del esfuerzo paralelo (o tangencial) al área considerada. Es una fuerza por unidad de área. Las unidades en las que se expresa es [Pa].

**Factor de corrimiento horizontal ( $a_T$ ):** El subíndice T indica que se está tomando como referencia una cierta temperatura. El valor del factor de corrimiento se determina mediante mediciones de viscosidad a rapidez de corte bajos. Cuando la viscosidad es independiente de la rapidez de corte se le llama viscosidad "newtoniana".

$$\eta_0(T) = \lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(T, \dot{\gamma})$$

$$a_T = \eta_0(T) / \eta_0(T_0)$$

El factor de corrimiento horizontal es dependiente de la temperatura, y en una gráfica semilogarítmica  $\log(a_T)$  versus T se puede observar como los procesos de relajación cambian con la T: ésta es una forma de medir la susceptibilidad del sistema al cambio de temperatura.

**Factor de corrimiento vertical ( $b_T$ ):** Este factor no tiene la importancia que  $a_T$ . Se considera que tiene su origen al cambio de volumen que sufre la muestra al variar la temperatura (de medición) y como el módulo se define por área de sección transversal, se debe hacer la corrección correspondiente. En general el módulo se expresa de la siguiente forma,

$$G^*(\omega, T_0) = \frac{\rho_0 T_0}{\rho T} G^*(\omega a_T, T)$$

Donde  $G^*$  es el módulo complejo,  $\rho_0$  es la densidad medida a la temperatura de referencia  $T_0$ ,  $\rho$  es la densidad medida a la temperatura  $T$ ,  $\omega$  es la frecuencia medida a  $T_0$ , y  $\omega_{aT}$  es la frecuencia corregida. Es decir, que el factor de corrimiento vertical toma en cuenta la variación en el número de cadenas por unidad de volumen al variar  $T$  a través de la relación  $\rho_0 T_0 / \rho T$ .

**Fatiga:** Fatiga es el decaimiento de las propiedades mecánicas después de que se ve expuesto el material a aplicación de esfuerzos repetitivos.

**Fluido Newtoniano:** Un fluido se considera como Newtoniano cuando la relación entre la deformación y el esfuerzo es lineal.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

Donde  $\sigma$  es el tensor de esfuerzos;  $\eta$  es la viscosidad;  $\dot{\gamma} = \nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T$  es el tensor deformación,  $\mathbf{u}$  es el vector velocidad.

**Fluido no-Newtoniano:** Fluido el cual no es caracterizado por las ecuaciones de Navier-Stokes

**Flujo cortante constante:** Es un flujo cortante simple con un componente de velocidad en la dirección  $x$ , la cual es función solamente de  $y$ , el esfuerzo cortante es diferente de cero. Esta prueba se usa para fluidos "no Newtonianos".

**Flujo cortante simple:** Flujo cortante en el cual hay un desplazamiento de planos paralelos.

**Flujo constante:** El flujo es constante desde el punto de vista euleriano, es decir, en el hecho que en punto fijo del aparato la velocidad es constante. Sin embargo, es inestable desde el punto de vista lagrangiano, ya que las partículas del fluido se ven bajo una oscilación.

**Fractura o fisuramiento térmico por contracción a bajas temperaturas (thermal cracking):** Cuando un pavimento se enfría rápidamente se contrae, ya sea en



un solo evento climático o por la acumulación de ciclos climáticos, los esfuerzos internos causan fracturas perpendiculares al flujo vehicular.

**Frecuencia de cambio ( $\omega_c$ ) (crossover frequency):** Es la frecuencia en la cual  $\tan\delta = 1$  aquí  $G' = G''$ , el peso elástico y viscoso es el mismo, nos da una idea de la consistencia del asfalto. Su valor se puede encontrar en la gráfica  $\log\omega$  versus  $\log \tan (\delta)$ , el valor de  $\log\omega_c$  es cuando  $\log \tan (\delta)=0$

**Funciones materiales:** Las funciones materiales son propias del material, e.g: el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), el módulo de relajación ( $G''$ ), etcétera. Son una herramienta que dan una información respecto a la relación entre las propiedades del asfalto solo o modificado y su desempeño en el campo.

**Hinchamiento (swelling):** Debido a las interacciones entre el asfalto y el polímero el último se encuentra en solución con las fracciones aromáticas del asfalto cuatro veces su volumen, por ejemplo al añadir 6% en peso de polímero al asfalto-solo en la mezcla no se obtiene una fase dispersa de 6% en volumen (lo que se esperaba) sino un 30% en volumen y 20% en peso de polímero.

**Índice de penetración:** Se definió como Índice de penetración (PI) a la temperatura a la cual la susceptibilidad a la temperatura del asfalto (solo o modificado) se puede suponer como cero

$$PI = \frac{20(1 - 25 PTS)}{(1 + 50 PTS)}$$

$$PTS = \frac{\log(\text{penetración a } 25^\circ\text{C, } 100 \text{ g, } 5 \text{ s}) - \log(800)}{25^\circ\text{C} - (T \text{ ablandamiento, } ^\circ\text{C})}$$

**Índice reológico (R):** Refleja el cambio en el módulo con la frecuencia, o sea, es una medida de la dependencia con la rapidez de corte, nos da la forma de la curva maestra. Se puede encontrar graficando  $\log [\log (G/G^*)]$  versus  $\log \tan (\delta)$ , R es cuando  $\log \tan (\delta) = 0$ .

**IRIS:** Paquete computacional por medio del cual se obtiene el espectro discreto de tiempos de relajación y retardación a través de datos dinámicos [Baumgartel y Winter (1989)]. Por medio de este paquete se puede predecir el comportamiento visco-elástico en la región del tiempo a partir de datos dinámicos (en la región de la frecuencia).

**Modelo:** Una relación idealizada del comportamiento reológico expresado en términos matemáticos, mecánicos o eléctricos.

**Modelo de Hooke:** Modelo cuya representación es un resorte, el cual sigue la ley de elasticidad de Hooke.

**Modelo de Kelvin:** También conocido como **modelo de Voigt**, es un modelo mecánico el cual está constituido por un arreglo en paralelo de un modelo de Hooke y un modelo de Newton.

**Modelo de Maxwell:** Modelo mecánico el cual está constituido por un arreglo en serie de un modelo de Hooke y un modelo de Newton.

**Modelo de Maxwell Generalizado:** Modelo mecánico el cual está constituido por un arreglo en paralelo de varios elementos de Maxwell (arreglo en serie de un modelo de Hooke y un modelo de Newton).

**Modelo de Newton:** Modelo, pistón, que representa el comportamiento de un fluido Newtoniano.

**Modelo de Palierne:** Modelo que describe las propiedades visco-elásticas de una emulsión constituida por inclusiones esféricas visco-elásticas en una matriz visco-elástica.

**Módulo:** La relación entre el esfuerzo y la deformación, se expresa en [Pa].

**Módulo de almacenamiento ( $G'$ ):** También se le conoce como el módulo elástico, es una medida de la energía almacenada del fluido, o término en fase a la deformación. Es la parte real del módulo complejo, sus unidades son [Pa].

**Módulo complejo ( $G^*$ ):** Representación matemática del módulo cortante como la suma de una parte real y una imaginaria. La parte real se le llama el módulo de almacenamiento y la imaginaria como el módulo de pérdida. Las unidades son [Pa].

**Módulo cristalino ( $G_g$ ):** Es el valor de  $G^*$  (módulo complejo) a bajas temperaturas; en general se considera que tiene un valor  $\sim 1$  GPa.

**Módulo de relajación ( $G''$ ):** También se le conoce como módulo viscoso, el cual es una medida de la energía disipada o pérdida del fluido, o término desfasado a la deformación. Es la parte imaginaria del módulo complejo. El módulo viscoso  $G''$  está relacionado con las deformaciones permanentes a altas temperaturas, además indica la resistencia que tendrá el asfalto a fracturas asociadas a la fatiga. Las unidades son [Pa].

**Penetración:** Es una prueba diseñada para medir la consistencia (medida empírica de la resistencia de un fluido a una deformación continua aplicada por un esfuerzo cortante) del asfalto (solo o modificado) al determinar la distancia en décimas de milímetro que una aguja estándar penetra al asfalto de manera vertical bajo condiciones de carga, tiempo y temperatura

**Pistón:** Modelo para representar el flujo viscoso Newtoniano, gráficamente se muestra como un pistón que se mueve dentro de un cilindro de fluido.

**Principio de superposición tiempo-temperatura (TTSP):** Principio que permite la construcción de las curvas maestras, establece la equivalencia de realizar la medida del módulo durante un tiempo  $t_0$ , tanto a una temperatura  $T_0$  como a una  $T_1$ , y haber realizado la medición del módulo a la temperatura  $T_0$  por un tiempo mayor a  $t_0$ . Esto se realiza mediante factores de corrimiento: horizontal,  $a$ , y vertical,  $b$ ; de tal

manera que el valor de un módulo a las condiciones T:  $S_{ij}(T, \gamma', \omega, t)$  tendrá un valor  $S_{ij}(T_0, a_T \gamma', a_T \omega, t/a_T)$ , una vez que se han corregido  $\gamma'$  y  $\omega$  o t.

**Punto de ruptura Fraass:** Este método determina la temperatura bajo la cual el asfalto (solo o modificado) tiende a romperse en vez de fluir cuando está siendo sometido a un esfuerzo. El punto de ruptura de Fraass es la temperatura a la cual aparece la primera fractura (crack) en una capa fina del asfalto.

**Rapidez de deformación ( $\dot{\gamma}$ ):** Cambio de la deformación cortante por unidad de tiempo. Las unidades son [ $s^{-1}$ ].

**Rapidez de flujo volumétrico del material (MVR)(Material's volumetric-flow rate):** Parámetro que se define como el volumen del asfalto que fluye en 10 min a través de un orificio con cierta longitud y diámetro a una temperatura determinada al que se le aplica una presión constante a través de un peso.

**Reómetro:** Instrumento para medir las propiedades reológicas de los materiales.

**Reómetro de tres puntos (BBR) (Bending beam rheometer):** El reómetro de tres puntos se usa a  $-40$  a  $25$  °C para medir la respuesta del material creep. Mediante esta prueba se obtienen las curvas de la dureza flexural  $S(t)$  y/o la pendiente ( $m$ ) de la curva de  $\log(S)$  versus  $\log(t)$  con la cual se describe el comportamiento. Se obtiene la gráfica de la deflexión, mm versus el tiempo, s. El reómetro de tres puntos se basa en aplicar una carga a la mitad de una barra de asfalto que está soportado en sus dos extremos.

