

TERPOLÍMERO ELASTOMÉRICO REACTIVO DE ETILENO (TERE)

Modificador de asfalto reactivo

ANTECEDENTES

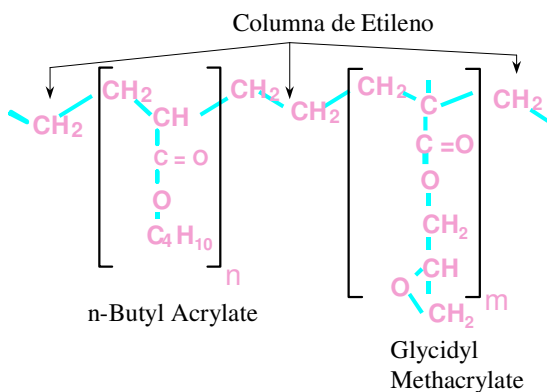
El Terpolímero Elastomérico Reactivo de Etileno (TERE) (RET por sus siglas en Inglés para “Reactive Elastomeric Terpolymer”) es un producto relativamente nuevo diseñado específicamente para la modificación de asfalto. La invención del TERE surge a partir de 1988 cuando las compañías Chevron (petrolera) y DuPont (química) se unen en un esfuerzo conjunto para desarrollar un nuevo polímero modificador de asfalto con las siguientes características:

- Que el polímero pudiera incorporarse fácilmente al asfalto.
- Que el asfalto modificado con ese polímero fuera sencillo de trabajar
- Que el polímero proporcionara propiedades viscoelásticas similares a las de otros polímeros ya utilizados (Copolímeros de Estireno Butadieno – SB).

Para 1989, DuPont desarrolla el TERE de reacción lenta y a partir de 1991 se comienza con la experiencia de pavimentación de trechos experimentales en los Estados Unidos de América. De 1994 a la fecha, se desarrollan varios grados de TERE, entre ellos el de alta reacción con catalizador (que actualmente se utiliza en México).

El TERE ha sido evaluado ampliamente en los Estados Unidos como parte del desarrollo del programa SHRP, cumpliendo con las especificaciones del programa.

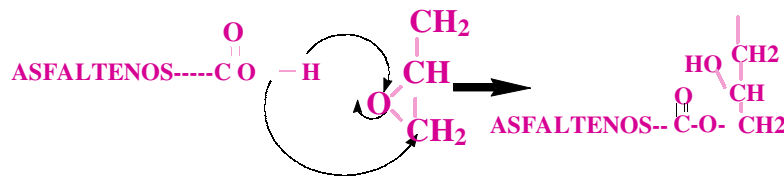
TERE es un polímero cuyo composición es diferente a los elastómeros formados por bloques de estireno – butadieno.. El material es un compuesto químico con una columna de etileno que incorpora dos copolímeros el cual por su distribución química, puede reaccionar químicamente con los asfaltenos del asfalto para formar un solo compuesto inseparable. Su estructura química se ve de la siguiente manera.



Estructura molecular del TERE.

La distribución química del TERE le permite reaccionar químicamente con los asfaltenos en el asfalto generando un sistema de ligas polímero – asfalto. El grupo radical epóxico en el copolímero glicidil metacrilato tiene la capacidad de unirse en una reacción química con varios grupos funcionales. Los asfaltenos, los cuales pueden tener un radical funcional de ácido carboxílico, “abren” el anillo epóxico formando un éster aromático el cual es un compuesto muy estable.

Reacción de TERE en asfalto



- REACCION DE ADICIÓN
- NO SE GENERAN SUBPRODUCTOS
- NO SE FORMAN VOLATILES
- QUÍMICA ESTANDARD

Después de lograda la reacción, el TERE permanecerá unido con la molécula de asfalto y no se separará. El asfalto final tendrá por lo tanto una estabilidad muy alta, ya que no habrá polímero disuelto en él, sino que el asfalto como tal, tendrá una composición química diferente al original.

CLASIFICACIÓN DEL TERE

La clasificación del TERE como “tipo” de polímero modificador puede resultar un poco confusa: La clasificación de ASTM clasifica los asfaltos polimerizados en base al polímero modificador utilizado. En las clasificaciones de ASTM 5976, 5840, 5841 y 5892 (2000) para los tipos I, II, III y IV, las cuales son similares a las del trabajo previo denominado Task Force 31 (1992) no se menciona el TERE como producto base para alguno de ésta clasificación. La clasificación se describe a continuación (punto 1.2 de las descripciones)

Tipo I Asfalto Modificado típicamente con copolímeros de bloques SB o SBS

Tipo II Asfalto Modificado típicamente con SBR o cloroprenos.