**Reometría de corte dinámica (DSR) (Dynamic shear rheometry):** Reómetro usado para medir los módulos viscoelásticos, el esfuerzo o la deformación se aplican de forma controlada de forma sinusoidal (oscilatoria).

**Resinas:** Son el grupo de componentes solubles en n-heptano. Están constituidas por compuestos aromáticos polares. El peso molecular es alrededor de

1,500 (800-2,000). Esta parte contiene también una cantidad considerable de trazas de azufre (S) y nitrógeno (N).

**Resistencia a la tensión (Tensile strength):** Da información respecto a la deformación elástica del material. Se obtiene el máximo esfuerzo ingenieril que se puede aplicar; la carga máxima de una muestra dividido entre el área transversal. Sus unidades son  $[\text{kg}/\text{cm}^2]$ .

$$\sigma_{\max} = P_{\max}/A_0$$

**Resorte:** Modelo que representa el comportamiento de los sólidos Hookeanos. Se representa como una línea zigzagante.

**RMS:** Recómetro marca Rheometrics, en el cual se aplica una deformación sinusoidal.

**Tiempo de relajación:** El tiempo requerido para que un esfuerzo cortante de un fluido siga el modelo de Maxwell para reducir  $1/e$  del valor en equilibrio original al parar el flujo cortante constante.

**Tiempo de retardamiento:** El tiempo requerido para que la deformación de un material siga el modelo de Kelvin para reducir  $1/e$  del valor en equilibrio original al retirar el esfuerzo.

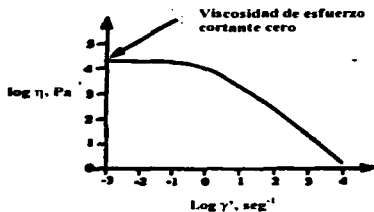
**Temperatura de ablandamiento (Ring and ball temperatura):** Es un método para determinar el punto de ablandamiento de un material termoplástico. A la muestra del asfalto (solo o modificado) se amolda en un anillo de metal, éste anillo se coloca encima de un plato metálico bajo un baño caliente, y se coloca en medio del material un balín. Se le conoce como temperatura de ablandamiento a la temperatura a la cual el balín penetra la muestra y toca la parte inferior del plato.

**Visco-elástico:** Término utilizado para describir un material que exhibe las propiedades tanto viscosas como elásticas.

**Viscoelasticidad lineal:** Cuando un material está sometido a pequeñas deformaciones, su estructura permanece imperturbable o sin cambios significantes. En este caso la relación entre el esfuerzo y la deformación se expresa por ecuaciones diferenciales lineales con coeficientes constantes.

**Viscosidad ( $\eta$ ):** Resistencia del material a la deformación. Relación ente el esfuerzo entre la rapidez de deformación. [Pa s]

**Viscosidad de esfuerzo cortante cero ( $\eta_0$ ):** Para los polímeros la viscosidad a una rapidez de corte pequeña es independiente de la rapidez de corte por lo que toma un valor constante.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Figura g-ii** Log  $\eta$  versus log  $\dot{\gamma}$ . Viscosidad de esfuerzo cortante cero,  $\eta_0$ . Obtenida de <http://www.plmse.psu.edu/~www/matse259/notes.html>

Para profundizar en el tema se sugiere la lectura de: Brantahver J. F., J. C. Petersen, R. E. Robertson, J. J. Duvall, S. S. Kim, P. M. Harnsberger, T. Mill, E. K. Ensley, F. A. Barbour, J. F. Schabron. *Binder characterization and evaluation*, Vol 1, 2, 3, 4. Strategic Highway Research Program (National Research Council), EUA, 1994.

## BIBLIOGRAFÍA

En la presente tesis se citaron los artículos nombrando el autor principal y la fecha de publicación del mismo. A continuación se enlistan los artículos a los que se hizo referencia por orden alfabético. Posteriormente los libros o panfletos que sirvieron como referencia y por último se presentan las páginas web consultadas para la realización de este trabajo.

1. Attané P., A. Soucemarianadin, G. Turrel, J. B. Prud'Homme, *Rheol. Acta*, 23, 297-310, **1984**, Non-linear behaviour of asphalts in steady and transient shear flow.
2. Baumgartel M., H. H. Winter, *Rheol. Acta*, 28, 511-519, **1989**, Determination of discrete relaxation and retardation time spectra from dynamic mechanical data
3. Becker Y., M. P. Méndez, Y. Rodríguez, *Visión tecnológica*, 9, 39-50, **2001**, Polymer modified asphalt.
4. Bouldin M., J. H. Collins, A. Berker, *Meeting of the Rubber Division, American Chemical Society*, **1990**, Rheology and microstructure of polymer/asphalt blends.
5. Bouldin M., J. H. Collins, *Polymer modified asphalt binders*, **1992**, Influence of binder rheology on rut resistance of polymer modified and unmodified hot mix asphalt.
6. Branthaver J. F., R. E. Robertson, J. J. Duvall, *Transportation research record*, 1535, 10-14, **1996**, Relationships between molecular weights and rheological properties of asphalts.
7. Brodnyan J. G. , F. H. Gaskins, W. Philippoff, E. Thelen, *Transactions of the society of rheology*, 4, 279-296, **1960**, The rheology of asphalt III. Dynamic mechanical properties of asphalt.
8. Carreau P. J., M. Bousmina, F. Bonniot, *The canadian journal of chemical engineering*, 78, 495-503, **2000**, The viscoelastic properties of polymer-modified asphalts.
9. Dealy J. M., *J. Rheol.* 39, 253-265, **1995**, Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations.
10. Dickinson E. J., H. P. Witt, *Trans. Soc. Rheol.*, 18, 591-606, **1974**, The dynamic shear modulus of paving asphalts as a function of frequency.
11. Ezrin M., *Plastics engineering*, 40-55, **2002**, Plastics analysis-The engineer's resource for troubleshooting product and process problems and for competitive analysis.
12. Gaskins F. H., J. G. Brodnyan, W. Philippoff, E. Thelen, *Transactions of the society of rheology*, 4, 265-278, **1960**, The rheology of asphalt II. Flow characteristics of asphalt.
13. Ho R-M, A. Adedeji, A. W. Giles, D. A. Hajduk, C. W. Macosko, F. S. Bates, *J. Polym Sci B: Polym Phys*, 35, 2857-2877, **1997**, Microstructure of triblock copolymers in asphalt oligomers

14. King G. N., H. W. Muncy, J. B. Prudhomme, *Eng. Asphalt Paving*, 55, 519-540, **1984**, Polymer modification: binder's effect on mix properties.
15. Krause G., J. T. Gruver, *Journal of polymer science. Part A*, 3, 105-122, **1965**, Rheological properties of multichain polybutadienes.
16. Krause G., K. W. Rollman, *Research & development report*, 8672-80, 1-24, **1980**, Morphology and mechanical behavior of asfaltos modified with butadiene-styrene block polymers.
17. Krause G., *Rubber chemistry and technology*, 55, 1389-1402, **1982**, Modification of asphalt by block polymers of butadiene and styrene.
18. Lesueur D., J-F. Gerard, P. Claudy, J-M. Letoffe, J-P Planche, D. Martin, *J. Rheol.*, 40, 813-836, **1996**, A structure-related model to describe asphalt's linear viscoelasticity.
19. Lesueur D., J-F. Gerard, P. Claudy, J-M. Létouffé, D. Martin, J-P. Planche *J. Rheol.*, 42, 1059-1074, **1998**, Polymer modified asphalt's as viscoelastic emulsions.
20. Lu X., U. Isacson, *Materials and structures*, 30, preprint, **1997**, Compatibility and storage stability of styrene-butadiene-styrene copolymer modified bitumens.
21. Lu X., U. Isacson, *Fuel*, 76, 1353-1359, **1997**, Influence of styrene-butadiene-styrene polymer modification on bitumen viscosity.
22. Manríquez L., A. Heredia, A. Moreno, M. J. Ramos, E. R. Tenorio, G. Centeno, *XXXVI Convención Nacional de Ingenieros Químicos 2, 3, 4 de Octubre de 1996 Monterrey, N. L. México*, Tendencias hacia el año 2000 de los asfaltos en México.
23. Martínez-Boza F., P. Partal, F. J. Navarro, C. Gallegos, *Rheol. Acta*, 40, 135-141, **2001**, Rheology and microstructure of asphalt binders.
24. Michon L., B. Hanquet, B. Diawara, D. Martin, J-M. Planche, *Energy Fuels*, 11, 1188-1193, **1997**, Asphalt study by neural networks. Correlation between chemical and rheological properties.
25. Palade L-I, V. Verney, P. Attané, *Macromolecules*, 28, 7051-7057, **1995**, Time-temperature superposition and linear viscoelasticity of polybutadienes.
26. Palade L-I, V. Verney, P. Attané, *Rheol. Acta*, 35, 265-273, **1996**, A modified fractional model to describe the entire viscoelastic behavior of polybutadienes from flow to glassy regime.
27. Palade L-I, P. Attané, S. Camaro, *Rheol. Acta*, 39, 180-190, **2000**, Linear viscoelastic behavior of asphalt and asphalt based mastic.
28. Palierné J.F., *Rheol. Acta*, 29, 204-214, **1990**, Linear rheology of viscoelastic emulsions with interfacial tension.
29. Rek V., Z. M. Barjaktarovi, *Materials Research Innovations*, **2002**, Dynamic mechanical behavior of polymer modified bitumen, DOI 10.1007/s10019-002-0159-5.
30. Rogge D. F., R. L. Terrel, A. J. George, *Polymer modified asphalt binders ASTM STP 1108*, **1992**, Polymer modified hot mix asphalt—Oregon experience.
31. Secor K. E., C.L. Monismith, *Trans. Soc. Rheol.*, 8, 19-32, **1964**, Analysis an interrelation of stress-strain-time data for asphalt concrete.
32. Shenoy A., *Mater. Struct.*, 33, 425-429, **2000**, Developing unified rheological curves for polymer-modified asphalt's – Part I, Theoretical Analysis.
33. Shenoy A., *Mater. Struct.*, 33, 430-437, **2000**, Developing unified rheological curves for polymer-modified asphalt's – Part II, Experimental verification.



34. Shenoy A., *ASCE-JI of materials in civil engineering*, 13, 260-273, 2001, Unifying asphalt rheological data using the material's volumetric-flow rate
35. Srivastava A., P. C. Hopman, A. A. A. Molenaar, Polymer modified asphalt binders, 1992, ASTM STP 1108. SBS polymer modified asphalt binder and its implications on overlay design
36. Stastna J., L. Zanzotto, K. Ho, *Rheol. Acta*, 33, 344-354, 1994, Fractional complex modulus manifest in asphalts
37. Stastna J., L. Zanzotto, *J. Rheol.*, 43, 1705-1707, 1999, Response to "letter to editor": on the thermorheological complexity and relaxation modes of asphalt cements
38. Stastna J., L. Zanzotto, *J. Rheol.*, 43, 719-734, 1999, Linear response of regular asphalts to external harmonic fields
39. Stastna J., L. Zanzotto, O. Vacin, *Transp. Res. Rec.*, 1728, 15-20, 2000, Damping of shear vibrations in asphalt modified with styrene-butadiene-styrene polymer
40. Terrel, R.L., Polymer modified asphalt binders ASTM STP 1108, 330-340, 1992. Polymer modified asphalt concrete for environmental liners
41. Vakili J., *J. Rheol.*, 27, 211-222, 1983, An experimental study on asphalt concrete based on a multiple-integral representation of constitutive equation of a nonlinear viscoelastic solid
42. Watanabe H., *Acta Polymer*, 48, 215-233, 1997, Rheology of diblock copolymer micellar systems
43. Williams M. L., R. F. Landel, J. D. Ferry, *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 3701-3707, 1955, The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass forming liquids
44. Wloczyński P., A. Vidal, E. Papirer, P. Gauvin, *J. App. Polym. Sci*, 65, 1595-1607, 1997, Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of asfalto-styrene butadiene styrene copolymers mixes. I. A three-phase system
45. Wloczyński P., A. Vidal, E. Papirer, *J. App. Polym. Sci*, 65, 1609-1618, 1997, Relationships between rheological properties, morphological characteristics, and composition of asfalto-styrene butadiene styrene copolymers mixes. II. A thermodynamical interpretation
46. Zanzotto L., J. Stastna, K. Ho, *Journal of applied polymer science*, 59, 1897-1905, 1996, Characterization of regular and modified asfaltos via their complex modulus
47. Zanzotto L., J. Stastna, *Polym Phys*, 35, 1225-1232, 1997, Dynamic master curves from the stretched exponential relaxation modulus. I
48. Zanzotto L., J. Stastna, O. Vacin, *Applied Rheol.*, 10, 134-144, 2000, Thermomechanical properties of several polymer modified asphalts

1. Akloinis J. J., W. J. MacKnight, *Introduction to polymer viscoelasticity*, 2ª edición, John Wiley and sons, EUA, 1983.
2. Annual book of ASTM standards, Sección 4: Construcción, Volumen 04.03: Materiales de caminos y pavimentación; sistemas de pavimento para vehículos. ASTM, EUA, 2000.
3. ATOFINA, Finaprene® SBS elastomers for roads, Bélgica, 2000.
4. Barnes H. A., J.F. Hutton, K. Walters, *An introduction to rheology*, 1ª edición, Elsevier, EUA.
5. Bird R. B., R.C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Vol. I, Fluid Mechanics, 2ª edición, Wiley, EUA, 1987.
6. Brantahver J. F., J. C. Petersen, R. E. Robertson, J. J. Duvall, S. S. Kim, P. M. Harnsberger, T. Mill, E. K. Ensley, F. A. Barbour, J. F. Schabron, *Binder characterization and evaluation*, Vol 1, 2, 3, 4, Strategic Highway Research Program (National Research Council), EUA, 1994.
7. Carreau P. J., D. C. R. De Kee, R. P. Chhabra, *Rheology of polymeric systems, principles and applications*, 1ª edición, Hanser, Alemania, 1997.
8. Elias H-G, *An introduction to polymer science*, 1ª edición, Weinheim, Alemania, 1997.
9. Ferry J. D., *Viscoelastic properties of polymers*, 3ª edición, Wiley, EUA, 1980.
10. Kroschwitz, *Kirk-Othmer encyclopedia of chemical technology*. Vol 3, 4ª edición, Wiley- interscience, EUA, 1994.
11. Mark, Bikales, Overberger, Menges. *Encyclopedia of polymer science and engineering*. Index volume, John Wiley and sons, EUA, 1990.
12. Matsuoka S., *Relaxation phenomena in polymers*, 1ª edición, Hanser, Alemania, 1992.
13. Riande E., R. Díaz-Calleja, M. G. Prolongo, R. M. Masegosa, C. Salom, *Polymer Viscoelasticity*, 1ª edición, Marcel Dekker, EUA, 2000.
14. Standard test method for test method for determining rheological properties of asphalt binder using a dynamic shear rheometer (DSR) AASHTO T-YY2-93
15. Standard test method for test method for determining the flexural creep stiffness of asphalt binder using the bending beam rheometer (BBR) AASHTO T-YY3-93
16. United States Patent. New polymer-modified functionalized asphalt compositions and methods of preparation (C-2747). Patent number 5, 348, 994.

1. Abreviaciones de títulos de revistas (Journal Title Abbreviations)  
[http://www.efm.leeds.ac.uk/~mark/ISlabbr/T\\_abrvjt.html](http://www.efm.leeds.ac.uk/~mark/ISlabbr/T_abrvjt.html)
2. ATOFINA  
[http://www.petrochemcials.atofina.com/content/b4/si5/B4\\_5\\_Finaprene.pdf](http://www.petrochemcials.atofina.com/content/b4/si5/B4_5_Finaprene.pdf)
3. BASF  
<http://www.basf.com/businesses/consumer/dispersions/Businesses/Asphalt/Articles/index.html>
4. Chemical Abstracts
5. Grupo del banco del mundo (The World Group Bank).  
<http://lnweb18.worldbank.org/news/pressrelease.nsf/227546f9774391c852567eb004e8b5f/890777c17d8945c4852569b60068d28d?OpenDocument>
6. IMIQ  
<http://www.imiq.org/mtv/st-vt-5/VT-5-4.PDF>
7. Información de polímeros en línea (Polymer information on line)  
<http://www.lib.duke.edu/chem/polyinfo.htm>
8. La jornada (5 de julio 2002).  
<http://www.jornada.unam.mx/2002/jul02/020705/040n2cap.php?origen=capital.html>
9. New Jour : link de revistas electrónicas  
<http://gort.ucsd.edu/newjour/>
10. PEMEX  
<http://www.pemex.com>  
[http://www.pemex.com/anuario\\_cap4.pdf](http://www.pemex.com/anuario_cap4.pdf)  
[http://www.pemex.com/anuario\\_cap6.pdf](http://www.pemex.com/anuario_cap6.pdf)
11. [www.chem.umn.edu/~poly/poly\\_link/nomcl/pmse.mechterm.html](http://www.chem.umn.edu/~poly/poly_link/nomcl/pmse.mechterm.html)
12. SHRP en línea  
[http://trb.org/trb/publications/nchrp/nchrp\\_rpt\\_459-a.pdf](http://trb.org/trb/publications/nchrp/nchrp_rpt_459-a.pdf)  
<http://gulliver.trb.org/publications/shrp/SHRP-A-311.pdf>  
<http://gulliver.trb.org/publications/shrp/SHRP-A-686.pdf>
13. Link de temas reológicos  
[http://rheology.polymer.uakron.edu/vivek\\_files/Polymers.htm](http://rheology.polymer.uakron.edu/vivek_files/Polymers.htm)

## APÉNDICE

*En esta sección se presentan los fundamentos de los modelos estudiados. Para cada modelo se explica de forma concisa como el autor concretizó sus hipótesis.*

### Apéndice I.

#### MODELO GENERALIZADO DE MAXWELL

##### Fundamentos

Para describir el comportamiento mecánico de un fluido en el cual se incluyan los efectos de relajación, es en términos de nociones macroscópicas como el resorte y el pistón [ver Figura m.i-1]. El resorte representa el comportamiento elástico y el pistón el comportamiento viscoso. El modelo de Maxwell, ejemplo del uso de estas nociones, consiste de un arreglo en serie de un resorte y pistón [ver Figura m.i-2]. Al aplicar las expresiones de esfuerzo en el resorte y en el pistón y sumando ambos esfuerzos, se obtiene la ecuación de Maxwell, la cual es una relación lineal entre el esfuerzo  $\sigma$  y la rapidez de deformación  $\dot{\gamma}$ .

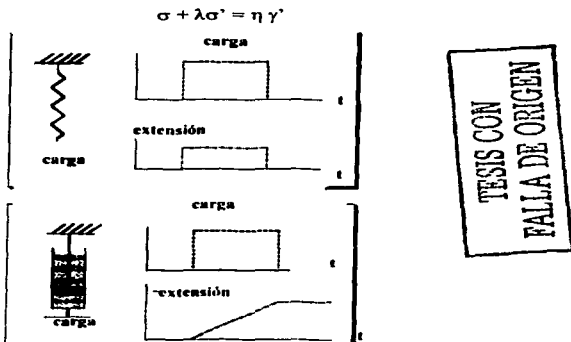
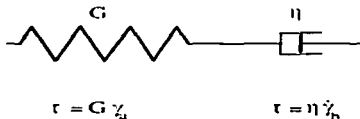
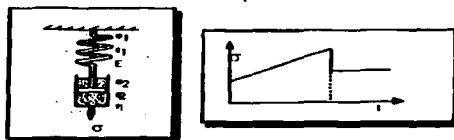


Figura m.i-1: Esquema representativo de las nociones macroscópicas: Resorte y Pistón. Obtenida de <http://www.plmsc.psu.edu/~www/matsc259/notes.html>



$$\tau = G \gamma_i$$

$$\tau = \eta \dot{\gamma}_i$$

**Figura m.i-2:** Representación esquemática de un elemento de Maxwell, arreglo en serie de resorte (constante del resorte G) y pistón (con resistencia η). Obtenida de <http://www.plm-sc.psu.edu/~www/matsc259/notes.html>

Donde  $\lambda = \eta/G$ , el tiempo de relajación característico. Para tiempos menores en comparación con  $\lambda$ , el modelo de Maxwell tiene un comportamiento elástico, mientras que para tiempos mayores el comportamiento es viscoso.

El modelo de Maxwell se puede generalizar al superponer varios elementos de Maxwell, el esfuerzo total es la suma de los esfuerzos de cada elemento.

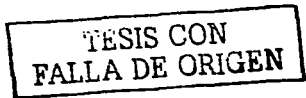
$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i$$

Definición del esfuerzo según el modelo de Maxwell.

$$\sigma_i + \frac{\eta_i}{G_i} \frac{\partial \sigma_i}{\partial t} = \eta_i \dot{\gamma}'$$

Donde  $\sigma_i$  son los esfuerzos de cada elemento.  $\eta_i$  es la viscosidad de cada elemento,  $\dot{\gamma}'$  es la rapidez de deformación,  $G_i$  es el módulo elástico de cada elemento.