Tipo III Asfalto Modificado típicamente con polímeros tipo EVA

Tipo IV Asfalto Modificado típicamente dispersando SBS sin ligamentos.

Al final del punto 1.2 en cada una de éstas clasificaciones, se menciona adicionalmente “...sin embargo, cualquier polímero puede ser usado que pueda dar los resultados requeridos..”.

Basado en lo anterior, y revisando las características físicas de los asfaltos modificados descritos en ésta clasificación, el TERE con asfaltos Mexicanos entraría en la clasificación del Tipo I o Tipo IV

Adicionalmente las características proporcionadas por el TERE en los asfaltos, lo han clasificado como elastómero en los Estados Unidos por los reportes 459 NCHRP y el proyecto NCHRP -9 - 10. Los valores de recuperación elástica por torsión que el TERE presenta en los asfaltos Mexicanos modificados adecuadamente (40- 60%) confirman ésta aseveración.

Hasta éste momento, no había habido interés en clasificar al TERE como un Tipo de polímero en especial, de acuerdo con la clasificación ASTM, ya que las especificaciones SHRP no consideran el tipo de modificador utilizado, sino las características físicas del asfalto modificado. En conclusión, el TERE no encaja exactamente en algún tipo de ASTM ya que no corresponde químicamente a un polímero base descrito en éstas clasificaciones. Sin embargo, los asfaltos modificados con TERE pueden encajar en los tipos I y IV.

PROCESO DE MODIFICACIÓN DEL ASFALTO CON TERE

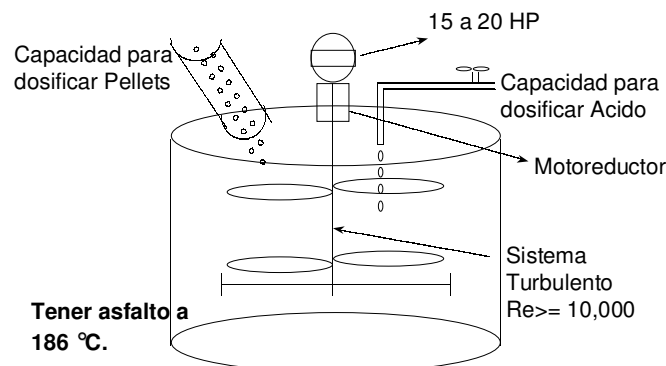
El TERE es un polímero que se emplea para la producción de asfalto modificado previamente a la mezcla asfáltica. La formulación del asfalto modificado depende básicamente del asfalto base y el grado de modificación deseado. En base a éstos dos parámetros, se calcula la dosificación de TERE en el asfalto. Los valores típicos de TERE en el asfalto en México están alrededor de 1.5% en peso total de asfalto.

La presentación del TERE es de pellets de resina. Los cuales son empacados en cajas ó sacos para el manejo adecuado del polímero



El proceso de modificación del asfalto con TERE requiere un tanque con capacidad para lograr regímenes turbulentos $Re \geq 10,000$ y la capacidad para calentar el asfalto hasta temperatura de reacción, que es alrededor de 185°C .

Diagrama de un prototipo de planta modificadora de asfalto con TERE.





El proceso de modificación de asfalto con TERE puede describirse a grandes rasgos con 5 pasos:

- 1) Incremento de la temperatura de asfalto.
- 2) Adición de polímero (la tasa de adición debe ser baja)
- 3) Homogenización de polímero en el asfalto.
- 4) Adición de catalizador (H_3PO_4)
- 5) Finalización de la reacción.

Después del paso 1, el proceso tiene una duración de 4 a 5 horas dependiendo de la agitación volumen a modificar y reactividad del asfalto base. Como se puede observar, el proceso de modificación no necesita un molino de alto esfuerzo cortante como en el caso de otros modificadores y tanto el equipo requerido como el proceso para la modificación son relativamente sencillos.