En estado estacionario se obtiene la ecuación para un fluido de Newton. Redefiniendo:  $\lambda_i = \mu_i/G_i$ ,  $\eta_{0i} = \mu_i$



$$\sigma_i + \lambda_i \frac{\partial \sigma_i}{\partial t} = -\eta_{0i} \dot{\gamma}$$

La solución de la ecuación diferencial de primer orden para  $\sigma$  en función del tiempo es

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t \sum_{i=0}^n \frac{\eta_i}{\lambda_i} \exp[(t-t')/\lambda_i] \dot{\gamma}'(t') dt'$$

Donde  $n$  es el número de elementos de Maxwell.

El modelo de Maxwell y el modelo generalizado de Maxwell se pueden escribir en su forma general, la cual se le conoce como el *modelo lineal visco-elástico generalizado*,

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \dot{\gamma}'(t') dt'$$

Donde  $G(t)$  se le llama el módulo de relajación. El esfuerzo se describe como el producto de  $G(t-t')$  el cual depende de las funciones materiales del fluido y  $\dot{\gamma}'(t')$  el cual depende de las características del flujo.

Otra ecuación alterna es expresar la deformación  $\gamma$  en función de la rapidez del esfuerzo  $\sigma'$

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t J(t-t') \sigma'(t') dt'$$

Donde  $J(t)$  se le llama la complians de creep. La complianza  $J$  (o módulo de retardación) y el módulo de relajación  $G$  se relacionan:

$$J = \int_0^t G(t') J(t-t') dt'$$

Ahora bien, el módulo de relajación  $G(t)$  se expresa como un conjunto discreto de exponentes de decaimiento. Si se usa este espectro en la definición del esfuerzo el módulo complejo se puede expresar como,

$$G(t) = \sum_{i=0}^n G_i e^{-t/\lambda_i} \Rightarrow G^*(\omega) = \sum_{i=0}^n \frac{G_i \lambda_i}{1 + i\omega \lambda_i}$$

Donde  $G_i = \eta_i/\lambda_i$ ,  $\lambda_i$  tiempos de relajación,  $G^*$  es el módulo complejo,  $\omega$  es la frecuencia, e  $i = \sqrt{-1}$ .

Expresando los componentes del módulo complejo: la parte real denotada como  $G_i'$  y la parte imaginaria como  $G_i''$ ,

$$G_i' = \sum G_i \frac{(\lambda_i \omega)^2}{1 + (\lambda_i \omega)^2}$$

$$G_i'' = \sum G_i \frac{\lambda_i \omega}{1 + (\lambda_i \omega)^2}$$

Donde  $G_i'$  es el módulo de almacenamiento del elemento  $i$ -ésimo,  $G_i''$  es el módulo de pérdida,  $G_i$  es el módulo de relajación del elemento  $i$ -ésimo,  $\lambda_i$  es el tiempo característico del elemento  $i$ -ésimo, y  $\omega$  es la frecuencia.

## Apéndice II.

### MODELO DE JONGEPIER [Jongepier & Kuilman (1969)]

#### Conceptos básicos

Este modelo permite obtener las funciones visco elásticas suponiendo que el espectro de relajación tiene una forma log Gaussiana. Es oportuno mencionar que otros investigadores han concluido que el asfalto no exhibe este comportamiento. Para obtener los datos se requiere usar la ayuda de transformadas o métodos numéricos para obtener los valores de los parámetros de ajuste que permiten reproducir la curva maestra. Se concluyó que el modelo es bueno, exceptuando aquellos casos en que implican valores de  $\beta$  o como bajos; se explicó que esto se debía a las dificultades de medir las propiedades visco elásticas de los asfaltos.

**Fundamentos**

Los autores usan la frecuencia reducida

$$\omega_r = \omega \eta_0 / Gg$$

Donde  $\omega_r$  es la frecuencia reducida,  $\omega$  es la frecuencia,  $\eta_0$  es la viscosidad newtoniana o de estado estacionario y  $Gg$  es el módulo cristalino.

Proponen que el espectro de relajación,  $H(\tau)$ , se puede expresar como una distribución log Gaussiana o normal.

$$H(\tau) = \frac{Gg}{\beta(\pi)^{1/2}} \exp - \frac{\ln \tau / \tau_m}{\beta}^2$$

$H(\tau)$  es la distribución del espectro de relajación,  $Gg$  es el módulo cristalino,  $\tau$  es el tiempo de relajación,  $\tau_m$  es el exponente de la media de los logaritmos naturales de los tiempos de relajación, y  $\beta$  es el parámetro de escala para la distribución log Gaussiana o normal y es 1.414 veces la desviación estándar.

Jongepier y Kuilman aplican una transformación a la frecuencia reducida,

$$u = \ln \omega_r \tau \qquad x = (2/\beta^2) \ln \omega_r$$

Las ecuaciones de los módulos que proponen los autores son

$$G'(x) = \frac{Gg}{\beta(\pi)^{1/2}} \exp - \frac{\beta(x-1/2)}{2} x \int \exp - \frac{u}{\beta} \frac{2 \cosh(x + 1/2) u}{\cosh u} du$$

$$G''(x) = \frac{Gg}{\beta(\pi)^{1/2}} \exp - \frac{\beta(x-1/2)}{2} x \int \exp - \frac{u}{\beta} \frac{2 \cosh(x - 1/2) u}{\cosh u} du$$

$G'$  es el módulo de almacenamiento,  $G''$  es el módulo de pérdida,  $Gg$  es el módulo cristalino,  $\beta$  es el parámetro de escala para la distribución log Gaussiana o



normal y es 1.414 veces la desviación estándar,  $u = \ln \omega_r \tau$ ,  $x = (2/\beta^2) \ln \omega_r$ ,  $\omega_r$  es la frecuencia reducida,  $\tau$  es el tiempo de relajación.

Como los autores proponen ecuaciones que describen a las curvas maestras, es necesario encontrar los factores de corrimiento, Jongepier y Kuilman se basan en las ecuaciones de WLF,

$$\log a_T = - \frac{C_1(T - T_r)}{C_2 + (T - T_r)}$$

$a_T$  es el factor de corrimiento,  $C_1$  y  $C_2$  son coeficientes cuyo valor se determina empíricamente,  $T$  es la temperatura, y  $T_r$  es la temperatura de referencia.

Para determinar ésta última, los autores propusieron que tuviera un significado físico, de ahí que decidieran usar la ecuación de Vogel para describir la viscosidad,

$$\log \eta = A + B/(T - T_0)$$

$\eta$  es la viscosidad,  $A$ ,  $B$  ( $B = C_1 C_2$ ) y  $C$  son constantes empíricas,  $T$  es la temperatura.

### Modelo

Las ecuaciones que permiten calcular los módulos son las siguientes:

$$G'(x) = \frac{G_g \exp - \beta(x-1/2)^2}{\beta(\pi)^{1/2}} \int_0^x \exp - \frac{u}{\beta} \frac{2 \cosh(x + 1/2)u}{\cosh u} du$$

$$G''(x) = \frac{G_g \exp - \beta(x-1/2)^2}{\beta(\pi)^{1/2}} \int_0^x \exp - \frac{u}{\beta} \frac{2 \cosh(x - 1/2)u}{\cosh u} du$$

donde  $G'$  es el módulo de almacenamiento,  $G''$  es el módulo de pérdida,  $G_g$  es el módulo cristalino,  $\beta$  es el parámetro de escala para la distribución log Gaussiana o normal y es 1.414 veces la desviación estándar,  $u = \ln \omega_r \tau$ ,  $x = (2/\beta^2) \ln \omega_r$ ,  $\omega_r$  es la frecuencia reducida,  $\tau$  es el tiempo de relajación.

Para resolverlas se requiere usar soluciones analíticas o métodos numéricos.

**Ventajas y desventajas**

Describe adecuadamente los módulos.

Solo describe a asfaltos solos. Otros investigadores han explicado que el espectro de relajaciones no tiene la forma que los autores proponen a tiempos bajos, por lo que la validez del modelo en esas condiciones es cuestionable. Es muy complicado, desde el punto de vista no es práctico si queremos usar este modelo en el campo.

**Apéndice III.****MODELO EMPÍRICO DE DOBSON (1969)**

[Dobson (1969)]

**Conceptos básicos**

El objetivo de Dobson fue generar una "curva maestra universal", de tal modo que en el momento en que se requiriese caracterizar un asfalto se pudiese comparar gráficamente el comportamiento reológico de dicho asfalto con dicha curva maestra. Cabe mencionar que este modelo es precursor del modelo oficial de la SHRP, el cual se describe más adelante; sin embargo no se ha utilizado para modelar AM. El modelo de Dobson describe la curva maestra basándose en observaciones empíricas de los datos mecánicos-dinámicos, en especial entre el ángulo de fase y el módulo complejo para un amplio rango de asfaltos usados como pavimentos. Dobson (1969), usó el factor de corrimiento ( $a_T$ ) para graficar curvas maestras, propuso dos funciones aunque no dio explicación física alguna de esta decisión.

## Fundamentos

$$\log \omega_r = \log G_r - \frac{1}{b} \left[ \log(1 - G_r^b) + \frac{20.5 - G_r^{-b}}{230.3} \right]$$

donde  $\omega_r = \eta_0 a_T / G_g$ , y  $G_r = |G^*| / G_g$

Como la determinó

$$\frac{dy}{dx} = \frac{t}{(1+t)(1-0.01t)}$$

La pendiente log-log del módulo complejo con respecto a la frecuencia es una función de la tangente de pérdida y el ancho del espectro de relajación,  $y = \log(|G^*| / G_g)$ ,  $G^*$  es el módulo complejo y es función de la frecuencia,  $G_g$  es el módulo cristalino,  $x = \log(\eta_0 \omega a_T / G_g)$ ,  $\eta_0$  es la viscosidad a esfuerzo cortante cero o newtoniana,  $a_T$  es el factor de corrimiento y es relativo a una temperatura de referencia  $T$ ,  $t$  es la tangente de pérdida o  $\tan \delta$ .

Y la relación entre la tangente de pérdida y el módulo complejo es

$$\log(1+t) = -by$$

En donde  $b$  es un parámetro proporcional al ancho del espectro de relajación,  $y = \log(|G^*|/G_g)$ ,  $G^*$  es el módulo complejo y es función de la frecuencia,  $G_g$  es el módulo cristalino.

Al combinar estas ecuaciones se llega a la ecuación propuesta por Dobson para relacionar el módulo con la frecuencia

$$\log \omega_r = \log G_r - \frac{1}{b} \left[ \log(1 - G_r^b) + \frac{20.5 - G_r^{-b}}{230.3} \right]$$

donde  $\omega_r = \eta_0 a_T / G_g$ , y  $G_r = |G^*| / G_g$

Dobson usa la ecuación WLF, y determinó la condición de determinar dos diferentes coeficientes, uno para temperaturas altas y otro a bajas.