Una vez modificado, el asfalto no necesita una temperatura mínima ni agitación para mantenerse almacenado o transportarse, excepto para el manejo en planta, que será ligeramente superior a la manejada para un asfalto convencional. Ésta característica se debe a la reacción que el TERE realiza con los asfaltenos. El asfalto modificado requiere temperaturas de mezclado un poco superiores a las requeridas para un asfalto convencional, ya que debido a que tiene una mayor viscosidad, se debe compensar con temperatura ese cambio. La temperatura de mezclado con el agregado se estima entre 150 y 175 °C, lo cual dependerá de las características específicas de la obra. Las temperaturas de trabajo dependerán de lo manejable que sea la mezcla asfáltica durante la compactación, la cual se recomienda que se haga a no menos de 145 °C.

EVALUACIÓN DEL ASFALTO MODIFICADO CON TERE

Las pruebas reológicas empleadas por SHRP en los Estados Unidos son quizá las mas completas y determinantes en la clasificación de asfaltos modificados con polímero. La graduación PG en términos generales, puede indicarnos la presencia de un asfalto polimerizado. Como regla de dedo, cuando la suma de los valores PG sea superior a 95, es un buen indicativo que el material está modificado con polímero. Ejemplo: el asfalto base en México está en el orden de un PG 64-22, cuya suma es de 86 (64 y 22). Un asfalto modificado con polímero está en el orden de un PG 76 – 22 o un PG 82-22, los cuales suman 98 y 104 respectivamente.

Aunque las pruebas reológicas pudieran ser las mas acertadas en la evaluación de un asfalto modificado, tienen 2 desventajas serias: son tardadas y de alto costo, lo que limita el utilizarlas en la evaluación diaria del asfalto modificado. Por lo anterior, se recomienda una serie de pruebas sencillas que pueda dar un control adecuado del asfalto modificado.



- Recuperación elástica por torsión es una prueba sencilla y de bajo costo, que puede utilizarse para verificar la presencia de un polímero elastomérico en el asfalto. Los valores del asfalto modificado con TERE están en el orden de 40 a 60% . Prueba NLT – 329-91.
- Resilencia. Es una prueba que mide la recuperación del asfalto después de la compresión del mismo. La prueba requiere de un penetrómetro adaptado y valores altos en la prueba son indicativos de modificación por un producto elastomérico. El TERE incrementa la resilencia a valores alrededor de 30%. Prueba ASTM – 0 –3407.
- Punto de reblandecimiento anillo esfera. Es indicativo de la presencia de un asfalto modificado con polímero, siempre y cuando se conozca el valor del asfalto original. Ésto es porque asfaltos vírgenes de alta dureza pueden presentar valores altos, por lo tanto no es una prueba que por sí sola pueda determinar si el asfalto está modificado adecuadamente o no. El TERE típicamente genera un delta de temperatura de entre 10 y 12 °C.
- Viscosidad: La viscosidad del asfalto aumenta significativamente de un asfalto sin modificar a otro modificado, sin embargo, al igual que el punto de reblandecimiento, el valor aislado de la viscosidad no es un indicativo válido para determinar si un asfalto se encuentra modificado o no.

Existen también pruebas que por la naturaleza propia del modificador, no pueden ser realizadas o son irrelevantes

- La prueba de microscopía en el asfalto verifica la compatibilidad y buena dispersión de la red polimérica de un polímero tipo SB, SBS o SBR en el asfalto modificado. La prueba indica que tan bien se encuentra dispersado el polímero en el asfalto. La prueba no puede ser realizada en un asfalto modificado con TERE, ya que el material no se encuentra “disperso” en el asfalto, sino que forma parte del mismo.



- Prueba de separación anillo esfera. La prueba mide la migración de polímero en el asfalto modificado que se coloca dentro de un tubo de aluminio y se somete a añejamiento. En los asfaltos modificados con TERE, la prueba de separación es irrelevante, ya que no existe producto que pueda migrar dentro del asfalto debido a que éste se encuentra modificado químicamente.

Es importante señalar que éstas pruebas miden las características físicas de los asfaltos y no la cantidad de modificador que se haya utilizado para dicha modificación, lo cual puede ser irrelevante. Para ilustrar ésto, podemos poner por ejemplo la adición con un método inadecuado de cualquier polímero. El material polimérico puede ser determinado y cuantificado por medio de sofisticados métodos químicos, como la cromatografía o la espectrofotometría infrarroja, pero en caso que el material no haya sido dispersado (en el caso de un elastómero base SB) o reaccionado adecuadamente (en el caso del TERE), el asfalto no habrá sido propiamente modificado, aún y cuando la cantidad de polímero necesaria haya sido “añadida”.