A  $T < T_s$

$$\log a_T = -\frac{12.5 (T - T_s)}{142.5 + T - T_s}$$

$a_T$  es el factor de corrimiento y es relativo a una temperatura de referencia  $T_s$ , la cual es una temperatura empírica.

Mientras que a  $T > T_s$

$$\log a_T = -\frac{8.86 (T - T_s)}{101.6 + T - T_s}$$

$a_T$  es el factor de corrimiento y es relativo a una temperatura de referencia  $T_s$ , la cual es una temperatura empírica. Dobson sugiere los valores de  $T_s$  alrededor de 64 °C

### Modelo

En este modelo se calcula la frecuencia en función del módulo (no al revés, como lo presentan los otros modelos):

$$\begin{aligned} \log(G_r^b - 1) &= -b \log(\omega_r) - \frac{20.5 - \omega_r^{-b}}{230.3} && \text{para } \omega_r > 10^{-1/b} \\ \log G_r &= \log(\omega_r) && \text{para } \omega_r < 10^{-1/b} \end{aligned}$$

$G_r = G^*(\omega)/G_g$ ,  $G_r$  es el módulo complejo,  $\omega_r = a_T \eta_0 \omega / G_g$ ,  $G_g$  es el módulo cristalino,  $\eta_0$  es la viscosidad a esfuerzo cortante cero,  $b$  es un parámetro característico del asfalto, que está relacionado con la amplitud de la distribución del espectro de relajación.

### Ventajas y desventajas

El método describe adecuadamente la dependencia con la temperatura.

Es un método empírico, por lo tanto solo sirve para describir los datos experimentales que le dieron origen. La determinación de las constantes en la ecuación del módulo es complicado.

**Apéndice IV.****MODELO DE DICKINSON**  
[Dickinson & Witt (1974)]**Sistema (Muestras modelo)**

Se usaron varias muestras de asfalto-solo, con un grado de penetración 80/100, de orígenes distintos (Venezuela, Nueva Guinea, Kuwait, etcétera).

**Pruebas reológicas**

Se usó el reómetro controlando la deformación, con geometría de platos paralelos (diámetros entre 6 a 30 mm).

El rango de temperaturas fue entre 2 a 52°C.

Se aseguró que las mediciones se llevaran a cabo en la región visco elástica lineal, el porcentaje de deformación se mantuvo menor al 4%.

**Conceptos básicos**

Dickinson & Witt (1974) propusieron un modelo de funciones dinámicas materiales para asfaltos usados en pavimento. Encontraron que la respuesta de deformación de estos materiales a una carga sinusoidal de pequeña amplitud cortante es lineal y que estos materiales son termo reológicamente simples, ya que se pudieron construir curvas maestras. Proponen una ecuación, la cual representa a esta curva maestra, que describe el brazo de una hipérbola y cuyas asíntotas determinan el comportamiento viscoso y elástico puro, el primer caso a frecuencias "infinitamente" bajas mientras que el segundo a "infinitamente" altas. Para conocer el parámetro de susceptibilidad cortante, o la rapidez con la cual el asfalto cambia de comportamiento viscoso a elástico conforme aumenta la frecuencia es mediante la distancia entre el punto en el cual la hipérbola cruza su

### Fundamentos

Los autores proponen un brazo de una hipérbola para describir la forma de la curva maestra, las asíntotas de la hipérbola representan la parte elástica y viscosa del material. De ahí que se proponga que la asíntota viscosa es,

$$\log|G_r^*| - \log \omega a_T = \log \eta_0$$

Y la elástica como,

$$\log|G_r^*| = \log G_\infty$$

donde  $|G_r^*|$  es el módulo complejo relativo definido como  $|G^*|/G_\infty$ ,  $\omega$  es la frecuencia,  $a_T$  es el factor de corrimiento,  $\eta_0$  es la viscosidad limitante a razones de deformación muy pequeñas,  $G_\infty$  es el módulo a altas razones de deformación.

Para determinar los coeficientes de las funciones propuestas por el modelo, se requiere de un estimado de  $\beta$  y  $\delta'$  las cuales se obtienen de realizar una regresión lineal de una versión lineal de la ecuación del módulo complejo

$$\log|G_r^*| = -\beta \frac{2(\delta - \delta')}{\pi - 2\delta} \quad \frac{1}{2}$$

$|G_r^*|$  es el módulo complejo relativo a frecuencia  $\omega$ ,  $\beta$  es el parámetro de susceptibilidad de corte,  $\delta$  es el ángulo de fase, y  $\delta'$  es el ángulo de fase límite a una frecuencia infinita, es decir, la asíntota elástica, se usa el rango de 0 a 3° en pasos de 0.5°. Los parámetros se pueden obtener al usar el método de mínimos cuadrados. Para determinar los factores de corrimiento, siguieron las ecuaciones propuestas por Dobson.

### Modelo

Como se mencionó anteriormente, los autores propusieron para describir la curva del módulo complejo, como hiperbólica; por ende la ecuación del módulo describe un brazo de una hipérbola:

$$\text{Log } |G_r^*(\omega)| = 0.5 \{ \log \omega_r - [(\log \omega_r)^2 + (2\beta)^2]^{0.5} \}$$

$$\delta(\omega) = \delta' + 0.25 (\pi - 2\delta') \{ \log \omega_r - [(\log \omega_r)^2 + (2\beta)^2]^{0.5} \}$$

en donde  $|G_r^*(\omega)|$  es el módulo complejo a una frecuencia  $\omega$ ,  $\omega_r = \omega \eta_0 a(T) / G_g$ ,  $\eta_0$  es la viscosidad newtoniana,  $a(T)$  es el factor de corrimiento a temperatura T relativa a la temperatura de referencia y  $\beta$  es el parámetro de susceptibilidad de corte, el cual se define como la distancia en la escala log-log entre el módulo cristalino, el módulo  $a \omega_r = 1$ ,  $\delta(\omega)$  es el ángulo de fase a la frecuencia  $\omega$ , y  $\delta'$  es el ángulo de fase limitante, es decir, la asíntota elástica.

#### Ventajas y desventajas

Es relativamente sencillo, si se compara con el modelo de Jongepier o el de Dobson.

No es muy bueno para calcular los parámetros del módulo cristalino,  $G_g$ ; de la viscosidad newtoniana,  $\eta_0$ , y de la susceptibilidad de corte,  $\beta$ . De hecho para este modelo  $G_g$  tiene un rango de valores, mientras que otros investigadores consideran que es casi constante.

#### Apéndice V.

Las ecuaciones propuestas por [Jongepier & Kuilman (1969)] Descripción de la curva maestra suponiendo que el espectro de relajaciones tiene una forma log gaussiana, [Dobson (1969)] Descripción de la curva maestra por dos ecuaciones empíricas, [Dickinson & Witt (1974)] Forma hiperbólica de la curva maestra, en la actualidad son consideradas obsoletas. Sin embargo, es conveniente el conocimiento de sus fundamentos, en primer lugar porque son los primeros en tratar de modelar matemáticamente las propiedades reológicas de los asfaltos, y en segundo porque son base, en especial los trabajos de Dobson y Dickinson & Witt, para el modelo oficial de la SHRP.

## Apéndice VI.

**MODELO DE STASTNA**  
[Stastna y Zanzotto (1994)]

**Fundamentos**

Los autores determinan los espectros de relajación por un método alterno, gracias a los métodos numéricos, de los datos experimentales oscilatorios cortantes de los asfaltos solos y modificados. Esto se debe a que se puede describir a un material visco elástico lineal usando los elementos de relajación de Maxwell.

Como se recordará, los asfaltos solos y modificados se pueden describir por la siguiente ecuación

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t -G(t-t') \dot{\gamma}'(t,t') dt' \quad G \text{ es el módulo de relajación}$$

Si se le aplica la transformada de Fourier (F) se obtiene :

$$\sigma = \eta^*(\omega) \dot{\gamma}'$$

donde  $F[\sigma] = \sigma$ ,  $F[\dot{\gamma}'] = \dot{\gamma}'$ ,  $\eta^*(\omega) = F[G] = G$

Del tensor de deformación  $\gamma$ , la ecuación anterior se puede escribir como

$$\sigma = \frac{G^*}{i\omega} \dot{\gamma}$$

$$G^*(\omega) = i\omega \eta^*(\omega)$$

Según la *Hipótesis de Maxwell* los módulos de relajación en los líquidos se pueden describir como

$$G(t) = \sum_1^n g_j e^{-t/\tau_j} \Rightarrow G^*(\omega) = \sum_1^n g_j \frac{i\omega\tau_j}{1 + i\omega\tau_j}$$



$\alpha_i$  tiempos de relajación,  $g_i$  es el peso de ellos.

Al conocer los valores de éstos se pueden obtener algunas funciones visco elásticas lineales y así caracterizar al material. Sin embargo se tiene un problema ya que se debe buscar un equilibrio entre el número de pares  $\{\alpha_i, g_i\}$  ya que si se tiene muchos describe muy bien al material, pero pocos tienen significado físico.

Con el objetivo de minimizar el número de parámetros con la bondad de tener un significado físico pero sin perder la habilidad de describir lo mejor posible al material, es que los autores decidieron usar el *Módulo complejo en forma polar*, esta decisión se debe a que se puede medir el ángulo polar (lag) de  $G^*$  a partir directamente de los experimentos.

$$G^*(\omega) = |G^*(\omega)| \exp\{i\delta(\omega)\}$$

$\omega$  frecuencia,  $|G^*(\omega)|$  magnitud de  $G^*(\omega)$ ,  $\delta$  ángulo de fase (lag) entre el esfuerzo y la deformación.  $i = \sqrt{-1}$ .

Es algo obvio decir que la hipótesis de Maxwell supone que tanto  $G^*$  como  $\eta^*$  son funciones racionales de variables reales ( $\omega$ ), de esta forma se aproxima una función continua mediante una función racional. De igual forma en la que se puede aproximar una función continua usando una función racional, los autores entonces propusieron la forma de potencia general de una función racional. Es así como llegaron al planteamiento del módulo complejo

$$G^*(\omega) = i\omega\eta_0 \left( \frac{\prod_{k=1}^m (1 + i\omega\mu_k)}{\prod_{l=1}^n (1 + i\omega\lambda_l)} \right)^\beta$$

$$\delta(\omega) = \pi/2 + \beta [\sum \arctan(\omega\mu_k) - \sum \arctan(\omega\lambda_k)]$$

la magnitud de  $G^* = |G^*|$ ,

$$|G^*(\omega)| = \omega \eta_0 \frac{\prod_{k=1}^m (1 + (\omega \mu_k)^2)^{\beta/2}}{\prod_{k=1}^n (1 + (\omega \lambda_k)^2)^{\beta/2}}$$

Cuando  $\omega \rightarrow \infty$ , se tiene el comportamiento asintótico

$$|G^*(\omega)| \approx \eta_0 \left[ \frac{\prod_{k=1}^m \mu_k}{\prod_{k=1}^n \lambda_k} \right]^{\beta} \omega^{1+\beta(m-n)}$$

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} \delta(\omega) = \frac{\pi}{2} + \frac{\beta \pi (m-n)}{2}$$

y si se considera que  $\beta = (n - m)^{-1}$

entonces se tiene:

$$\lim_{\omega \rightarrow \infty} |G^*(\omega)| \approx \eta_0 \left[ \frac{\mu_1 \mu_2 \dots \mu_m}{\lambda_1 \lambda_2 \dots \lambda_n} \right]^{1/(n-m)}$$

$\lambda_k, \mu_k$  Tiempos de relajación positivos,  $m < n$  Enteros,  $\beta$  Entero  $1 > \beta > 0$ ,  $\eta_0$  Viscosidad de esfuerzo cortante cero,  $\omega$  Frecuencia,  $i = \sqrt{-1}$ .

Los autores consideran que este modelo es válido para describir una gran variedad de datos visco-elásticos.

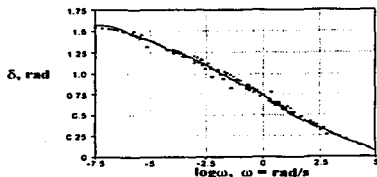
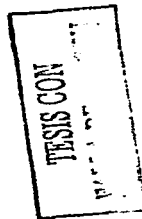


Figura m.vi.1: Ángulo de fase  $\delta$  versus log de la frecuencia de un asfalto-solo. Obtenida de Stastna y Zanzotto (1994).



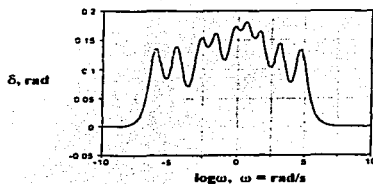


Figura m.vi-2: Pseudo-espectro de un asfalto-solo. Obtenida de Stasna y Zanzotto (1994).

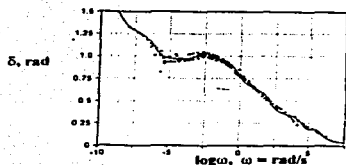


Figura m.vi-3: Ángulo de fase  $\delta$  versus log de la frecuencia de un asfalto modificado. Obtenida de Stasna y Zanzotto (1994).

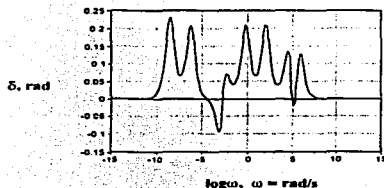


Figura m.vi-4 Pseudo-espectro de un asfalto modificado, se observa la existencia de una raíz negativa a diferencia del asfalto solo. Obtenida de Stasna y Zanzotto (1994).

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

## Apéndice VII.

**MODELO DE ZANZOTTO**  
[Zanzotto y Stastna (1997)]

**Fundamentos**

Una forma de describir el comportamiento visco-elástico del asfalto solo o modificado es mediante la ecuación de no equilibrio de deformación, la cual se fundamenta en la *ley exponencial stretched*

$$F(t) = \exp [-(t/\lambda)^{a^*}]$$

$a^* < 1$  es el exponencial stretched.

Ésta describe la fracción de la respuesta de no equilibrio, la cual sobrevive mas allá del estado de decaimiento exponencial simple,  $a^* = 1$ . Esta ley exponencial fue propuesta hace más de un siglo por R. Kohlrausch, el cual continuó el trabajo de su padre, F. Kohlrausch, y modificó la ecuación propuesta por éste para describir los experimentos de Weber. Weber (1835) observó el fenómeno de creep mucho antes de que se le denominara de esta forma, notó que cuando a un hilo de seda se le aplicaba una carga repentina se alargaba instantáneamente, pero luego aparecía una elongación extra, por lo que consideró que cuando se le aplica un cambio de tensión el hilo no está en equilibrio, la elongación de no equilibrio (la extra) es descrita por una función de tiempo desfasada del cambio de carga. F. Kohlrausch notó la similitud del creep (un esfuerzo repentino) con el desplazamiento eléctrico,  $q$ , el cual es dependiente del tiempo y propuso una ecuación de ley de exponente stretched [ $q(t) = q_0 + \exp(-(t/\lambda)^{a^*})$ ]. La analogía se puede esperar debido a que se ha notado una similitud en el comportamiento visco-elástico y la forma en que otras propiedades físicas como el calor, la polarización eléctrica o la magnetización, decaen cerca de la región de transición vítrea en varios materiales. Este tipo de enfoque es muy importante en el diseño de materiales debido a que las propiedades de éstos se ven afectadas por cambios físicos lentos debido al envejecimiento. La ley de exponencial stretched es considerada como universal, ya que describe fehacientemente los procesos en los cuales se ven involucrados deformaciones o procesos eléctricos. Aunque no se tiene completamente dilucidada los mecanismos por los que se lleva a cabo este decaimiento extra, una

propuesta sería la difusión de defectos, el cual tiene unos cuantos factores aún sin determinar claramente. En este modelo la relajación se debe a la colisión de un defecto móvil y un dominio fijo (frozen-in) del material. Sin embargo, si el tiempo medio,  $\langle t \rangle$ , entre los saltos de un solo defecto es infinito, entonces la relajación generada en el sistema con una concentración finita de defectos da como resultado un comportamiento de exponencial stretched. Ahora bien, para poder modelar al asfalto las funciones más comunes son los módulos ( $G'$ ,  $G''$ ,  $G^*$ ), razón por la cual se debe de realizar un planteamiento de éstas ecuaciones considerando el exponencial stretched. De ahí que se requieran de la *Ecuación visco elástica general* para pequeñas deformaciones, recordemos que estamos en la región visco elástica lineal.

$$\begin{aligned}\alpha(t) &= \int_{-\infty}^t -M(t-t')\gamma'(t, t') dt' & M \text{ es la memoria del fluido} \\ &= \int_{-\infty}^t -G(t-t')\gamma'(t, t') dt' & G \text{ es el módulo de relajación} \\ M(t-t') &= M(s) = -dG(s)/ds\end{aligned}$$

y si se tiene un movimiento oscilatorio cortante llegamos a

$$G^*(\omega) = i\omega \int_0^{\infty} G(s) \exp(-i\omega s) ds$$

La forma en la que se va a reflejar el comportamiento visco elástico es mediante la Función exponencial de relajación stretched,

$$G(s) = \frac{C \exp[-(s/\lambda)^\beta]}{\lambda^\beta} = \alpha$$

C,  $\lambda$  y  $\beta$  son constantes.

Después de realizar el tratamiento matemático de estas dos últimas ecuaciones se llega a las ecuaciones propuestas por el modelo.

$$\begin{aligned}G'(\omega) &= C \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\beta k + 1)}{k!} \left[ \frac{\alpha}{\omega^\beta} \right]^k \cos \left[ \frac{\pi}{2} (2 - \beta) k \right] \\ G''(\omega) &= C \sum_{k=0}^{\infty} \frac{\Gamma(\beta k + 1)}{k!} \left[ \frac{\alpha}{\omega^\beta} \right]^k \sin \left[ \frac{\pi}{2} (2 - \beta) k \right]\end{aligned}$$

## Apéndice VIII.

**MODELO EMPÍRICO DE SHENOY**  
[Shenoy (2000)]

**Fundamentos**

Este modelo obtiene las funciones visco elásticas a partir de datos experimentales los cuales se obtienen en equipos más sencillos a los especificados por la SHRP. Es por esta razón que es que han sido obtenidas las ecuaciones de esfuerzo cortante  $\sigma$  y razón de deformación  $\dot{\gamma}$  para el equipo de medición de flujo simple, se podría decir que es parecido a un reómetro capilar, se supuso que el fluido es newtoniano.

$$\sigma = (R_N F) / (2\pi R_p^2 l_N)$$

$$\dot{\gamma} = (4Q) / (\pi R_N^3)$$

$R_N$  radio del orificio,  $R_p$  radio del pistón,  $l_N$  longitud,  $F$  fuerza aplicada  $F=L \cdot \text{gravedad}$  ( $L$  en  $\text{kg} \times 9.807 \times 10^5 \text{ dinas}$ ),  $Q$  flujo ( $Q = \text{MVR}/600$ ),  $[Q] = \text{cc/s}$   $[\text{MVR}] = \text{cc}/10 \text{ min}$

arreglando las ecuaciones de esfuerzo y rapidez de deformación,

$$\sigma/L = \text{constante}$$

$$\dot{\gamma}/\text{MVR} = \text{constante}$$

Al generar los valores de MVR para una muestra de asfalto en particular y a una temperatura dada, se pueden obtener los valores tanto de esfuerzo cortante como los de la razón de deformación. Al variar las cargas a una temperatura dada podemos obtener la curva esfuerzo cortante versus la razón de deformación. Esta curva obtenida por el FMD corresponde a cualquier otra curva obtenida por otro reómetro, ya que la respuesta del material es independiente al tipo de equipo de medición. Al graficar en una escala log-log  $\sigma/L$  versus  $\dot{\gamma}/\text{MVR}$  se tiene como resultado una curva maestra ya

que los valores de esfuerzo cortante como los de la rapidez de deformación cambiarán de tal forma que se mantiene las constantes de proporcionalidad.

Las propiedades reológicas ( $G^*$ ) obtenidas de datos de reómetro cortante son las más usadas para relacionar el desempeño de los asfaltos a altas temperaturas.