Lo anterior busca indicar que lo mas importante en un asfalto modificado no es la cantidad o el tipo de polímero modificador, sino las características físicas que puedan lograrse en ese asfalto.

VENTAJAS Y DESVENTAJAS DEL USO DEL TERE

El asfalto modificado con TERE proporciona características físicas al asfalto similares o superiores a las proporcionadas por otros polímeros en cuanto

- Deformación causada por cargas y temperaturas elevadas.
- Agrietamiento causado por bajas temperaturas o fatiga en el asfalto (se recomienda que el asfalto base sea blando).
- Desprendimiento del asfalto – petreo.

El TERE cuenta con ventajas adicionales respecto a otros polímeros modificadores:

Ventajas “duras”

- El polímero puede ser incorporado en el asfalto sin la necesidad de un equipo sofisticado, utilizando agitadores que generen un régimen turbulento y calentamiento.
- La reacción química del polímero en el asfalto permite el almacenamiento y envío a largas distancias aún a bajas temperaturas con excelente compatibilidad.
- Es un producto diseñado **específicamente** para la modificación del asfalto.
- Permite al constructor no depender directamente de un proveedor de asfalto, sino que éste puede realizar su propia modificación en sus instalaciones.



Ventajas “suaves”

- El material puede tenderse y compactarse mas parecido a un asfalto no modificado: no es pegajoso y no genera problemas con el equipo de compactación y tendido.

Desventajas

- Al ser el TERE un producto que reacciona con los asfaltenos dentro del asfalto, no pueden realizarse concentrados de alto contenido de polímero como en el caso de otros materiales ya que existe un reactivo limitante. El porcentaje máximo de polímero que puede reaccionar depende mucho del asfalto base, pero está en una proporción aproximada de entre 3 y 4% que pudiera ser comparable a la de un 6 y 8 % de un polímero modificador tipo SBS. Ésta desventaja limita al productor de asfalto modificado a hacer menos producciones para poder posteriormente diluirlas y no permite el uso de éste modificador.

COSTOS

El costo del TERE por kg de polímero es significativamente mas alto que el de otros polímeros elastoméricos (aproximadamente 3 veces el costo de SBS). Sin embargo, el ahorro en equipo de dosificación, transporte, calentamiento, etc., hacen muy competitivo el uso del polímero TERE vs. otros polímeros modificadores. Los ahorros son mayores o menores dependiendo del eslabón de la cadena donde se modifique el asfalto (refinería, productor de asfalto modificado, contratista, etc.).



BIBLIOGRAFÍA

- Guía de especificaciones para Asfalto Modificado con Polímero. Comité Unido AASTHO – AGC-ARTBA. Febrero de 1992.
- Especificación ASTM – D – 5976 – 00. (Asfalto modificado con polímero – Tipo I)
- Especificación ASTM – D – 5840 – 00 (Asfalto modificado con polímero – Tipo II)
- Especificación ASTM – D – 5841 – 00 (Asfalto modificado con polímero – Tipo III)
- Especificación ASTM – D – 5892 – 00 (Asfalto modificado con polímero – Tipo IV)
- Critical Properties of Modifier Binders. Summary of results from NCHRP – 9 – 10. Hussain Bahia, Huachun Zai. 1999.
- Characterization of Modified asphalt binders in Superpave Mix Design. Reporte NCHRP 459. Transportation Research Board Executive Committee . 2001.
- Hypotesis and Models employed in the SHRP asphalt research program. Thomas W. Kennedy and Ronald J. Cominski. 1998.
- Polymer Modified Asphalt. Ivonne Béquer, Yajiro Mendez, Yajaira Rodriguez. PDVESA Venezuela, 2001.
- Características Reológicas del Asfalto Modificado con el Polímero Elvaloy AM. Hugo León Arenas Lozano, Lizardo Fernandez Ordoñez, Martha Patricia Palacio G. Universidad del Cauca, Popayán Colombia. Documento presentado en el 9o. Congreso Latinoamericano del asfalto. Asunción Paraguay. 1997.