Ahora para relacionar la viscosidad compleja (dato oscilatorio) es igual a la viscosidad cortante cuando la deformación es equivalente a la frecuencia, hacemos uso de la Ecuación de Cox-Mertz,

$$\eta(\dot{\gamma}) = |\eta^*|(\omega) \quad \text{a } \dot{\gamma}' = \omega$$

Ahora si describimos las ecuaciones  $\sigma/L = \text{constante}$  y  $\dot{\gamma}'/MVR = \text{constante}$  se tiene que,

$$\begin{aligned} |G^*|/L &= \text{constante} \\ \omega/MVR &= \text{constante} \end{aligned}$$

Si nos basamos en el modelo de Spriggs el cual relaciona los datos de dinámicos y estado estacionario

$$\begin{aligned} G^{**} &= \frac{\eta_0}{\lambda Z(\bar{\alpha})} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(\omega\lambda)^2}{p^{2\bar{\alpha}} + (\omega\lambda)^2} p^{\bar{\alpha}} \\ \tau &= \frac{\eta_0}{c\lambda Z(\bar{\alpha})} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{(c\dot{\gamma}'\lambda)^2}{p^{2\bar{\alpha}} + (c\dot{\gamma}'\lambda)^2} p^{\bar{\alpha}} \end{aligned}$$

Dando como resultado

$$\sigma = c^{-1} G^{**} \quad @ \quad \omega = c\dot{\gamma}'$$

Sustituyendo en las ecuaciones  $\sigma/L = \text{constante}$  y  $\dot{\gamma}'/MVR = \text{constante}$  se tiene que,

$$\begin{aligned} G^{**}/L &= \text{constante} \\ \omega/MVR &= \text{constante} \end{aligned}$$

Para obtener curvas maestras para  $G^*$ ,  $\tan \delta$  y  $|G^*|/\sin \delta$  :

$$\begin{aligned} G^* &= (|G^*|^2 - G^{**2})^{0.5} \\ \tan \delta &= G^{**}/G^* \\ |G^*|/\sin \delta &= (|G^*|)^2/G^{**} \end{aligned}$$

Ahora teniendo un solo parámetro de normalización en el eje-x (antes eran dos, uno en el eje-y *i.e.* L, y el otro en el eje-x *i.e.* MVR).

$$|G^*|/L = \Phi\{\omega/MVR\}$$

ó

$$\tau/L = \Phi\{\omega/MVR\} \quad \text{donde } \Phi \text{ es una función}$$

Ya que los asfaltos tienen características no Newtonianas, por ende las ecuaciones anteriores no tienen una relación lineal, estas características se consideran en el modelo de ley de potencias de Ostwald-de Waele,

Las ecuaciones  $\sigma/L = \text{constante}$  y  $\gamma'/MVR = \text{constante}$ , queda como

$$\sigma/L = K(\gamma'/MVR)^n \eta_0 \quad K \text{ es el factor de proporcionalidad}$$

$$K(\gamma'/MVR^n) \text{ es el índice de consistencia}$$

dando,

$$|G^*| = \Phi\{\omega(L^{1/n}/MVR)\}$$

$$\sigma = \Phi\{\gamma' (L^{1/n}/MVR)\}$$

para determinar el valor de n, se debe calcular el valor de los MVR respectivos a dos cargas distintas entre los cuales se encuentra el valor de la carga L, es decir,  $L_1 > L > L_2$ ,

$$L_1 = K (MVR_1)^n \quad \text{y} \quad L_2 = K (MVR_2)^n$$

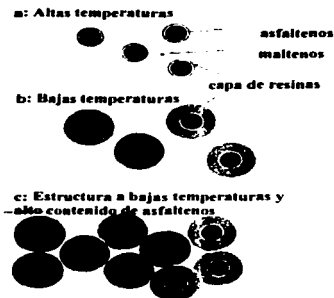
Resolviendo estas ecuaciones,

$$n = \log(L_1/L_2) / \log(MVR_1/MVR_2)$$



**Apéndice IX.****MODELO DE LESEUR**  
[Lescur y colaboradores (1996)]**Fundamentos**

Este modelo se basa en que existe una relación de las propiedades visco elásticas y la naturaleza coloidal del asfalto. Lescur y colaboradores Considera que a cualquier temperatura se tiene un corazón de asfaltenos de unos cuantos nanómetros el cual es insoluble en los maltenos. Se puede peptizar este corazón de asfaltenos por una cubierta de resinas (uno de los componentes de los maltenos), el grueso de esta capa es dependiente de la temperatura. Por lo que las resinas están en forma líquida (disueltas junto con el resto de los componentes de los maltenos) o en forma sólida (cuando peptizan a los asfaltenos). De ahí que si queremos saber la fase sólida total (asfaltenos + resinas sólidas) que surja el parámetro de solvatación  $K_s$ , propuesto por Storm y colaboradores, el cual al ser multiplicado por la fracción masa de asfaltenos  $x_{\text{asfaltenos}}$  (se usa masa en porque es más fácil de medir que el volumen, además que la densidad de los asfaltenos es cercana a 1) nos da el volumen total de la fase sólida. Este valor tiene un límite el cual corresponde al máximo empaquetamiento de las partículas suspendidas,  $\phi_m$ , o que no hay suficientes resinas, en el primer caso implica que al llegar al máximo empaquetamiento se tiene una estructura estable, por ende no cambiará más aunque se varíe la temperatura.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**Figura m.ix:** Modelo coloidal del asfalto. Obtenida de Leseur y colaboradores (1996).

Si recordamos que la  $T_g$  de los asfaltos es  $-20^\circ\text{C}$ , y que son los componentes de los maltenos (saturados o aromáticos) los que están involucrados en esta transición. Además debido a su carácter coloidal, si se tiene un alto contenido de asfaltenos, se puede llegar al máximo empaquetamiento a una temperatura mayor de  $T_g$ , y como ya se mencionó se llega a una estructura estable. Se puede decir que la fase líquida (maltenos) es la que caracteriza a bajas temperaturas el comportamiento del asfalto ya que no participa la fase sólida (asfaltenos). Por estas razones el TTSP es válido a temperaturas bajas. Ahora bien, ¿Cuál es el efecto de la naturaleza coloidal del asfalto en las propiedades reológicas?

A altas temperaturas el asfalto es un fluido, por ende se caracteriza esta región por la viscosidad de esfuerzo cortante. La razón del contenido de los sólidos en el asfalto entre la máximo empaquetamiento es un parámetro necesario para medir la viscosidad de cualquier suspensión, en este caso el asfalto, de ahí se tiene la *Ley de viscosidad de Roscoe-Brinkman para sistemas coloidales*

$$\eta_0 = \eta_0^m \left[ 1 - \frac{K \phi_{s1(\text{asfalteno})}}{\phi_m} \right]^{-2.5}$$

$\eta_0$  es la viscosidad de esfuerzo cortante cero,  $K$  es el parámetro de solvatación,  $K/\phi_m = K$ , indica que  $x_{asfaltenos}$  aumenta debido a la cáscara de solvatación sigue la ley de Arrhenius con una energía de activación de 4 kJ/mol,  $\phi_m = 0.6$  corresponde a un empaquetamiento al azar,  $\eta_0^m$  es la viscosidad de maltenos a esfuerzo cortante cero, también sigue una ley de Arrhenius y tiene una energía de activación de 120 kJ/mol. Este último valor se puede obtener al graficar distintos asfaltos del mismo crudo con variaciones en el contenido de asfaltenos.

De esta ecuación se puede observar la no linealidad respecto al parámetro  $Kx_{asfaltenos}$ , esto quiere decir que existen interacciones hidrodinámicas entre los asfaltenos, por lo que la viscosidad que cada partícula siente es la de toda la suspensión.

Si nos movemos a la región visco-elástica, es decir, a temperaturas intermedias, la viscosidad compleja versus frecuencia sigue el *Modelo de relajación dieléctrica de Havriliak y Negami*

$$\eta^*(\omega) = \eta_0 [1 + (j\omega\tau_{11T})^\alpha]^{-\beta}$$

$$\alpha = 1.51 \left( \frac{Kx_{asfaltenos}}{\phi_m} \right)^2 - 2.25 \frac{Kx_{asfaltenos}}{\phi_m} + 1.29$$

$$\beta = -0.65 \left( \frac{Kx_{asfaltenos}}{\phi_m} \right)^2 + 1.52 \frac{Kx_{asfaltenos}}{\phi_m} - 0.30$$

$\eta_0$  es la viscosidad a esfuerzo cortante cero,  $\omega$  es la frecuencia,  $j^2 = -1$ ,  $\tau_{11T}$  es el tiempo de relajación media a alta temperatura y  $\alpha, \beta$  exponentes  $0 < \alpha, \beta < 1$ .

La relajación según este modelo se debe al movimiento browniano de los asfaltenos. Para describir el tiempo de relajación media se debe considerar la naturaleza coloidal de los asfaltos, el cual se obtiene de la *Ecuación de Stokes-Einstein*

$$\tau = \frac{6\pi\eta a^2}{k_B T}$$

$\tau$  tiempo característico que refleja los efectos no newtonianos (visco elásticos),  $\eta$  es la viscosidad del medio ( $\eta_0$  viscosidad a esfuerzo cortante cero para nuestro caso el cual es la misma a la del medio),  $a$  es el radio de las partículas  $a = K a_0^3$ ,  $k_B$  es la constante de Boltzman y  $T$  es la temperatura.

Si se realiza una comparación entre los tiempos de tal forma que obtenemos la relación del tiempo característico (tiempo teórico  $\tau$ ) entre el tiempo de relajación media de respuesta del material  $\tau_{HT}$  (escala de tiempo), podemos escribirlo según los autores como un número de Péclet,  $Pe$ , el cual queda definido como,

$$Pe = \frac{6\pi\eta_0 K a_0^3}{\tau_{HT} k_B T}$$

El  $Pe$  debe ser constante y cercano a uno (el teórico,  $\tau$ , si modela bien al experimental,  $\tau_{HT}$ ), ya que queremos que la escala de tiempo sea del mismo orden. Al graficar esta ecuación para los distintos asfaltos se encontró que tiene un valor constante y cercano a uno  $Pe = 1.42$ . Por lo que se puede concluir que a altas temperaturas el tiempo de relajación media si está influenciado por el movimiento browniano de los asfaltos. En cambio, en la región visco elástica los efectos del movimiento browniano son despreciables.

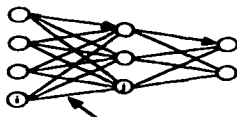
Es así como Leseur y colaboradores (1996) llegaron a la conclusión que el asfalto tiene un comportamiento bimodal. Para modelar los datos a altas temperaturas proponen una combinación de la Ley de viscosidad de Roscoe-Brinkman y el Modelo de relajación dieléctrica de Havriliak y Negami, esto se debe a que la relajación a estas temperaturas se debe al movimiento browniano; para modelar los datos a bajas temperaturas consideran adecuado el modelo de Anderson & Christensen, ya que en esas condiciones la relajación se debe principalmente a la vitrificación de los maltenos.

## Apéndice X.

**MODELO EPÍRICO DE MICHON**  
 [Michon y colaboradores (1997)]

## Fundamentos

## Sistemas neuronales



Conexión entre las neuronas

**Figura m.x:** Sistema de redes neuronales. Cada círculo representa una neurona, las líneas las conexiones entre ellas. Obtenida de Michon y colaboradores (1997).

## Técnica de validación cruzada

Para asegurar que la predicción es buena

Error de predicción global (SEP)

$$SEP = [\sum(y_{obs} - y_{pred})^2 / N]^{1/2}$$

$r^2$  de validación cruzada

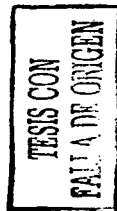
$$r^2 = 1 - \sum(y_{obs} - y_{pred})^2 / \sum(y_{obs} - y_{promedio})^2$$

$N$  es el número de muestras,  $y_{obs}$ ,  $y_{pred}$ ,  $y_{promedio}$  valores de las propiedades medidas, predichas y promedio.

Medición de la importancia de un parámetro

$$F = (n - p - 1) (Q_r - Q_c) / Q_c$$

$Q_r = \sum(y_{obs} - y_{pred})^2$  error total del modelo,  $Q_c = \sum(y_{obs} - y_{pred})^{2error}$  del modelo reducido,  $n$  es el número de observaciones,  $p$  es el número de parámetros.



## Apéndice XI.

**MODELO DE WLOCZYSIAK**  
[Wloczyiak y colaboradores (1997)]

## Fundamentos

El asfalto modificado, como se sabe, es la mezcla de asfalto solo y SBS. Para poder determinar la miscibilidad de estas dos fases es necesario calcular la variación de la *energía libre de mezclado*, la cual debe ser negativa para considerar que hay miscibilidad.

$$\Delta G^M = V^M (\delta_A - \delta_B)^2 \Phi_A \Phi_B + RT \left[ \frac{\Phi_A}{r_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{r_B} \ln \Phi_B \right]$$

$V^M$  volumen molar de la mezcla,  $\Phi_A$  y  $\Phi_B$  fracciones volumétricas,  $\delta_A$  y  $\delta_B$  son parámetros de solubilidad,  $r_A$  y  $r_B$  grados de polimerización.

$\Delta G^M < 0$  miscibilidad  $\therefore \delta_A - \delta_B$  es mínima y  $r_A$  y  $r_B$  son bajos.

Aunque el uso de esta ecuación podría considerarse no adecuada para describir al asfalto modificado, ya que no es posible determinar el grado de polimerización de un asfalto aunque se puede sustituir por el peso molecular ya que describe la longitud de las macromoléculas. Debido a que el asfalto es un sistema trifásico, las miscibilidades son favorecidas cuando  $\delta_A$  y  $\delta_B$  son cercanas, y  $r_A$  y  $r_B$  son pequeñas.

Las tres fases que conforman el sistema son:

- La fase de poli estireno, PS, la cual puede estar constituida por el poli estireno del copolímero, aromáticos, resinas y asfaltenos.
- La fase de poli butadieno, PB, la cual está constituida por poli butadieno, saturados, aromáticos y resinas.
- La fase de asfalto, B, la cual está constituida por los asfaltenos y los maltenos (resinas, aromáticos y saturados).

Del *equilibrio termodinámico*

$$\begin{aligned} \mu_i^{\phi} &= \mu_i^{\phi A} \\ \mu_i^{\phi PS} &= \mu_i^{\phi PB} = \mu_i^{\phi B} \end{aligned}$$

$\phi$  (fase): PS poli estireno, PB poli butadieno, B asfaltenos + resinas.

Para cada constituyente y fase, el potencial es,

$$\mu_i^{\phi} = \mu_i^{0\phi} + RT \ln x_i^{\phi} \gamma_i^{\phi}$$

$x_i^{\phi}$ , fracción molar,  $\gamma_i^{\phi}$ , coeficiente de actividad

Podemos conocer el valor del equilibrio, el cual está dado como

$$\mu_i^{0\phi_{PS}} + RT \ln x_i^{\phi_{PS}} \gamma_i^{\phi_{PS}} = \mu_i^{0\phi_{PB}} + RT \ln x_i^{\phi_{PB}} \gamma_i^{\phi_{PB}} = \mu_i^{0\phi_B} + RT \ln x_i^{\phi_B} \gamma_i^{\phi_B}$$

Se puede simplificar considerando un sistema de dos constituyentes, una en la cual los asfaltenos + resinas, B, están swollen por los no asfaltenos (saturados + aromáticos), NA, y la otra fase en la cual el polímero, P, está swollen por los componentes no asfaltenos, NA. Esta simplificación se puede realizar ya que los asfaltenos + resinas, B, y el polímero, P, no son compatibles. Entonces obtenemos que,

$$\mu_{NA}^{\phi_P} = \mu_{NA}^{\phi_B}$$

$$\text{ó } \mu_{NA}^{0\phi_P} + RT \ln x_{NA}^{\phi_P} \gamma_{NA}^{\phi_P} = \mu_{NA}^{0\phi_B} + RT \ln x_{NA}^{\phi_B} \gamma_{NA}^{\phi_B}$$

donde

$$x_{NA}^{\phi_P} = n_{NA}^{\phi_P} / (n_P + n_{NA}^{\phi_P}) \quad \text{y} \quad x_{NA}^{\phi_B} = n_{NA}^{\phi_B} / (n_B + n_{NA}^{\phi_B})$$

$x_{NA}^{\phi_P}$  y  $x_{NA}^{\phi_B}$  son fracciones molares de NA de la fase polimérica y la bituminosa, expresan la razón de absorción de cada uno con el constituyente NA.  $n_B$  es el número molar del asfalto en la mezcla,  $n_P$  es el número molar del polímero en la mezcla,  $n_{NA}^{\phi_B}$  es el número molar de NA en la fase bituminosa,  $n_{NA}^{\phi_P}$  es el número molar de NA en la fase polimérica. Tanto B como NA para definir su número molar aparente se usa su masa molecular promedio.

Si se expresa la razón de la fracción molar de NA en la fase de asfalto y en la fase polimérica como una constante, del equilibrio termodinámico se obtiene que ésta es una constante dependiente de la temperatura

$$\frac{\sum_A^p}{\sum_A^p} = C(T)$$

Al tener esta ecuación más las definiciones de cada fracción molar, las cuales se obtienen experimentalmente, es posible ahora predecir de la composición de la mezcla global, las composiciones de las fases así como la cantidades de cada fase en la mezcla total.

## Apéndice XII.

### MODELO DE PALIERNE [Leseur y colaboradores (1998)]

#### Fundamentos

El modelo de Palierne para describir las propiedades visco elásticas de una emulsión considera la existencia de dos tiempos de relajación relacionados con las distintas formas de deformar a las esferas (visco elásticas) que se encuentran inmersas en un medio visco elástico

$$\lambda^* = G_i^* / G_m^*$$

$$Ca^* = a G_m^* / \gamma$$

$G_m^*$  es el módulo complejo de la matriz,  $\lambda^*$  la razón del módulo complejo,  $Ca^*$  el número capilar complejo,  $a$  es el radio de la inclusión,  $G_i^*$  es el módulo complejo de fase de inclusión elástica.

En cada caso la matriz ejerce una fuerza proporcional a  $G_m^*$  en la gotita e impone una cierta rapidez de deformación. Por lo tanto hay una competencia entre las fuerzas viscosas que tienden a deformar a la gotita y las fuerzas que tienden a mantener la forma esférica de éstas, la competencia da como resultado relajaciones micro



mecánicas. En las primeras las partículas elásticas dispersas generan una relajación dura/suave, y para el segundo caso la tensión superficial da como resultado una relajación de gotitas.

La relajación dura/suave,  $\lambda^* = G_r^*/G_m^*$ , está en función del módulo de inclusión elástica  $G_r^*$ . Si se supone que la matriz se comporta como un fluido newtoniano con viscosidad  $\eta_m$ , se tiene una relajación dura/suave cuando el producto  $\omega\tau_{\text{dura-suave}}$  tiene un orden de 1.  $\tau_{\text{dura-suave}}$  es el tiempo de relajación, independiente del tamaño de la gotita, dado como

$$\tau_{\text{dura-suave}} = \frac{\eta_m \lambda + 2\phi}{G_r \lambda - 2\phi}$$

$\phi$  la fracción volumétrica de la fase dispersa.

El asfalto modificado se modelará mediante las funciones propuestas por Palierne. Leseur y colaboradores consideran apropiado el uso de los diagramas Black, ver Figura g-1, gráficas del ángulo de fase ( $\delta$ ) versus módulo complejo ( $G^*$ ), en primer lugar para comprobar si el TTSP es aplicable o no, en segunda porque al mostrar las curvas para el asfalto solo base y del asfalto modificado la diferencia entre ellas representa  $P^*$ , si se compara el ángulo de fase para las muestras de asfalto solo y asfalto modificado se obtiene que para el primero el valor es el menor, si el asfalto se modifica con SB es el ángulo de fase es intermedio y si el modificador es SBS tiene su valor máximo. Los autores consideraron que la variación en el ángulo de fase se debe a las relajaciones duras/suaves: a bajas temperaturas o altas frecuencias, el módulo  $\lambda^*$  es menor a 1, por lo que la fase dispersa es fácilmente deformable porque las esferas son suaves. A condiciones contrarias de temperatura o frecuencia, lo anterior sucede al revés. Si consideramos el valor de  $G^*_{\text{dura-suave}}$  de la región del ángulo de fase mínimo se obtiene la información del módulo de la fase dispersa y de la matriz, ya que tienen el mismo orden de magnitud.



**Figura m.xii:** Microfotografía de asfalto (derecha). Microfotografía de asfalto modificado (izquierda). Al agregar el polímero, se reduce el tamaño de las "gotitas". Obtenida de Leseur y colaboradores (1998).

La tensión superficial,  $\gamma$ , mantiene las gotitas en forma esférica, y es proporcional a la presión de Young-Laplace  $2\gamma/a$ . Si la matriz se comporta como un fluido newtoniano con viscosidad  $\eta_m$ , y si las gotitas se consideran esferas viscosas con tensión superficial, se tiene una relajación de gotitas cuando el producto  $\omega\tau_d$  tiene un orden de 1,  $\tau_d$  es el tiempo de relajación de gotitas, dado como

$$\tau_d = \frac{1}{4} \frac{\gamma}{\sigma\eta_m} \frac{(19\lambda + 16) [2\lambda + 3 - 2\phi(\lambda - 1)]}{10(\lambda + 1) - 2\phi(5\lambda + 2)}$$

$a$  es el radio de la esfera y  $\phi$  la fracción volumétrica de la fase dispersa. La tensión interfacial ( $\gamma$ ) con un orden de  $10^{-5}$  N/m. En el caso de la tensión interfacial, la relajación de gotitas (droplet) se llevó a cabo la representación Cole-Cole o de la viscosidad compleja  $\eta^*$ , gráfica de  $\eta''$  versus  $\eta'$ , a 120°C esta temperatura se escogió porque se supone que la relajación ocurre cuando las fases dispersas y dispersoras se comporta como un fluido newtoniano. Con estos datos y usando el modelo de Palierne se ajustó el valor de la tensión interfacial.